



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences



IWARU Institut für
Infrastruktur · Wasser ·
Ressourcen · Umwelt



Erprobung von Membrankontaktoren zur Rückgewinnung von Stickstoff aus dem Prozesswasser der Schlammwässerung auf der Hauptkläranlage Münster-Coerde

Abschlussbericht

-

Forschungsprojekt im Rahmen des Programms
„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW II (ResA II)“

Gefördert durch das

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Aktenzeichen:

17-04.02.01-2a/2017 (FH Aachen)

17-04.02.01-2b/2017 (FH Münster)

Aachen, Münster

Juni 2022

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des
Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des
Landes Nordrhein-Westfalen
gefördert.

Projektleitung:

Prof. Dr.-Ing. Markus Grömping (FH Aachen)

Prof. Dr.-Ing. Jens Haberkamp (FH Münster)

Projektbearbeitung:

FH Aachen University of Applied Sciences, Institut NOWUM-Energy
Svea Paulsen, M.Sc.

FH Münster University of Applied Sciences, Fachbereich Bauingenieurwesen, Institut für
Infrastruktur · Wasser · Ressourcen · Umwelt (IWARU)
Lea Richter, M.Sc.

Assoziierter Projektpartner:

Stadt Münster – Amt für Mobilität und Tiefbau

Förderung:

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des
Landes Nordrhein-Westfalen

Aachen, Münster, 23.06.2022

Ort, Datum


Prof. Dr.-Ing. M. Grömping


Prof. Dr.-Ing. J. Haberkamp

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VII
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	X
1 Veranlassung und Zielsetzung.....	1
1.1 Veranlassung.....	1
1.2 Zielsetzung	1
2 Stand von Wissenschaft und Technik	3
2.1 Prozesswasserbehandlungsverfahren	3
2.2 Membranstrippung.....	5
3 Material und Methoden	12
3.1 Material	12
3.1.1 Hauptkläranlage Münster: bisherige Prozesswasserbehandlung	12
3.1.2 Hauptkläranlage Münster: aktuelle Prozesswasserbehandlung	13
3.2 Methoden/Messtechnik.....	21
3.3 Betriebs- und Analysenprogramm (AP 2.1.1).....	21
3.3.1 Messtechnik und analytische Methoden (AP 2.1.1)	24
3.3.2 Abgleich regionaler Anfall / regionaler Bedarf (AP 2.2.1).....	30
3.3.3 Bewertung Produktqualität zur Verwertung (AP2.2.2).....	34
3.3.4 Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO ₂ -Emissionen (AP2.2.3)	34
3.3.5 CO ₂ -Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation / Denitrifikation + Haber-Bosch (AP2.2.4)	39
3.3.6 Life-Cycle-Betrachtung (AP 2.2.5).....	41
4 Ergebnisse und Diskussion.....	47
4.1 Untersuchung des Anlagenbetriebs	47
4.1.1 Betriebsstabilität der Membran im Langzeitbetrieb (AP 2.1.2).....	48
4.1.2 Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung (AP 2.1.3).....	54
4.1.3 Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung (AP 2.1.4)	67
4.1.4 Einfluss von Betriebsgrößen auf die Reinigungsleistung (AP 2.1.5).....	71
4.1.5 Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien (AP 2.1.6)	76
4.1.6 Ermittlung von Betriebsmitteln (AP 2.1.7)	86
4.1.7 Auswirkungen der Umstellung der Schlammwässerung auf den Einsatz von Polymeren (AP 2.1.8)	99
4.1.8 Zusammenfassende Bewertung des Anlagenbetriebs (AP 2.1.9)	105

4.2	Begleitung der Produktverwertung und Auswertung der Energiebilanzen ...	109
4.2.1	Abgleich regionaler Anfall / regionaler Bedarf (AP 2.2.1).....	109
4.2.2	Bewertung Produktqualität zur Verwertung (AP 2.2.2).....	115
4.2.3	Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO ₂ - Emissionen (AP 2.2.3).....	120
4.2.4	CO ₂ -Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation / Denitrifikation + Haber-Bosch (AP 2.2.4) ...	123
4.2.5	Life-Cycle-Betrachtung (AP 2.2.5).....	130
4.2.6	Zusammenfassende Bewertung.....	145
5	Fazit und Ausblick.....	148
6	Literaturverzeichnis	153
Anhang.....		XI
Anhang 1	Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten.....	XI
Anhang 2	Übersicht der Projekthistorie und -änderungen	XII
Anhang 3	Übersicht betrieblicher Verlauf der Membrankontaktorenanlage.....	XIII
Anhang 4	Autorenverzeichnis.....	XIV
Anhang 5	Externe Analyseberichte	XV

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1	Gegenüberstellung der verschiedenen Prozessschritte bei der biologischen Stickstoffelimination (DWA 2004)	4
Abbildung 2-2	Verfahrensprinzip der Ammoniakentfernung mittels Membrankontaktoren	6
Abbildung 2-3	Prinzipieller Aufbau von Membrankontaktoren (Membrana GmbH 2008).....	7
Abbildung 2-4	Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert (PONDUS Verfahrenstechnik GmbH 2016).....	8
Abbildung 2-5	Dissoziationsgrad α für Ammonium bei $pK_a = 9,25$; $T = 25\text{ °C}$	9
Abbildung 3-1	Lamellen des Schrägklärers (links), Schrägklärer (rechts).....	13
Abbildung 3-2	Filtermaterial AFM® (links) und Quarzsand (rechts).....	14
Abbildung 3-3	Tiefenfilter auf der HKA Münster	14
Abbildung 3-4	Scheibenfilter BERKAL™ (links), Beutelfilter (rechts).....	15
Abbildung 3-5	Kunststoffscheiben des Scheibenfilters (links), Kunststoffgewebe des Beutelfilters (rechts).....	15
Abbildung 3-6	Membrankontaktorenanlage auf der HKA Münster	16
Abbildung 3-7	Verfahrensschema der Prozesswasserbehandlung (Ingenieurbüro Frilling+Rolf GmbH, 2020)	17
Abbildung 3-8	Übersicht Betriebs- und Analysenprogramm für zweijährigen Betriebszeitraum	21
Abbildung 3-9	Modifizierter Zeitplan des Betriebs- und Analysenprogramms der FH Münster.....	22
Abbildung 3-10	Verfahrensfließbild der Prozesswasserbehandlungsanlage mit Probenahmestellen .	23
Abbildung 3-11	Darstellung der analysierten Bereiche um Münster. Die gesamte Fläche innerhalb der Kreise 20 km (rot), 35 km (blau) und 50 km (gelb) wurde auf die landwirtschaftliche Fläche, die Bodentypen und die angebauten Pflanzen hin untersucht.	30
Abbildung 3-12	Skizzierung der gesamten Fläche, deren Stickstoffbedarf durch die Jahresproduktion an Ammoniumsulfat durch die Membranstrippung des gesamten anfallenden Prozesswassers gedeckt werden kann. Der Radius beträgt 5,26 km und die Anteile der landwirtschaftlichen Fläche (grün) 72 % und der nicht landwirtschaftlich genutzten Fläche (grau) 28 %. Der Mittelpunkt des Kreises ist die Hauptkläranlage Münster (HKA).	35
Abbildung 3-13	Modell zur Berechnung der Gesamtfahrstrecke zur vollständigen Verwertung des entstehenden Ammoniumsulfats an der Hauptkläranlage Münster-Coerde ohne Berücksichtigung der Verteilung des Düngemittels auf dem Feld durch Landmaschinen.....	37
Abbildung 3-14	Standort „HKA Münster“ und markierte Standorte der Ammoniakhersteller in Deutschland (schwarze Kreise) (Wodsak et al. 2014).....	39
Abbildung 3-15	Betrachtetes Produktsystem für die Ammoniumsulfat-Synthese mithilfe des Haber-Bosch-Verfahrens mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Kästen), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie).	40
Abbildung 3-16	Produktsystem mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Rechtecke), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie).....	43
Abbildung 3-17	Graphische Darstellung der untersuchten Parameter innerhalb der Sachbilanz	45
Abbildung 4-1	Betriebsdaten der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021).....	47
Abbildung 4-2	Drücke der Absorbens-Pumpen der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)	50

Abbildung 4-3	Transmembrane Druckdifferenzen der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)	51
Abbildung 4-4	Drücke im Zulauf und Ablauf der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)	52
Abbildung 4-5	Druck zwischen der Membranstufe 1 und 2 der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)	53
Abbildung 4-6	Agglomerate im Ablauf des Schrägklärers bei der Inbetriebnahme 2018	56
Abbildung 4-7	Tiefenfiltermaterial nach dem Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)	59
Abbildung 4-8	Filtermaterial des Tiefenfilters mit Ablagerungen: AFM (links), Quarzsand (rechts) ...	60
Abbildung 4-9	Risse im Filtermaterial des Beutelfilters	60
Abbildung 4-10	NH ₄ -N-Entfernungsleistungen bei verschiedenen pH-Werten des Prozesswassers ..	64
Abbildung 4-11	NH ₄ -N-Entfernungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur des Prozesswassers während der Betriebsphase 2020 (01.09.-30.11.2020)	65
Abbildung 4-12	NH ₄ -N-Entfernungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur und des pH-Werts des Prozesswassers während der Betriebsphase 2020 (01.09.-30.11.2020)	66
Abbildung 4-13	NH ₄ -N-Entfernungsleistungen bei Änderung des Betriebspunktes zur Absorbens-Aufkonzentrierung	69
Abbildung 4-14	Membranreinigungslösung „Mem-OT“ nach Reinigung der Membrankontaktoren	81
Abbildung 4-15	Spezifische IC- und TOC-Beladungen der Membranmodule M 1.1.2 und M 2.1.2 nach Reinigung mit 5%iger Reinigungslösung „Mem-OT“	82
Abbildung 4-16	Spezifische IC- und TOC-Beladungen der Membrankontaktoren nach Reinigung mit 5%iger NaOH	84
Abbildung 4-17	Spezifische IC-Beladungen der Membrankontaktoren nach Reinigung mit 5%iger Zitronensäure	84
Abbildung 4-18	HCl-Verbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	86
Abbildung 4-19	Füllstand des HCl-Behälters während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	87
Abbildung 4-20	NaOH-Verbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	88
Abbildung 4-21	NaOH-Verbrauch in Abhängigkeit vom Durchsatz des Schrägklärers	89
Abbildung 4-22	NaOH-Verbrauch in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert des Prozesswassers im Ablauf des Schrägklärers	90
Abbildung 4-23	H ₂ SO ₄ -Verbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	93
Abbildung 4-24	Stromverbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	97
Abbildung 4-25	Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Membrankontaktoren-Pilotanlage (Grömping et al. 2013)	100
Abbildung 4-26	Kalkablagerung im Schlammabzugs-Sumpf des Zentratwasserspeichers während des Kalkmilch-Versuchs	104
Abbildung 4-27	Darstellung der Ergebnisse zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche innerhalb von 20, 35 und 50 km mit Unterscheidung zwischen den Vorgehensweisen	109
Abbildung 4-28	Prozentuale Verteilung der Bodenhaupttypen (y-Achse), nach der Häufigkeit des Vorkommens sortiert, innerhalb der Radien von 50 km (blau), 35 km (orange) und 20 km (gelb)	111
Abbildung 4-29	Verteilung der meist angebauten Pflanzen innerhalb der	113

Abbildung 4-30 Darstellung des minimalen (grün) und maximalen (blau) Stickstoffbedarfs innerhalb der drei gewählten Umkreise um Münster. Zum Vergleich wird die Jahresproduktion des im Ammoniumsulfat enthaltenen Stickstoffs herangezogen.....	114
Abbildung 4-31 ASL-Produktion im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	116
Abbildung 4-32 ASL-Abholungen im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	116
Abbildung 4-33 Entwicklung des Nährstoffgehalts in ASL im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	Durchschnittliche Menge und Zusammensetzung des Prozesswassers bei Faulschlammwässerung mit Kammerfilterpressen nach Atemis GmbH (2010) und Stadt Münster (2014)	12
Tabelle 3-2	Prozesswassercharakteristik nach Schlammwässerung mittels Zentrifugen während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021)	20
Tabelle 3-3	Analysemethoden der physikalischen und chemischen Parameter	24
Tabelle 3-4	Betriebsparameterüberwachung der Prozesswasserbehandlungsanlage der Hauptkläranlage Münster.....	27
Tabelle 3-5	Auflistung der Stickstoffbedarfswerte, der angebauten Pflanzen.....	33
Tabelle 3-6	Auflistung der Transportmittel im Frachtverkehr mit der jeweiligen zulässigen Gesamtmasse (zGG).....	36
Tabelle 4-1	Zusammenfassung der Betriebsdaten der Membrankontaktorenanlage von 2018-2021	48
Tabelle 4-2	Mittelwerte des Probetriebs der Prozesswasserbehandlungsanlage 2018.....	55
Tabelle 4-3	AFS-Konzentrationen bei verschiedenen Durchsatzleistungen und Filtergeschwindigkeiten der Tiefenfiltration in der Betriebsphase 2019	57
Tabelle 4-4	AFS-Konzentrationen während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	58
Tabelle 4-5	Trübungswerte während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	61
Tabelle 4-6	Betriebsdaten und Ergebnisse der Betriebsphase vom 01.09.2020-30.11.2020	63
Tabelle 4-7	NH ₄ -N-Konzentrationen und Stickstoff-Gehalte der Ammoniumsulfat-Lösungen	70
Tabelle 4-8	NH ₄ -N-Entfernungsleistungen während der Leistungsfahrt der Membrankontaktorenanlage (24.-27.08.2020)	73
Tabelle 4-9	Betriebsdaten während der Betriebsphase mit geänderter Membranmodulanzahl (03.-07.05.2021) und während der Betriebsphase 2021	74
Tabelle 4-10	Betriebsdaten während der Untersuchung zur automatischen HCl-Reinigung (23.-26.03.2021).....	77
Tabelle 4-11	Betriebsdaten während der Untersuchung zur automatischen HCl-Reinigung nach Trocknung der Membrankontaktoren (19.-22.04.2021).....	78
Tabelle 4-12	Ergebnisse der Analyse der HCl-Reinigungslösung.....	79
Tabelle 4-13	Ergebnisse der Analysen der Reinigungslösungen mit Membranreiniger „Mem-OT“	80
Tabelle 4-14	Spezifische Beladung der Membranen mit Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen (auf Basis der Untersuchungen zur Reinigung mit Membranreiniger „Mem-OT“).....	81
Tabelle 4-15	Durchschnittlicher NaOH-Verbrauch der Membrankontaktorenanlage auf Grundlage der Betriebsmitteldaten (2020-21)	91
Tabelle 4-16	Berechnete H ₂ SO ₄ -Verbräuche auf Grundlage von Planungsdaten (2014) und Betriebsdaten (2020-21)	94
Tabelle 4-17	H ₂ SO ₄ -Verbräuche anhand entfernter NH ₄ -N-Fracht aus dem Prozesswasser.....	95
Tabelle 4-18	Stromverbrauch der Membrankontaktorenanlage auf Grundlage der Betriebsmitteldaten	98
Tabelle 4-19	Betriebs- und Verbrauchsdaten der Membrankontaktoren-Pilotanlage nach Grömping et al. (2013).....	101

Tabelle 4-20	Analysenergebnisse des Prozesswassers aus dem Zentratwasserspeicher (ZWS) und dem Ablauf des Schrägklärers (ASK) während des Kalkmilch-Versuchs 103
Tabelle 4-21	Auflistung der vorwiegend vorhandenen Bodenhaupttypen mit Angabe der Bodenart des Oberbodens und der durchschnittlichen N _{min} -Wert (geoportal.nrw.de) 112
Tabelle 4-22	Minimaler und maximaler Stickstoffgehalt innerhalb der drei gewählten Umkreise um Münster, bezogen auf die Anteile der in Tabelle 4-21 aufgelisteten Bodenhaupttypen 112
Tabelle 4-23	Realer Stickstoffbedarf und reale Stickstoff Zu- und Abfuhr im Umkreis von 20 km um die HKA Münster stand 2017. Die Stickstoffzufuhr ist aufgeteilt in die Summe und den Anteil an Mineraldünger (basierend auf (Berges 2018))..... 115
Tabelle 4-24	Ergebnisse der Nährstoff- und Mikroschadstoffkonzentrationen der Ammoniumsulfatlösung der Membranstrippung und die entsprechenden Analysemethoden. 118
Tabelle 4-25	Auflistung von Industriebranchen und Produktionsprozessen, in denen ASL eingesetzt wird. 119
Tabelle 4-26	Gegenüberstellung der entstehenden Tonnenkilometer, des entsprechenden Dieserverbrauchs und der Treibhausgasemissionen der direkten regionalen Verwertung um die Hauptkläranlage Münster und der Verwertung durch den Lösing Landhandel. 120
Tabelle 4-27	Vergleich der erwarteten und realen Transportstrecken zur Verwertung des anfallenden Ammoniumsulfats durch den Lösing Landhandel 121
Tabelle 4-28	Gegenüberstellung der entstehenden Tonnenkilometer, des entsprechenden Dieserverbrauchs und der Treibhausgasemissionen durch die Versorgung der Umgebung von Münster durch BASF Ludwigshafen, INEOS Köln GmbH, Ruhr Oel GmbH, SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH und Yara Brunsbüttel..... 122
Tabelle 4-29	Inputs des HBV's auf Basis von zwei Quellen: Ecoinvent (Althaus et al. 2007), und Piesteritz (skw. Piesteritz 2018)..... 123
Tabelle 4-30	Inputs des Prozessmoduls ASL-Synthese auf Basis der Daten von (Nemecek und Kägi 2007)..... 124
Tabelle 4-31	Aufzählung und Summe des elektrischer Energieverbrauchs aller in Abbildung 3-15 aufgeführten Prozessmodule auf Basis der Daten von (Düren 2013)..... 125
Tabelle 4-32	Vergleich der Verbräuche an Energie und Ressourcen pro kg NH ₄ -N entfernt. 126
Tabelle 4-33	Vergleich der Emissionen von Treibhausgasen zwischen der Membranstrippung und dem HBV pro kg NH ₄ -N _{entf} 127
Tabelle 4-34	Auflistung der durchschnittlichen Abwassermenge, deren Herkunft, die enthaltene Menge Rohschlamm, die Menge des Schlammwassers, die Stickstoffmenge und die stöchiometrisch entstehende Menge an Ammoniumsulfat auf Basis der Daten von (Düren 2013)..... 131
Tabelle 4-35	Auflistung der Prozessmodule aus Abbildung 3-16 aufgeschlüsselt nach den beinhalteten Komponenten, deren Anzahl, Nennleistung und spezifischer Energieverbrauch zur Entfernung von einem Kilogramm NH ₄ -N 133
Tabelle 4-36	Auflistung des erwarteten Verbrauchs an Betriebsmitteln für die entsprechenden Prozessmodule mit den zugehörigen Energieverbräuchen zur Produktion auf Basis der Daten von: NaOH (Europäischer Kalkverband 1996), H ₂ SO ₄ (Frischknecht et al. 2007; Wiesenberger und Kirchner 2001), HCl (Gendorf 2000). 134
Tabelle 4-37	Auflistung des realen Verbrauchs an Betriebsmitteln für die entsprechenden Prozessmodule mit den zugehörigen Energieverbräuchen zur Produktion. 136
Tabelle 4-38	Auflistung aller nach ISO 14044 umweltrelevanten Treibhausgase, die bei der Energiegewinnung freigesetzt werden. Die Emission wird in GWP ₁₀₀ umgerechnet und summiert. 138

Tabelle 4-39	Umweltauswirkungen in den Lebenszyklusstadien des Polypropylenprodukts (FE: 1 kg Polypropylen) und der entsprechende Wert für ein kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$	141
Tabelle 4-40	Auflistung der signifikanten Parameter ausgehend von der Wirkungsabschätzung, in der Signifikanz nach unten abnehmend.	142

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol/ Abkürzungen	Einheit	Bezeichnung
AFM		aktiviertes Filtermaterial
AFS		abfiltrierbare Stoffe
AMK		Ablauf Membrankontaktorenanlage
AP		Arbeitspaket
ASK		Ablauf Schrägklärer
ASL		Ammoniumsulfat-Lösung
ATF		Ablauf Tiefenfilter
BHKW		Blockheizkraftwerk
C_{Ab}	[mg/l]	NH ₄ -N-Konzentration im Zulauf der Prozesswasserbehandlung
C_{Zu}	[mg/l]	NH ₄ -N-Konzentration im Zulauf der Prozesswasserbehandlung
Ca^{2+}		Calcium-Ion
ChD		elektrochemischer NO-Detektor
CO ₂		Kohlenstoffdioxid
CSB		chemischer Sauerstoffbedarf
C/N		Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis
d_p	[μ m]	Porendurchmesser
DIC		Gelöste anorganische Kohlenstoffverbindungen
DIN		Deutsches Institut für Normung e.V.
DOC		Gelöste organische Kohlenstoffverbindungen
DTC		Gelöste gesamte Kohlenstoffverbindungen
DüMV		Düngemittelverordnung
E	[%]	Entfernungsleistung

EW	[E]	Einwohnerwerte
Fa.		Firma
fE		Funktionelle Einheit
FNU	[FNU]	nephelometrische Trübungseinheiten (Formazin Nephelometric Units)
Gew.-%	[Gew.-%]	Gewichtsprozent
Gl.		Gleichung
GWP ₁₀₀		Global Warming Phactor über 100 Jahre
HCl		Salzsäure
HK		Hochkonzentrat
HKA Münster		Hauptkläranlage Münster
H ₂ SO ₄		Schwefelsäure
IC		anorganische Kohlenstoffverbindungen
kgCO ₂ e/ kg _{NH₄-N_{entf}}	[kgCO ₂ e/kg NH ₄ -N _{entf}]	Kilogramm CO ₂ -Äquivalente pro Kilogramm entfernter Ammoniumstickstoff
kg/kg _{entfernt}	[kg/kg _{entfernt}]	Kilogramm pro entferntes Kilogramm
kg N/(ha·a)	[kg N/(ha·a)]	Kilogramm Stickstoff pro Hektar und Jahr
kg ⁻¹ _{NH₄-N_{entf}}	[kg ⁻¹ NH ₄ - N _{entf}]	Pro Kilogramm entfernter Ammoniumstickstoff
km	[km]	Kilometer
km ²	[km ²]	Quadratkilometer
KW		Kalenderwoche
KWK-Anlage		Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage
kWh/kg NH ₄ -N _{entf}	[kWh/kg NH ₄ -N _{entf}]	Kilowattstunde pro Kilogramm entfernter Ammoniumstickstoff
kWh/kg _{NH₄-N_{entf}}	[kWh/kg NH ₄ -N _{entf}]	Kilowattstunde pro Kilogramm entfernter Ammoniumstickstoff
l/kg NH ₄ -N _{entf}	[l/kg NH ₄ - N _{entf}]	Liter pro Kilogramm entfernter Ammoniumstickstoff

l/tN	[l/tN]	Liter pro Tonne Stickstoff
MAP		Magnesium-Ammonium-Phosphat; Struvit
Mg ²⁺		Magnesium-Ion
MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O		Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), Struvit
MJ	[MJ]	megajoule
mV	[mV]	Millivolt
N		Stickstoff
N ₂		Distickstoff
N _{eliminiert}		eliminiertes Stickstoff
N _{ges}		Gesamtstickstoff
NaOH		Natronlauge; Natriumhydroxid-Lösung
NDIR		nichtdispersiver Infrarotsensor
NH ₃		Ammoniak
NH ₄ ⁺		Ammonium-Ion
NH ₄ -N		Ammoniumstickstoff
NH ₄ -N _{entfernt}		entfernter Ammoniumstickstoff
(NH ₄) ₂ SO ₄		Ammoniumsulfat
NK		Niederkonzentrat
NO ₂ ⁻		Nitrit
NO ₃ ⁻		Nitrat
NO _x		Stickoxide
PP		Polypropylen
Q _{PW,m}	[m ³ /d]	mittlere tägliche Prozesswassermenge
SK		Schrägklärer
t N	[t N]	Tonnen Stickstoff
t/t N	[t/tN]	Tonnen pro Tonne Stickstoff
TC		gesamte Kohlenstoffverbindungen

tkm	[tkm]	Tonnenkilometer
TKN		gesamter Kjeldahl-Stickstoff
TN _b		gesamter gebundener Stickstoff
tN/a	[tN/a]	Tonnen Stickstoff pro Jahr
TOC		gesamte organische Kohlenstoffverbindungen
v. e.		voll entsalzt
zGG		Zulässige Gesamtmasse
ZMK		Zulauf Membrankontaktorenanlage
ZWS		Zentralwasserspeicher
°dH	[°dH]	Grad deutscher Härte
μS/cm	[μS/cm]	Mikrosiemens pro Zentimeter

1 Veranlassung und Zielsetzung

1.1 Veranlassung

Auf kommunalen Kläranlagen mit anaerober Schlammstabilisierung fällt bei der Faulschlammwässerung ein Prozesswasser an, das hoch mit Ammonium beladen ist. Auf der Hauptkläranlage (HKA) Münster wurde das anfallende Prozesswasser aus der Schlammwässerung bislang im Hauptstrom gemeinsam mit dem Abwasser behandelt. Zukünftig soll auf der HKA Münster die Stickstofffracht des Prozesswassers zur Verbesserung der Stickstoffeliminationsleistung bei gleichzeitiger Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs mit Membrankontaktoren eliminiert und als Ammoniumsulfat gewonnen werden.

Membrankontaktoren werden bisher in Deutschland großtechnisch im Abwasserbereich zur Stickstoffelimination nur zur Behandlung eines Produktionsabwassers in einem industriellen Betrieb sowie zur Ammoniakelimination aus Brüden einer Klärschlamm-trocknungsanlage eingesetzt. Eine kommunale Kläranlage in Yverdon-les-Bains (Schweiz) betreibt bereits seit 2016 eine Membrankontaktorenanlage zur Stickstoffelimination aus dem Prozesswasser der Faulschlammwässerung. Bisherige wenige zur Verfügung stehende Betriebserfahrungen deuten auf hohe Stickstoffeliminationsleistungen hin. Das Verfahren lässt außerdem deutliche Vorteile im Hinblick auf den Energiebedarf der Stickstoffelimination erwarten.

Zum Zeitpunkt der Projektantragstellung wurde der Schlamm auf der HKA Münster nach Kalkkonditionierung über Kammerfilterpressen entwässert. Der Stickstoff im Filtrat lag bei $\text{pH} > 11$ und Temperaturen von über 20 °C weitestgehend als Ammoniak in Konzentrationen von ca. 600 mg/l vor, was den Einsatz von Membrankontaktoren begünstigt. Im Rahmen eines zweiwöchigen Pilotanlagenbetriebs mit Membrankontaktoren auf der HKA Münster konnten ca. 90% des Ammoniak-Anteils entfernt werden, was auf eine generelle Eignung der Membrankontaktoren-Technologie zur Behandlung des Prozesswassers der Faulschlammwässerung hinwies.

1.2 Zielsetzung

Der Betrieb der großtechnischen Membrankontaktorenanlage auf der HKA Münster soll zur Gewinnung weitergehender Erkenntnisse bzgl. des Anlagenbetriebs wissenschaftlich begleitet werden. Grenzen des Anlagenbetriebs, eine Übertragbarkeit auf andere Kläranlagen oder Abwässer, Betriebsoptimierungen und eine belastbare ganzheitliche Bewertung des

Verfahrens sind notwendige Erkenntnisse und Erfahrungen, die für die Anwendung der Technologie an anderen Standorten hilfreich sind.

Vor dem Hintergrund dieser Veranlassung hat das Vorhaben folgende Ziele:

- Erreichen der im Bereich der Industrieabwasserreinigung erzielbaren niedrigen Stromverbräuche $< 0,5 \text{ kWh/kg N}_{\text{eliminiert}}$ auch bei der Behandlung von Prozesswasser der kommunalen Faulschlammentwässerung,
- Erreichen der erwarteten Membranstandzeiten unter Betriebsbedingungen,
- stabiles, langfristiges und wirtschaftliches Erreichen der erwarteten Durchsatzleistungen und Reinigungsleistungen unter Betriebsbedingungen,
- energetisch günstigere Stickstoffelimination bei gleichzeitiger Verbesserung der Ablaufwerte,
- regionale Verwertung der entstehenden Ammoniumsalz-Lösung als Produkt.

Darüber hinaus sollen Rückschlüsse hinsichtlich der Planung und des Betriebs von Membrankontaktoren sowie deren Wirtschaftlichkeit an anderen Kläranlagenstandorten gezogen werden. Im Anschluss an das Projekt soll die Membrankontaktorenanlage der HKA Münster in den dauerhaften Kläranlagenbetrieb überführt werden.

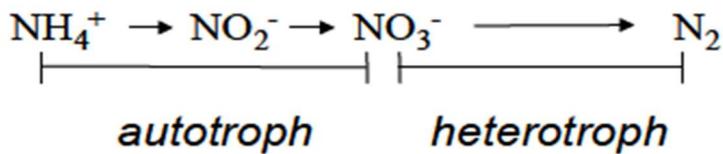
2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Prozesswasserbehandlungsverfahren

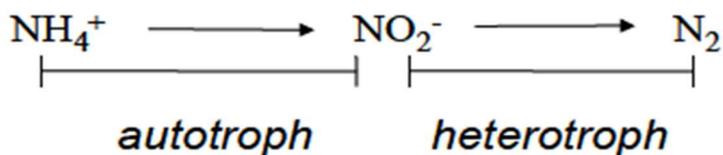
Auf kommunalen Kläranlagen mit anaerober Schlammstabilisierung fällt bei der Faulschlammmentwässerung ein Prozesswasser an, das erhöhte Stickstoffkonzentrationen in Form von Ammonium (NH_4^+) aufweist. Eine Rückführung des Prozesswassers in den Zulauf zur biologischen Stufe der Kläranlage führt zu einer internen Rückbelastung im Bereich von 15-25 % bezogen auf den Gesamtstickstoff im Zulauf zur biologischen Stufe (DWA 2004). Dadurch kann die Stickstoffeliminationsleistung der biologischen Abwasserbehandlung stark beeinflusst werden.

Neben der möglichen Mitbehandlung des Prozesswassers im Hauptstrom der Kläranlage mittels Bewirtschaftung oder einer geeigneten Nitrifikation und Denitrifikation mit ausreichend Behandlungskapazität bieten sich biologische sowie chemisch-physikalische Verfahren zur separaten Behandlung und somit Entlastung der Abwasserbehandlung im Hauptstrom an. Verfahren im Nebenstrom werden häufig zur Reduzierung der Ammoniumbelastung und zur Verbesserung der Gesamtstickstoffeliminationsrate der Kläranlage eingesetzt. Gängige Verfahren basieren auf biologischen Prozessen, wie z. B. Nitritation/Denitritation und partielle Nitritation mit anschließender Deammonifikation, oder chemisch-physikalischen Prinzipien, wie z. B. Ammoniakstrippung mit anschließender saurer Wäsche oder Fällung von Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

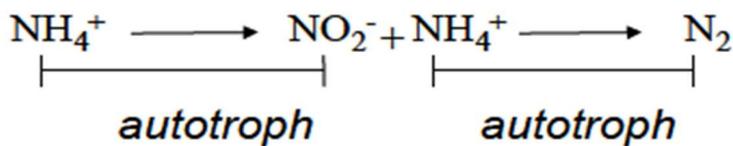
Die Grundlagen der biologischen Verfahren zur separaten Prozesswasserbehandlung sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Aufgrund der ungünstigen Prozesswasserbeschaffenheit hinsichtlich des Verhältnisses von Kohlenstoff und Stickstoff wird für die Nitrifikation/Denitrifikation i. d. R. eine zusätzliche Kohlenstoffquelle, z. B. Primärschlamm oder externes Substrat, benötigt (DWA 2004). Zusätzlich fallen Betriebskosten aufgrund des hohen Sauerstoffbedarfs an. Bei der Nitritation/Denitritation wird das Ammonium nur bis zum Nitrit oxidiert. Dadurch wird der Sauerstoff- und Kohlenstoffbedarf im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation um 25 % bzw. 40 % reduziert (DWA 2004). Bei der Deammonifikation wird nur etwa die Hälfte des Ammoniums zu Nitrat oxidiert (partielle Nitritation) und anschließend zusammen mit dem restlichen Ammonium zu elementarem Stickstoff reduziert. Das Verfahren benötigt keine organische Kohlenstoffquelle und spart im Vergleich zur Nitrifikation/Denitrifikation 60 % Sauerstoff ein (Rosenwinkel et al. 2015).

Nitrifikation/Denitrifikation

CSB/TKN: ~5,5
aerob/anoxisch

Nitritation/Denitritation

CSB/TKN: ~3,6
aerob/anoxisch

Deammonifikation

CSB/TKN: 0
aerob/anoxisch

*Nitrifikanten und Planctomyceten
(z.B. Brocadia anammoxidans)*

Abbildung 2-1 Gegenüberstellung der verschiedenen Prozessschritte bei der biologischen Stickstoffelimination (DWA 2004)

Alle biologischen Prozesswasserbehandlungsverfahren dienen lediglich der Stickstoffelimination und bieten keine Möglichkeit zur Stickstoffrückgewinnung. Chemisch-physikalische Verfahren dienen dagegen neben der Elimination von Stickstoff zur Entlastung der Abwasserbehandlung im Hauptstrom auch dessen Rückgewinnung zur weiteren Verwertung.

Bei der Membrandestillation werden zwei Flüssigkeiten, das stickstoffhaltige Prozesswasser und eine stickstoffaufnehmende Flüssigkeit, mit unterschiedlicher Temperatur durch eine hydrophobe Membran getrennt. Dabei werden Temperatur und pH-Wert des Prozesswassers erhöht, um das Dissoziationsgleichgewicht vom gelösten Ion Ammonium zum gelösten Gas Ammoniak zu verschieben. Anschließend wird das Prozesswasser zum Membranmodul geleitet, in dem das gasförmige Ammoniak durch die Membran diffundiert. Auf der anderen Seite der Membran kondensiert das Ammoniak in kalter Schwefelsäure, reagiert aufgrund des niedrigen pH-Werts entsprechend des Säure-Base-Gleichgewichts sofort wieder zum gelösten Ion Ammonium und wird dadurch dem Ammoniak-Diffusionsgleichgewicht entzogen, so dass ein permanenter Diffusionsgradient zwischen beiden Seiten der Membran erhalten bleibt (Ulbricht et al. 2013).

Wenn neben dem Ammonium Magnesium und Phosphat im Prozesswasser vorhanden sind, kann durch Einstellung eines erhöhten pH-Werts von ca. 11 Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) gefällt werden (DWA 2004). Zur gezielten Umsetzung ist zunächst eine

Rüchlösung des Phosphors aus dem Überschussschlamm erforderlich, damit dieser gelöst in der Flüssigphase vorliegt. Dazu kann unter anderem Essigsäure eingesetzt werden (Montag et al. 2007). Sind die Konzentrationen von Magnesium und Phosphat nicht ausreichend, können diese gezielt hinzudosiert werden. Die anschließende Abtrennung des MAP kann durch ein Sedimentationsbecken oder Wirbelbettreaktoren erfolgen (Montag et al. 2007). Durch eine Feststoffabtrennung aus dem Prozesswasser kann das schwerlösliche Salz z. B. thermisch oder, wie auf dem Klärwerk Waßmannsdorf in Berlin, als Düngemittel verwertet werden. Da im Prozesswasser anteilig mehr Ammonium als Phosphat vorhanden ist, müsste zusätzlich Phosphat zugegeben werden, so dass sich das Verfahren für das Ziel der Stickstoffelimination i. d. R. weniger eignet.

Die Ammoniakstrippung in Kolonnen, die ebenfalls großtechnisch auf mehreren Kläranlagen erfolgreich eingesetzt wird, besteht grundsätzlich aus drei Verfahrensschritten: Vorbehandlung des Prozesswassers, Strippung des flüchtigen Ammoniaks (NH_3) mittels Luft oder Dampf in einer Füllkörperkolonne und anschließende Desorption des Ammoniaks als verwertbares Produkt (DWA 2004). Die Vorbehandlung des Prozesswassers zur Ammoniakstrippung dient u. a. der Entfernung von Feststoffen und organischen Bestandteilen sowie der Entcarbonisierung (Tchobanoglous et al. 2014). Durch die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts vom gelösten Ammonium zum flüchtigen Ammoniak mittels pH-Wert- und/oder Temperaturerhöhung kann das gelöste gasförmige Ammoniak mittels Luft oder Dampf als Trägergas aus dem Prozesswasser gestrippt werden. Das mit Ammoniak angereicherte Trägergas wird auf großtechnischen Anlagen in Deutschland häufig in einer anschließenden Kolonne mit einer Säurelösung in Kontakt gebracht, die zur Absorption des Ammoniaks aus dem Trägergas führt. Dadurch entsteht eine verwertbare Ammoniumsalz-Lösung als Produkt, die z. B. in der Landwirtschaft als Düngemittel verwendet werden kann (Tchobanoglous et al. 2014).

Die beschriebenen Verfahren können sowohl einzeln als auch kombiniert eingesetzt werden. Bis auf die Membrandestillation wurden bereits alle Verfahren großtechnisch umgesetzt. Grundsätzlich wird in allen Fällen Ammonium-Stickstoff zurückgewonnen. Bei der MAP-Fällung wird neben Ammonium-Stickstoff auch Phosphor zurückgewonnen.

2.2 Membranstrippung

Membrankontaktoren stellen eine innovative Technologie der chemisch-physikalischen Nebenstrombehandlung von Prozesswasser dar. Sie unterscheiden sich von den Membranfiltrationsverfahren der Abwasserreinigung in ihrem Verfahrensprinzip: Während Membranfiltrationsverfahren den Rückhalt von festen oder gelösten Wasserinhaltsstoffen durch Filtrationsmechanismen verfolgen, steht bei den Membrankontaktoren der

und im Falle eines Druckgradienten zum Durchtritt einer Phase durch die Poren der Membran führen (Melin und Rautenbach 2007).

Die treibende Kraft für den Stoffübergang ist die Konzentrationsdifferenz der diffundierenden Komponente. Durch die Absorption der diffundierenden Komponente in der Säurelösung bleibt der Konzentrationsgradient erhalten und es wird kein chemisches Gleichgewicht erreicht, so dass sehr hohe Entfernungsraten der Komponente erzielt werden können.

Für Membrankontaktoren werden üblicherweise Ultrafiltrationsmembranen mit einem Porendurchmesser von $d_p < 0,01 \mu\text{m}$ empfohlen (Melin und Rautenbach 2007). Die chemische Beständigkeit und die Benetzungseigenschaften sind wichtige Faktoren bei der Auswahl des Membranmaterials. Hydrophobe Membranen aus Polypropylen werden aus diesen Gründen häufig eingesetzt.

Der Aufbau von Membrankontaktoren ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Die anschlussfertigen Module bestehen aus Hohlfasermembranen, Verteilungsröhr, Umlenkungsbarrieren, Eingängen und Ausgängen für das flüssige Medium und das Absorbens sowie dem Druckbehälter (Tchobanoglous et al. 2014). Hohlfasermembranen werden aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und der resultierenden hohen Packungsdichte verwendet (Melin und Rautenbach 2007).

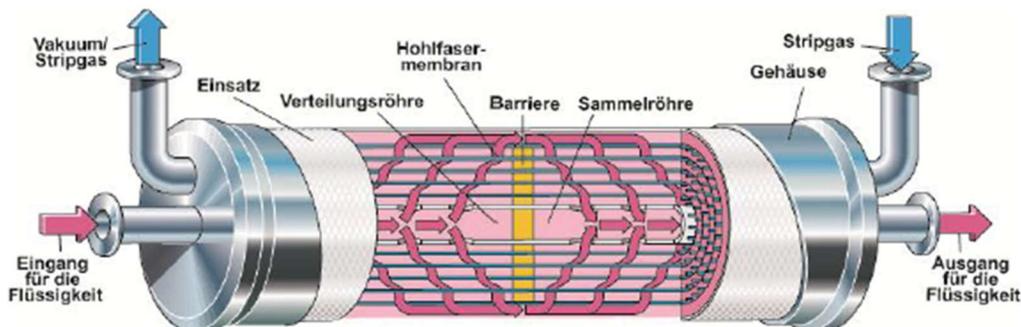


Abbildung 2-3 Prinzipieller Aufbau von Membrankontaktoren (Membrana GmbH 2008)

Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks

Ammonium (NH_4^+) steht mit Ammoniak (NH_3) im Dissoziationsgleichgewicht (vgl. Gl. 1 und Gl. 2). Die Säure Ammonium hat bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ einen pK_a -Wert von 9,25 (Benjamin 2009). Das Dissoziationsgleichgewicht ist sowohl vom pH-Wert als auch von der Temperatur abhängig. Mit zunehmenden pH-Wert und steigender Temperatur verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten des Ammoniaks und der Ammoniak-Anteil nimmt zu (Abbildung 2-4).

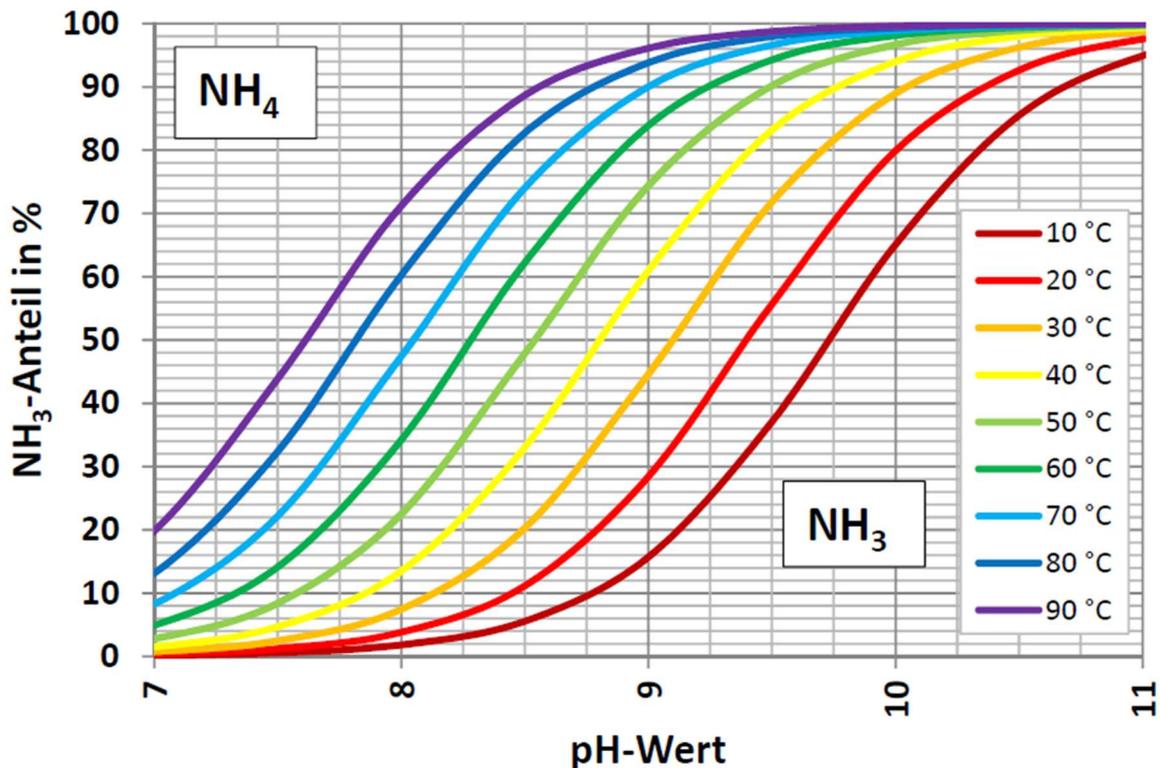


Abbildung 2-4 Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert (PONDUS Verfahrenstechnik GmbH 2016)

Durch die pH-abhängige Auftragung des Dissoziationsgrads α werden die Anteile der konjugierten Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt (Abbildung 2-5). Diese Art der Darstellung zeigt die Lage des Gleichgewichts bei verschiedenen pH-Werten. Ist der pH-Wert gleich dem pK_a -Wert, so beträgt der Anteil der Säure und der konjugierten Base je 50 %. Bei Verschiebung des pH-Werts um eine pH-Einheit oberhalb des pK_a -Werts beträgt der Anteil der undissoziierten Spezies nur noch 10 % der Gesamtkonzentration, bei Verschiebung um eine weitere pH-Einheit nur noch 1 %. Diese Zusammenhänge sind auf den logarithmischen Charakter des pH-Werts zurückzuführen.

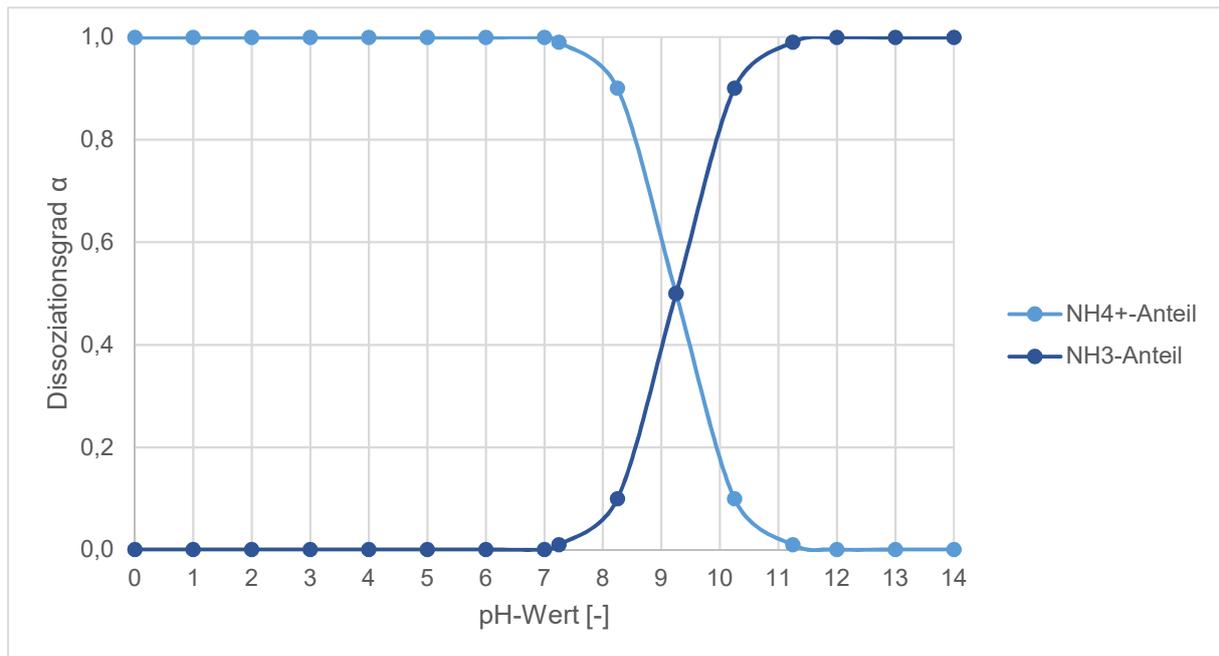


Abbildung 2-5 Dissoziationsgrad α für Ammonium bei $pK_a = 9,25$; $T = 25\text{ °C}$

Anwendungsbereiche und Erfahrungen

Die Verwendung von Membrankontaktoren in industriellen Anwendungsbereichen (z. B. Lebensmittel- und Getränkeindustrie oder Pharmaindustrie) ist bereits großtechnisch etabliert. Die generelle Anwendbarkeit von Hohlfasermembrankontaktoren zur Prozesswasseraufbereitung geht aus begrenzt verfügbaren Daten von Untersuchungen im Pilot- und Labormaßstab hervor (Darestani et al. 2017).

Erfahrungen zum Langzeitbetrieb von Membrankontaktoren im großtechnischen Maßstab im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung und zur Nutzung des zurückgewonnenen Stickstoffs als Düngemittel sind bisher nicht bekannt. Ebenfalls sind nur wenige Daten und Erfahrungen zur Beeinflussung der Membranleistung durch Betriebsparameter vorhanden.

Neben Laborstudien mit Hohlfasermembrankontaktoren zur Entfernung von Ammonium aus synthetischem Prozesswasser (Ashrafizadeh und Khorasani 2010; Hasanoğlu et al. 2010), wurde in verschiedenen Fallstudien anhand von Pilotanlagen- und Laborversuchen die Behandlung von Zeolith-Regenerationslösungen, Schweinegülle und Schlachthofabfällen untersucht (Lauterböck et al. 2014; Garcia-González und Vanotti 2015; Sancho et al. 2017).

Licon Bernal et al. (2016) und Sancho et al. (2017) untersuchten die Anwendbarkeit von Hohlfasermembrankontaktoren zur Entfernung und Rückgewinnung von Ammonium aus einer synthetischen Regeneratlösung. Diese wurde als Ersatzstoff für die bei der Regeneration von beladenen Zeolithen entstehende Flüssigphase verwendet, die in der weitergehenden Abwasserreinigung eingesetzt wird. Ergebnisse zeigten eine Ammoniumrückgewinnung von

> 95 % und die behandelte Regeneratlösung konnte zur Regeneration von Zeolithen wiederverwendet werden (Sancho et al. 2017).

Garcia-González und Vanotti (2015) führten Untersuchungen zur Stickstoffrückgewinnung aus Schweinemist mittels Hohlfaser-Membranen durch, bei denen die Membranen direkt in die ammoniakhaltige Gülle getaucht wurde. Untersuchungen von Einflüssen durch pH-Wert-Einstellungen und Belüftung der Schweinegülle bei unterschiedlichen Ammoniumkonzentrationen ergaben Ammonium-Rückgewinnungsraten bis zu 94 % nach einer pH-Wert-Anhebung durch Laugenzugabe oder Belüftung (Garcia-González und Vanotti 2015; García-González et al. 2015). Ähnliche Untersuchungen mit getauchten Hohlfaser-Membranen im Labormaßstab über einen längeren Zeitraum wurden von Lauterböck et al. (2012) durchgeführt. Die Ammoniumkonzentration wurde um ca. 50 % in der partikelreichen Fermentationsbrühe reduziert und der anaerobe Vergärungsprozess wurde verstärkt (Lauterböck et al. 2012; Lauterböck et al. 2014).

Auf der Kläranlage Neugut (Schweiz) wurden Untersuchungen mit Membrankontaktor-Pilotanlagen durchgeführt. Behandelt wurde Prozesswasser aus der Schlammmentwässerung verschiedener kommunaler Kläranlagen und eines Faulbehälters mit Co-Vergärung der Fleischabfallverarbeitung mit Ammoniumstickstoff-Konzentrationen von 700-3.400 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ (Boehler et al. 2015). Die Pilotanlage bestand aus drei in Reihe geschaltete Membranstufen mit einer Gesamtmembranfläche von 120 m². Als Absorbens wurde Schwefelsäure auf der Lumenseite der hydrophoben Hohlfaser-Membran rezirkuliert (Darestani et al. 2017). In Abhängigkeit von der Einstellung des pH-Werts und der Temperatur (bis zu pH = 10,5 und T = 54 °C mittels Natronlauge bzw. Wärmetauscher) wurden Entfernungsleistungen zwischen 80-99 % erreicht (Boehler et al. 2015).

Auf der Kläranlage Yverdon-les-Bains (Schweiz) wurde eine großtechnische Membrankontaktorenanlage zur Behandlung des Prozesswassers der Faulschlammmentwässerung implementiert. Die Anlage umfasst als Vorbehandlungsstufen CO₂-Strippung (zwei wassergefüllte Kolonnen), Laugendosierung (NaOH), Schrägklärer, Sandfilter, Kerzenfilter und zwei Wärmetauscher sowie anschließend in Reihe geschaltete Membrankontaktoren (Boehler 2018). Erste Betriebserfahrungen zeigten eine Stickstoffentfernung von ca. 70 % bei pH= 9,4 und T = 40 °C (Boehler 2018). Die Anlage wurde aufgrund niedriger Schlammproduktion der Kläranlage nur ca. 30 % der gesamten Betriebszeit von 18 Monaten in einem großtechnischen Maßstab betrieben (Boehler 2018). Durchschnittlich wurden innerhalb des Untersuchungszeitraums 6-8 m³/h Schlammwasser behandelt. Der Stickstoff-Gehalt in der produzierten Düngelösung lag bei bis zu 5,2 Gew.-% (Boehler 2018). Weitergehende Informationen bzgl. Betriebserfahrungen und Optimierungen im Betrieb sind nicht bekannt.

Mit einer industriellen großtechnischen Membrankontaktoren-Anlage wurde das Produktionsabwasser der Produktionsstätte der Membrana GmbH (3M) in Wuppertal über einen Zeitraum von zwei Jahren behandelt (Ulbricht et al. 2013). Die Behandlung mittels zweier in Reihe geschalteter Membrankontaktoren-Module führte bei NH_3 -Konzentrationen von 550-2.000 mg/l, $\text{pH} > 9$ und $T = 40\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ des Produktionsabwassers zu Entfernungsleistungen von bis zu 95 % (Ulbricht 2017). Nach einer internen Produktionsumstellung fiel kein weiteres ammoniakhaltiges Produktionsabwasser an, so dass die Großanlage außer Betrieb genommen wurde.

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Hauptkläranlage Münster: bisherige Prozesswasserbehandlung

Die HKA Münster hat z. Zt. eine Anschlussgröße von 300.000 E. Der bei der anaeroben Schlammstabilisierung entstehende Faulschlamm wurde bis 2017 mittels Kalkmilch-Konditionierung und Kammerfilterpressen entwässert. Das anfallende Prozesswasser aus der Faulschlammentwässerung wurde unbehandelt zusammen mit dem Kläranlagenzulauf der biologischen Stufe der Kläranlage zugeführt.

Durch die Behandlung des anfallenden Prozesswassers im Hauptstrom der Kläranlage entstand eine Rückbelastung von 11 % bezogen auf die Gesamtstickstofffracht (N_{ges}) (Stadt Münster 2014). Im Rahmen eines früheren Messprogramms wurden durchschnittliche Stickstoff-Konzentrationen im Prozesswasser von 797 mg/l N_{ges} und 732 mg/l NH_4-N ermittelt (ATEMIS GmbH 2010). Die Stickstofffracht lag im Durchschnitt bei 504 kg/d N_{ges} (ATEMIS GmbH 2010). Aufgrund der Kalkmilch-Konditionierung lag im Prozesswasser der pH-Wert > 11 bei $T = 20\text{ °C}$. Im Durchschnitt fielen 633 m³/d Prozesswasser an. Tabelle 3-1 fasst die wichtigsten Daten zusammen, auf deren Grundlage die Prozesswasserbehandlungsanlage ausgeschrieben und ausgelegt wurde.

Tabelle 3-1 Durchschnittliche Menge und Zusammensetzung des Prozesswassers bei Faulschlammentwässerung mit Kammerfilterpressen nach Atemis GmbH (2010) und Stadt Münster (2014)

Parameter	Wert	Einheit
$Q_{PW,m}$	633	m ³ /d
N_{ges} -Konzentration	797	mg/l
NH_4-N -Konzentration	732	mg/l
N_{ges} -Fracht	503	kg/d
Rückbelastung bezogen auf N_{ges} -Fracht	11	%
pH-Wert	> 11	-
Temperatur	> 20	°C

3.1.2 Hauptkläranlage Münster: aktuelle Prozesswasserbehandlung

Um die Gesamtstickstoffeliminationsleistung der HKA Münster zu verbessern, wurde eine separate Prozesswasserbehandlung mittels Membrankontaktoren mit Vorbehandlung errichtet. Während der Bauphase der Prozesswasserbehandlungsanlage wurden die Kammerfilterpressen durch zwei Schlammentwässerungszentrifugen ersetzt und die vorherige Kalkmilch-Konditionierung auf Polymerkonditionierung umgestellt.

Aufbau der Prozesswasserbehandlung

Aus der Faulschlammentwässerung gelangt das Prozesswasser zunächst in einen 37 m³ großen Vorlagebehälter und wird über den Notüberlauf in einen Prozesswasserspeicher mit einem Volumen von 675 m³ geleitet. Anschließend wird das Prozesswasser mit einer Drehkolbenpumpe (Vogelsang GmbH & Co. KG, Deutschland) einem Schrägklärer (Lamellenabscheider; Leiblein GmbH, Deutschland) mit 100 m² Sedimentationsoberfläche und 13-40 m³/h Behandlungskapazität zugeführt (Tabelle 3-2). In der Zulaufleitung zum Schrägklärer wird dem Prozesswasser 50%ige Natronlauge (NaOH) über eine automatische Regelung zudosiert, um den pH-Wert anzuheben. Statische Inline-Mischeinrichtungen sorgen für eine gleichmäßige Durchmischung. Über Schlammtrichter am Schrägklärer wird der anfallende Schlamm gesammelt, abgezogen und der Vorklärung der Kläranlage zugeführt.



Abbildung 3-1 Lamellen des Schrägklärers (links), Schrägklärer (rechts)

Das Prozesswasser im Ablauf des Schrägklärers wird über eine weitere Drehkolbenpumpe (Börger GmbH, Deutschland) zu zwei parallel beschickten Zweischicht-Tiefenfilter (Calplas, Spanien) geleitet. Als Filtermaterial wird aktiviertes Filtermaterial AFM[®] (Dryden Aqua Ltd, Großbritannien) und Quarzsand mit Korngrößenbereichen von 0,4-1,0 mm bzw. 1,0-2,0 mm eingesetzt (Abbildung 3-2). Beim aktivierten Filtermaterial AFM[®] handelt es sich um

gebrochenes grünes Glas, welches durch einen Aktivierungsprozess eine große Oberfläche und eine starke negative Oberflächenladung erhält (Dryden Aqua 2016). Der Quarzsand sollte als Stüttschicht der Filterschicht dienen. Die Höhe der Filterschicht lag bei 1.625 mm.



Abbildung 3-2 Filtermaterial AFM® (links) und Quarzsand (rechts)



Abbildung 3-3 Tiefenfilter auf der HKA Münster

Die Tiefenfilter werden mit Filtrationsgeschwindigkeiten von max. 15 m/h von oben nach unten betrieben (Abbildung 3-3). Nach Erreichen eines maximalen Drucks von 0,55 bar im Zulauf der Tiefenfilter werden diese mit abgereinigtem Prozesswasser von unten nach oben zurückgespült. Rückspülgeschwindigkeiten liegen zwischen 40 und 50 m/h (Dryden Aqua 2016). Das Rückspülwasser wird wieder der Vorklärung zugeführt.

Anschließend fließt das Prozesswasser in einen weiteren Prozesswasservorlagebehälter mit 83 m³ Volumen, von dem es über eine weitere Pumpe zu einer zweistufigen Mikrosiebung geleitet wird, die aus einem Scheibenfilter BERKAL™ (Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, Deutschland) mit 20 µm nomineller Maschenweite und einem Beutelfilter (Eaton Electric GmbH, Deutschland) mit 1-3 µm nomineller Maschenweite besteht (Abbildung 3-4)



Abbildung 3-4 Scheibenfilter BERKAL™ (links), Beutelfilter (rechts)

Der Scheibenfilter besteht aus fein gerillten Kunststoffscheiben, die aufeinandergespresst werden (Abbildung 3-5). Der Beutelfilter besteht aus einem mit Kunststoffgewebe ummantelten zylindrischen Edelstahlgehäuse (Abbildung 3-5). Beim Erreichen einer maximalen Druckdifferenz des jeweiligen Mikrosiebes (Scheibenfilter 0,01-0,02 bar, Beutelfilter 0,28 bar) wird die Rückspülung automatisch ausgelöst. Der Scheibenfilter wird mit Druckluft und der



Beutelfilter mit dem abgereinigten Prozesswasser zurückgespült. Die maximale Druckdifferenz zur Rückspülung des Scheibenfilters wird im Regelbetrieb nicht erreicht, so dass dieser automatisch stündlich zurückgespült wird. Beide Mikrosiebe werden von außen nach innen mit Prozesswasser durchströmt.

Abbildung 3-5 Kunststoffscheiben des Scheibenfilters (links), Kunststoffgewebe des Beutelfilters (rechts)

Das vorbehandelte Prozesswasser wird anschließend der Membrankontaktorenanlage zugeführt (Abbildung 3-6). Die Anlage besteht aus insgesamt 16 Liqui-Cel®-Modulen (3M

Deutschland GmbH, Deutschland) mit 3.520 m² Gesamtmembranfläche (Membrana GmbH 2015). Die 14 x 28 Extra-Flow-Module bestehen aus hydrophoben PP-Hohlfaser-Membranen mit 0,02-0,1 µm Porengröße (Membrana GmbH 2015). Die Anlage ist in zwei parallelen



Straßen mit je drei Stufen aufgebaut: die erste Stufe besteht aus je zwei Membrankontaktoren, die zweite und dritte Stufe bestehen aus je drei Membrankontaktoren. Das Prozesswasser im Ablauf der Membrankontaktorenanlage wird dem Einlaufbauwerk der Hauptkläranlage zugeführt. Ein grundsätzliches Verfahrensschema der Prozesswasserbehandlungsanlage ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

Abbildung 3-6 Membrankontaktorenanlage auf der HKA Münster

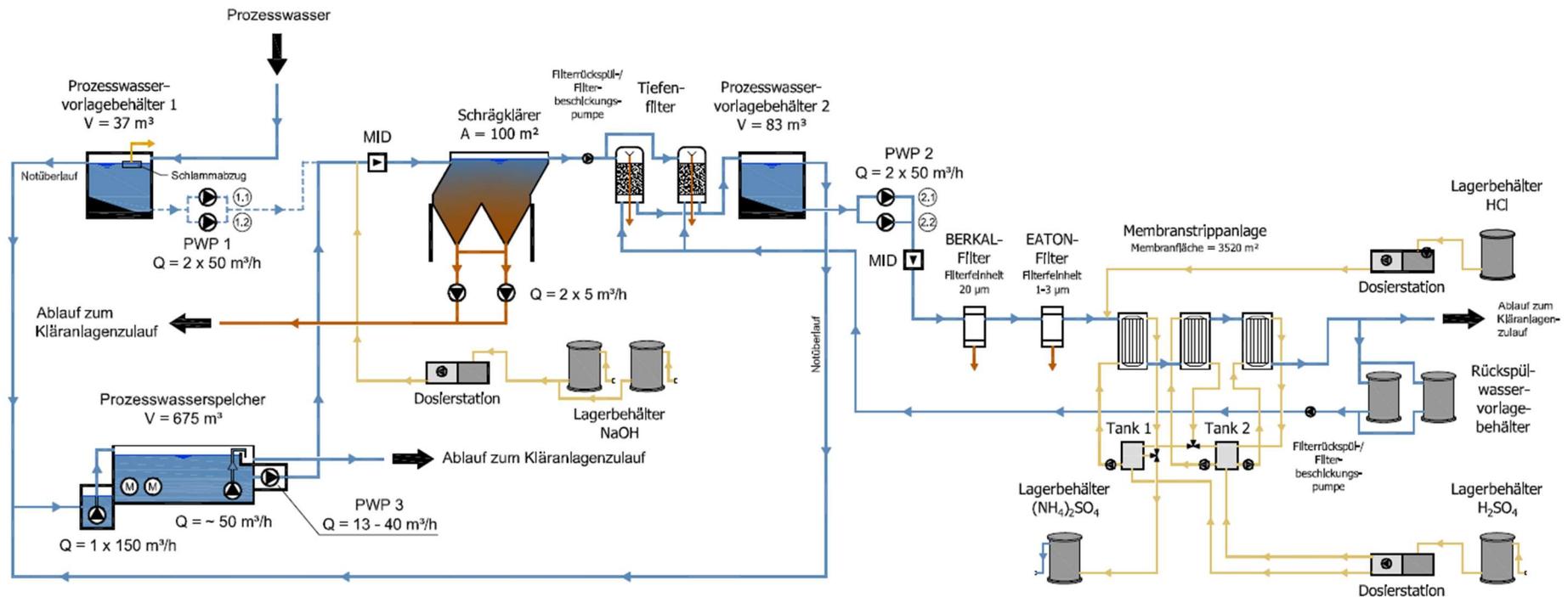


Abbildung 3-7 Verfahrensschema der Prozesswasserbehandlung (Ingenieurbüro Frilling+Rolf's GmbH, 2020)

Betrieb der Prozesswasserbehandlung

Die Prozesswasserbehandlungsanlage wurde für 31 m³/h mittlere Behandlungskapazität ausgelegt (Ingenieurbüro Frilling GmbH 2014). Die Membrankontaktorenanlage wurde auf 90 % Gesamtstickstoffentfernungsleistung ausgelegt.

Der Betrieb der Prozesswasserbehandlung wurde auf die aktuell anfallende Prozesswassermenge angepasst (Tabelle 3-2). Im Projektzeitraum wurden der Schrägklärer und die Tiefenfilter mit 12-18 m³/h und die Membrankontaktorenanlage mit 7-16 m³/h Volumenstrom betrieben. Dementsprechend wurde die Anzahl der betriebenen Membranmodule von den verfügbaren 16 auf 5-6 Membranmodule angepasst. Die Prozesswasserbehandlungsanlage konnte daher nur im Teillastbetrieb betrieben werden.

Die Membrankontaktoren werden abwechselnd von unten nach oben im Mantelraum mit dem ammoniakhaltigen Prozesswasser durchströmt. Im Inneren der Hohlfasern fließt eine Schwefelsäure-Lösung im Gegenstrom. Die Führung der Schwefelsäure-Lösung ist in zwei Kreisläufe aufgeteilt: Die erste Membranstufe wird mit einer teilweise beladenen, ursprünglich 78%-igen Schwefelsäure-Lösung mit höherem pH-Wert ($\text{pH} \leq 4,1$) beschickt (Hochkonzentrat), während durch die zweite und dritte Stufe eine unbeladene Säurelösung mit niedrigem pH-Wert ($\text{pH} = 1-2$) fließt (Niederkonzentrat). Die bei dem Prozess entstehende Ammoniumsulfat-Lösung wird bis zu einem festgelegten pH-Wert ($\text{pH} = 4,1$) im Kreis geführt, bevor die beladene Lösung aus dem System in einen Speicherbehälter geleitet wird.

Nachdem die produzierte Ammoniumsulfat-Lösung der ersten Membranstufe aus dem System abgeführt wird, wird das durch die zweite und dritte Stufe fließende Niederkonzentrat in den Schwefelsäure-Kreislauf der ersten Stufe geleitet, in dem die Ammoniumsulfat-Lösung produziert wird (Hochkonzentrat). Unbeladene Schwefelsäure wird dem Schwefelsäure-Kreislauf der zweiten und dritten Stufe zugeführt und wieder bis zum Erreichen von $\text{pH} = 4,1$ des Hochkonzentrats zirkuliert. Der Regelbetrieb der Membrankontaktorenanlage wird währenddessen fortgeführt.

Die transmembrane Druckdifferenz bei Membrankontaktoren kann im Bereich von 0,2-0,5 bar liegen und ist als grober Anhaltswert zu verstehen (Melin und Rautenbach 2007). Die Membrankontaktorenanlage der HKA Münster wurde im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) bei transmembranen Druckdifferenzen von durchschnittlich 0,27 bar (Membranstufe 1), 0,16 bar (Membranstufe 2) und 0,37 bar (Membranstufe 3) betrieben, wobei der höhere Druck auf der Absorbenseite lag.

Im Regelbetrieb wird die Membrankontaktorenanlage mit 1-2%iger HCl automatisch alle 12 Stunden für ca. 16 Minuten auf der Prozesswasserseite (Mantelseite der Hohlfasermembranen) gereinigt.

Neben der sauren Reinigung werden die Membrankontaktoren mit einer zusätzlichen alkalischen Reinigungslösung gespült. Bei der außerplanmäßigen alkalischen Reinigung wird der Membranreiniger „Mem-OT“, bestehend aus einer Lösung aus Natriumdithionit (10-30 %) und NaOH (4-8 %), für die Mantel- und Lumenseite (Außen- und Innenseite) der Hohlfasermembranen verwendet. Zur Reinigung wird in Trinkwasser eine ca. 5%ige Reinigungslösung hergestellt. Die Reinigungsprozedur besteht aus zwei einzelnen Reinigungszyklen, die wiederum in zwei Schritte untergliedert sind: Die erste Reinigungslösung wird 2 Stunden lang auf einer Membranseite (Mantel- und Lumenseite) eines Membranmoduls rezirkuliert, anschließend 12 Stunden lang zum Einweichen im Membranmodul gelassen und danach als beladene Reinigungslösung aus dem Membranmodul entfernt. Diese Schritte werden mit der zweiten Reinigungslösung wiederholt und jeweils für Mantel- und Lumenseite der Membrankontaktoren durchgeführt. Durch Reinigung mit einer stark alkalischen Lösung wird die Entfernung organischer Ablagerungen von der Membranoberfläche beabsichtigt.

Um einen potenziellen Wasserübertritt durch die Membranen auszuschließen, wird vor der Wiederinbetriebnahme der gereinigten Membrankontaktoren ein Integritätstest durchgeführt. Hierfür wird 30 Minuten lang Trinkwasser auf der Prozesswasserseite zirkuliert und der Übertritt von Wasser auf die Absorbenseite durch Auslitern ermittelt. Laut Membrankontaktorenhersteller 3M sind bis zu 15 l/h Wasserübertritt nach einer Reinigung zu erwarten (3M Deutschland GmbH 2021). Höhere Mengen weisen dagegen auf eine Beeinträchtigung der Membranintegrität hin. Zur Verringerung des Wasserübertritts durch Wiederherstellung der Hydrophobizität der Membranen können die gereinigten Membranmodule vor der Wiederinbetriebnahme jeweils mindestens 24 Stunden lang mit warmer Druckluft getrocknet werden.

Infolge der Umstellung der Schlammentwässerung von Kammerfilterpressen mit Kalkmilch-Konditionierung auf Entwässerungszentrifugen mit Polymer-Dosierung liegt der pH-Wert des Prozesswassers im Durchschnitt bei $\text{pH} \approx 8$. Die Temperatur liegt durchschnittlich bei ca. 23 °C, schwankt aber in Abhängigkeit der Jahreszeit zwischen 19 und 29 °C. Die Ammoniumstickstoff-Konzentration beträgt $765 \pm 173 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$. Alle Prozesswasserdaten sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2 Prozesswassercharakteristik nach Schlammentwässerung mittels Zentrifugen während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021)

Parameter	Wert	Einheit
$Q_{PW,m}$	400-450	m ³ /d
NH ₄ -N-Konzentration	765 ± 173	mg/l
NH ₄ -N-Fracht	306-344	kg/d
Rückbelastung bezogen auf NH ₄ -N im Zulauf HKA	11	%
pH-Wert	8,0 ± 0,2	-
Temperatur	23,0 ± 4,0	°C
Leitfähigkeit	6,8 ± 0,7	µS/cm
Redoxpotential	-116 ± 214	mV
Gesamthärte	24	°dH
Calcium	90	mg/l
Magnesium	50	mg/l

3.2 Methoden/Messtechnik

3.3 Betriebs- und Analysenprogramm (AP 2.1.1)

Für die wissenschaftliche Begleitung des Betriebs der Prozesswasserbehandlungsanlage wurde ein Betriebs- und Analysenprogramm erstellt, das aufgrund externer Verzögerungen an die im Antrag festgelegten Arbeitspakete angepasst werden musste. Eine Übersicht des ursprünglichen Betriebs- und Analysenprogramms für den geplanten zweijährigen Betriebszeitraum ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

Zeitplan und Zuständigkeiten																										Zuständigkeit	
Dauer (Monate)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
Arbeitspaket 2.1 (FH MS)																										FH MS	
2.1.1 Planung eines Betriebs- und Analyseprogramms																										FH MS	
2.1.2 Betriebsstabilität der Membran im Langzeitbetrieb																											FH MS
2.1.3 Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung																											FH MS
2.1.4 Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung																											FH MS
2.1.5 Einfluss von Betriebsgrößen auf die Reinigungsleistung																											FH MS
2.1.6 Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien																											FH MS
2.1.7 Ermittlung von Betriebsmitteln																											FH MS
2.1.8 Auswirkungen bei Umstellung der Schlammwässerung ...																											FH MS
2.1.9 Bewertung der Ergebnisse der großtechnischen ...																											FH MS
Arbeitspaket 2 (FH Aachen)																										FH AC	
2.2.1 Abgleich regionaler Anfall / Bedarf																										FH AC	
2.2.2 Produktqualität																											FH AC
2.2.3 Auswirkungen auf Transportstrecken																											FH AC
2.2.4 CO ₂ -Bilanz im Vergleich zu Haber-Bosch																											FH AC
2.2.5 Life-Cycle-Betrachtung																											FH AC
Option: Ergänzende Untersuchungen																											
Mikroschadstoffanalytik																											FH AC

Abbildung 3-8 Übersicht Betriebs- und Analysenprogramm für zweijährigen Betriebszeitraum

Unvorhersehbare betriebliche und technische Probleme (vgl. Kap. 4.1.1) bei der Inbetriebnahme einzelner Anlagenkomponenten der Vorbehandlung und während des Probetriebs, die nicht von den Projektpartnern zu verantworten sind, führten zu erheblichen Verzögerungen im Projektablauf. Zusätzliche Verzögerungen aufgrund der Covid-19-Pandemie und damit verbundenen Einschränkungen im Betrieb durch Zugangsbeschränkungen zur HKA Münster führten zu einer erneuten Verzögerung bei der Inbetriebnahme und somit weiteren Verkürzung des Betriebszeitraums. Das Betriebs- und Analysenprogramm wurde daher im Zuge zweier kostenneutraler Verlängerungen so angepasst und gestrafft, dass die Arbeitspakete weitgehend unabhängig voneinander im laufenden Betrieb ausreichend untersucht werden konnten (Abbildung 3-9). Die detaillierte Projekthistorie mit Zeitpunkten der kostenneutralen Verlängerungen ist Anhang 2 zu entnehmen.

Zeitplan und Untersuchungsaspekte												
Dauer (Monate)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Arbeitspaket 2.1 (FH MS)												
AP 2.1.1. Planung eines Betriebs- und Analysenprogramms												
AP 2.1.2. Betriebsstabilität der Membran im Langzeitbetrieb	*2)						*1)					*1)
AP 2.1.3. Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung												
AP 2.1.4. Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung												
AP 2.1.5. Einfluss von Betriebsgrößen auf die Reinigungsleistung												
AP 2.1.6. Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien												
AP 2.1.7. Ermittlung von Betriebsmitteln												
AP 2.1.8. Auswirkungen bei Umstellung der Schlammwässerung												
AP 2.1.9. Bewertung der Ergebnisse der großtechnischen Realisierung zur Prozesswasserbehandlung mittels MK												

Abbildung 3-9 Modifizierter Zeitplan des Betriebs- und Analysenprogramms der FH Münster

Probenahmestrategie

An festgelegten Probenahmestellen der Prozesswasserbehandlungsanlage (Abbildung 3-10) wurden regelmäßig Proben des Prozesswassers und der Ammoniumsulfat-Lösung entnommen und analysiert. Nach Möglichkeit wurden vor und hinter jeder Behandlungsstufe Proben entnommen, um die Effizienz der Behandlungsstufen zu ermitteln. Eine Probenahme zwischen den zwei Mikrosieben (Scheiben- und Beutelfilter) ist aufgrund der baulichen Konstruktion nicht möglich. Die Proben sind dem Fließweg der Reihe nach wie folgt bezeichnet:

- Zentratwasserspeicher (ZWS)
- Ablauf Schrägklärer (ASK)
- Ablauf Tiefenfilter (ATF)
- Zulauf Membrankontaktoren (ZMK)
- Ablauf Membrankontaktoren Stufe 1 (AMK1)
- Ablauf Membrankontaktoren Stufe 2 (AMK2)
- Ablauf Membrankontaktoren Stufe 3 (AMK3)
- Ammoniumsulfat-Lösung (ASL)

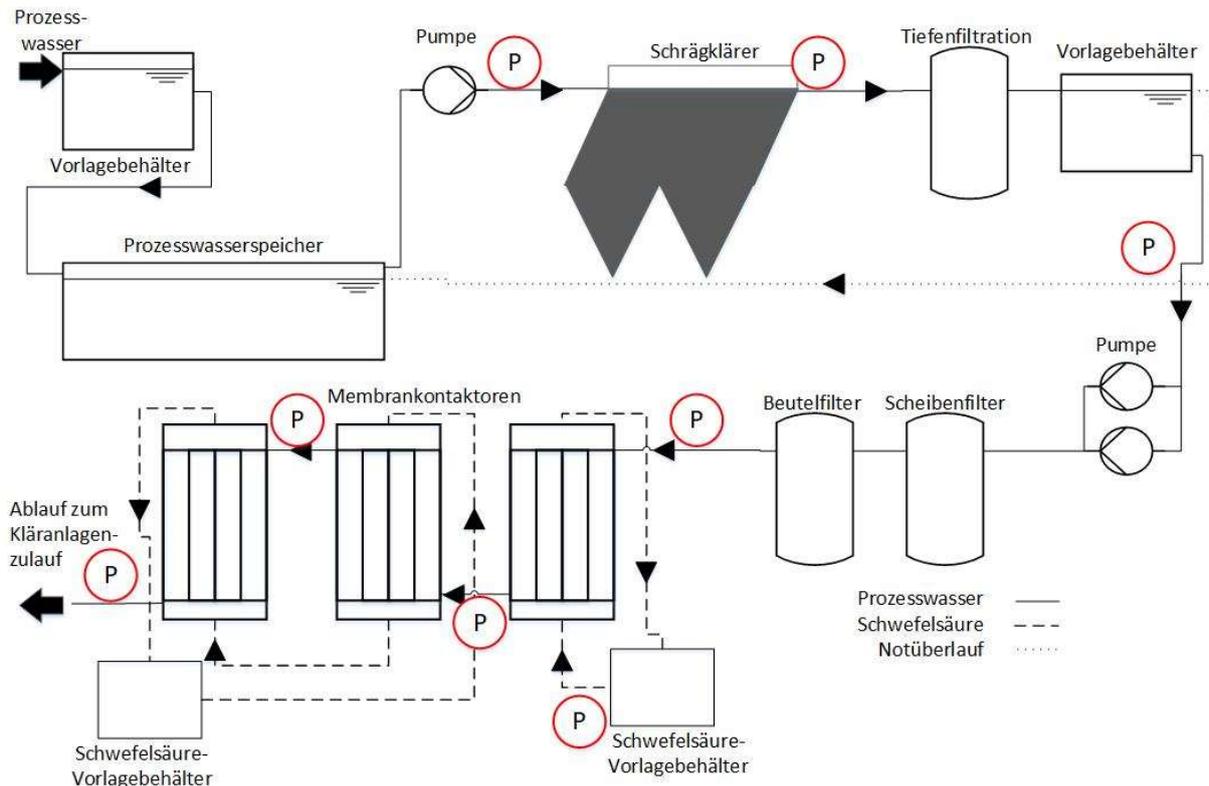


Abbildung 3-10 Verfahrensfliessbild der Prozesswasserbehandlungsanlage mit Probenahmestellen

Im Betriebsjahr 2020 wurden an allen Probenahmestellen manuell Stichproben genommen. Im Betriebsjahr 2021 wurden mit Ausnahme der Ammoniumsulfat-Lösung qualifizierte Stichproben entnommen, während die Ammoniumsulfat-Lösung weiterhin durch Entnahme von Stichproben beprobt wurde.

Im Regelfall wurden während des Untersuchungszeitraums täglich qualifizierte Stichproben entnommen. Bei Änderungen der Betriebsparametereinstellungen im Zuge der Bearbeitung der Arbeitspakete wurden Häufigkeit und Zeitpunkte der Probenahme dementsprechend angepasst. Dadurch wurde sichergestellt, dass eine Änderung der Betriebseinstellungen in den Proben nach geeigneter Einstellzeit erfasst und analysiert wurde.

Zusätzlich zu den Standard-Proben wurden für die Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien Proben von verschiedenen Reinigungslösungen als Stichproben entnommen.

Zur Bewertung der vorhandenen Daten und Ergebnisse wird der Betrieb der Prozesswasserbehandlungsanlage in folgende Zeiträume unterteilt:

- Inbetriebnahme 2018 (September 2018)
- Probebetrieb zusammen mit Leistungsfahrt 2020 (August-September 2020)
- Betriebsphase 2020 (September-November 2020)

- Betriebsphase 2021(Januar-Februar und April-Mai 2021)

Zwischen den einzelnen Betriebsphasen lagen teilweise mehrere Wochen oder Monate, in denen die Anlage aufgrund technischer und betrieblicher Probleme vorübergehend außer Betrieb genommen wurde. Der betriebliche Verlauf ist im Anhang 3 detailliert dargestellt.

3.3.1 Messtechnik und analytische Methoden (AP 2.1.1)

Standardmäßig wurden von den Prozesswasserproben pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotential, Trübung sowie die Konzentrationen des Ammoniumstickstoffs ($\text{NH}_4\text{-N}$) und der gesamten organischen Kohlenstoffverbindungen (TOC) bestimmt. Zusätzlich wurden von bestimmten Prozesswasserproben abfiltrierbare Stoffe (AFS) und die Konzentrationen von gesamtem gebundenem Stickstoff (TN_b), Calcium und Magnesium sowie die Wasserhärte bestimmt. Alle Analysen wurden im abwassertechnischen Labor der FH Münster durchgeführt, sofern es nicht anders beschrieben wird. Eine kurze Übersicht über die bestimmten physikalischen und chemischen Parameter gibt Tabelle 3-3.

Tabelle 3-3 Analysemethoden der physikalischen und chemischen Parameter

Parameter	Verfahren
pH-Wert	DIN 38404-C 5 (1984)
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888-C 8 (1993)
Redoxpotential	Messkette SenTix® ORP-T 900
Trübung	DIN EN ISO 7027 (2016)
Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)	Hach-Küvettest LCK 302
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	DIN EN 1484-H 3 (1997)
Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	DIN 38409-H 2-2 (1987)
Gesamter gebundener Stickstoff (TN_b)	DIN EN 12260-H 34 (2003)
Gesamthärte	Hach-Küvettest LCK 327
Calcium (Ca^{2+})	Hach-Küvettest LCK 327
Magnesium (Mg^{2+})	Hach-Küvettest LCK 327

Der pH-Wert der Prozesswasserproben wurde nach DIN 38404-C 5 (1984) mit einer potentiometrischen pH-Messkette mit Gelelektrolyt SenTix® 41 (Xylem Analytics Germany

GmbH, Deutschland) bestimmt. Parallel wurde von der Messelektrode die Temperatur in °C erfasst. Die Messung des pH-Werts erfolgte innerhalb von einer Stunde nach der Probenahme. Die Messelektrode wurde regelmäßig mit technischen Pufferlösungen kalibriert.

Die elektrische Leitfähigkeit der Prozesswasserproben wurde nach DIN EN 27888-C 8 (1993) mittels eines Konduktometers mit Standard-Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon 325 (Xylem Analytics Germany GmbH, Deutschland) bestimmt. Die Messwerte wurden über eine automatische Temperaturkompensation der Messelektrode an die in der DIN festgelegte Standardtemperatur von 25 °C angepasst. Die Angabe der Messwerte erfolgt in $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Das Redoxpotential der Proben wurde mit einer Messelektrode SenTix® ORP-T 900 (Xylem Analytics Germany GmbH, Deutschland) bestimmt. Die Angabe der Messwerte erfolgt in mV.

Die von suspendierten Partikeln verursachte Trübung wurde über Streulichtmessung nach DIN EN ISO 7027 mit einem Nephelometer (Trübungsphotometer) 2100N IS (Hach Lange GmbH, Deutschland) in nephelometrischen Trübungseinheiten (NTU) gemessen. Die Kalibrierung des Nephelometers wurde nach Anleitung des Herstellers anhand von Formazin-Bezugssuspensionen durchgeführt.

Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration wurde mit dem Küvetten-Schnelltest LCK 302 (Hach Lange GmbH, Deutschland) und einem UV-VIS-Spektralphotometer (Hach Lange GmbH, Deutschland) bestimmt. Wegen der hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von 600-900 mg/l im Prozesswasser wurden die Proben durch Verdünnung mit vollentsalztem Wasser im Verhältnis 1:10 an den Messbereich (47-130 mg/l) angepasst. Die Angabe der Messwerte erfolgt in mg/l. Vergleichsmessungen mit Reinstwasser verdünnter Proben zeigten gegenüber der Verdünnung mit vollentsalztem Wasser keine Beeinflussung der Messergebnisse.

Die Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wurde im Labor der HKA Münster und im Labor der FH Münster jeweils angelehnt an DIN 38409-H 2-2 (DIN 38409-2) bestimmt. Das Bestimmungsverfahren der FH Münster wurde dem im Labor der HKA Münster etablierten Bestimmungsverfahren angeglichen, so dass die Ergebnisse untereinander vergleichbar sind. Das Bestimmungsverfahren weist folgende Abweichungen zur Bestimmung der AFS nach DIN 38409-H 2-2 (DIN 38409-2) auf:

- Die AFS wurden mittels Druckfiltration über einen dreilagigen Filteraufbau, bestehend aus einem Glasfaserfilter MN 85/90 BF zwischen zwei Papierfiltern MN 640 w (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Deutschland), bestimmt.
- Anstelle von verschließbaren Wägegläsern wurden Uhrgläser zur Auswaage und Porzellanschalen zur Trocknung genutzt.
- Als repräsentatives Probenvolumen wurde 1,0 l bzw. 0,5 l bei einer feststoffreichen Probe filtriert.

Die Angabe der AFS-Messwerte erfolgt in mg/l.

Die kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen wurden anhand der Konzentrationen von gesamtem organischem Kohlenstoff (TOC) und gesamtem gebundenem Stickstoff (TN_b) bestimmt. Die Summenparameter TOC und TN_b wurden nach DIN EN 1484-H 3 (DIN EN 1484) und DIN EN 12260-H 3 (DIN EN 12260) mit einem TOC/TN_b-Analysator multi N/C 2100s (Analytik Jena AG, Deutschland) bestimmt. Bei dieser thermokatalytischen Hochtemperaturoxidation werden parallel der gesamte Kohlenstoff (TC) und der gesamte Stickstoff der Probe mit Sauerstoff als Trägergas über einem Platinkatalysator aufgeschlossen (Analytik Jena AG 2018). Die jeweils entstandenen Konzentrationen an Kohlendioxid (CO₂) und Stickoxiden (NO_x) werden mit einem nicht-dispersiven Infrarotabsorptions-Detektor (NDIR) und einem elektrochemischen NO-Detektor (ChD) erfasst. Der anorganische Kohlenstoff (IC) wird unter Ansäuerung in einem Reaktor aufgeschlossen, das entstehende CO₂ ausgetrieben und ebenfalls mittels NDIR erfasst. Durch die Differenzbildung der erfassten TC- und IC-Konzentrationen wird die TOC-Konzentration bestimmt. Die Proben wurden in einem Verhältnis von 1:100 oder 1:1.000 mit Reinstwasser verdünnt, da Vergleichsmessungen von mit vollentsalztem Wasser verdünnten Proben abweichende Messergebnisse ergaben. Der Analysator führt eine Dreifachbestimmung durch, aus der ein arithmetischer Mittelwert gebildet wird. Zusätzlich wurde von jeder Probe eine Dreifachmessung durchgeführt, um Messungenauigkeiten auszuschließen. Die Angabe der Messwerte erfolgt in mg/l.

Ausgewählte Prozesswasserproben wurden im Labor der HKA Münster hinsichtlich der Gesamthärte sowie der Calcium- und Magnesium-Konzentrationen mit dem Küvetten-Schnelltest LCK 327 (Hach Lange GmbH, Deutschland) analysiert. Die Proben wurden, falls erforderlich, entsprechend den Messbereichen (0,179-3,571 mmol/l für Gesamthärte, 5-100 mg/l für Calcium, 3-50 mg/l für Magnesium) verdünnt. Die Ergebnisse werden jeweils in mmol/l angegeben.

Entfernungsleistung

Um die Prozesswasserbehandlungsanlage hinsichtlich der NH₄-N-Entfernung zu beurteilen, wurde die NH₄-N-Entfernungsleistung wie folgt berechnet:

$$E = \frac{(c_{Zu} - c_{Ab})}{c_{Zu}} \times 100 \quad (\text{Gl. 3})$$

mit: E: Entfernungsleistung [%]

c_{Zu}: NH₄-N-Konzentration im Zulauf der Prozesswasserbehandlungsanlage [mg/l]

c_{Ab}: NH₄-N-Konzentration im Ablauf der Prozesswasserbehandlungsanlage [mg/l]

Die NH₄-N-Entfernungsleistungen wurden sowohl auf die gesamte Prozesswasserbehandlungsanlage als auch auf die Membrankontaktorenanlage bezogen. Die

Entfernungsleistung der gesamten Prozesswasserbehandlungsanlage wurde mit den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen der Proben des Zentraltwasserspeichers (ZWS) als Zulaufkonzentration und der Ablaufproben der Membrankontaktorenanlage (AMK3) als Ablaufkonzentration bestimmt. Zur Bestimmung der Entfernungsleistung durch die Membrankontaktoren wurden die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen der Zulaufproben der Membrankontaktorenanlage (ZMK) anstelle der ZWS verwendet.

Während des Betriebs der Prozesswasserbehandlungsanlage wurden die folgenden Betriebsparameter kontinuierlich mit Online-Messsonden erfasst:

- Durchflüsse
- Füllstände
- pH-Werte
- Temperaturen
- Drücke
- Ammonium-Konzentrationen

Angaben zu Betriebsparametern der Tiefenfilter konnten nicht automatisch erfasst werden, da die Tiefenfiltrationsanlage erst nachträglich installiert wurde. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Messsonden wurden während der Projektlaufzeit aufgrund mangelnder Funktionalität gegen neue Messsonden ausgetauscht, deren Überprüfung jedoch trotz Kalibrierung ebenfalls keine zuverlässigen Messwerte ergab.

Die Betriebswerte wurden im Minutentakt aufgenommen. Die einzelnen Betriebsparameter sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Tabelle 3-4 Betriebsparameterüberwachung der Prozesswasserbehandlungsanlage der Hauptkläranlage Münster

Bezeichnung	Einheit	Messort
Schräglärer Zulauf Durchfluss	m^3/h	Zulauf Schräglärer
Schräglärer Zulauf pH-Wert	-	Zulauf Schräglärer
Prozesswasservorlagebehälter 2 Füllstand	%	Prozesswasservorlagebehälter 2
Prozesswasserzulauf Durchfluss	m^3/h	Zulauf Berkal-Filter
Prozesswasserzulauf pH-Wert	-	Zulauf Membrankontaktoren
Prozesswasserzulauf $\text{NH}_4\text{-N}$	mg/l	Zulauf Membrankontaktoren
Feinfilter Zulauf Druck	bar	Zulauf Eaton-Filter
Feinfilter Ablauf Druck	bar	Ablauf Eaton-Filter

Prozesswasserzulauf Membranen Druck	bar	Zulauf Berkal-Filter
Prozesswasserzulauf Membranen Temperatur	°C	Zulauf Membrankontaktoren
Prozesswasserzulauf Membranen 1.1.2/2.1.2-1.2.1/2.2.1 Druck	bar	Zulauf Membrankontaktoren Stufe 2, Straße 1 und 2
Prozesswasserzulauf Membranen 2.2.3/2.3.1 Druck	bar	Zulauf Membrankontaktoren Stufe 3, Straße 2
Prozesswasserzulauf Membranen 1.2.3./1.3.1 Druck	bar	Zulauf Membrankontaktoren Stufe 3, Straße 1
Prozesswasserablauf Membranen Druck	bar	Ablauf Membrankontaktoren, Stufe 3
Prozesswasserablauf Membranen Temperatur	°C	Ablauf Membrankontaktoren, Stufe 3
Prozesswasserablauf Membranen pH-Wert	-	Ablauf Membrankontaktoren, Stufe 3
Prozesswasserablauf Membranen NH ₄ -N	mg/l	Ablauf Membrankontaktoren, Stufe 3
Membranstufe 1 Eingangsdruck	bar	Zulauf Membrankontaktoren, Stufe 1
Membranstufe 1 Ausgangsdruck	bar	Ablauf Membrankontaktoren, Stufe 1
Puffertank 1 pH-Wert	-	Hochkonzentrat-Tank/Ammoniumsulfat-Tank
Ammoniumsulfattank Zulauf Durchfluss	m ³ /h	Hochkonzentrat-Tank/Ammoniumsulfat-Tank
Puffertank 1 Füllstand	l	Hochkonzentrat-Tank/Ammoniumsulfat-Tank
Membranstufe 2 Eingangsdruck	bar	Zulauf Membrankontaktoren, Stufe 2
Membranstufe 2 Ausgangsdruck	bar	Ablauf Membrankontaktoren Stufe 2

Puffertank 2 pH-Wert	-	Niedrigkonzentrat-Tank
Puffertank 2 Füllstand	l	Niedrigkonzentrat-Tank
Membranstufe 3 Eingangsdruck	bar	Zulauf Membrankontaktoren, Stufe 3
Membranstufe 3 Ausgangsdruck	bar	Ablauf Membrankontaktoren, Stufe 3

3.3.2 Abgleich regionaler Anfall / regionaler Bedarf (AP 2.2.1)

Zur Ermittlung der regionalen Verwertbarkeit von ASL wird zunächst die landwirtschaftliche Fläche betrachtet, die sich im Umfeld der Kläranlage befindet. Hierzu wird die Kläranlage Münster-Coerde als Mittelpunkt gewählt. Um diese werden gemäß Arbeitspaket exemplarisch drei Kreise mit einem Umfang von 20, 35 und 50 km gezogen (Abbildung 3-11). Die Grenzen der Kreise überschneiden die Grenzen der einzelnen städtischen Kreise. Um eine möglichst exakte Aussage über die landwirtschaftliche Fläche, die sich innerhalb der Radien befindet, zu treffen, wurden verschiedene Vorgehensweisen gewählt.

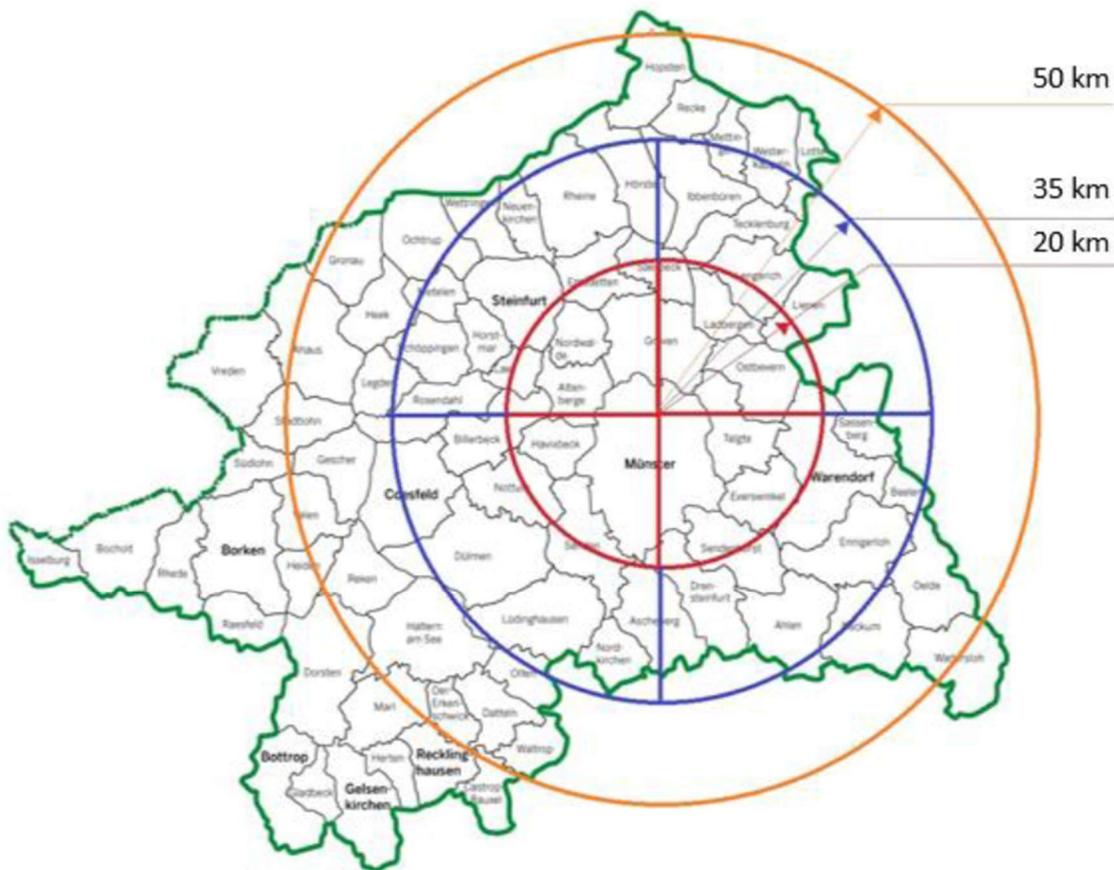


Abbildung 3-11 Darstellung der analysierten Bereiche um Münster. Die gesamte Fläche innerhalb der Kreise 20 km (rot), 35 km (blau) und 50 km (gelb) wurde auf die landwirtschaftliche Fläche, die Bodenhaupttypen und die angebauten Pflanzen hin untersucht.

Ermittlung des Düngemittelbedarfs

Für die Ermittlung des Düngemittelbedarfs wurden vier Methoden zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche angewandt, durch die Bodenhaupttypen ermittelt und die Pflanzenarten analysiert wurden. Das Vorgehen aller Methoden wird im Folgenden erläutert.

Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche unter Nutzung der Internetplattform BORIS

Die Internetplattform BORIS.nrw.de (Hoffmann 2018) wurde zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche um Münster-Coerde verwendet. Die Website beinhaltet Luftbilder von NRW, auf denen zwischen der unterschiedlichen Nutzung und Bebauung der Fläche in NRW unterschieden werden kann. Die Luftbilder können innerhalb der Website mit digitalen Abmessungswerkzeugen individuell ausgemessen werden. Somit wurden die vorhandenen Karten innerhalb der oben genannten Kreise um Münster nach landwirtschaftlicher Fläche ausgewertet. Hierbei wurde landwirtschaftlich aussehende Fläche mit den Ausmessungswerkzeugen markiert. Die Summe aller markierten Fläche ergab die manuell ermittelte landwirtschaftliche Fläche um Münster innerhalb der verschiedenen Radien. Bei dieser Methode wird bei der landwirtschaftlichen Fläche zwischen Ackerlandfläche und Grünlandfläche unterschieden.

Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche auf Basis der Kennzahl „Landwirtschaftliche Fläche pro Einwohner“

Die Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen hat eine Broschüre über die Landwirtschaft im Münsterland veröffentlicht (Lammers und Becker 2014). Die Broschüre beinhaltet unter anderem eine Karte zur landwirtschaftlichen Fläche pro Einwohner innerhalb der Gemeinden im Münsterland. Um diese Angaben für die gegebene Fragestellung nutzen zu können, wurden die gewählten Umkreise (20 km, 35 km, 50 km) in die Karte eingezeichnet. Die Angaben der landwirtschaftlichen Fläche pro Einwohner der Gemeinden innerhalb der Umkreise wurden mit der Anzahl an Einwohnern der Gemeinde, die in deutschland123.de angegeben sind, multipliziert. Aus den einzelnen Ergebnissen wurde die Summe gebildet. Diese kann als weitere Angabe für die landwirtschaftliche Fläche um Coerde genutzt werden. Bei dieser Methode wird bei der landwirtschaftlichen Fläche nicht zwischen Ackerlandfläche und Grünlandfläche unterschieden.

Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche auf Basis des Anteils der landwirtschaftlichen Fläche in den Gemeinden

Die landwirtschaftliche Fläche um Münster wurde mittels der Angaben über einen Landkreis angelehnt an den vorigen Abschnitt durchgeführt. Die Angaben über die landwirtschaftlich genutzte Fläche der Gemeinden innerhalb des gewählten Umkreises, die auf der Seite von deutschland123.de verfügbar sind, wurden notiert. Abschließend wurde die Summe gebildet. Bei dieser Methode wird bei der landwirtschaftlichen Fläche nicht zwischen Ackerlandfläche und Grünlandfläche unterschieden.

Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche auf Basis der topographischen Karte

Die Bezirksregierung Köln stellt topographische Karten von NRW bis zu einer Auflösung von 1:50.000 zur Verfügung. Die Karte gibt für ganz NRW die aktuelle Nutzung an. Um die landwirtschaftlichen Fläche um Münster ermitteln zu können, wurden innerhalb der gewählten Umkreise alle Flächen, die als Ackerland bezeichnet sind, ausgemessen. Die exakten Abmessungen manuell markierter Flächen können mit gegebenen Werkzeugen der Website ermittelt werden. Die einzelnen Flächen wurden notiert und abschließend summiert. Bei dieser Methode wird bei der landwirtschaftlichen Fläche zwischen Ackerlandfläche und Grünlandfläche unterschieden.

Ermittlung des Stickstoffbedarfs anhand Bodenhaupttypen

Die Bodenhaupttypen und deren Anteile an der Fläche um Münster wurden anhand der Bodenkarte der Bezirksregierung Köln (Walsken 2018) ermittelt. Durch die Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen werden Bodenanalysen durchgeführt und durch die Zusammensetzung aus Sand, Schluff, Ton und Lehm den offiziellen Bodenhaupttypen zugeteilt. Innerhalb der Karten von tim-online werden diese dokumentiert. Die Ausmessung der Bodenkarte wurde im ersten Schritt durch Einteilung in Quadrate durchgeführt. Anschließend wurde der prozentuale Anteil der vorhandenen Bodenhaupttypen bestimmt und für jedes einzelne Quadrat dokumentiert. Für alle drei gewählten Umkreise wurden die entsprechenden Summen gebildet.

Ermittlung des Stickstoffbedarfs anhand der angebauten Pflanzen

Die angebauten Pflanzenarten um Münster innerhalb der gewählten Umkreise bis 50 km wurden anhand des Ernteberichtes 2016 ermittelt (Information und Technik Nordrhein-Westfalen 2016). Dieses Dokument beinhaltet die Art und Menge der angebauten Pflanzen für jeden Landkreis in NRW. Beide Angaben wurden für jeden Kreis notiert. Bei Teilung eines Landkreises durch den gewählten Umkreis wird der prozentuale Anteil, der innerhalb des Umkreises liegt, mit aufgenommen. Abschließend wurde die Summe der verwendeten Anbauflächen der jeweiligen Pflanzen innerhalb der Umkreise summiert.

Der Düngemittelbedarf wird laut Landwirtschaftskammer NRW durch folgende Berechnung bestimmt:

$$\text{Stickstoffbedarf Pflanze} - \text{Stickstoffgehalt Boden} = \text{Düngemittelbedarf}$$

Der Stickstoffbedarf der vorwiegend angebauten Pflanzen wird in Tabelle 3-5 angegeben. Aus diesen Werten wird in den Spalten 3 bis 4 die Summe an benötigtem Stickstoff für die jeweilige Pflanze innerhalb der Umkreise angegeben und abschließend summiert. Auf Grundlage dieser Werte wird für die drei gewählten Umkreise der summierte Stickstoffbedarf unter Einbezug der prozentualen Anteile der verwendeten Fläche je Pflanze ermittelt.

Tabelle 3-5 Auflistung der Stickstoffbedarfswerte, der angebauten Pflanzen.

	Stickstoffbedarfswert [kg N/(ha·a)]	Stickstoffbedarf	Stickstoffbedarf	Stickstoffbedarf
		20 km [t N/a]	35 km [t N/a]	50 km [t N/a]
Silomais	200	3.182,00	9.240,23	17.429,57
Winterweizen	230	3.606,78	10.679,79	17.136,03
Körnermais	200	2.799,28	8.120,84	11.352,58
Wintergerste	180	1.968,05	6.062,88	10.426,86
Wiesen	15,3	189,43	527,81	970,49
Roggen	170	280,01	878,15	1.826,84
Winterraps	200	290,73	1.070,43	2.259,98
Hafer	130	137,35	375,62	552,02
Getreide	150	0,00	0,00	1.486,31
Kartoffeln	180	52,03	261,98	1.662,98
Triticale	190	1.437,80	4.038,29	6.511,48
Summe		13.943,44	41.256,02	71.615,16

Abschließend wurden alle Ergebnisse in einer Berechnung zusammengefasst, bei der alle zuvor angegebenen Parameter einbezogen werden. Die Berechnung erfolgte durch die Bildung der Differenz von der Summe des Stickstoffbedarfs der Pflanzen innerhalb der Umkreise (Tabelle 3-5) zu den vorhandenen Stickstoffgehalten der Böden (Tabelle 4-22). Diese Werte beschreiben den minimalen und maximalen Gehalt eines Bodens an verfügbarem mineralisierten Stickstoff. Das Ergebnis entspricht dem Stickstoffbedarf zur Düngung.

$$\Sigma \text{ Stickstoffbedarfswert} - \Sigma \text{ Stickstoffgehalt der Böden} = \text{Stickstoff-Düngebedarf}$$

Die Jahresproduktion an ASL wurde stöchiometrisch berechnet. Nach (Düren 2013) hat die Hauptkläranlage Münster im Prozesswasser durchschnittlich eine gesamte Stickstofffracht von 503 kg/d im Prozesswasser. Vorversuche, die durch die FH Münster im Labormasstab durchgeführt wurden, hatten einen 90 %igen Umsatz der gesamten Stickstofffracht zu ASL mittels der Membranstrippung ergeben. Somit können theoretisch 452,7 kg/d Stickstoff zu ASL umgesetzt werden. Entsprechend enthält die Jahresproduktion insgesamt 165,09 t Stickstoff. In Kapitel 4.2.2 werden die realen Produktionsmengen und – qualitäten beschrieben.

3.3.3 Bewertung Produktqualität zur Verwertung (AP2.2.2)

Bei der Produktbewertung wurde vorwiegend die Verwertung der ASL als Düngemittel in der Landwirtschaft betrachtet. Dazu sollten während des kontinuierlichen Betriebes der Membranstrippungsanlage regelmäßige Probenahmen und Analysen durchgeführt werden. Aufgrund bereits beschriebener technischer Probleme war ein kontinuierlicher Betrieb über zwei Jahre nicht möglich. Demnach waren Produktanalysen nur eingeschränkt möglich. Die Analysen zum Nährstoffgehalt wurden vorwiegend durch die Laboratorien der HKA Münster und durch den Verwerter Lösing Landhandel durchgeführt. Darüber hinaus wurden Proben durch das LUFA Nord-West und das Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) analysiert. Hierbei wurden der Nährstoffgehalt und die Konzentration an Mikroschadstoffen untersucht. Dabei wurden die sechs Leitparameter des Kompetenzzentrum für Mikroschadstoffe NRW berücksichtigt (ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW 2015).

Neben der Verwertung als Düngemittel wurden alternative Verwertungsmöglichkeiten der ASL untersucht. Dazu wurden weitere Industriebranchen betrachtet, bei denen Ammoniumsulfat eingesetzt wird.

3.3.4 Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO₂-Emissionen (AP2.2.3)

Innerhalb dieses Arbeitspaketes werden auf Basis der Erkenntnisse aus Arbeitspaket 2.2.1 die Fahrten simuliert, die für die vollständige Verwertung des Produkts erforderlich sind. Daraus wird eine notwendige Gesamtfahrleistung ermittelt, die der jetzigen praktizierten Versorgung mit Ammoniumsulfat gegenübergestellt wird.

Hierfür wurde angenommen, dass die Transportstrecken zur Verteilung in der Umgebung um die Hauptkläranlage Münster-Coerde mit einem Sattelzug absolviert werden und anschließend die Ausbringung durch eine landwirtschaftliche Maschine erfolgt.

Die Ermittlung des Stickstoffbedarfs haben einen Bedarf von durchschnittlich 8 t pro km² landwirtschaftliche Fläche ergeben (siehe Kapitel 4.2.1). Der Bedarf wurde unter Berücksichtigung der vorhandenen Bodentypen und der angebauten Pflanzen ermittelt. Somit sind sowohl der im Boden enthaltene Stickstoff, als auch der exakte Stickstoffbedarf berücksichtigt worden. Die erwartete Jahresproduktion an Ammoniumsulfat, die auf Grundlage des Stickstoffgehaltes des Prozesswassers und der Rückgewinnungsrate durch die Membranstrippung berechnet wurde, beträgt ca. 778 t ASL. Darin sind ca. 165 t Stickstoff enthalten. Bei dieser Annahme handelt es sich um reines Ammoniumsulfat, das ca. 21 % Stickstoff enthält. Wie in Abbildung 3-12 Skizzierung der gesamten Fläche, deren Stickstoffbedarf durch die Jahresproduktion an Ammoniumsulfat durch die Membranstrippung

des gesamten anfallenden Prozesswassers ge-deckt werden kann. Der Radius beträgt 5,26 km und die Anteile der landwirtschaftlichen Fläche (grün) 72 % und der nicht landwirtschaftlich genutzten Fläche (grau) 28 %. Der Mittelpunkt des Kreises ist die Hauptkläranlage Münster (HKA). dargestellt, kann mit der erwarteten Jahresproduktion an Ammoniumsulfat an der Hauptkläranlage Münster der gesamte Stickstoffbedarf der landwirtschaftlichen Fläche innerhalb eines Radius von 5,26 km gedeckt werden. Dabei beträgt der landwirtschaftlich genutzte Anteil innerhalb dieses Radius ca. 72 %. Der Rest wird nicht landwirtschaftlich genutzt.

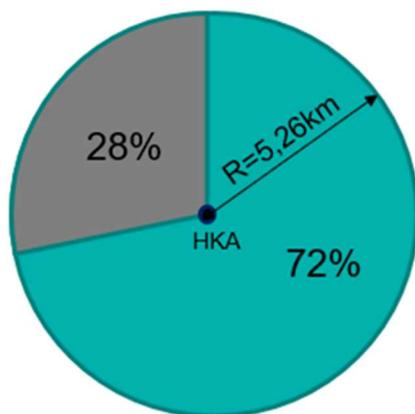


Abbildung 3-12 Skizzierung der gesamten Fläche, deren Stickstoffbedarf durch die Jahresproduktion an Ammoniumsulfat durch die Membranstrippung des gesamten anfallenden Prozesswassers ge-deckt werden kann. Der Radius beträgt 5,26 km und die Anteile der landwirtschaftlichen Fläche (grün) 72 % und der nicht landwirtschaftlich genutzten Fläche (grau) 28 %. Der Mittelpunkt des Kreises ist die Hauptkläranlage Münster (HKA).

Die Gesamtfahrleistung kann anhand des ausgewählten Transportmittels, dessen Kraftstoffverbrauch und der gefahrenen Strecke ermittelt werden, die zur vollständigen Verteilung notwendig ist. Das Ergebnis kann mit der derzeitigen Gesamtfahrleistung innerhalb des in Abbildung 3-12 dargestellten Umkreises verglichen werden, die durch die Verteilung von Düngemitteln von Großhändlern entstehen.

Das geeignete Transportmittel und dessen Kraftstoffverbrauch kann dem CEN-Normentwurf prEN 16258:2011 entnommen werden. Der Normentwurf wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit beauftragt und veröffentlicht. Hierbei handelt es sich um ein durchgeführtes Emissionsmonitoring in der Logistikkette. Es dient der Vereinheitlichung bei der Berechnung von Energieverbräuchen und Treibhausgasemission in der Logistikbranche. Die Angaben dieser Norm gelten für Europa.

Bei dem Produkt der Membranstrippung handelt es sich um flüssiges Ammoniumsulfat. Auf der Kläranlage Münster-Coerde wird voraussichtlich eine Jahresproduktion von 778,26 t reinem Ammoniumsulfat anfallen, das einen Stickstoffgehalt von 21 % aufweist. Aufgrund der

Löslichkeit von 754 g/l des Stoffes in Wasser fallen theoretisch insgesamt 1.810,44 t ASL pro Jahr an. Die wässrige ASL hat entsprechend einen Stickstoffgehalt von bis zu 9,11 Gew. %.

Der CEN-Normentwurf prEN 16258:2011 beinhaltet Bilanzierungen für Transportmittel unterschiedlicher Größe innerhalb des Frachtverkehrs. Diese werden in Tabelle 3-6 aufgelistet. Für den Transport eines flüssigen Gutes, wie ASL, ist bei geringen Transportstrecken der Last-/Sattelzug geeignet. Dieser hat eine zulässige Gesamtmasse von 26-40 t. Das Leergewicht beträgt 15,6 t.

Tabelle 3-6 Auflistung der Transportmittel im Frachtverkehr mit der jeweiligen zulässigen Gesamtmasse (zGG).

	Zusätzliche Leerfahrten ¹⁾	LKW <7,5 t zGG	LKW 7,5 – 12 t zGG	LKW 12 – 24 t zGG	Last- /Sattelzug 24 – 40 t zGG
Maximale Zuladung		3,5	6,0	12,0	26,0
Frachtverkehr		Frachtgewicht in t pro LKW-			
Volumengut	+10%	1,05	1,8	3,6	7,8
Durchschnittsgut	+20%	2,1	3,6	7,2	15,6
Massengut	+60%	3,5	6,0	12,0	26,0
¹⁾ Zusätzliche Leerfahrten: Durchschnittlicher Streckenanteil, der zusätzlich als Leerfahrt durchgeführt wird, bezogen auf die Lastfahrt Quelle: EcoTransIT 2010					

Bei einem Zuladungsgewicht von 26 t ist insgesamt eine Stickstofffracht für eine landwirtschaftliche Fläche von 0,89 km² enthalten. Aufgrund dieser Basis wurde das folgende Modell entwickelt, um die theoretische Gesamtfahrleistung zu berechnen:

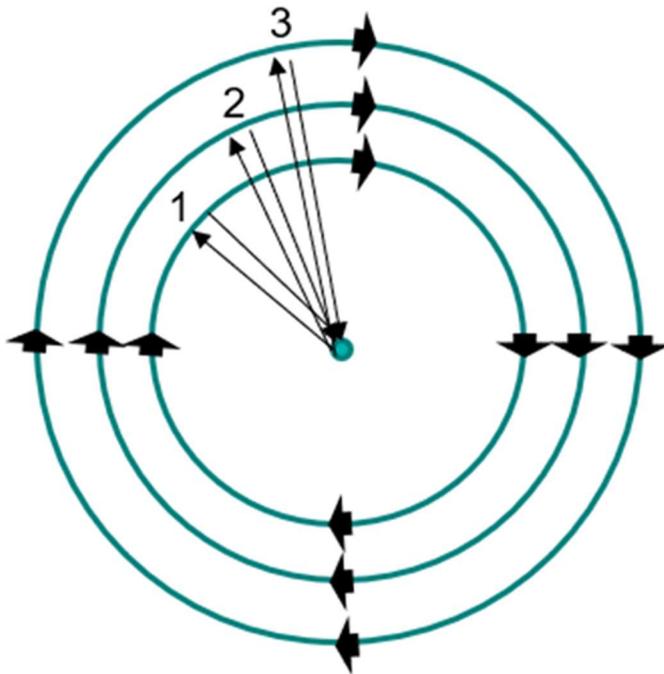


Abbildung 3-13 Modell zur Berechnung der Gesamtfahrstrecke zur vollständigen Verwertung des entstehen-den Ammoniumsulfats an der Hauptkläranlage Münster-Coerde ohne Berücksichtigung der Verteilung des Düngemittels auf dem Feld durch Landmaschinen

Der Flächeninhalt zwischen jedem Kreis in Abbildung 3-13 entspricht einer Fläche von 0,89 km². Der Mittelpunkt entspricht dem Standort der Hauptkläranlage Münster-Coerde. Für die vollständige Verteilung des Stickstoffdüngers innerhalb jeden Kreises wird der vollbeladene Last-/Sattelzug von dem Mittelpunkt aus zum äußersten Rand und die komplette Strecke des Umkreises abfahren. Nach Rückkehr zum Ausgangspunkt eines Kreises fährt der Last-/Sattelzug leer zurück zum Mittelpunkt, um dort neu beladen zu werden.

Zur Vergleichbarkeit von Transportstrecken von unterschiedlichen Transportgütern gibt es die Maßeinheit Tonnenkilometer (tkm). Diese gibt die Beförderung einer Tonne Güter durch einen bestimmten Verkehrsträger über eine Entfernung von einem Kilometer an.

Zunächst wurden die Fahrstrecken und die daraus resultierenden Treibhausgasemissionen für die Verteilung der erwarteten produzierten Ammoniumsulfatmenge pro Jahr berechnet. Dazu wurde die stöchiometrisch kalkulierte Menge angenommen, die durch die Gesamtmenge Ammonium-Stickstoff in den täglichen Abwassermengen generiert werden können. Dazu wurde die direkt regionale Verwertung um die HKA Münster und eine Kombination von

zusätzlichem Transport zum Verwerter Lösing Landhandel und der Verteilung um den Betrieb gegenübergestellt.

Da die Verwertung des Ammoniumsulfats zukünftig bei Einhaltung der Anforderungen der Düngemittelverordnung an die Stickstoffkonzentrationen durch den Lösing Landhandel stattfinden soll, wurde zum Vergleich die tatsächlich anfallende Menge aus dem acht monatigen Betrieb auf 12 Monate mit den entsprechenden Stickstoffwerten hochgerechnet.

Die Gesamtfahrleistung der Verwertung des Ammoniumsulfats aus der Membranstrippung soll im nächsten Schritt mit der derzeit praktizierten Versorgung mit Stickstoffdünger verglichen werden. Dazu wurden die Standorte der wesentlichen Ammoniakhersteller in Deutschland ermittelt. Ammoniak ist die Grundsubstanz zur Herstellung von Ammoniumsulfat. In Deutschland gibt es insgesamt fünf große Ammoniakhersteller: BASF Ludwigshafen, INEOS Köln GmbH, Compo Krefeld, SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH und Yara Brunsbüttel. Die Standorte werden in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Die angegebenen Zahlenwerte der Abbildung beziehen sich auf Kapazität der Standorte in 1.000 t Ware. Ausschließlich die eingekreisten Produktionsstandorte produzieren Ammoniak. Daher wurden nur diese für die Berechnung der aktuellen Stickstoffversorgung der Region Münster berücksichtigt.



Abbildung 3-14 Standort „HKA Münster“ und markierte Standorte der Ammoniakhersteller in Deutschland (schwarze Kreise) (Wodsak et al. 2014)

Um die Gesamtfahrstrecken der Versorgung der landwirtschaftlichen Betriebe mit Stickstoffdünger um Münster durch die unterschiedlichen Hersteller zu ermitteln, wurde die Entfernung der Hersteller nach Münster zugrunde gelegt und die regionale Verwertung durch Landmaschinen vor Ort addiert.

3.3.5 CO₂-Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation / Denitrifikation + Haber-Bosch (AP2.2.4)

Zur Herstellung von Stickstoffdünger wird vorwiegend Luftstickstoff durch das Haber-Bosch-Verfahren (HBV) fixiert und zu Düngemittel wie ASL umgesetzt. Um die Membranstrippung ökologisch besser einordnen zu können, wird in diesem Arbeitspaket die CO₂-Bilanz der Membranstrippung mit einer theoretischen Kombination des HBV und der konventionellen Stickstoffelimination mittels eines Belebungsverfahrens verglichen. Dabei soll der Stickstoff, der im Belebungsverfahren als molekularer Stickstoff in die Atmosphäre abgegeben wird, aus der Luft mittels HBV fixiert und anschließend zu ASL umgesetzt werden.

Für die Bilanzierung wurde zunächst ein Produktsystem für die Kombination des HBV's und der Belebungsstufe aufgestellt. Für dieses wurde anschließend eine Sachbilanz über die In- und Outputs der einzelnen Prozessmodule erstellt:

In Abbildung 3-15 wird das Produktsystem für die Herstellung von ASL aus dem Stickstoff der Belebtschlammanlage über das HBV dargestellt. Dabei werden neben dem Prozessmodul des Belebungsbeckens die Nachklärbecken und das Schlammumpwerk der Hauptkläranlage Münster-Coerde einbezogen. Diese wurden berücksichtigt, da die Belebungsbecken ohne die Nachklärbecken und den zurück geführten Belebungschlamm nicht betrieben werden können. Des Weiteren wird die nachgeschaltete ASL-Synthese einbezogen, die auf das HBV folgt.

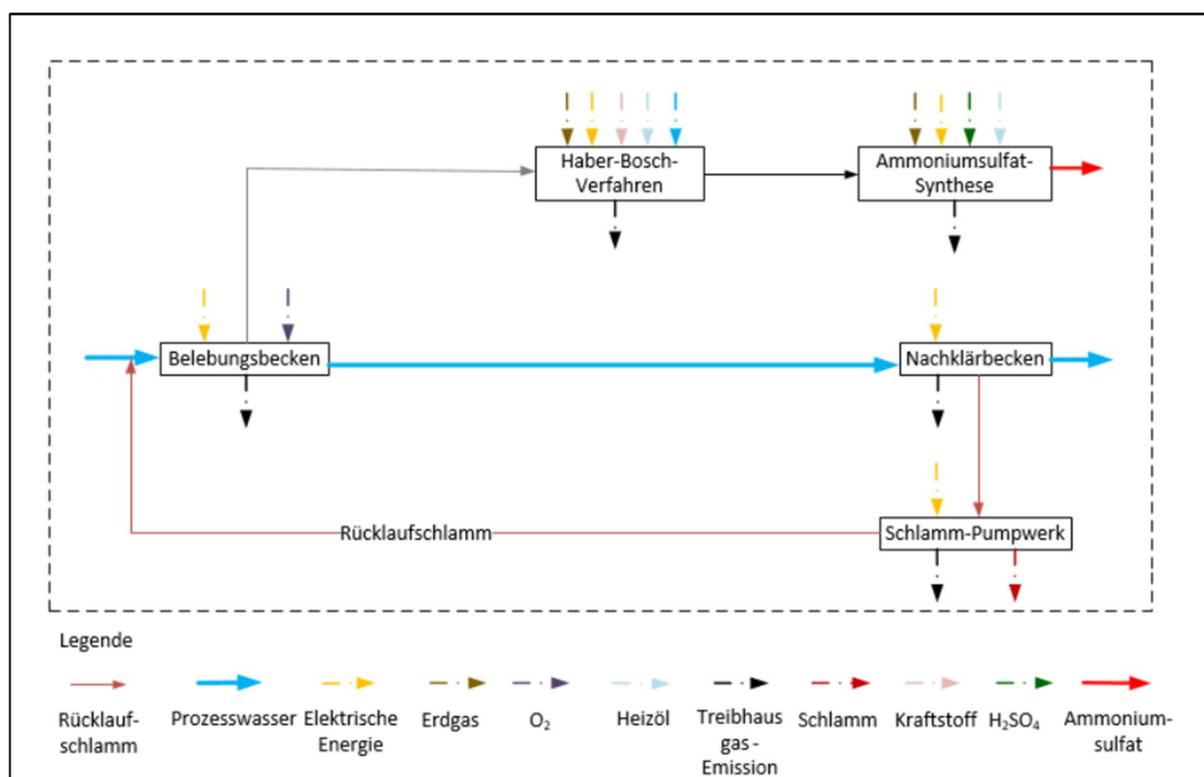


Abbildung 3-15 Betrachtetes Produktsystem für die Ammoniumsulfat-Synthese mithilfe des Haber-Bosch-Verfahrens mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Kasten), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie).

Im Prozessmodul „Belebungsbecken“ findet die Stickstoffelimination durch Nitrifikation und Denitrifikation statt (Formel 3-1). Neben Sauerstoffeintrag ist der Energiebedarf, u.a. für den Sauerstoffeintrag, ein weiterer Input. Aus dem biologisch ablaufenden Prozess mittels Mikroorganismen wird die Stickstofffracht in gasförmigen Stickstoff umgewandelt, der in die Atmosphäre entlassen wird. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die Stickstoff-Umwandlung.

Nitrifikation: $\text{NH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Denitrifikation: $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Formel 3-1 Reaktionsgleichungen der Nitrifikation und Denitrifikation (Hartmann 1992)

Die Belebungsbecken haben am Standort der HKA Münster für die benötigte Belüftung über die Walzenbelüftung den wesentlichen Energieverbrauch. Darüber hinaus findet unter Energieverbrauch eine Umwälzung des Abwassers statt. Außerdem befindet sich zum Transport des Abwassers zwischen den vorhandenen Belebungsbecken ein Zwischenpumpwerk.

Aufgrund des Energieverbrauchs ist mit der Stickstoffelimination im Belebtschlammverfahren eine Treibhausgasemission verbunden. Als Output aus dem Belebtschlammverfahren werden das gereinigte Wasser in den Vorfluter geleitet, Treibhausgase an die Umwelt abgegeben und der abgepumpte Belebungschlamm zum Prozessmodul „Schlamm-Pumpwerk“ weitergeleitet. Hier wird ein Teil des Schlammes unter Energieeinsatz als Rücklaufschlamm zurück in das Belebungsbecken geleitet. Der Überschussschlamm wird als Output weiter zur Schlammbehandlung geleitet.

Der Stickstoff aus dem Belebungsbecken wird, nachdem er aus dem Abwasser entfernt wurde, anschließend dem Prozessmodul HBV zugeführt. Durch weitere Inputs wie Erdgas, elektrischer Energie, Heizöl, Kraftstoff und Wasser findet innerhalb des HBV's die Umsetzung des Stickstoffs zu Ammoniak statt. Outputs des Prozessmoduls sind Treibhausgase und das Ammoniak. Dieses wird weiter zum Prozessmodul „Ammoniumsulfat-Synthese“ geleitet. Die ASL-Synthese findet durch den Einsatz von Erdgas, elektrischer Energie, Schwefelsäure und Heizöl statt. Neben dem Output des Produktes werden Treibhausgase an die Umwelt abgegeben.

Innerhalb der Ergebnisse werden die Inputs und Outputs aller Prozessmodule quantifiziert und summiert. Abschließend wird der Vergleich der Membranstrippung mit dem Produktsystem durchgeführt.

3.3.6 Life-Cycle-Betrachtung (AP 2.2.5)

Die durchgeführte Lebenszyklusanalyse zur ökologischen Bewertung der Stickstoffrückgewinnung mittels Membrankontaktoren auf der Kläranlage Münster wurde in Anlehnung an die ISO 14040 erstellt, durch die Grundsätze und Rahmenbedingungen einer Ökobilanz definiert sind. Es handelt sich um die „Abschätzung der mit einem Produkt verbundenen Umweltaspekte und produktspezifischen potentiellen Umweltwirkungen“ (Seitz

2003) im Verlauf des Lebensweges eines Produktes. Eine Lebenszyklusanalyse erfordert ein standardisiertes Vorgehen und besteht aus den folgenden Schritten:

1. Festlegung des Ziel- und Untersuchungsrahmens
2. Aufstellung einer Sachbilanz
3. Durchführung einer Wirkungsabschätzung
4. Bewertung der Ergebnisse

Die Festlegungen und Durchführung dieser Schritte werden im Folgenden näher beschrieben:

Ziel und Untersuchungsrahmen

Der Untersuchungsrahmen zur Bewertung der Stickstoffrückgewinnung mittels Membrankontakoren auf der Hauptkläranlage Münster-Coerde beinhaltet ausschließlich den Betriebsaufwand für die Baugruppen der Kläranlage, die für den Einsatz der Membrankontakoren notwendig sind. Dabei wurde die Analyse zunächst mit erwarteten und anschließend mit realen Verbrauchsdaten durchgeführt.

Produktsystem

Das betrachtete Produktsystem beinhaltet die einzelnen Baugruppen, die an der Stickstoffelimination aus dem Prozesswasser auf der HKA Münster-Coerde beteiligt sind. In Abbildung 3-16 sind die beteiligten Bauteile an der Membranstrippung dargestellt, die innerhalb der Ökobilanz betrachtet werden. Die übrigen, nicht dargestellten Bauteile der Kläranlage Münster werden in der Ökobilanz nicht berücksichtigt. Die einzelnen Kästchen entsprechen einem Prozessmodul. Die gestrichelte Linie um das Produktsystem stellt die Systemgrenze dar.

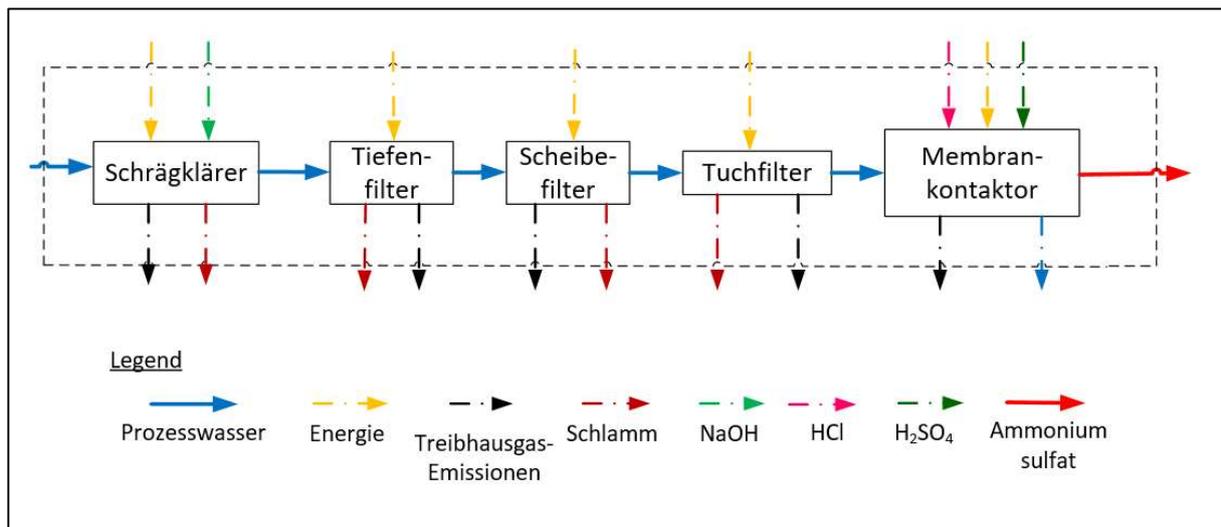


Abbildung 3-16 Produktsystem mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Rechtecke), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie)

In Abbildung 3-16 wird das vollständige Fließdiagramm des Prozesses dargestellt, das innerhalb der Ökobilanz betrachtet wurde. Es dient der Strukturierung der Datenermittlung. Für die Sachbilanz wurden zunächst Prozessmodule bestimmt, die gemäß ISO 14040 erfasst und in Form von schwarz umrandeten Kästchen in das Fließdiagramm aufgenommen wurden.

Sowohl die Stoff- und Energieanalyse als auch die Art der In- und Outputs sind mithilfe von Pfeilen innerhalb der graphischen Darstellung ersichtlich. Die funktionale Abhängigkeit der Prozessmodule ist durch farblich gefüllte Verbindungspfeile dargestellt. Für ein Prozessmodul spezifische und von anderen Prozessmodulen unabhängige In- und Outputs werden durch zum Modul zeigende (Input) und vom Modul weg zeigende (Output) gestrichelte und farblich markierte Pfeile dargestellt.

Das erste betrachtete Prozessmodul ist der Schrägklärer. Hier findet über die vorgeschaltete Zentrifuge hinaus, die in dem vorliegenden Prozesssystem nicht einbezogen wurde, eine weitergehende Schlammentfernung aus dem Prozesswasser statt. Zur Förderung der Flockung wurde hier zu Beginn die Zugabe von Polymer vorgesehen. Im Verlauf des Betriebes wurde festgestellt, dass der Zusatz von Polymer für die Aufbereitung des Prozesswassers nicht notwendig ist. Zusätzlicher Input ist NaOH, um das Prozesswasser auf einen pH-Wert zwischen 9 - 12 einzustellen. Dadurch wird das enthaltene Ammonium zu Ammoniak umgesetzt. Anschließend werden die restlichen Feststoffe über den Tiefenfilter, Scheibefilter und Tuchfilter entfernt. Der Betrieb der Filtereinheiten findet über den Einsatz von elektrischer Energie statt. Durch die Bereitstellung der elektrischen Energie entstehen Treibhausgase. Das letzte Prozessmodul sind die Membrankontaktoren. Diesem Modul werden elektrische Energie, Schwefelsäure und Salzsäure zugeführt. Die Schwefelsäure läuft innerhalb der Membranen entlang, während auf der Außenseite das stark alkalische Prozesswasser entlang

fließt. Das gasförmige Ammoniak diffundiert durch die Membran und reagiert mit der Schwefelsäure zu ASL, dem endgültigen Produkt. Das restliche Prozesswasser wird erneut in den Hauptstrom vor das Belebungsbecken geleitet. Die Salzsäure ist zur regelmäßigen Spülung der Membranen vorgesehen, um Fouling zu verhindern. Der Restschlamm aus der Schlammentwässerung ist der einzige entstehende Reststoff, der außerhalb des Prozesses entsorgt werden muss.

Systemgrenzen

Als technische Systemgrenze wird die Stickstoffelimination mithilfe von Membrankontaktoren in der Hauptkläranlage Münster-Coerde angesetzt. Es werden die Vorketten der Produktion der wesentlichen Betriebsstoffe von NaOH, H₂SO₄ und HCl mit betrachtet. Weitere Vorketten und der Transport des Produktes ASI werden vernachlässigt.

Ziel dieser Ökobilanz ist der Vergleich der Synthese von ASL mittels Membrankontaktoren aus Abwasser und der Herstellung mit Ammoniak aus dem HBV, das Luftstickstoff einsetzt, der bei der Stickstoffelimination auf der HKA Münster in die Atmosphäre abgegeben wurde.

Als geographische Systemgrenze wird die Produktion von ASL an der Hauptkläranlage Münster-Coerde betrachtet.

Die zeitliche Systemgrenze der Membranstrippung wird auf das Jahr 2017 bezogen. Für das zum Vergleich herangezogene Haber-Bosch-Verfahren werden die aktuellsten verfügbaren Daten bis zum Jahr 2012 verwendet.

Funktionelle Einheit

Die gewählte funktionelle Einheit dieser Untersuchung ist 1 kg aus Abwasser entfernter Ammoniumstickstoff, der zu ASL aufbereitet wird. Im Weiteren wird diese funktionelle Einheit abgekürzt mit dem Ausdruck kg NH₄-N_{entf}.

Datenverfügbarkeit und Tiefe der Studie

Studie 1: Für die Herstellung des ASL auf der die Hauptkläranlage Münster sind begrenzte Daten verfügbar. Für die einzelnen Baugruppen stehen erwartete Verbräuche aus vorangegangenen Versuchen zur Verfügung. Daher werden für den Energieverbrauch die Angaben übernommen und für die Laufzeiten fiktive Werte angenommen.

Studie 2: Nach einem achtmonatigem Langzeitbetrieb liegen reale Verbrauchsdaten als Tageswerte vor, die zur Erstellung einer Lebenszyklusanalyse mit realen Verbrauchswerten verwendet wurden.

Wirkungsabschätzung und deren Gewichtung

Innerhalb der Ökobilanz werden Wirkungsindikatoren des Verbrauchs von endlichen Ressourcen, des Klimawandels und der Versauerung ermittelt. Anschließend werden deren Umweltrelevanz und Wirkungsendpunkte bestimmt.

Sachbilanz

Im Rahmen der Sachbilanz wurde die vollständige Massen- und Energiebilanz aller an der Membranstrippung beteiligten Prozessmodule aufgestellt. In Abbildung 3-17 werden die Parameter, die in der Sachbilanz untersucht werden, zusammengefasst. Dabei wird zwischen Inputs und Outputs unterschieden. Die Inputs beinhalten die unterschiedlichen Energieverbräuche und die benötigten Stoffströme. Bei den Outputs liegt der Fokus auf den Treibhausgasen. Darüber hinaus wird gereinigtes Wasser an die Umwelt abgegeben.

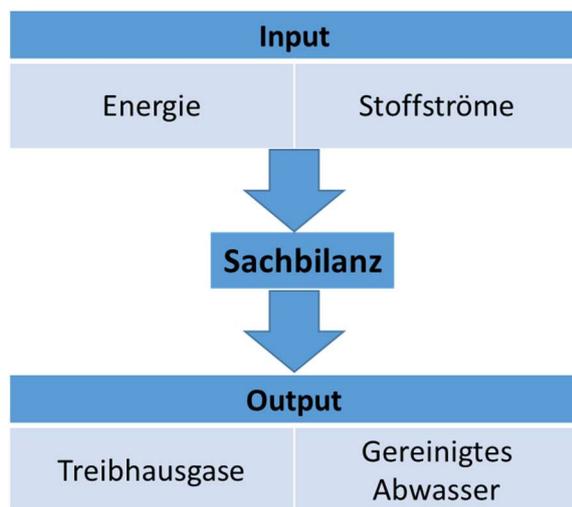


Abbildung 3-17 Graphische Darstellung der untersuchten Parameter innerhalb der Sachbilanz

Wirkungsabschätzung

Die Sachbilanzdaten werden in Wirkungskategorien eingeteilt, um anschließend Wirkungsindikatoren zu ermitteln. Im dritten Schritt werden die entsprechenden Charakterisierungsfaktoren ermittelt. Dabei wird zwischen Input- und Output-bezogenen Wirkungskategorien unterschieden:

Bei den Input-bezogenen Wirkungskategorien wird zwischen abiotischen und biotischen unterschieden. Die abiotischen und biotischen Wirkungskategorien werden nochmal in endlich und regenerierbar unterteilt. Hierbei steht der Verbrauch der Naturgüter im Vordergrund.

Die Output-bezogenen Wirkungskategorien betrachten die Beeinträchtigung der Umwelt durch Stressoren, die das Produktsystem nach der Produktion verlassen. Hierbei wird zwischen den Kategorien Klimaänderung, Versauerung und Eutrophierung unterschieden. Zusätzlich wird die Ausbreitung der Umweltbelastung beurteilt. Dabei kann es sich um eine globale, kontinentale, regionale oder lokale Belastungen handeln.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung des Anlagenbetriebs

Ein Überblick über die Betriebsdaten der Membrankontaktorenanlage (NH₄-N-Zulauf- und Ablaufkonzentration, Entfernungsleistung, Volumenstrom und pH-Wert im Zulauf) ist in Abbildung 4-1 und Tabelle 4-1 dargestellt. Die Ergebnisse und Auswertungen der folgenden Kapitel basieren auf diesen Betriebsdaten.

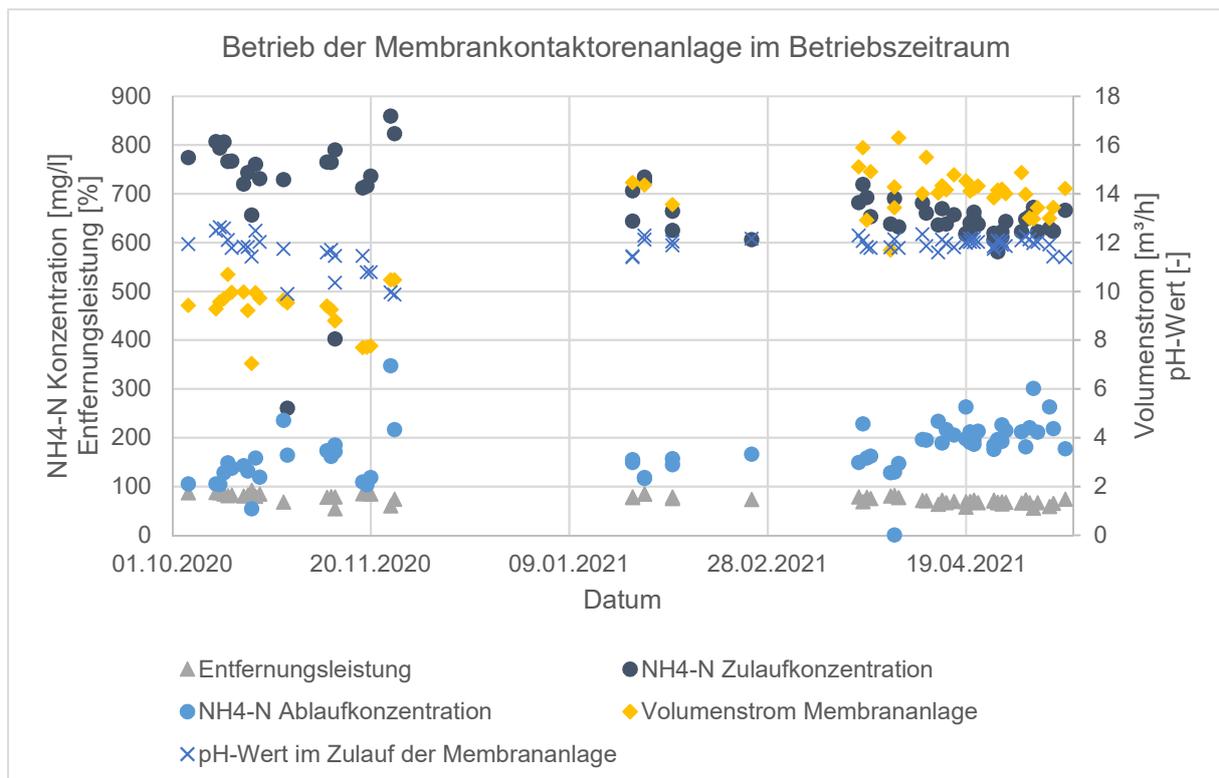


Abbildung 4-1 Betriebsdaten der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)

Tabelle 4-1 Zusammenfassung der Betriebsdaten der Membrankontaktorenanlage von 2018-2021

Betrieb	NH ₄ -N-Entfernungsleistung [%]	NH ₄ -N-Zulaufkonzentration [mg/l]	NH ₄ -N-Ablaufkonzentration [mg/l]	Volumenstrom [m ³ /h]	pH-Wert im Zulauf
2018 (03.-13.09.2018)	91-99	833 ± 71	39 ± 32	8-18	10,1-10,7
Leistungsfahrt (24.-27.08.2020)	91-96	698 ± 88	58 ± 16	14-28	12,3-12,6
2020 (01.10.-30.11.2020)	80 ± 12	722 ± 137	151 ± 97	7-11	9,9-12,6
2021 (01.01.-16.05.2021)	71 ± 13	648 ± 67	190 ± 74	12-16	11,4-12,3

4.1.1 Betriebsstabilität der Membran im Langzeitbetrieb (AP 2.1.2)

Die Membrankontaktorenanlage einschließlich der Vorbehandlung wurde am 03.09.2018 erstmalig in Betrieb genommen. Der Betrieb mit halber Behandlungskapazität wurde aufgrund betrieblicher Probleme durch erhöhte Feststoffkonzentrationen und einen daraus resultierenden Druckanstieg in den Membrankontaktoren (s. Kap. 4.1.2) nach zehn Tagen unterbrochen. Eine erneute Aufnahme des Probetriebs am 30.10.2018 musste wiederum wegen Beeinträchtigung der Betriebsstabilität aufgrund von Ablagerungen auf der Membran und eines Anstiegs der Druckdifferenz nach vier Tagen abgebrochen werden.

Nach Installation einer zusätzlichen Tiefenfiltrationsstufe (vgl. Kap. 3.1.2) zur Verbesserung der Partikelelimination wurde die Anlage am 25.11.2019 wieder in Betrieb genommen. Der Probetrieb musste nach vier Tagen am 28.11.2019 erneut abgebrochen werden, da aufgrund des langen Anlagenstillstands und einer dadurch verursachten verminderten Hydrophobizität der Membranen ein erhöhter Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbenseite auftrat.

Durch Trocknung der Membrankontaktoren (vgl. Kap. 3.1.2) wurde die Hydrophobizität der Membranen wiederhergestellt, so dass der Probetrieb am 04.08.2020 fortgesetzt werden konnte. Nach erfolgreicher Leistungsfahrt Ende August 2020 (24.-27.08.2020) wurde die

Anlage ab dem 01.09.2020 im Teillastbetrieb von der Stadt Münster betrieben. Seitdem wurde die Prozesswasserbehandlungsanlage bis zum Ende der Projektlaufzeit Ende Mai 2021 betrieben.

Innerhalb des untersuchten Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) musste der Betrieb der Prozesswasserbehandlungsanlage aus den im Folgenden genannten Gründen unterbrochen werden. Am 30.11.2020 wurde der Betrieb der gesamten Prozesswasserbehandlungsanlage aufgrund eines Betriebsschadens an der Förderpumpe zur Tiefenfiltrationsstufe gestoppt. Die Förderpumpe stellte sich als ungeeignet für das zu fördernde Medium (Prozesswasser mit erhöhtem pH-Wert) und für den gegenüber der Auslegungskapazität verringerten Prozesswasservolumenstrom heraus. Ausfällungen im Zulaufbereich der Pumpe wiesen auf kalkhaltige Ausfällungen hin.

Aufgrund der mehrere Wochen andauernden Außerbetriebnahme und der Betriebserfahrungen aus dem Probetrieb wurde ein erhöhter Wasserübertritt der Membranen erwartet. Deshalb wurden die Membrankontaktoren vom 01.12.-31.12.2020 einer außerplanmäßigen Reinigung mit alkalischem Membranreinigungslösung und anschließendem Trocknungsverfahren (s. Kap. 3.1.2) unterzogen.

Der Betrieb wurde am 04.01.2021 mit der ungeeigneten Förderpumpe zur Tiefenfiltrationsstufe wiederaufgenommen; parallel wurde seitens der HKA Münster eine an das Medium angepasste Förderpumpe beschafft.

Im Februar 2021 wurde erneut ein erhöhter Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbenseite festgestellt, der in einer Verdünnung der Ammoniumsulfat-Lösung von 2,4 % $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt (03.02.2021) auf 1,8 % $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt (19.02.2021) resultierte. Aufgrund der geringeren Produktqualität konnte die Abnahme der Ammoniumsulfat-Lösung durch den Düngemittelproduzenten nicht mehr gewährleistet werden. Bei einer Verwertung als zugelassener Düngemitteltyp ist ein Stickstoffgehalt > 5% erforderlich. Daraufhin wurde der Betrieb am 01.03.2021 erneut unterbrochen. Nach einer weiteren intensiven Reinigung der Membrankontaktoren mittels alkalischer Membranreinigungslösung und anschließendem Trocknungsverfahren (s. Kap. 3.1.2) wurde der Betrieb am 22.03.2021 wiederaufgenommen.

Ab dem 16.05.2021 wurde eine betriebliche Störung der Schwefelsäure-Dosierpumpen festgestellt, die zur unkontrollierten Dosierung der Säure in den Schwefelsäure-Kreislauf und zur erheblichen Verschlechterung des N-Gehalts bei niedrigem pH-Wert in der Ammoniumsulfat-Lösung führte, die aufgrund des Erreichens des maximalen Füllstands aus dem System geführt werden musste. Daraufhin wurde der Anlagenbetrieb bis zur Reparatur der Dosierpumpen eingestellt.

Insgesamt war die Prozesswasserbehandlungsanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) von 227 Tagen 145 Tage in Betrieb. Dies entspricht einer Betriebszeit von ca. 64 %. Der Anlagenbetrieb wurde häufig neben den bereits erwähnten Betriebsstörungen durch kleinere Unterbrechungen, wie z. B. Ausfall der Schrägklärer- und Tiefenfiltrationspumpen, Reinigung des Schrägklärers, Druckanstieg der Förderpumpen, defekte Dichtungen oder erhöhte Rückspülintervalle der Tiefenfiltrationsanlage, beeinträchtigt.

Im gesamten Betriebszeitraum lagen die Drücke der drei Absorbens-Pumpen im Bereich von 0,01-1,23 bar (Abbildung 4-2). Der Druck der Absorbens-Pumpe für die erste Membranstufe lag dabei immer höher als der Druck der nachfolgenden Stufen, da die erste Membranstufe prozesswasserseitig ebenfalls höhere Drücke als die nachfolgenden Stufen aufwies. Dadurch wurden transmembrane Druckdifferenzen zwischen 0,16 und 0,37 bar (vgl. Kap. 3.1.2) erreicht und somit ein Übertritt von Prozesswasser und Absorbens in die jeweilige andere Phase verhindert.

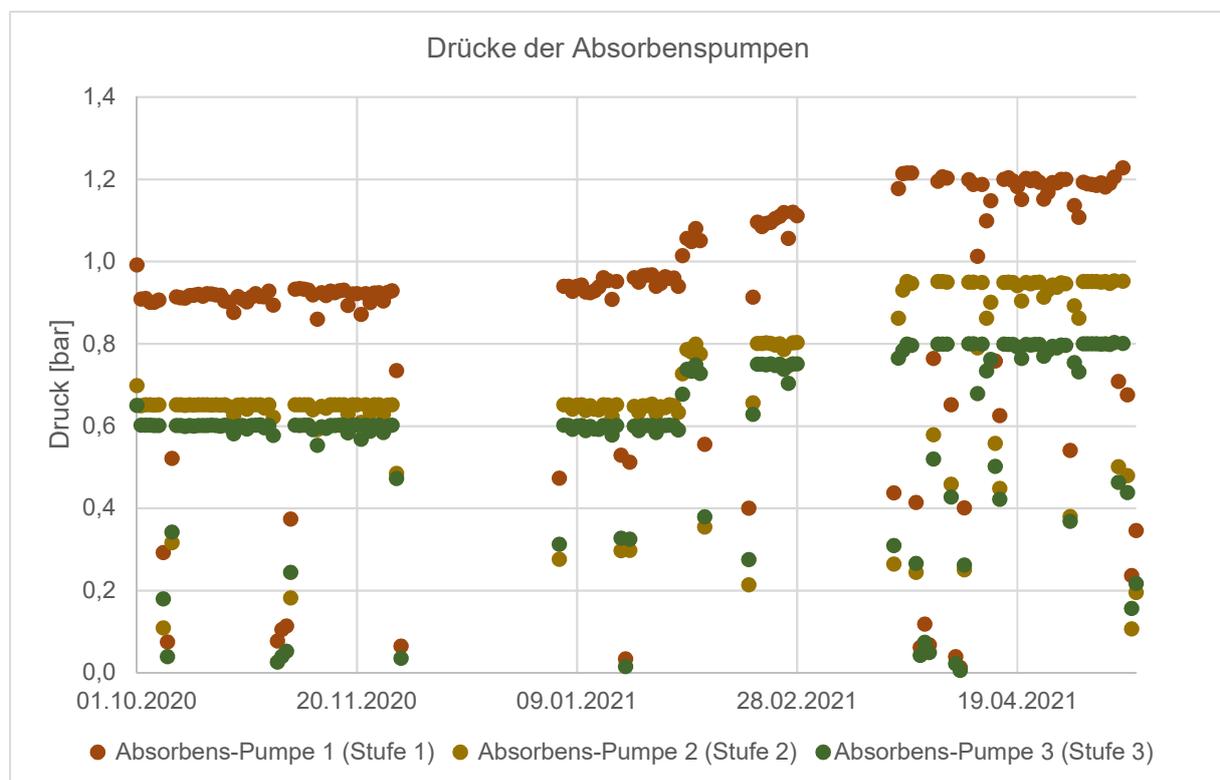


Abbildung 4-2 Drücke der Absorbens-Pumpen der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)

Im Laufe des gesamten Betriebszeitraums der Membrananlage wurde eine kontinuierliche Verschlechterung der Ammoniumsulfat-Qualität beobachtet. Zu Beginn der Betriebsphase im Oktober 2020 wurden vom Labor der Hauptkläranlage 4,4 % $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt der Ammoniumsulfat-Lösung gemessen. Im Februar 2021 lag der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt der

Ammoniumsulfat-Lösung bei 1,8 %. Die kontinuierliche Verschlechterung ist auf einen erhöhten Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbenseite zurückzuführen.

Um den erhöhten Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbenseite zu verringern, wurde der Druck auf der Schwefelsäureseite im Februar und im März 2021 jeweils erhöht. Dadurch lag auf der Absorbenseite ein höherer Druck als auf der Prozesswasserseite vor, so dass im ungünstigen Fall Schwefelsäure von der Absorbens- auf die Prozesswasserseite gelangt wäre. Dazu wurden nach Absprache mit dem Anlagenhersteller die Drücke auf der Absorbenseite um jeweils 0,15 bar erhöht und lagen damit im Bereich von 0,90-1,20 bar für den Gesamtdruck im System zum Ende des Betriebszeitraums. Die transmembranen Druckdifferenzen innerhalb der ersten und zweiten Membranstufe sanken nach der ersten Druckerhöhung auf der Absorbenseite im Februar durchschnittlich von 0,27 bar auf 0,23 bar (Stufe 1) und 0,14 bar auf 0,09 bar (Stufe 2) (Abbildung 4-3). Währenddessen lag die transmembrane Druckdifferenz der dritten Membranstufe im Bereich von 0,1 bis 0,9 bar. Der Druckdifferenzanstieg bis zum 28.02.2021 kann mit Ablagerungen auf der Membran infolge einer verringerten Entfernungsleistung der Vorfiltration (s. weiter unten) zusammenhängen, was aber nicht nachgewiesen werden konnte.

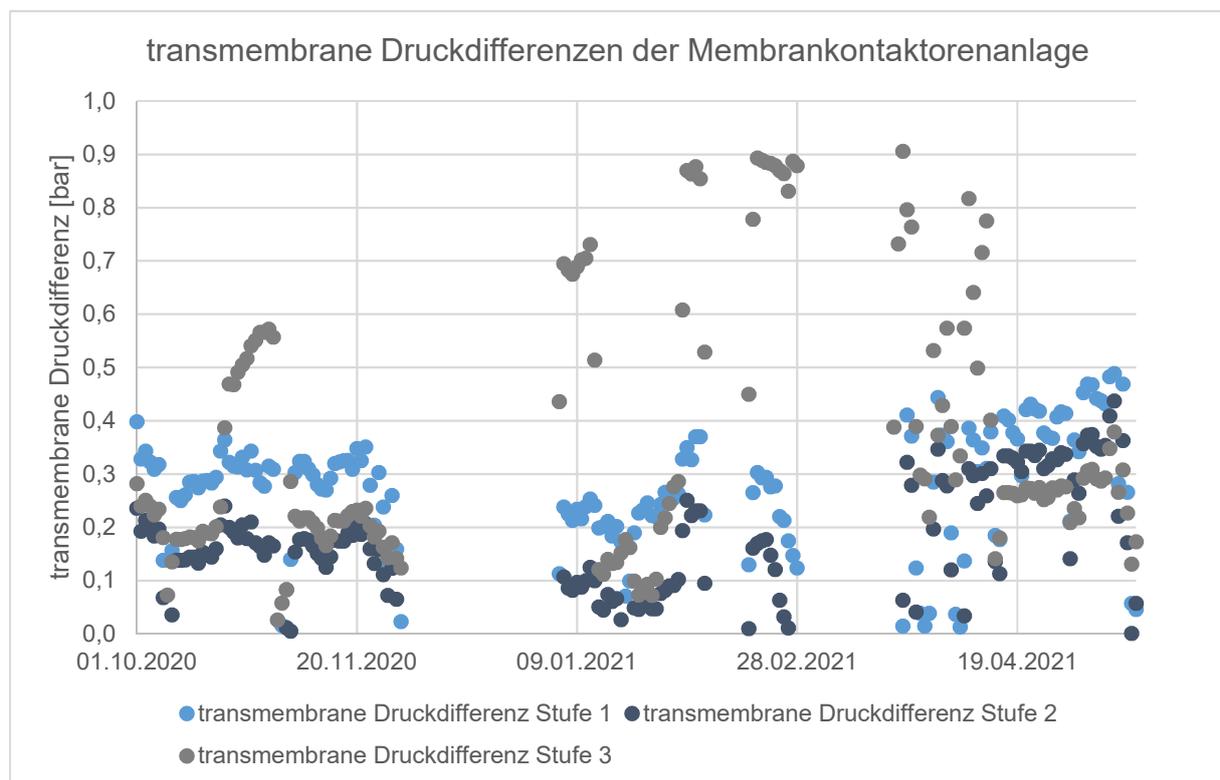


Abbildung 4-3 Transmembrane Druckdifferenzen der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)

Nach der zweiten Druckerhöhung auf der Absorbenseite im März 2021 lagen die transmembranen Druckdifferenzen innerhalb der ersten und zweiten Membranstufe

durchschnittlich bei 0,3 bar (Stufe 1) und 0,23 bar (Stufe 2). Die Druckdifferenz der dritten Membranstufe lag im Bereich zwischen 0,1 bar und 0,9 bar (vgl. Abbildung 4-3). Gründe für die erhöhten Druckdifferenzen gehen aus den Betriebsdaten nicht hervor.

Infolge der Druckerhöhungen auf Absorbensseite wurden allerdings weder eindeutige Verbesserungen der Ammoniumsulfat-Qualität noch ein Schwefelsäure-Übertritt durch die Membran beobachtet. Von einer weiteren Änderung der Betriebsdrücke der Absorbensseite wurde wegen eines möglichen Schwefelsäure-Übertritts abgesehen.

Die Drücke im Zulauf und Ablauf der Membrankontaktorenanlage während des Betriebszeitraums sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Der Zulaufdruck lag meistens zwischen 0,54 und 1 bar, der Ablaufdruck im Bereich 0,16-0,4 bar. Im zeitlichen Verlauf ist eine Zunahme sowohl des Zulauf- als auch des Ablaufdrucks der Membrananlage erkennbar.

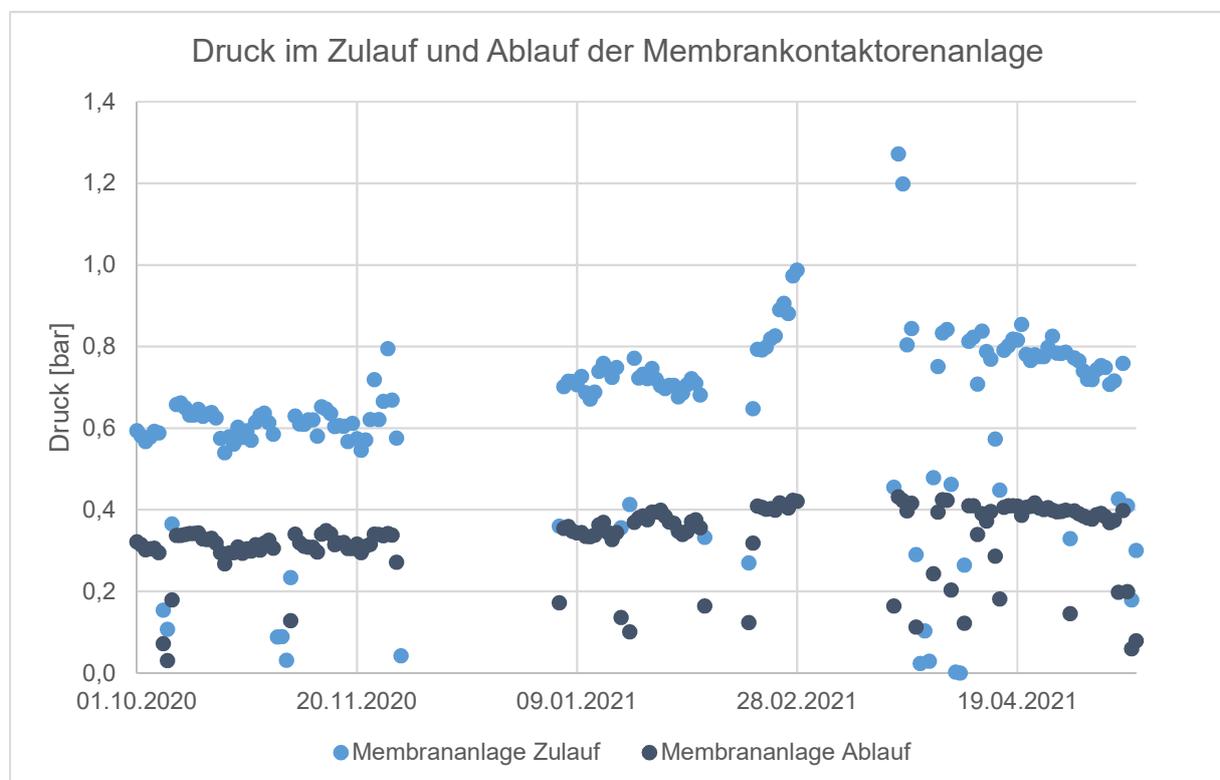


Abbildung 4-4 Drücke im Zulauf und Ablauf der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)

Vor der ersten Außerbetriebnahme am 01.12.2020 stieg der Druck im Zulauf der Membrankontaktoren von ca. 0,67 auf 0,8 bar an. Grund für den leichten Druckanstieg könnten u. a. zunehmende Ablagerungen auf der Membran sein. Nach der außerplanmäßigen Reinigung mit einer alkalischen Membranreinigungslösung mit anschließendem Trocknungsverfahren (vgl. Kap. 3.1.2) wurde ein höherer Zulaufdruck von durchschnittlich ca. 0,7 bar gemessen, der auf weitere, nicht entfernte Ablagerungen auf den Membranen hinweisen könnte. Im Februar 2021 wurde ein weiterer Druckanstieg im Zulauf der

Membrananlage von ca. 0,7 auf fast 1,0 bar beobachtet. Dieser Druckanstieg innerhalb kurzer Zeit wurde ebenfalls zwischen den Membranstufen 1 und 2 (Abbildung 4-5) und in den folgenden Membranstufen durchgängig beobachtet. Im Ablauf der Membrananlage sowie auf der Absorbenseite ist der Druckanstieg nicht erkennbar. Der Ort des Druckanstiegs lässt sich daher nur auf die Prozesswasserseite eingrenzen. Zeitgleich wurde ein erhöhter Druck der Förderpumpe zum Schrägklärer festgestellt, die daraufhin am 28.02.2021 ausfiel. Grund dafür war eine verstopfte Rohrleitung im Zulauf zum Schrägklärer, die sich mit ablagernden Feststoffen aus dem Prozesswasser zusetzte. Durch den kurzzeitigen Betrieb mit erhöhtem Zulaufdruck, der sich durch die Vorbehandlung (Schrägklärer, Tiefenfilter und Mikrosiebe) fortsetzte, konnten möglicherweise mehr Feststoffpartikel durch die Filtrationsstufen durchtreten und sich auf den Membranmodulen ablagern. Durch die vermehrten Ablagerungen auf der Membranfläche könnte der Druck auf der Prozesswasserseite ansteigen.

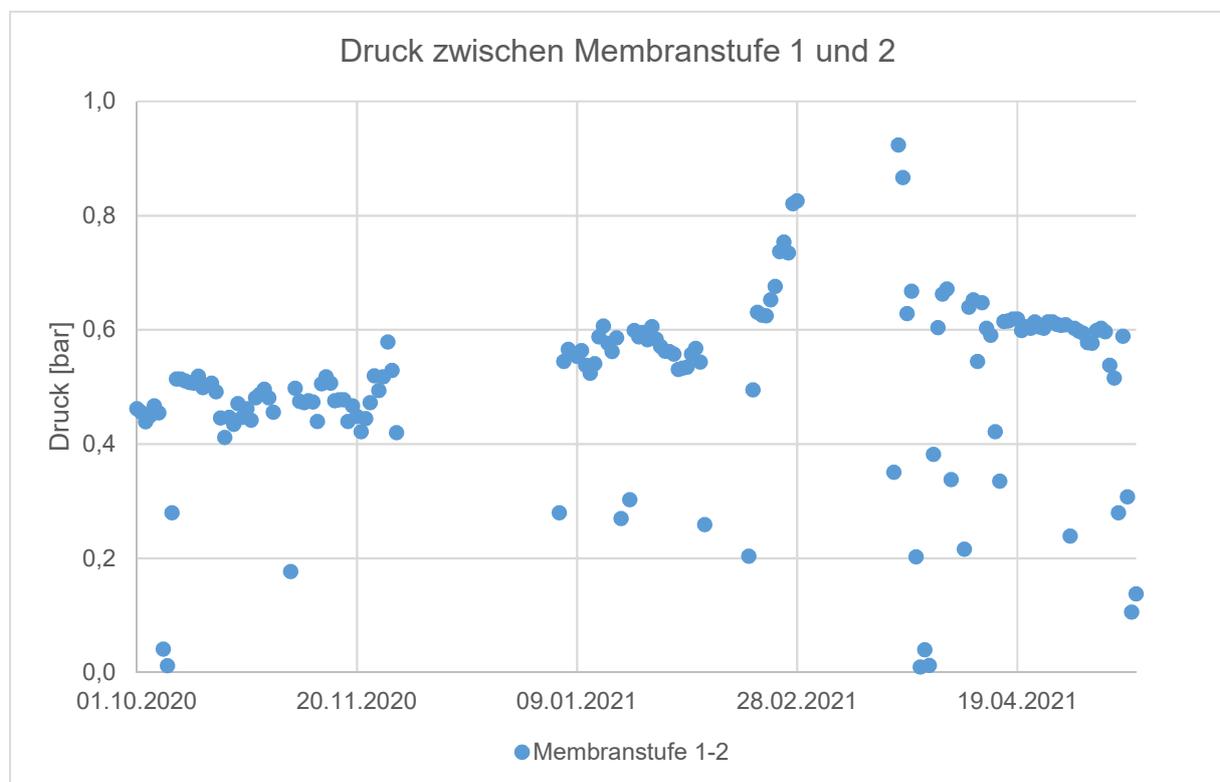


Abbildung 4-5 Druck zwischen der Membranstufe 1 und 2 der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)

Nach der Wiederinbetriebnahme im April 2021 schwankten die Drücke in der Membrankontaktorenanlage aufgrund von Pumpenausfällen, defekten Sonden und einer Umschaltung auf andere Membranmodule deutlich. Diese Betriebsstörungen sowie der zunehmende Wasserübertritt und die Verschlechterung der Ammoniumsulfat-Qualität beeinträchtigten die Betriebsstabilität der Membrankontaktorenanlage erheblich, so dass ein geregelter Betrieb mit einer konstanten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung unter diesen Umständen

nicht mehr möglich war. Wegen der unkontrollierten Schwefelsäure-Dosierung aufgrund defekter Dosierpumpen wurde der Anlagenbetrieb am 16.05.2021 abgebrochen.

Die Betriebsstabilität der Membran im Langzeitbetrieb ist demnach von diversen Faktoren abhängig. Betriebsstörungen in der Vorfiltration, z. B. in Form von Druckerhöhungen der Förderpumpen infolge von Ablagerungen in den Zuleitungsrohren und dem daraus resultierenden Betrieb mit erhöhtem Zulaufdruck der nachfolgenden Filtrationsstufen, können zum vermehrten Durchtritt von Feststoffen in der Vorfiltration führen. Diese Feststoffe können zu vermehrten Ablagerungen auf der Membran führen und die Stickstoffelimination negativ beeinflussen. Eine Untersuchung zur Alterung der Membran, bei der z. B. Proben von Ablagerungen auf der Membranoberfläche entnommen und untersucht werden, konnte bisher aus betriebstechnischen Gründen nicht durchgeführt werden. Solche Untersuchungen könnten allerdings weitere Informationen hinsichtlich der Beeinträchtigung der Membranleistung insbesondere im Langzeitbetrieb geben.

4.1.2 Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung (AP 2.1.3)

Durch zunehmende pH-Werte und Temperaturen verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung des freien Ammoniaks, das anschließend durch Diffusion über Membrankontaktoren aus dem Prozesswasser entfernt werden kann. Der Einfluss von pH-Wert, Temperatur und Prozesswasserinhaltsstoffen auf die Reinigungsleistung wurde untersucht. Des Weiteren haben auch verschiedene Prozesswasserinhaltsstoffe (z. B. Feststoffe, Tenside) Einfluss auf die Betriebsstabilität und die Reinigungsleistung. Durch die Abscheideleistung der Vorfiltration, bestehend aus Tiefenfiltration, Scheiben- und Beutelfilter, wird die Feststoffkonzentration und Partikelgröße im Prozesswasser maßgeblich beeinflusst. Ziel dieses Arbeitspakets war es, die Auswirkungen von veränderten pH-Werten, Temperaturen und Feststoffkonzentrationen auf die Stickstoffeliminationsleistung zu untersuchen.

Feststoffkonzentration

Bei der ersten Inbetriebnahme der Membrankontaktorenanlage am 03.09.2018 bestand die Vorbehandlung des Prozesswassers lediglich aus dem Schrägklärer und der zweistufigen Mikrosiebung über Scheiben- und Beutelfilter. Während dieser Inbetriebnahmephase wurde die Membrananlage mit 50 % der Membranfläche bei 15-20 m³/h Volumenstrom zunächst nur tagsüber (KW 35) und anschließend im Dauerbetrieb (KW 36) betrieben. Durchschnittliche Betriebsdaten aus dem Probetrieb (KW 35-36) sind Tabelle 4-2 zu entnehmen. Während des Probetriebs wurden bei pH-Werten im Zulauf zwischen 9,8 und 10,6 NH₄-N-Entfernungsleistungen von bis zu 96 % erreicht.

Tabelle 4-2 Mittelwerte des Probetriebs der Prozesswasserbehandlungsanlage 2018

	Mittelwerte		Einheit
	KW 35	KW 36	
Zulauf	18,0	14,0	m ³ /h
NH ₄ -N-Konzentration im Zulauf	780,0	816,0	mg/l
NaOH-Dosierung	2,9	4,1	l/m ³
pH-Wert im Zulauf nach der NaOH-Dosierung	9,9	10,5	-
NH ₄ -N-Konzentration im Ablauf	100,0	29,0	mg/l
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZMK-AMK3)	87,0	96,4	%

Der Probetrieb wurde nach zehn Tagen wegen des Auftriebs großer Polymer-Agglomerate im Schrägklärer (Abbildung 4-6) abgebrochen, da die dem Schrägklärer nachfolgenden Mikrosiebe überlastet waren. Dies zeichnete sich insbesondere durch einen Anstieg der Druckdifferenz zwischen den Mikrosieben und der Membrananlage ab. Untersuchungen von Ablagerungen auf dem Beutelfilter im Labor der HKA Münster und in einem externen Prüflabor zeigten, dass es sich dabei hauptsächlich um Calciumcarbonat handelte. Durch den Kontakt des als Rückspülwasser verwendeten, calciumhaltigen Brauchwassers der HKA (mit neutralem pH-Wert) mit dem basischen Prozesswasser fiel Calciumcarbonat (Calcit) aus, das sich auf dem Beutelfilter ablagerte. Da eine Entfernung mittels Filterrückspülung nicht möglich war, musste das Filtermaterial mehrmals ausgetauscht werden. Zusätzlich wurde beim Austausch des Filtermaterials festgestellt, dass die Beutelfilter entlang der Naht undicht waren. Betriebsdaten hinsichtlich der AFS-Konzentrationen wurden zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfasst.



Abbildung 4-6 Agglomerate im Ablauf des Schrägklärers bei der Inbetriebnahme 2018

Zur Verbesserung der Partikelabscheidung vor der Membrankontaktorenanlage wurde im Dezember 2018 eine zusätzliche Tiefenfiltrationsanlage (vgl. Kap. 3.1.2) vor den Mikrosieben installiert. Nach der Installation fand am 08.03.2019 eine kurze Betriebsphase mit verschiedenen Durchsatzleistungen des Tiefenfilters statt. Zu diesem Zeitpunkt war vom Anlagenhersteller lediglich ein Tiefenfilter für die Vorbehandlung des gesamten Prozesswassers vorgesehen, so dass die Filtergeschwindigkeit mit 20 m/h über der für Tiefenfilter empfohlenen Filtergeschwindigkeit (max. 15 m/h; vgl. (DWA 2019)) lag. Der Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Feststoffkonzentration des filtrierten Prozesswassers wurde mit verschiedenen Durchsatzleistungen untersucht. Zusätzlich wurden die Abläufe des Schrägklärers und des Beutelfilters untersucht (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3 AFS-Konzentrationen bei verschiedenen Durchsatzleistungen und Filtergeschwindigkeiten der Tiefenfiltration in der Betriebsphase 2019

	AFS	Einheit
Ablauf SK	120	mg/l
Ablauf TF, 13 m ³ /h, 10 m/h	38	mg/l
Ablauf TF, 15 m ³ /h, 12 m/h	35	mg/l
Ablauf TF, 18 m ³ /h, 14 m/h	40	mg/l
Ablauf TF, 18 m ³ /h, 14 m/h, 12 h	36	mg/l
Ablauf Beutelfilter	67	mg/l

Die geringsten AFS-Konzentration im Tiefenfilterablauf wurde bei 15 m³/h Volumenstrom (entspricht 12 m/h Filtergeschwindigkeit) erreicht. Durch die Tiefenfiltration wurde die Feststoffkonzentration im Prozesswasser nach dem Schrägklärer von 120 mg/l auf durchschnittlich 37 mg/l gesenkt. Bei einem Betrieb des Tiefenfilters mit einer Filtergeschwindigkeit von 14 m/h wurde im Ablauf des Beutelfilters eine AFS-Konzentration von 67 mg/l festgestellt. Der Betrieb der Vorbehandlung musste aufgrund der vom Anlagenhersteller zu hoch bemessenen Filtergeschwindigkeit des Tiefenfilters jedoch unmittelbar wiedereingestellt werden, da durch die erhöhte Filtergeschwindigkeit bei Volllastbetrieb eine ausreichende Feststoffabscheidung nicht gewährleistet werden konnte. Die Filtergeschwindigkeit wurde durch die Ergänzung eines zweiten, parallel betriebenen Tiefenfilters auf je 12-14 m/h gesenkt.

Die AFS-Konzentrationen innerhalb der Prozesswasserbehandlungsanlage sowie die NH₄-N-Entfernungsleistung der Membrananlage im Betriebszeitraum vom 01.10.2020-16.05.2021 sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4 AFS-Konzentrationen während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

	gesamter Betriebszeitraum	2020	2021	Einheit
AFS-Konzentration ZWS	750 ± 650	808 ± 568	703 ± 628	mg/l
AFS-Konzentration ASK	73 ± 53	63 ± 44	80 ± 48	mg/l
AFS-Konzentration ATF	29 ± 24	34 ± 18	25 ± 20	mg/l
AFS-Konzentration ZMK	33 ± 31	43 ± 22	25 ± 23	mg/l
AFS-Konzentration AMK3	40 ± 35	52 ± 26	32 ± 26	mg/l
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZMK-AMK3)	74 ± 18	80 ± 12	71 ± 13	%

Die AFS-Konzentration nimmt innerhalb der Vorbehandlung nicht kontinuierlich ab und weist große Schwankungsbreiten auf. Eine leichte Zunahme der Feststoffkonzentration war im Ablauf der Membrananlage zu beobachten: Die AFS-Konzentration im Zulauf lag durchschnittlich bei ca. 33 mg/l, im Ablauf bei ca. 40 mg/l. Diese Tendenz konnte auch bei der Aufteilung der Betriebsphasen in den Jahren 2020 und 2021 beobachtet werden. Da allerdings die Schwankungen der AFS-Konzentrationen bei allen Proben generell vorhanden waren, sollten diese bei der Bewertung berücksichtigt werden. Der beobachtete Anstieg der AFS-Konzentration könnte darauf zurückzuführen sein, dass auf der Membranfläche abgelagerte Feststoffe remobilisiert wurden und in den Ablauf der Membrankontaktorenanlage gelangten.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der AFS-Konzentration im Zulauf zur Membrankontaktorenanlage und der Stickstoffeliminationsleistung der Membrankontaktoren konnte anhand der vorhandenen Betriebsdaten nicht hergestellt werden. Dennoch ist die sukzessive Verringerung der NH₄-N-Entfernungsleistung von durchschnittlich 80 % (2020) auf 71 % (2021) wahrscheinlich zumindest zum Teil auf mit der Zeit zunehmende Ablagerungen auf den Membranen zurückzuführen, die die Diffusion des Ammoniaks durch die Membran selektiv beeinträchtigen. Diese Vermutung wird durch die sukzessive Abnahme des NH₄-N-Gehalts der Ammoniumsulfat-Lösung unterstützt.

Externe Analysen des Prozesswassers hinsichtlich der Partikelzusammensetzung (vgl. Anhang 5) ergaben, dass im Prozesswasser nach der pH-Wert-Erhöhung der größte Anteil der Partikel (> 96 %) unabhängig vom pH-Wert kleiner als 0,45 µm und 0,40 µm ist (OFG-Analytik GmbH 2020a). Im abgezogenen Schlamm aus dem Schrägklärer waren ca. 75 % der Partikel < 0,45 µm (OFG-Analytik GmbH 2020b). Ebenfalls wurde Calcium, das wahrscheinlich

als ausgefälltes Calciumcarbonat vorlag, bei der Analyse der Partikelzusammensetzung in den Prozesswasserproben und insbesondere im Schlamm aus dem Schrägklärer nachgewiesen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass mögliche Ablagerungen auf dem Beutelfilter und auf den Membranen hauptsächlich ausgefälltes Calciumcarbonat sind. Die hohe Calcium-Konzentration im Prozesswasser von ca. 90 mg/l (vgl. Kap. 3.1.2) unterstützt diese Vermutung.

Eine Untersuchung der Filtermaterialien der Tiefenfiltration am Ende der Betriebsphase 2021 ergab, dass das Filtermaterial feste Konglomerate und Verbackungen aufwies (Abbildung 4-7). Vergrößerte Aufnahmen zeigen eine Verbackung des Filtermaterials vermutlich durch Kalkablagerungen (Abbildung 4-8). Durch Zugabe verdünnter Salzsäure konnten die Proben des Filtermaterials unter deutlicher Gasbildung von den Verbackungen gereinigt werden, so dass es sich wahrscheinlich um Calciumcarbonat handelt. Diese Ablagerungen von Calciumcarbonat führten zu größeren Verbackungen und festen Konglomeraten, die auch mit der Filterrückspülung nicht entfernt werden konnten. Dadurch wurde der freie Fließquerschnitt innerhalb des Filterbetts erheblich verringert, so dass das Wasser mit deutlich höherer Fließgeschwindigkeit durch den verbliebenen freien Fließquerschnitt des Filterbetts strömte und den Partikelrückhalt des Tiefenfilters beeinträchtigte.



Abbildung 4-7 Tiefenfiltermaterial nach dem Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021)



Abbildung 4-8 Filtermaterial des Tiefenfilters mit Ablagerungen: AFM (links), Quarzsand (rechts)



Die Filtermaterialien der Scheiben- und Beutelfilter wurden ebenfalls am Ende der Betriebsphase 2021 untersucht. Der Scheibenfilter zeigte optisch keine Ablagerungen und Schäden. Beim Beutelfilter wurden allerdings Risse im Filtermaterial festgestellt (Abbildung 4-9).

Abbildung 4-9 Risse im Filtermaterial des Beutelfilters

Das Umfahren einzelner Vorfiltrationsstufen (Tiefenfiltration, Scheiben- und Beutelfilter) oder deren Variation war sowohl wegen der Gewährleistung der Betriebsstabilität als auch aufgrund der Anlagenkonfiguration nicht möglich und konnte daher nicht weiter untersucht werden. Die vorliegenden Betriebserfahrungen weisen darauf hin, dass erhöhte Feststoffkonzentrationen aufgrund unzureichender Vorbehandlung des Prozesswassers mit Ablagerungen auf den Membranen, einem Anstieg des Druckverlusts und einer Verringerung der Stickstoffeliminationsleistung einhergehen und letztendlich zur Außerbetriebnahme der gesamten Prozesswasserbehandlungsanlage führen können. Durch Verbackungen des Filtermaterials im Tiefenfilter und Risse im Filtermaterial des Beutelfilters wurde die Effizienz der Vorbehandlung beeinträchtigt. Die Verfahren zur Vorbehandlung des Prozesswassers wurden vom Anlagenhersteller auf Grundlage bisheriger Erfahrungen an einer anderen Anlage empfohlen und implementiert, scheinen jedoch für das Prozesswasser der HKA Münster nicht geeignet zu sein. Mit einer alternativen Vorbehandlung, z. B. Partikelentfernung über Ultrafiltrationsmembranen, könnten die Feststoffabscheidung wahrscheinlich deutlich

verbessert und somit Ablagerungen auf den Membranen der Membrankontaktoren verringert werden.

Trübung

Die Trübungswerte innerhalb der Prozesswasseranlage im Betriebszeitraum 01.10.2020-16.05.2021 sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Die Trübung des unbehandelten Prozesswassers lag bei 71 bis 298 NTU und wurde durch den Schrägklärer auf 3,6 bis 42 NTU reduziert, was auf eine weitgehende Abscheidung von Feststoffen im Schrägklärer hinweist. Durch die anschließende Vorbehandlung wurde die Trübung auf 0,3 bis 21 NTU im Zulauf der Membrananlage weiter gesenkt. Trotz der großen Schwankungsbreiten der Trübung ist eine deutliche Trübungsabnahme innerhalb der Vorbehandlung zu erkennen. Ein Zusammenhang zwischen den Trübungswerten und AFS-Konzentrationen konnte nicht hergestellt werden, da mit Abnahme der Trübung die AFS-Konzentration nicht im gleichen Maße abnahm.

Tabelle 4-5 Trübungswerte während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

	gesamter Betriebszeitraum	2020	2021	Einheit
Trübung ZWS	71-298	74-279	71-298	NTU
Trübung ASK	3,6-42	4,2-30	3,6-42	NTU
Trübung ATF	0,4-21	0,4-21	0,4-2,1	NTU
Trübung ZMK	0,3-21	1,2-21	0,3-2,1	NTU
Trübung AMK3	0,3-22	1,1-22	0,3-2,3	NTU

pH-Wert

In der Betriebsphase vom 01.09.2020-30.11.2020 wurden die Auswirkungen verschiedener pH-Werte des Prozesswassers auf die Entfernungsleistung der Membrankontaktoren untersucht. Mittels der NaOH-Dosierung (50 Gew.-%ige NaOH) wurden pH-Werte des Prozesswassers im Bereich von pH = 10-12 untersucht. Je nach Ziel-pH-Wert wurden 3,8-6,3 l/m³ NaOH in den Zulauf zum Schrägklärer dosiert; die Messung des pH-Werts erfolgte im Ablauf des Schrägklärers (ASK). Die Leitfähigkeit wurde damit von 6,8 µS/cm (vgl. Kap. 3.1.2, Tabelle 3-2) auf einen Bereich von 10,6 bis 34,2 µS/cm angehoben. Die Leitfähigkeit erfasst hier in erster Linie die Hydroxid- (OH⁻) und Natrium-Ionen (Na²⁺) und somit den erhöhten pH-Wert. Die eingestellten pH-Werte wurden in die pH-Wert-Bereiche $10 \leq \text{pH} < 11$, $11 \leq \text{pH} < 12$

und $12 \leq \text{pH} < 13$ eingeteilt. Eine detailliertere Einteilung war aufgrund der teilweise schwierigen pH-Wert-Einstellung im Schrägklärer betrieblich nicht möglich. Die Entfernungsleistungen wurden aus der Differenz der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen des unbehandelten Prozesswassers (Proben ZWS) und des behandelten Prozesswassers im Ablauf der Membrankontaktorenanlage (Proben AMK3) bestimmt. Innerhalb der Vorbehandlung wurde bereits eine Verringerung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von durchschnittlich 146 mg/l festgestellt (\emptyset ZWS = 862 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$, \emptyset ZMK = 716 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$), die auf Ausgasung von Ammoniak (insbesondere am Schrägklärer) und Entfernung stickstoffhaltiger Feststoffe (z.B. MAP) zurückzuführen sein könnte. Da der pH-Wert des Prozesswassers im Zulauf des Schrägklärers durch NaOH-Dosierung gezielt beeinflusst wird, wird die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung auf das unbehandelte Prozesswasser bezogen.

Tabelle 4-6 fasst die Betriebsdaten für diese Betriebsphase zusammen, in der die Membrankontaktorenanlage mit durchschnittlich $9,8 \pm 3,0 \text{ m}^3/\text{h}$ Prozesswasser und somit etwa einem Drittel der vorhandenen Anlagenkapazität betrieben wurde. Dabei waren 4 von 16 Membranmodulen in Betrieb.

Tabelle 4-6 Betriebsdaten und Ergebnisse der Betriebsphase vom 01.09.2020-30.11.2020

	Betriebsphase	Einheit
Prozesswasservolumenstrom Membrananlage	9,8 ± 3,0	m ³ /h
NH ₄ -N-Konzentration im Zulauf	862 ± 76	mg/l
pH-Wert vor NaOH-Dosierung	8,0 ± 0,2	-
NaOH-Dosierung	3,8-6,3	l/m ³
pH-Wert nach NaOH-Dosierung	10,5-12,7	-
NH ₄ -N-Konzentration im Ablauf, 10 ≤ pH < 11	103-347	mg/l
NH ₄ -N-Konzentration im Ablauf, 11 ≤ pH < 12	54-235	mg/l
NH ₄ -N-Konzentration im Ablauf, 12 ≤ pH < 13	29-159	mg/l
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZWS-AMK3), 10 ≤ pH < 11	83 ± 5	%
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZWS-AMK3), 11 ≤ pH < 12	83 ± 10	%
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZWS-AMK3), 12 ≤ pH < 13	89 ± 7	%
NH ₄ -N-Konzentration in (NH ₄) ₂ SO ₄ produziert	3,5	%

Die Entfernungsleistungen sind in Abhängigkeit der untersuchten pH-Wert-Bereiche in Abbildung 4-10 dargestellt. Die Entfernungsleistungen befanden sich insgesamt in einem Bereich vom 73-96 %. Bei pH-Werten ≥ 12 schwankten die Entfernungsleistungen in einem größeren Bereich (82-95 %) als bei pH-Werten < 12. Wurden pH-Werte im Bereich zwischen 11,0 und 11,9 eingestellt, lagen die Entfernungsleistungen für NH₄-N meist in einem niedrigeren Bereich (83-93 %). Aufgrund des geringeren pH-Werts im Vergleich zu einem pH-Wert von > 12 lag weniger NH₄-N als NH₃ im Prozesswasser vor und konnte somit durch die Membranporen diffundieren und anschließend von der Schwefelsäure zu NH₄⁺ umgewandelt werden, so dass bei niedriger eingestellten pH-Werten weniger NH₄-N entfernt wurde.

Aufgrund der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts wurde bei erhöhtem pH-Wert eine geringe Zunahme der Stickstoffeliminationsrate beobachtet. Eine weitere deutliche Zunahme der Entfernungsleistung bei $\text{pH} > 13$ ist allerdings nicht zu erwarten, da sich der NH_3 -Anteil im Prozesswasser bereits bei $\text{pH} = 11$ ca. 99 % annähert.

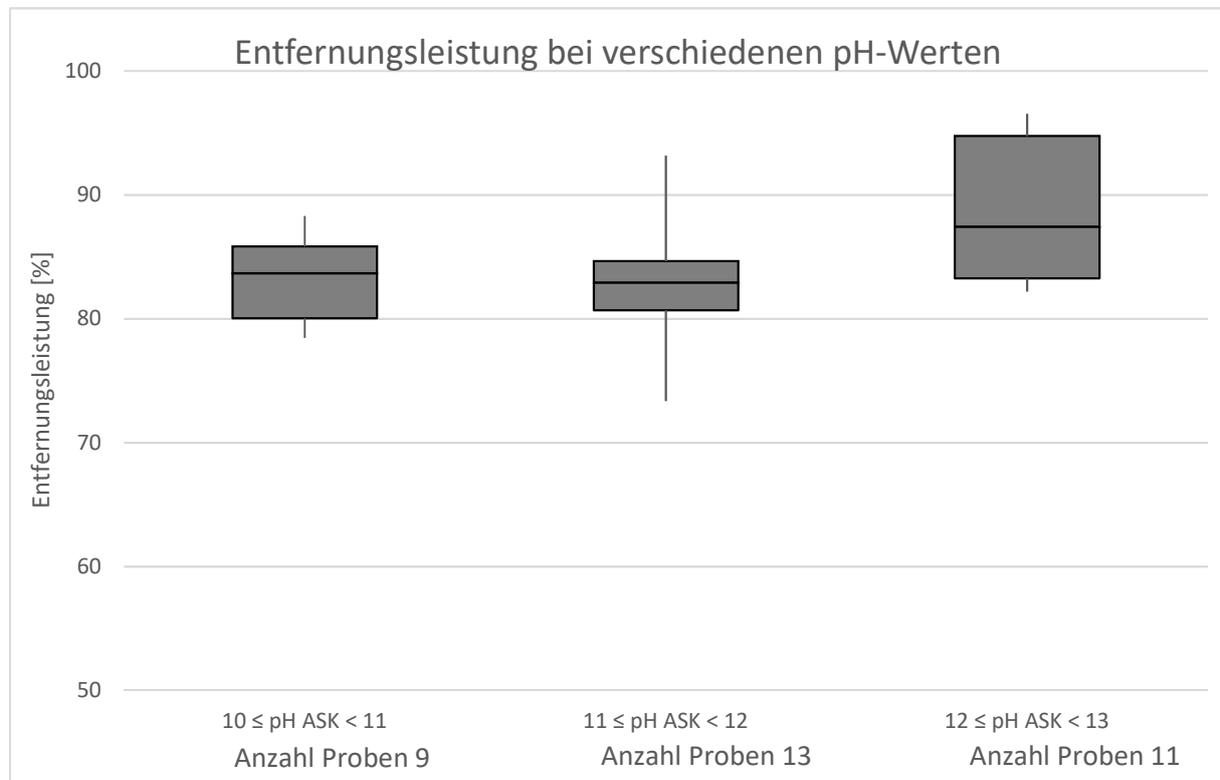


Abbildung 4-10 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistungen bei verschiedenen pH-Werten des Prozesswassers

Durchschnittliche Betriebsdaten aus der Betriebsphase 2021 (01.01.2021-16.05.2021) zeigten bei einem eingestellten pH-Wert von $11,9 \pm 0,4$ $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistungen im Bereich von 71 ± 13 %. Die Eliminationsraten lagen somit unterhalb der zuvor erreichten Entfernungsleistungen von 82-95 % bei $\text{pH} \approx 12$. Eine Auswertung der Betriebsdaten der Betriebsphase 2021 hinsichtlich des Einflusses des pH-Werts auf die Entfernungsleistung ist aufgrund der gezielten Variation anderer Betriebsparameter nicht möglich. Auffällig ist allerdings eine generelle Verschlechterung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung, unabhängig vom weitgehend konstant eingestellten pH-Wert in der Betriebsphase 2021. Daher wird die Entfernungsleistung in dieser Betriebsphase offenbar nicht durch den pH-Wert, sondern weitere Betriebseinflüsse, wie z. B. abnehmende Leistungsfähigkeit der Membran aufgrund von Ablagerungen (vgl. Kap. 4.1.1), beeinflusst.

Temperatur

Aufgrund der vorhandenen Konfiguration der Prozesswasserbehandlungsanlage ist eine Beeinflussung der Temperatur des Prozesswassers durch externe Aggregate nicht möglich. Somit ist eine Temperaturerhöhung durch Erwärmung des Prozesswassers nicht möglich. Eine gezielte Verringerung der Temperatur, z. B. durch Zwischenspeicherung des Prozesswassers zu dessen Abkühlung in den Wintermonaten, konnte aus Gründen der Betriebsstabilität nicht umgesetzt werden. Es war geplant, das Prozesswasser einen Tag lang im Vorlagebehälter zu speichern, am Folgetag zu behandeln und somit eine natürliche Abkühlung des Prozesswassers zu erreichen. Die Membrankontaktorenanlage hätte allerdings aufgrund der nicht ausreichenden täglichen Prozesswassermenge und der Anlagenkonfiguration für diesen Zeitraum außer Betrieb genommen werden müssen. Während dieser Betriebsunterbrechung wäre ein erneuter erhöhter Wasserübertritt durch die Membranporen auf die Absorbenseite (Produktseite) zu erwarten gewesen, so dass sich der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt in der Ammoniumsulfat-Lösung verringert hätte und die Abnahme des Produkts gefährdet gewesen wäre.

Während des Betriebs der Prozesswasserbehandlungsanlage in den Herbst- und Wintermonaten wurden natürliche Temperaturschwankungen des Prozesswassers beobachtet, die hinsichtlich des Einflusses auf die Entfernungsleistung untersucht werden konnten. Abbildung 4-11 zeigt die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistungen in Abhängigkeit von der Temperatur des Prozesswassers während der Betriebsphase 2020. Die Temperatur des Prozesswassers lag im Bereich von 20-28 °C, die Entfernungsleistung der Prozesswasserbehandlungsanlage bewegte sich bei ca. 85 ± 12 %.

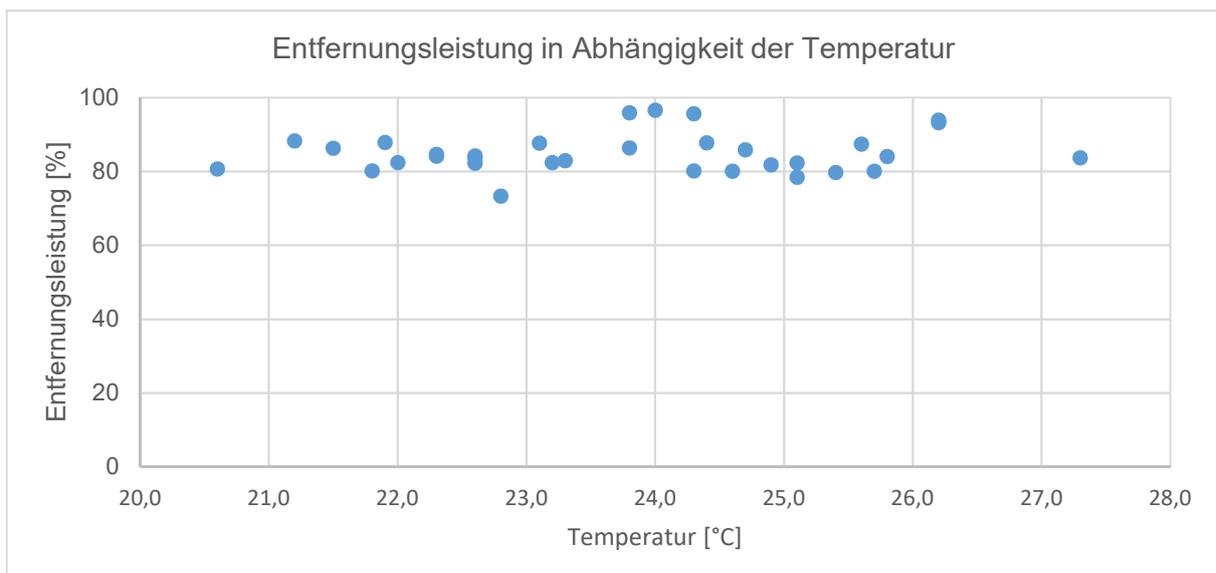


Abbildung 4-11 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur des Prozesswassers während der Betriebsphase 2020 (01.09.-30.11.2020)

Mit steigender Temperatur ist keine Zunahme der Entfernungsleistung zu erkennen. Die natürlichen Temperaturschwankungen von max. 8 °C könnten allerdings zu gering für einen sichtbaren Einfluss auf die Entfernungsleistung sein.

Werden die Betriebsdaten unter Berücksichtigung des jeweils eingestellten pH-Werts angeordnet, so sind geringe Einflüsse der Temperatur auf die Entfernungsleistung erkennbar (Abbildung 4-12). Bei $10 \leq \text{pH} < 11$ und ca. 21 °C Prozesswassertemperatur nahm die Stickstoffeliminationsrate von ca. 88 % mit steigender Temperatur (bei ca. 27 °C) auf 84 % leicht ab. Dieser Unterschied ist allerdings nur gering und kann durch andere unbekannte Betriebseinflüsse zustande kommen. Bei $11 \leq \text{pH} < 12$ wurde mit steigender Temperatur von ca. 20 °C auf 26 °C eine Zunahme der Entfernungsleistung von 81 % auf 93 % beobachtet. Eine ähnliche Zunahme der Entfernungsleistung wurde ab $\text{pH} > 12$ beobachtet: Bei einer Temperatursteigerung von 22 °C auf 26 °C stieg die Entfernungsleistung von 82 % auf 94 %.

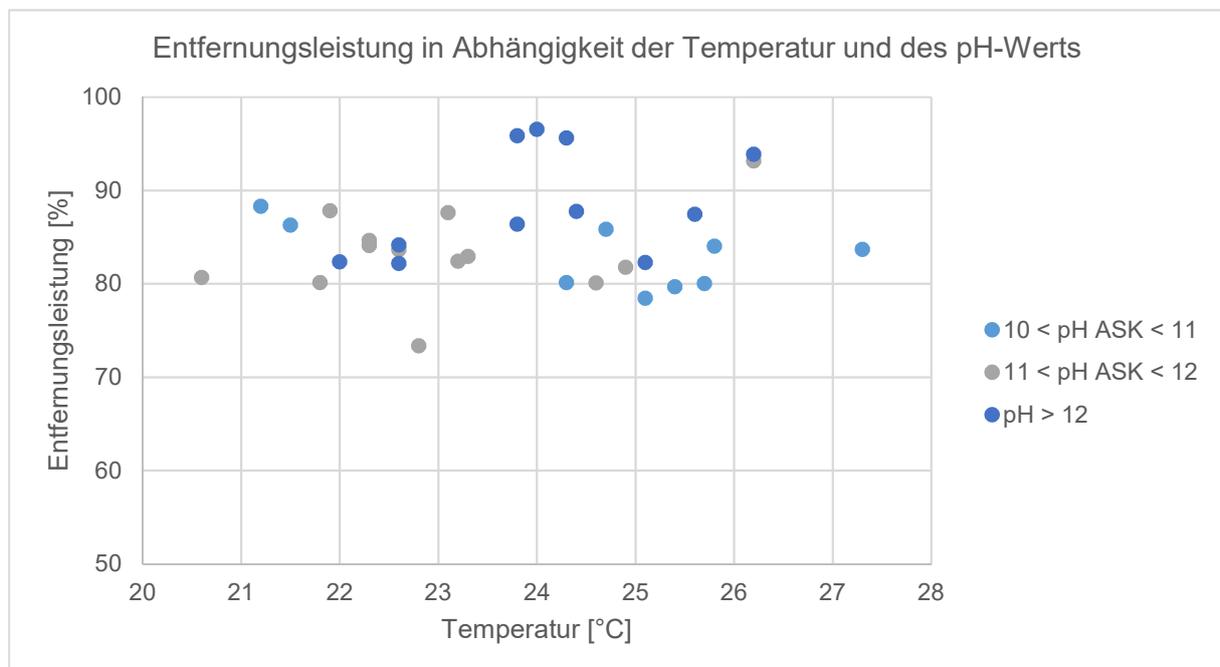


Abbildung 4-12 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur und des pH-Werts des Prozesswassers während der Betriebsphase 2020 (01.09.-30.11.2020)

Die Zunahme der Stickstoffeliminationsrate mit Erhöhung des pH-Werts und der Temperatur ist auf die jeweils bewirkte Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts von NH_4^+ zu NH_3 zurückzuführen. Mit steigender Temperatur und steigendem pH-Wert nimmt der Anteil von NH_3 zu, so dass mehr Ammoniak durch die Membran diffundiert und somit mehr Stickstoff aus dem Prozesswasser entfernt wird. Werden die Einflussfaktoren im Einzelnen betrachtet, ist die Änderung der Entfernungsleistung nicht so groß verglichen mit einer gemeinsamen Betrachtung von beiden Einflussfaktoren. Insbesondere die Zunahme der Entfernungsleistung

bei $11 \leq \text{pH} < 12$ und $\text{pH} > 12$ ist relativ gering. Eine zusätzliche Temperaturerhöhung kann die Entfernungsleistung jedoch positiv beeinflussen.

In der Betriebsphase 2021 wurden keine deutlichen Temperaturschwankungen des Prozesswassers beobachtet, so dass die Betriebsdaten von 2021 nicht hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die Entfernungsleistung ausgewertet werden können.

Bei einer weitergehenden Temperaturerhöhung des Prozesswassers muss die maximale Betriebstemperatur der Membrankontaktoren berücksichtigt werden, die nach Herstellerangaben bei 50 °C liegt (Membrana GmbH 2015). Anhand einer Wärmebilanz einer zentralen Kraft-Wärme-Kopplungsanlage (KWK-Anlage) und der HKA Münster wurde ein Wärmeüberschuss der vorhandenen Blockheizkraftwerke (BHKW) festgestellt (Götzelmann + Partner GmbH 2016). Wenn dieser Wärmeüberschuss zur Erhöhung der Prozesswassertemperatur genutzt würde, könnte eine Temperaturerhöhung um ca. 36 °C erreicht werden. Bei einer mittleren Prozesswassertemperatur von 23 °C entspricht das einer Erhöhung auf 59 °C , so dass die maximale Betriebstemperatur der Membrankontaktoren (50 °C) mit dem verfügbaren Wärmeüberschuss eingestellt werden könnte. Eine Erhöhung der Prozesswassertemperatur auf 50 °C führt durch die temperaturbedingte Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts zu einer Erhöhung des NH_3 -Anteils im Prozesswasser: Bei $\text{pH} \approx 8$ und $T \approx 23\text{ °C}$ beträgt der NH_3 -Anteil ca. 5 %, bei $T \approx 50\text{ °C}$ dagegen bereits 25 %. Folglich wird ein geringerer pH-Wert benötigt, um einen hohen NH_3 -Anteil im Prozesswasser zu erzielen. Somit würde sich der NaOH-Bedarf verringern, der zur Einstellung eines möglichst hohen pH-Werts benötigt wird.

Zusammenfassend zeigen die Betriebsergebnisse bzgl. des Einflusses der Prozesswasserqualität, dass eine erhöhte Feststoffkonzentration im Prozesswasser den Betrieb der Vorfiltrationsstufen sowie der Membrankontaktoren beeinträchtigt und die Stickstoffeliminationsrate verringert. Eine Zunahme des pH-Werts im Prozesswasser kann zu einer Verbesserung der Stickstoffentfernung führen. Die Entfernungsleistung kann durch Temperaturerhöhung zusätzlich etwas gesteigert werden.

4.1.3 Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung (AP 2.1.4)

Durch Variation u. a. der Temperatur, des pH-Wertes und der Säurekonzentration sollte der Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung untersucht werden.

Bei der vorhandenen Konfiguration der Membrankontaktorenanlage besteht allerdings keine Möglichkeit, Änderungen der Temperatur der Schwefelsäure vorzunehmen, so dass solche

Temperatureinflüsse auf die Stickstoffeliminationsrate an der vorhandenen Anlage nicht untersucht werden konnten.

Eine Variation der Säurekonzentration und somit des pH-Wertes des Absorbens (78%ige Schwefelsäure) kann aus folgenden Gründen ebenfalls nicht erfolgen: Die Lagertanks sind aufgrund der Statik nicht zur Verwendung von Schwefelsäure höherer Konzentrationen zulässig; und eine Verringerung der Schwefelsäurekonzentration ließe die laut Düngemittelverordnung erforderlichen Mindeststickstoff-Gehalte im Produkt (Ammoniumsulfat-Lösung) nicht mehr erreichen, so dass die Vermarktung des Produkts nicht mehr gewährleistet wäre. Die Stadt Münster lässt daher aus nachvollziehbaren Gründen keine Änderung der Schwefelsäurekonzentration zu, so dass die Variation von pH-Wert und Säurekonzentration des Absorbens innerhalb dieses Projekts nicht untersucht werden konnten.

Der Betrieb der Membrankontaktorenanlage lässt allerdings eine Beeinflussung der Absorbensqualität hinsichtlich bestimmter Betriebspunkte der Aufkonzentrierung der Schwefelsäure zu, die Einfluss auf die Reinigungsleistung des Prozesses haben könnten. Daher wurde dieser Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung der Anlage untersucht.

Dazu wurde die Regelung der Aufkonzentrierung der Schwefelsäure im Hochkonzentrat-Tank (HK-Tank) beeinflusst. Die Regelung sieht vor, dass das Hochkonzentrat bis zu einem maximalen pH-Wert von $\text{pH} = 4,1$ oder einem maximalen Füllstand des HK-Tanks von 450 l innerhalb der ersten Membranstufe zirkuliert wird. Das Hochkonzentrat wird anschließend als Ammoniumsulfat-Lösung aus dem System in einen Lagerbehälter abgeführt. Zu Beginn eines Aufkonzentrierungszyklus wird vom Niederkonzentrat-Tank (NK-Tank) die teilweise beladene Schwefelsäure in den HK-Tank überführt. Bis zu einem bestimmten Füllstand und pH-Wert wird dem NK-Tank unbeladene Schwefelsäure ($\text{pH} = 1,5-1,6$) hinzudosiert. Dem HK-Tank wird ebenfalls unbeladene Schwefelsäure bis zu einem bestimmten pH-Wert ($\text{pH} = 1,75$) oder Füllstand (200 l) hinzudosiert. Anschließend werden beide Konzentrate bis zum Erreichen des maximalen pH-Werts oder Füllstands im HK-Tank zirkuliert.

Die oben genannten pH-Werte und maximalen Füllstände zur Schwefelsäuredosierung in die zwei Tanks wurden vom Anlagenhersteller für den Normalbetrieb eingestellt und entsprechend den Betriebserfahrungen angepasst.

Die Absorbensqualität wurde bei der Bearbeitung dieses Arbeitspakets durch die Änderung des maximalen pH-Werts im HK-Tank zur Ausschleusung beeinflusst. Eine Erhöhung des pH-Werts war aufgrund des sehr schnellen pH-Wert-Anstiegs ab $\text{pH} = 4,1$ im Hochkonzentrat

betrieblich nicht umsetzbar. Daher wurden der pH-Wert zur Ausschleusung herabgesetzt und dessen Auswirkungen auf die Entfernungsleistung untersucht.

Der maximale pH-Wert im HK-Tank zur Aufkonzentrierung wurde von pH = 4,1 auf pH = 3,1 verringert. Während des Versuchs wurden vor und nach der Änderung dieses Betriebspunktes Proben vom Prozesswasser im Zulauf zur Membrankontaktorenanlage (ZMK) und von den Abläufen der jeweiligen Membranstufen (AMK1-3) entnommen. Zusätzlich wurden zum Zeitpunkt des Ausschleusens des Hochkonzentrats Stichproben der Ammoniumsulfat-Lösung (ASL) entnommen. Dieser Versuch wurde insgesamt dreimal wiederholt.

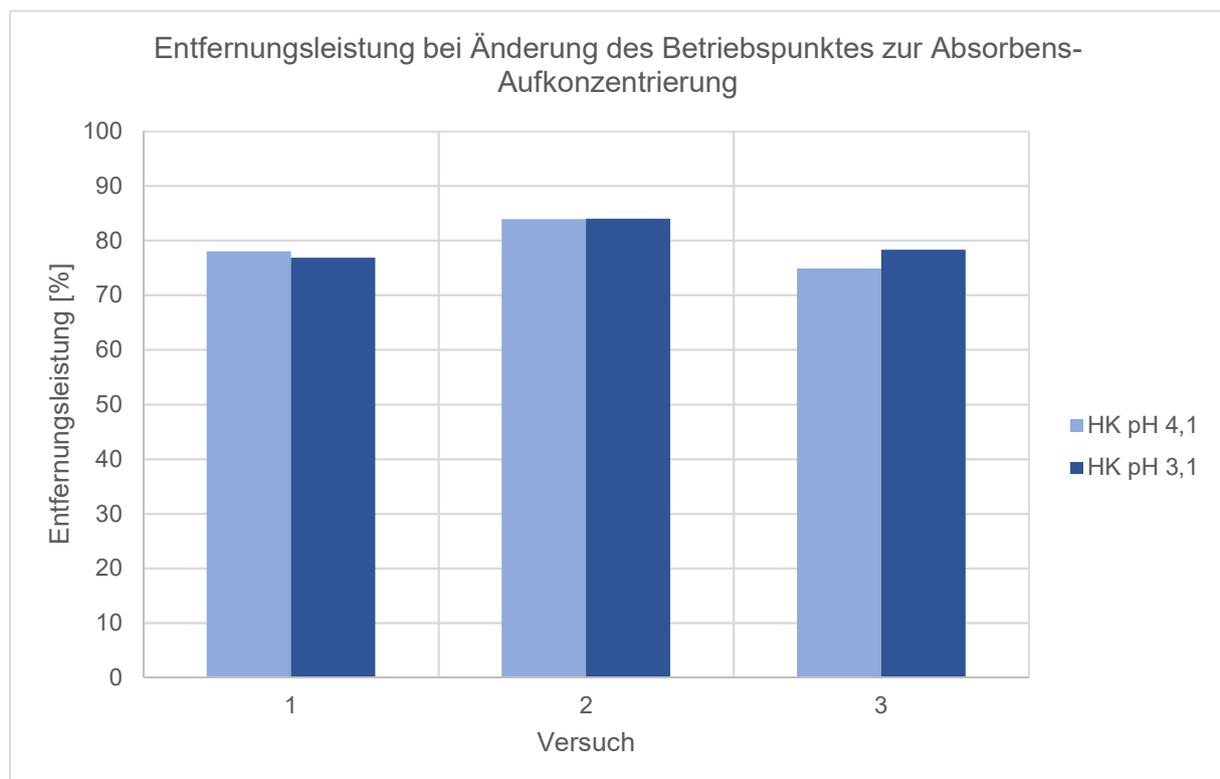


Abbildung 4-13 NH₄-N-Entfernungsleistungen bei Änderung des Betriebspunktes zur Absorbens-Aufkonzentrierung

Die NH₄-N-Entfernungsleistungen während des Regelbetriebs (maximaler pH-Wert zur Aufkonzentrierung des Hochkonzentrats pH = 4,1) lagen zwischen 75-84 % (Abbildung 4-13). Bei verändertem Betriebspunkt (maximaler pH-Wert pH = 3,1) lagen die Entfernungsleistungen in einem ähnlichen Bereich zwischen 77-84 %. Folglich ist keine deutliche Beeinflussung der Entfernungsleistung durch Änderung der Absorbens-Aufkonzentrierung zu erkennen. Dieses Ergebnis lässt sich folgendermaßen erklären:

Nachdem die produzierte Ammoniumsulfat-Lösung aus dem System geleitet wird, wird das durch die zweite und dritte Stufe fließende Niederkonzentrat in den Schwefelsäure-Kreislauf

der ersten Stufe geleitet, in dem die auszuschleusende Ammoniumsulfat-Lösung produziert wird (Hochkonzentrat). Unbeladene Schwefelsäure wird dem Schwefelsäure-Kreislauf der zweiten und dritten Stufe zugeführt und wieder bis zum Erreichen von pH = 4,1 des Hochkonzentrats zirkuliert. Währenddessen wird der Regelbetrieb der Membrankontaktorenanlage fortgeführt, so dass weiterhin Ammoniak diffundieren kann und von der Schwefelsäure absorbiert wird. Somit hat eine Änderung des Betriebspunktes zur Aufkonzentrierung des Hochkonzentrats keinen direkten Einfluss auf die Entfernungsleistung.

Tabelle 4-7 zeigt die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen und den prozentualen Stickstoff-Gehalt der Ammoniumsulfat-Lösungen.

Tabelle 4-7 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen und Stickstoff-Gehalte der Ammoniumsulfat-Lösungen

		HK pH 4,1	HK pH 3,1	Einheit
Versuch 1	$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in ASL	15.800	15.100	mg/l
	N-Gehalt in ASL	1,32	1,26	Gew. %
Versuch 2	$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in ASL	21.500	20.200	mg/l
	N-Gehalt in ASL	1,79	1,68	Gew. %
Versuch 3	$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in ASL	22.300	21.000	mg/l
	N-Gehalt in ASL	1,86	1,75	Gew. %

Die Umrechnung von der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in den prozentualen Stickstoff-Gehalt der Ammoniumsulfat-Lösung erfolgte über die Dichte von Ammoniumsulfat, die in Abstimmung mit der HKA Münster vereinfachend unabhängig von der Konzentration der Ammoniumsulfat-Lösung mit $\rho = 1.200 \text{ g/l}$ angenommen wurde. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen und die Stickstoff-Gehalte der HK-Proben mit dem verringerten pH-Wert zur Ausschleusung lagen minimal unter den Ergebnissen des normalen Betriebs, so dass eine leichte Tendenz erkennbar ist. Allerdings muss der hohe Verdünnungsfaktor von 1.000 zur Bestimmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in den Proben und der daraus resultierende mögliche Verdünnungsfehler berücksichtigt werden. Daher ist ein Einfluss der Verschlechterung der Ammoniumsulfat-Lösung nicht eindeutig belegbar.

Die Stickstoff-Gehalte der Ammoniumsulfat-Lösungen lagen während dieser Versuche mit max. 1,86 Gew. % N im Vergleich zu den laut Düngemittelverordnung (DüMV 05.12.2012), geforderten $5 \pm 0,5 \text{ Gew. \% N}$ sehr niedrig. Im weiteren Verlauf des Betriebszeitraums nahm

die Qualität der Ammoniumsulfat-Lösung sukzessive ab, was wahrscheinlich auf einen zunehmenden Wasserübertritt zurückzuführen ist. Daraufhin wurden die betroffenen Membrankontaktoren mit einem alkalischen Membranreiniger behandelt und einer Trocknung unterzogen (vgl. Kap. 3.1.2). Eine Wiederholung des Versuchs zur Änderung des Betriebspunktes konnte innerhalb der Projektlaufzeit allerdings nicht durchgeführt werden.

Weitere Beeinflussungen der Regelung zur Aufkonzentrierung des Absorbens, z. B. die Änderung der pH-Werte des unbeladenen und beladenen Absorbens mittels Schwefelsäure-Dosierung, wurden auf Abraten des Anlagenherstellers aufgrund zu erwartender negativer Auswirkungen auf die Betriebsstabilität nicht untersucht. Diese Annahme wird durch eine Betriebsstörung am Ende des Betriebszeitraums bestätigt, bei der infolge unkontrollierter Dosierung der Schwefelsäure in beide Tanks (aufgrund von Pumpenverschleiß) Hoch- und Niederkonzentrat jeweils mit unbeladener Schwefelsäure auf einem niedrigen pH-Wert gehalten wurden. Dies führte zur erheblichen Abnahme des Stickstoff-Gehalts der Produktlösung und zur Beeinträchtigung der Regelung der Aufkonzentrierung, so dass ein Hochkonzentrat mit niedrigem pH-Wert und einer geringen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration aufgrund des Erreichens des maximalen Füllstands aus dem System geführt werden musste. Die Betriebsstörung der Schwefelsäure-Dosierpumpen hatte bis zur Reparatur eine Außerbetriebnahme der Membrankontaktorenanlage zur Folge.

4.1.4 Einfluss von Betriebsgrößen auf die Reinigungsleistung (AP 2.1.5)

Durch den Volumenstrom und die Überströmung wird die Kontaktzeit zwischen Absorbens und Prozesswasser beeinflusst. Die Aufrechterhaltung eines Transmembrandrucks verhindert einen Phasendurchtritt durch die Membran. Änderungen dieser Betriebsgrößen können Einfluss auf die Reinigungsleistung haben und wurden daher untersucht.

Volumenstrom

Der Zulaufvolumenstrom der Prozesswasserbehandlungsanlage kann über die Durchsätze des Schrägklärers und der Membrankontaktorenanlage beeinflusst werden. Anhand des Verfahrensfließbilds der Anlage (vgl. Kap. 3.1.2, Abbildung 3-7) wird deutlich, dass dem Schrägklärer und der Membrankontaktorenanlage (einschließlich der Mikrosiebe) jeweils ein Vorlagebehälter vorgeschaltet ist. Dadurch können über die jeweiligen Förderpumpen Schrägklärer und Membrananlage mit unterschiedlichen Volumenströmen betrieben werden.

Der Betrieb des Schrägklärers wurde der anfallenden Prozesswassermenge so angepasst, dass innerhalb eines Betriebstags knapp die täglich anfallende Prozesswassermenge behandelt werden kann. Der Volumenstrom des Schrägklärers lag im Betriebszeitraum

zwischen 12 und 18 m³/h und wurde fortlaufend angepasst. Hierauf wurde der Durchsatz der Membrananlage abgestimmt, so dass der Vorlagebehälter zwischen Schrägklärer und Membrananlage weder überfüllt noch vollkommen entleert wurde und ein Mindestfüllstand im Vorlagebehälter vor der Membrananlage zur Sicherstellung des Betriebs gewährleistet war. Der Volumenstrom der Membrananlage lag mit 7-16 m³/h im Durchschnitt 3-5 m³/h unterhalb des Volumenstroms im Schrägklärer. Dies ist hauptsächlich auf den Schlammabzug aus dem Schrägklärer zurückzuführen, der etwa dieser Menge entspricht.

Aufgrund der Anpassung der Volumenströme an den Prozesswasseranfall und der Sicherstellung des Dauerbetriebs sowie der NH₄-N-Entfernungsleistung konnten innerhalb des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) keine darüberhinausgehenden Änderungen der Volumenströme eingestellt und deren Auswirkungen untersucht werden. Sowohl eine Erhöhung als auch eine Verringerung der Volumenströme hätten eine Betriebsunterbrechung aufgrund von fehlendem Prozesswasser oder eine Rückführung des unbehandelten überschüssigen Prozesswassers in den Kläranlagenzulauf zur Folge gehabt.

Zur Beurteilung möglicher Auswirkungen der Beeinflussung des Volumenstroms auf die Entfernungsleistung liegen jedoch Betriebsdaten der Inbetriebnahme 2018 sowie aus der Leistungsfahrt 2020 vor.

Während der ersten Inbetriebnahmephase (03.-13.09.2018) wurde die Membrankontaktorenanlage mit 50 % der Membranfläche (8 Membrankontaktoren) bei Volumenströmen zwischen 8 und 18 m³/h betrieben. Bei 18 m³/h Volumenstrom wurde eine Stickstoffeliminationsrate von > 96 % erreicht, bei 8 m³/h Volumenstrom betrug diese immerhin > 93 %. Die Änderung des Volumenstroms hatte somit während dieses kurzzeitigen Betriebs nur einen geringfügigen Einfluss auf die Entfernungsleistung. Aufgrund der erheblichen Betriebsstörungen während der ersten Inbetriebnahmephase infolge hoher Feststoffkonzentrationen (vgl. Kap. 4.1.2) kann die beobachtete Verschlechterung der Entfernungsleistung jedoch nicht eindeutig auf die Änderung des Volumenstroms zurückgeführt werden.

Im Zuge der Leistungsfahrt (24.-27.08.2020) wurden die Volumenströme des Schrägklärers und der Membrankontaktorenanlage ebenfalls variiert. Über einen Zeitraum von vier Tagen wurden die Volumenströme des Schrägklärers von 15 m³/h auf 36 m³/h und der Membrananlage von 14 m³/h auf 28 m³/h erhöht. Die hierbei ermittelten Stickstoffeliminationsraten sind in Tabelle 4-8 zusammengefasst. Zu Beginn der Leistungsfahrt bei 14 m³/h Volumenstrom der Membrananlage und 15 m³/h des Schrägklärers lag die NH₄-N-Entfernungsleistung bei 96 %; bis zum Ende der Leistungsfahrt sank sie auf 91 % bei Volumenströmen von 28 m³/h für die Membrananlage und 36 m³/h für den Schrägklärer.

Während der Leistungsfahrt enthielten der Zulauf 761-825 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ und der Ablauf 35-74 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ bei pH = 12,4-12,6. Die Erhöhung der Volumenströme ging demnach mit einer geringfügigen Verschlechterung der Entfernungsleistung einher. Eine Erhöhung des Volumenstroms führt zur einer geringeren Kontaktzeit zwischen Membranfläche und Prozesswasser, so dass möglicherweise etwas weniger NH_3 aus dem Prozesswasser durch die Membranporen diffundieren und von der Schwefelsäure absorbiert werden kann.

Tabelle 4-8 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistungen während der Leistungsfahrt der Membrankontaktorenanlage (24.-27.08.2020)

		$\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung (ZWS-AMK3)	Einheit
Volumenstrom	Schrägklärer 15 m ³ /h	96	%
	Membrananlage 14 m ³ /h		
Volumenstrom	Schrägklärer 24 m ³ /h	93	%
	Membrananlage 20 m ³ /h		
Volumenstrom	Schrägklärer 30 m ³ /h	92	%
	Membrananlage 20 m ³ /h		
Volumenstrom	Schrägklärer 36 m ³ /h	91	%
	Membrananlage 28 m ³ /h		

Anzahl der Membranmodule

Als weitere Betriebsgröße wurde die Membranfläche über die Anzahl der betriebenen Membranmodule variiert, da in den drei Stufen der Membrankontaktorenanlage Membranmodule separat zusätzlich zum Regelbetrieb in oder außer Betrieb genommen werden können. Bei einer Verringerung der Anzahl der Membranmodule steht bei gleichem Prozesswasservolumenstrom weniger Membranfläche für die Stickstoffelimination zur Verfügung. Mögliche Folgen könnten eine geringere Entfernungsleistung sowie ein erhöhtes Potenzial von Ablagerungen auf die Membran sein. Eine Erhöhung der Anzahl der Membranmodule könnte dagegen aufgrund der größeren Stoffaustauschfläche die Stickstoffelimination verbessern.

Die Untersuchungen zur Variation der Membranfläche wurden am Ende des Betriebszeitraums im Mai 2021 durchgeführt. Aufgrund mehrerer Betriebsstörungen an Förder- und

Dosierpumpen in diesem Zeitraum konnten die Untersuchungen nur in einem geringeren Umfang durchgeführt werden. Zusätzlich mussten die möglichen Änderungen der Anzahl der Membranmodule an bestehende Bedingungen zur Aufrechterhaltung des Betriebs angepasst werden: In der ersten Stufe der Membrananlage ist der Betrieb z. B. auf mindestens zwei Membranmodule und maximal vier Membranmodule beschränkt.

Unter diesen Betriebsbedingungen wurde in der ersten Stufe zusätzlich zu den ursprünglichen zwei Membranmodulen ein weiteres Membranmodul über einen Zeitraum von einer Woche (03.-07.05.2021) betrieben. Alle weiteren Betriebseinstellungen, d. h. eingestellter pH-Wert ($\text{pH} \approx 12$) und Volumenstrom ($13\text{-}15 \text{ m}^3/\text{h}$), wurden weitestgehend konstant gehalten. Tabelle 4-9 fasst durchschnittliche Betriebsdaten, die am Prozessleitsystem der Anlage abgelesen wurden, während des Zeitraums mit geänderter Modulanzahl sowie während des Regelbetriebs 2021 zusammen. Die Entfernungsleistung wurde auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der Membrankontaktorenanlage bezogen, da die Betriebsänderung und somit der Einfluss direkt an der Anlage vorgenommen wurden.

Tabelle 4-9 Betriebsdaten während der Betriebsphase mit geänderter Membranmodulanzahl (03.-07.05.2021) und während der Betriebsphase 2021

	Betriebsphase 2021	Betriebsphase geänderte Modulanzahl	Einheit
Prozesswasservolumenstrom Membrananlage	14 ± 2	13	m^3/h
$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration im Zulauf	648 ± 67	649 ± 23	mg/l
pH-Wert vor NaOH-Dosierung	$8,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,1$	-
NaOH-Dosierung	3,2-4,3	3,3	l/m^3
pH-Wert nach NaOH-Dosierung	$11,9 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,2$	-
$\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration im Ablauf	190 ± 74	228 ± 47	mg/l
$\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung (ZMK-AMK3)	71 ± 13	65 ± 7	%

Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung während des Betriebs mit geänderter Modulanzahl lag im Mittel bei ca. 65 %. Zum Vergleich lag die Entfernungsleistung in der Betriebsphase 2021 im Durchschnitt bei ca. 71 %. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sinkt die Entfernungsleistung der Membrananlage bei einer Erhöhung der Modulanzahl und somit der zur Verfügung stehenden

Membranfläche, was jedoch mit Bezug auf die oben dargestellten Überlegungen hinsichtlich eines erhöhten Ammoniakübertritts bei vergrößerter Membranfläche nicht plausibel ist.

Da die Durchführung des Versuchs über wenige Tage erfolgte und zum Ende des Betriebszeitraums eine zunehmende Verschlechterung des Stickstoff-Gehalts in der Ammoniumsulfat-Lösung infolge der nachlassenden Membranleistung durch erhöhten Wasserübertritt und potenzielle Ablagerungen zu beobachten war (vgl. Kap. 4.1.1), sind diese Ergebnisse nicht als valide anzusehen. Die Untersuchung müsste über einen längeren Zeitraum mit wiederhergestellter Membranleistung wiederholt werden, um den Einfluss der Membranfläche auf die Entfernungsleistung abschließend beurteilen zu können. Im Rahmen der Projektlaufzeit konnten weitere Untersuchungen mit geänderter Anzahl der Membranmodule aufgrund der betrieblichen Störungen, die zur Außerbetriebnahme der Anlage am 16.05.2021 führten, nicht durchgeführt werden.

Eine gezielte Variation der Betriebsdrücke innerhalb der Prozesswasserbehandlungsanlage konnte aufgrund der Anlagenkonfiguration sowie betrieblicher Randbedingungen nicht vorgenommen werden. Lediglich der Druck auf der Absorbenseite wurde für zwei kurze Zeiträume (03.-08.02. und ab dem 23.03.2021) erhöht, um den möglichen erhöhten Wasserübertritt von der Prozesswasserseite auf die Absorbenseite zu verringern (vgl. Kap. 4.1.1). Dadurch lag auf der Absorbenseite ein höherer Druck als auf der Prozesswasserseite vor, so dass im ungünstigen Fall Schwefelsäure von der Absorbens- auf die Prozesswasserseite gelangt wäre. Dazu wurden nach Absprache mit dem Anlagenhersteller die Drücke auf der Absorbenseite um jeweils 0,15 bar erhöht und lagen damit im Bereich von 0,90-1,20 bar für den Gesamtdruck im System zum Ende des Betriebszeitraums. Die transmembrane Druckdifferenzen innerhalb der ersten und zweiten Membranstufe sanken nach der ersten Druckerhöhung auf der Absorbenseite im Februar durchschnittlich von 0,27 bar auf 0,23 bar (Stufe 1) und 0,14 bar auf 0,09 bar (Stufe 2) (vgl. Kap. 4.1.1, Abbildung 4-3). Währenddessen lag die transmembrane Druckdifferenz der dritten Membranstufe im Bereich von 0,1 bis 0,9 bar (vgl. Kap. 4.1.1). Infolge der Druckerhöhungen auf Absorbenseite wurden allerdings weder eindeutige Verbesserungen der Ammoniumsulfat-Qualität noch ein Schwefelsäure-Übertritt durch die Membran beobachtet. Von einer weiteren Änderung der Betriebsdrücke der Absorbenseite wurde wegen eines möglichen Schwefelsäure-Übertritts abgesehen.

4.1.5 Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien (AP 2.1.6)

Hinsichtlich der Kostenermittlung sowie der Langzeitstabilität der Anlage stellt die Membranreinigung einen wesentlichen Faktor dar. Eine erhöhte Belastung des Prozesswassers mit Feststoffen und Tensiden kann durch Foulingprozesse zur Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Membranen führen. Durch die regelmäßige automatisierte Reinigung mit 1-2%iger Salzsäure werden organische Verunreinigungen nur bedingt von den Membranen entfernt. Neben einer Variation der Frequenz der sauren Reinigungszyklen wurden daher die Auswirkungen einer ergänzenden alkalischen Reinigung untersucht.

Regelmäßige Reinigung mit HCl

Im Regelbetrieb wurde die Membrankontaktorenanlage mit 1-2%iger HCl alle 12 Stunden für ca. 16 Minuten auf der Prozesswasserseite (Mantelseite der Hohlfasermembranen) gereinigt. Der Spülzyklus beginnt mit einer ca. 3 Minuten langen Vorspülung der Membrananlage mit Trinkwasser. Danach werden die Membranen mit der 1-2%igen HCl bis zu einem minimalen pH-Wert von 4,0 oder maximal 10 Minuten im Kreislauf gereinigt. Anschließend wird die Anlage ein weiteres Mal 3 Minuten lang mit Trinkwasser gespült. Die Mikrosiebe werden aufgrund der Anlagenkonfiguration mitgespült. Diese Reinigungsstrategie sowie das zwölfstündige Reinigungsintervall wurden vom Anlagenhersteller empfohlen. Zusätzlich wird die Membrananlage nach jeder Außerbetriebnahme zu Beginn des Betriebs automatisch nach dieser Strategie gereinigt. Die Reinigungslösung im Ablauf der Membrankontaktoren wurde dem Zulauf der Kläranlage wieder zugeführt. Durch die Reinigung mit einer Säure sollen vor allem anorganische Ausfällungen (in erster Linie Calcit) von der Membran entfernt werden.

Der Einfluss der automatischen Reinigung mit HCl auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung wurde anhand von Versuchen untersucht, bei denen über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Reinigung durchgeführt wurde (vgl. Tabelle 4-10). Zusätzlich wurde der Einfluss der HCl-Reinigung nach einer außerplanmäßigen Reinigung mit alkalischem Membranreiniger und anschließender Trocknung der Membranmodule untersucht (vgl. Tabelle 4-11).

Während der ersten Untersuchungen waren Membranmodule in Betrieb, die nicht mit einer zusätzlichen außerplanmäßigen Reinigung (vgl. Kap. 3.1.2) behandelt wurden. In Tabelle 4-10 sind die wichtigsten Betriebsdaten der Membrananlage vom Betrieb mit automatischer HCl-Reinigung, ohne HCl-Reinigung (24 Stunden nach der letzten HCl-Reinigung) sowie ein und zwei Tage nach erneuter Aktivierung der automatischen Reinigung mit HCl zusammengefasst.

Tabelle 4-10 Betriebsdaten während der Untersuchung zur automatischen HCl-Reinigung (23.-26.03.2021)

	Mit HCl-Reinigung (vorher)	Ohne HCl-Reinigung	Mit HCl-Reinigung (nach 1 Tag)	Mit HCl-Reinigung (nach 2 Tagen)	Einheit
pH-Wert im Zulauf	12,3	12,1	11,8	11,8	-
NH ₄ -N-Konzentration im Zulauf	682	719	692	638	mg/l
NH ₄ -N-Konzentration im Ablauf	149	228	158	162	mg/l
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZMK-AMK3)	78	68	77	75	%

Infolge des Auslassens der automatischen Reinigung mit HCl verringert sich die NH₄-N-Entfernungsleistung der Membrananlage von 78 % auf 68 %. Durch Reaktivierung der regelmäßigen HCl-Reinigung konnte die ursprüngliche NH₄-N-Entfernungsleistung von 75-77 % wiederhergestellt werden.

Nach der Umstellung des Betriebs auf Membranmodule nach einer außerplanmäßigen Reinigung mit einem Membranreiniger und sauren Reinigung sowie Trocknung (vgl. Kap. 3.1.2) wurde der Versuch zur Untersuchungen des Einflusses der automatischen Reinigung mit HCl auf die NH₄-N-Entfernungsleistung wiederholt. Die diesbezüglichen Betriebsdaten sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

Tabelle 4-11 Betriebsdaten während der Untersuchung zur automatischen HCl-Reinigung nach Trocknung der Membrankontaktoren (19.-22.04.2021)

	Mit HCl-Reinigung (vorher)	Ohne HCl-Reinigung	Mit HCl-Reinigung (nach 1 Tag)	Mit HCl-Reinigung (nach 2 Tagen)	Einheit
pH-Wert im Zulauf	12,0	12,0	12,2	12,0	-
NH ₄ -N-Konzentration im Zulauf	618	619	662	637	mg/l
NH ₄ -N-Konzentration im Ablauf	197	190	186	213	mg/l
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZMK-AMK3)	68	69	72	67	%

Nach der Betriebsumstellung lagen die NH₄-N-Entfernungsleistungen unabhängig von der automatischen HCl-Reinigung bei 67-72 %, so dass die fehlende Reinigung der Membranen mit HCl über 24 Stunden keine merklichen Auswirkungen mehr auf die Entfernungsleistung hatte. Eine Wiederholung des Versuchs mit Membrankontaktoren nach der Trocknung führte zu einem vergleichbaren Ergebnis: Das 24-stündige Auslassen der automatischen Reinigung resultierte in NH₄-N-Entfernungsleistungen von 68 % und 69 %. Die Auswirkungen einer fehlenden regelmäßigen Reinigung mit HCl über 24 Stunden auf den Betrieb und die Entfernungsleistung sind daher nicht eindeutig.

Während der Untersuchungen wurden Stichproben der HCl-Reinigungslösungen am Ende der Reinigungszyklen im Ablauf der ersten und dritten Membranstufe untersucht. Eine Stichprobe der unbeladenen HCl-Reinigungslösungen konnte aufgrund der Anlagenkonfiguration nicht entnommen werden. Die Proben der Reinigungslösungen wurden u. a. hinsichtlich der Parameter pH-Wert, AFS, TOC und zusätzlich DOC untersucht. Die Ergebnisse stellen Durchschnittswerte der Proben im Ablauf der ersten und dritten Membranstufe dar, weil die HCl-Reinigungslösung während des Reinigungszyklus im Kreislauf zirkuliert wird.

Die HCl-Reinigungslösung hatte einen pH-Wert von 1,7-3,8 (Tabelle 4-12). Die Kreislaufführung der HCl bis zu einem minimalen pH-Wert von 4,0 konnte aufgrund der

Anlagenkonfiguration nicht immer eingehalten werden. Die AFS-Konzentrationen der Reinigungslösungen lagen zwischen 7 und 25 mg/l und weisen auf die Mobilisierung von Ablagerungen von der Membranfläche hin. Die AFS-Konzentration im Prozesswasser an diesen Betriebstagen lag bei 24-33 mg/l. Die DIC- und DOC-Konzentrationen der HCl-Reinigungslösung von 114 ± 91 bzw. 507 ± 92 mg/l deuten sowohl auf anorganische Ablagerungen (wahrscheinlich Calcit; gemessen als DIC in der Reinigungslösung) als auch mögliche organische Ablagerungen (gemessen als DOC) auf der Membran hin, die durch die saure Reinigung gelöst wurden.

Tabelle 4-12 Ergebnisse der Analyse der HCl-Reinigungslösung

	HCl-Reinigungslösung	Einheit
pH-Wert im Zulauf	1,7-3,8	-
AFS	7-25	mg/l
TC	700 ± 73	mg/l
IC	100 ± 65	mg/l
TOC	600 ± 17	mg/l
DTC	621 ± 145	mg/l
DIC	114 ± 91	mg/l
DOC	507 ± 92	mg/l

Außerplanmäßige Reinigung mit alkalischer Membranreinigungslösung

Aufgrund der sukzessiven Verschlechterung der Ammoniumsulfat-Qualität infolge eines erhöhten Wasserübertritts durch die Membranporen sowie Ablagerungen auf der Membran (vgl. Kap. 4.1.1) wurde vom Anlagenhersteller eine außerplanmäßige Reinigung der Membrankontakten mit der alkalischen Membranreinigungslösung „Mem-OT“ empfohlen (vgl. Kap. 3.1.2). Durch die Reinigung mit dem alkalischen Membranreiniger, bestehend aus Natriumdithionit und Natriumhydroxid, sollten mögliche organische Ablagerungen von den Membranen entfernt werden. Diese Strategie wird vom Hersteller empfohlen, wenn die Membranleistung nachlässt und die automatische Reinigung mit Salzsäure keine Verbesserung der Ammoniumsulfat-Qualität bewirkt.

Diese Reinigung erfolgte nach ca. fünfmonatiger Betriebsdauer im laufenden Betrieb und wurde zunächst an Membranmodulen der ersten Stufe durchgeführt, da innerhalb dieser Stufe

über den Säurekreislauf die Ammoniumsulfat-Lösung aufkonzentriert wird und das Hochkonzentrat entsteht. Von zwei Membranmodulen der ersten Stufe (M 1.1.2 und M 2.1.2) wurden am Ende der zweistündigen Rezykulationsphase Stichproben der Reinigungslösung entnommen und analysiert (Tabelle 4-13). Zusätzlich wurde die reine Reinigungslösung „Mem-OT“ untersucht.

Tabelle 4-13 Ergebnisse der Analysen der Reinigungslösungen mit Membranreiniger „Mem-OT“

	Mem-OT	Modul M 1.1.2		Modul M 2.1.2		Einheit
		Absorbensseite	Prozesswasserseite	Absorbensseite	Prozesswasserseite	
pH-Wert	13,3	13,3	13,3	13,3	13,2	-
Temperatur	20,8	20,7	20,5	20,6	20,8	°C
AFS	488	353	349	314	270	mg/l
TC	2.840	3.064	4.141	6.719	7.638	mg/l
IC	2.358	2.571	3.411	6.214	7.017	mg/l
TOC	482	493	730	506	621	mg/l
TN _b	142	226	268	210	244	mg/l

Unabhängig von Membranmodul und Membranseite weisen die Reinigungslösungen geringere AFS-Konzentrationen als die Reinigungslösung „Mem-OT“ auf, so dass davon auszugehen ist, dass die verwendeten Papier- und Glasfaserfilter für die Bestimmung der AFS einer stark alkalischen Reinigungslösung ($\text{pH} > 13$) nicht geeignet sind. Dies wurde bei der Untersuchung der gelösten Kohlenstoffverbindungen ebenfalls beobachtet: Konzentrationen der gelösten organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen (DIC und DOC) waren, verglichen mit den TIC- und TOC-Konzentration, um ein Vielfaches höher. Daher werden die hierbei ermittelten AFS-Konzentrationen bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

Die Konzentrationen der anorganischen und organischen Kohlenstoffverbindungen der Prozesswasser- und Absorbensseite betragen 2,5-7,6 g/l und waren somit um ein Vielfaches höher als die DIC- und DOC-Konzentrationen der HCl-Reinigungslösung (vgl. Tabelle 4-12).



Abbildung 4-14 Membranreinigungslösung „Mem-OT“ nach Reinigung der Membrankontakten

Die Reinigungslösungen wiesen eine deutliche Braunfärbung auf (Abbildung 4-14). Durch Summenbildung aus den zwei Reinigungsschritten und Differenzbildung zur unbeladenen Reinigungslösung „Mem-OT“ wurde für die Module M 1.1.2 und M 2.1.2 die spezifische Beladung der Membranoberflächen mit Kohlenstoffverbindungen ermittelt (Tabelle 4-14).

Tabelle 4-14 Spezifische Beladung der Membranen mit Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen (auf Basis der Untersuchungen zur Reinigung mit Membranreiniger „Mem-OT“)

	M 1.1.2		M 2.1.2		Einheit
	Absorbensseite	Prozesswasserseite	Absorbensseite	Prozesswasserseite	
TC	47	166	494	611	mg/m ²
IC	40	134	491	593	mg/m ²
TOC	7	32	3	18	mg/m ²
TN _b	11	16	9	13	mg/m ²

Anhand der spezifischen Beladungen ist ersichtlich, dass die Beladung der Membranoberflächen mit anorganischen und organischen Kohlenstoffverbindungen auf der Prozesswasserseite beider untersuchter Module jeweils deutlich höher ist als auf der Absorbensseite. Dies ist auf die auch nach der Vorbehandlung erhöhten Frachten sowohl anorganischer Kohlenstoffverbindungen (v. a. Calcit ausfällungen) als auch partikulärer und (makromolekularer) gelöster organischer Verbindungen im Prozesswasser zurückzuführen, die sich zumindest teilweise auf den Membranoberflächen der Prozesswasserseite ablagern. Die spezifischen Beladungen mit Stickstoffverbindungen (TN_b) von 8-16 mg/m² deuten außerdem auf Ablagerungen von Stickstoffverbindungen insbesondere auf der

Prozesswasserseite der Membranen hin. Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse die Bildung von Ablagerungen auf den Membranen aufgrund einer unzureichenden Partikelelimination im Zuge der Vorbehandlung des Prozesswassers.

Die spezifischen Membranbeladungen mit anorganischen und organischen Kohlenstoffverbindungen (IC und TOC) der Membranen M 1.1.2 und M 2.1.2 sind in Abbildung 4-15 gegenübergestellt.

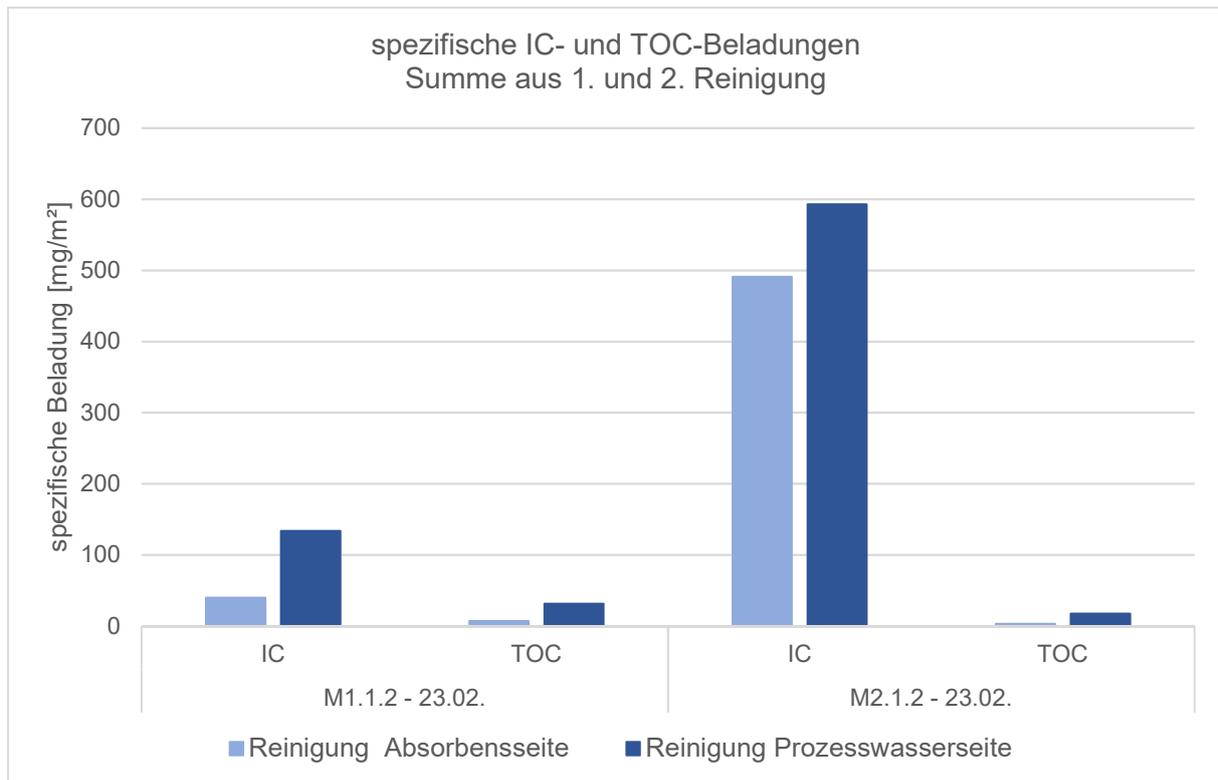


Abbildung 4-15 Spezifische IC- und TOC-Beladungen der Membranmodule M 1.1.2 und M 2.1.2 nach Reinigung mit 5%iger Reinigungslösung „Mem-OT“

Die TOC-Beladungen der Prozesswasserseite lagen bei 32 mg/m² (M 1.1.2) und 18 mg/m² (M 2.1.2). Deutlich höhere IC-Beladungen der Reinigungslösungen von 140 bzw. 593 mg/m² auf der Prozesswasserseite weisen auf überwiegend anorganische Kohlenstoffablagerungen (d. h. Carbonate) hin. Die hohen anorganischen Beladungen auf der Absorbenseite sind allerdings wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die alkalische Reinigungslösung aufgrund der Aufbewahrung in offenen Behältern vor und während des Reinigungsprozesses durch Absorption von Kohlendioxid aus der Umgebungsluft bereits vor dem Reinigungsprozess erhöhte Konzentrationen anorganischen Kohlenstoffs enthielt. Dies relativiert die hohen spezifischen IC-Beladungen auf der Prozesswasserseite zwar, da auch in diesen Werten absorbiertes Kohlendioxid enthalten ist. Dennoch beträgt die Differenz der spezifischen IC-Beladungen zwischen Prozesswasser- und Absorbenseite ca. 100 mg/m², so dass von einer tatsächlichen Remobilisierung anorganischer Ablagerungen auf der

Prozesswasserseite durch die erhöhte Strömung beim Reinigungsprozess auszugehen ist. Die gegenüber dem Modul M 1.1.2 höheren spezifischen IC-Beladungen des Moduls M 2.1.2 sind auf eine längere Betriebszeit dieses Membranmoduls bis zur Reinigung zurückzuführen, so dass sich dort mehr Ablagerungen auf der Membranoberfläche bilden konnten.

Zusätzliche alkalische Reinigung mit NaOH

Da nach der Wiederinbetriebnahme der mit Membranreiniger behandelten Membrankontakten weder eine Erhöhung des Stickstoffanteils in der Ammoniumsulfat-Lösung noch eine Verbesserung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung zu beobachten war, wurde die Reinigungsstrategie für die zwei Membrankontakten der ersten Stufe modifiziert: Zunächst wurde eine 5%ige NaOH-Lösung eine Stunde lang zirkuliert und anschließend 24 Stunden lang zum Einweichen in den Kontakten belassen, bevor eine erneute einstündige Reinigung mit einer frischen 5%igen NaOH-Lösung erfolgte. Nach Spülung mit Trinkwasser bis zur Neutralisierung des pH-Werts wurde abschließend eine 5%ige Zitronensäure-Lösung eine Stunde lang im Kontaktor zirkuliert, um weitere anorganische Ablagerungen von der Membran zu entfernen. Diese Reinigungsprozedur wurde auf Prozesswasser- und Absorbenseite der Membranen durchgeführt.

Auf Grundlage der Analyse der beladenen Reinigungslösungen wurden erneut die spezifischen Membranbeladungen der Module M 1.1.2 und M 2.1.2 mit anorganischen und organischen Kohlenstoffverbindungen nach Reinigung mit 5%iger NaOH sowie nach Spülung mit 5%iger Zitronensäure ermittelt. Geringe spezifische TOC-Beladungen bis max. 8 mg/m^2 weisen darauf hin, dass durch die erneute basische Reinigung mit NaOH nur noch wenig organisches Material von den Membranen gelöst wurde (Abbildung 4-16). Die Differenzen der spezifischen IC-Beladungen zwischen beiden Membranseiten deuten allerdings darauf hin, dass durch die NaOH-Reinigung wiederum anorganische Feststoffe von der Prozesswasserseite der Membranen remobilisiert wurden.

Die Analyse der beladenen 5%igen Zitronensäure ergab keine messbaren TOC-Konzentrationen, so dass in Abbildung 4-17 lediglich die spezifischen Membranbeladungen mit anorganischen Kohlenstoffverbindungen dargestellt sind. Die anorganischen Beladungen der Absorbenseite waren mit $< 1 \text{ mg/m}^2$ sehr niedrig. Die Prozesswasserseiten der Membranen weisen mit 1,4 bzw. 3 mg/m^2 ebenfalls nur niedrige IC-Beladungen auf. Durch die Reinigung der Membranen mit einer sauren Reinigungslösung ($\text{pH} = 1,8\text{-}2,2$) konnten somit keine weiteren anorganischen Ablagerungen von den Membranoberflächen gelöst werden.

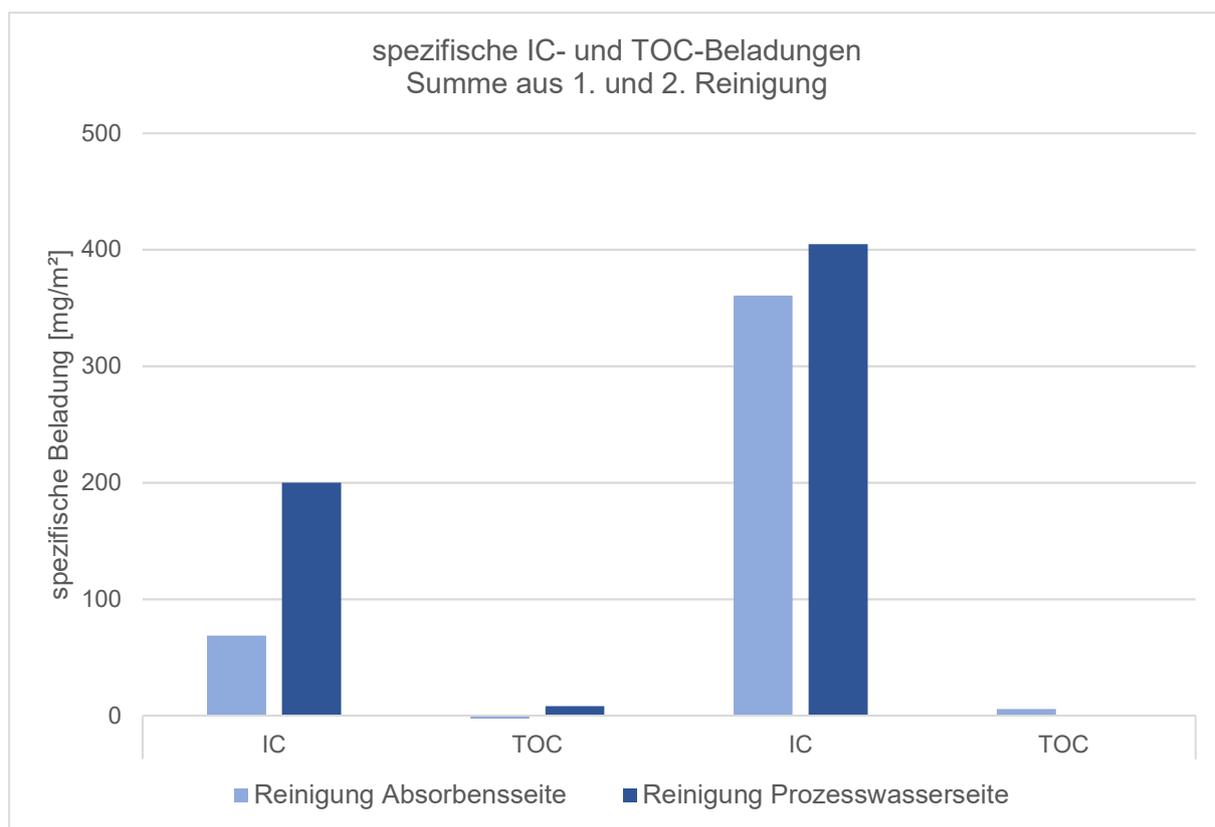


Abbildung 4-16 Spezifische IC- und TOC-Beladungen der Membrankontaktoren nach Reinigung mit 5%iger NaOH

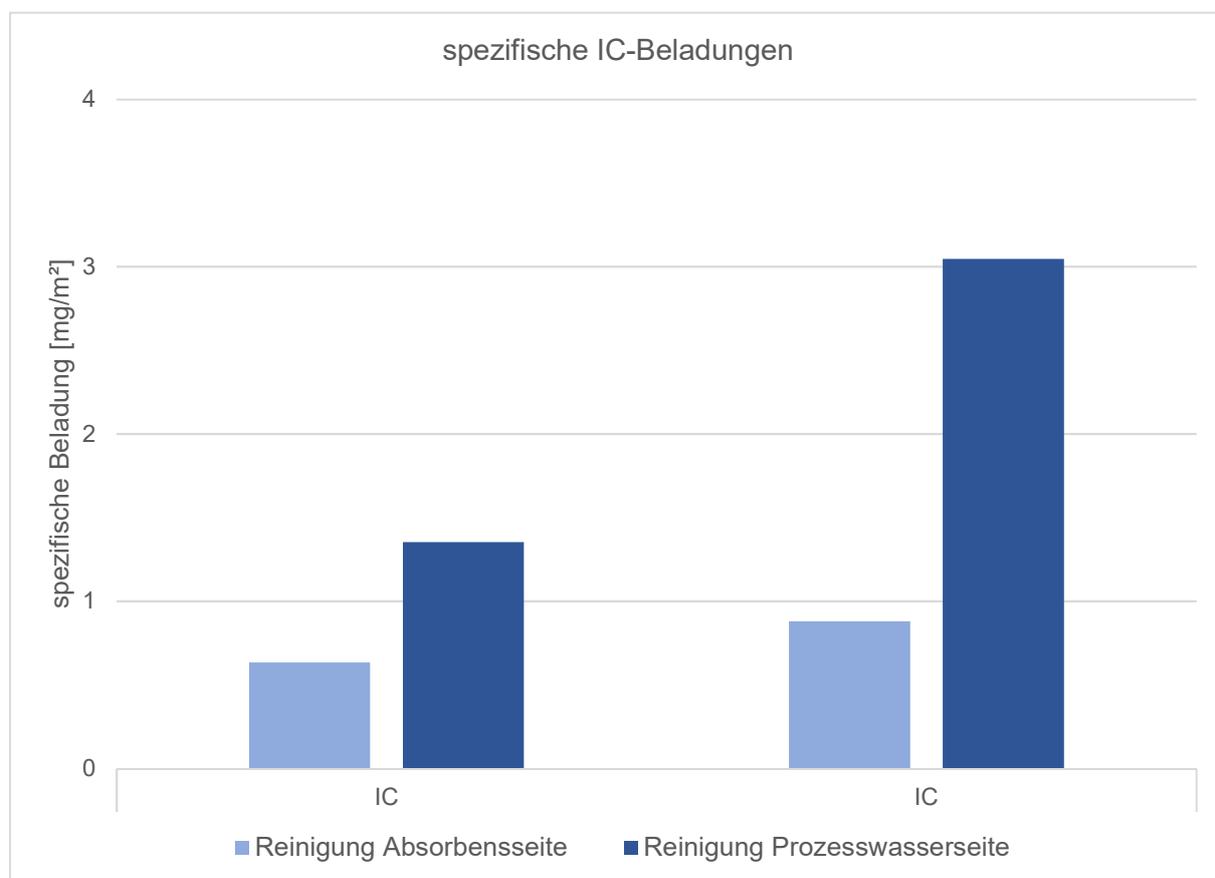


Abbildung 4-17 Spezifische IC-Beladungen der Membrankontaktoren nach Reinigung mit 5%iger Zitronensäure

Die Analysen der eingesetzten Reinigungslösungen deuten insgesamt darauf hin, dass sich auf der Prozesswasserseite der Membranmodule im Laufe des Betriebs anorganische Feststoffe (Carbonate, v. a. Calcit) ablagerten, die durch die hydraulischen Strömungsverhältnisse beim Reinigungsvorgang bereits mit Natronlauge remobilisiert werden konnten. Dies bestätigt die vorherige Annahme sukzessive zunehmender Ablagerungen auf den Membranen aufgrund einer unzureichenden Vorbehandlung des Prozesswassers (vgl. Kap. 4.1.1). Fest anhaftende Anlagerungen von Carbonaten an den Membranen scheinen dagegen von untergeordneter Bedeutung zu sein, da bei der Reinigung mit Zitronensäure keine nennenswerte Lösung anorganischer Kohlenstoffverbindungen festgestellt wurde. Gegen derartige Carbonatanlagerungen wirkt allerdings auch bereits die in 12-stündigen Intervallen automatisiert stattfindende HCl-Reinigung.

Integritätstest

Um einen potenziellen Wasserübertritt durch die Membranen auszuschließen, wurde vor der Wiederinbetriebnahme der gereinigten Membrankontaktoren im März 2021 ein Integritätstest durchgeführt (vgl. Kap. 3.1.2). Laut Membrankontaktorenhersteller 3M sind bis zu 15 l/h Wasserübertritt nach einer Reinigung zu erwarten. Höhere Mengen weisen dagegen auf eine Beeinträchtigung der Membranintegrität hin.

Der Integritätstest der Membranmodule M 1.1.2 und M 2.1.2 zeigte nach der Reinigung mit NaOH und Zitronensäure einen Wasserübertritt von ca. 19 bzw. 46 l/h. Zur Verringerung des Wasserübertritts durch Wiederherstellung der Hydrophobizität der Membranen wurden die gereinigten Membranmodule vor der Wiederinbetriebnahme jeweils mindestens 24 Stunden lang mit warmer Druckluft getrocknet. Nach der Trocknung beider Membranmodule wurde ein weiterer Integritätstest durchgeführt, der mit 5,5 l/h (M 1.1.2) bzw. 7,0 l/h (M 2.1.2) eine deutliche Verringerung des Wasserübertritts zeigte.

Nach Wiederinbetriebnahme der getrockneten und gereinigten Membrankontaktoren stiegen der Stickstoff-Gehalt der Ammoniumsulfat-Lösung von zuvor 1,6 % N auf 2,7 % N und die Stickstoffeliminationsrate von zuvor 73 % auf 78 %. Somit führte die Reinigung mit anschließender Trocknung nur zu einer geringen Verbesserung der Membranleistung.

Tenside

Externe Analysen des Prozesswassers hinsichtlich der Partikelzusammensetzung (vgl. Anhang 5) ergaben, dass im Prozesswasser nach der pH-Wert-Erhöhung anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonate und nichtionische Tenside wie Fettalkoholpolyglycoether nachgewiesen wurden ((OFG-Analytik GmbH 2020b). Zur Herkunft und Auswirkungen können derzeit keine Aussagen getroffen werden.

4.1.6 Ermittlung von Betriebsmitteln (AP 2.1.7)

Die Verbräuche der Betriebsmittel HCl (1-2%ig, zur Membranreinigung), NaOH (50%ig, zur pH-Wert-Einstellung) und H₂SO₄ (78%ig, als Absorbens) sowie elektrischer Energie wurden im gesamten Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) vom Betriebspersonal der HKA Münster erfasst und dokumentiert. Außerdem wurden die Chemikalienverbräuche für die zusätzlichen alkalischen Reinigungen der Membrankontaktoren erfasst. Entschäumer wurden während des Betriebszeitraums nicht verwendet. Zur Auswertung der Betriebsmittelverbräuche wurden diese auf die 145 Betriebstage der Prozesswasserbehandlungsanlage im Betriebszeitraum bezogen.

Salzsäure zur Membranreinigung

Die Reinigung der Membrankontaktoren mit 1-2%iger HCl-Lösung fand während des Betriebs automatisiert in 12-stündigen Intervallen sowie nach jeder Betriebsunterbrechung statt (vgl. Kap. 4.1.5). Die HCl-Verbräuche bewegen sich zwischen 0 und 0,04 m³/d (Abbildung 4-18). Betriebstage mit einem Verbrauch von 0 m³/d lassen sich mit der Ablesung durch unterschiedliches Betriebspersonal bei einem generell geringen HCl-Verbrauch begründen. Negative Verbräuche sind auf eine fehlerhafte Dokumentation zurückzuführen und werden bei der Auswertung nicht betrachtet. Der Ausreißer am 05.11.2020 (0,07 m³/d) ist ebenfalls auf eine fehlerhafte Dokumentation zurückzuführen, da am Folgetag ein negativer Verbrauch erfasst wurde und die Anlage im Regelbetrieb war.

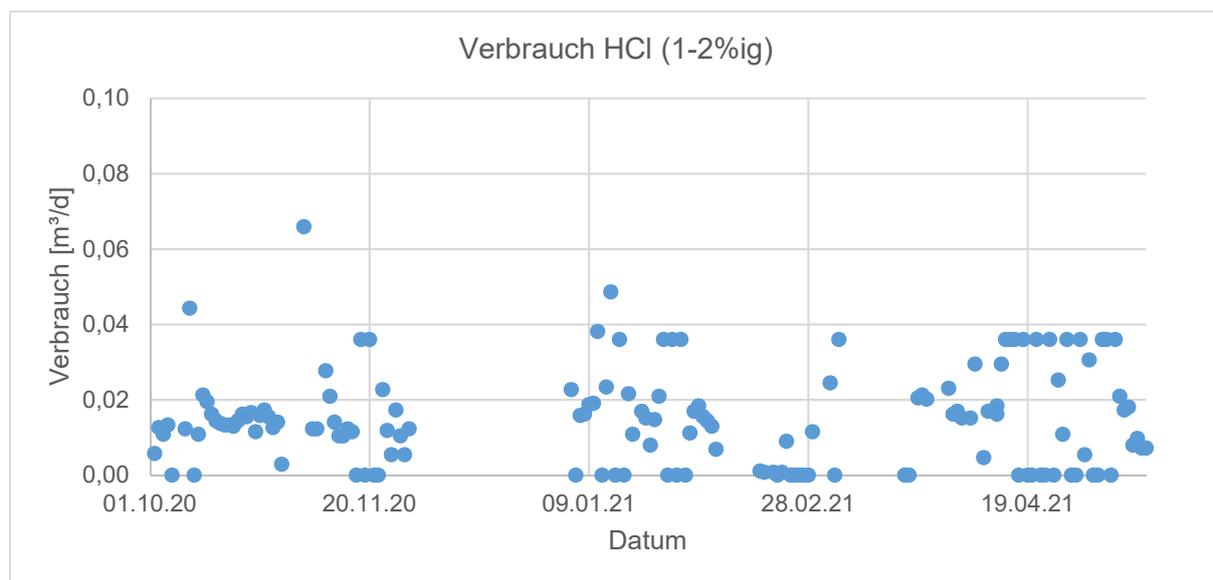


Abbildung 4-18 HCl-Verbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

Der Füllstand des HCl-Behälters (3,6 m³ Gesamtvolumen) nahm über den Betriebszeitraum gleichmäßig ab (Abbildung 4-19). Im Zeitraum 17.02.2021-31.03.2021 war die Anlage

zeitweise außer Betrieb, und die Membrankontaktoren wurden einer außerplanmäßigen Reinigung mit einem alkalischen Membranreiniger unterzogen (vgl. Kap. 3.1.2). In diesem Zeitraum war der HCl-Verbrauch so gering und teilweise über Tage nicht vorhanden, so dass der Füllstand während dieses Zeitraums kaum abnimmt. Im Dezember 2020 war die Membrankontaktorenanlage außer Betrieb (vgl. Kap. 4.1.1).

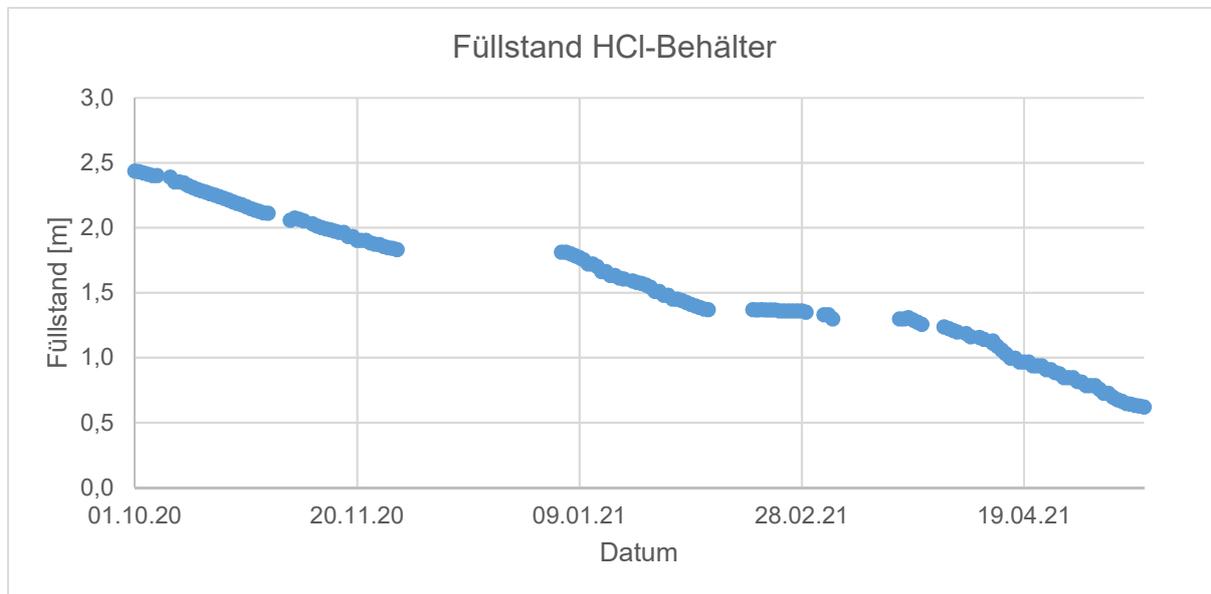


Abbildung 4-19 Füllstand des HCl-Behälters während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

Im Betriebszeitraum wurden durchschnittlich $0,015 \text{ m}^3/\text{d}$ HCl für die automatischen Reinigungszyklen verbraucht. Bezogen auf die aus dem Prozesswasser entfernte Stickstofffracht wurden im Betriebszeitraum durchschnittlich $0,11 \text{ l/kg NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ verbraucht. Die Ermittlung des auf die entfernte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht bezogenen spezifischen HCl-Verbrauchs basiert auf den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zulauf der Membrananlage (ZMK) und dem Durchsatz der Membrankontaktorenanlage. Die Entfernungsleistung wurde aus der Differenz der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zulauf (ZMK) und im Ablauf der Membrankontaktorenanlage (AMK3) berechnet. Vergleichswerte hinsichtlich des HCl-Verbrauchs aus der Planungsphase der Anlage und vom Pilotanlagenbetrieb im Jahre 2013 sind nicht vorhanden, so dass der tatsächliche HCl-Verbrauch nicht bewertet werden kann. Während des Betriebszeitraums wurden die ursprünglichen 3 m^3 HCl nicht vollständig verbraucht, so dass am Ende des Betriebszeitraums noch etwa $0,74 \text{ m}^3$ HCl vorhanden waren. Bei kontinuierlichem Normalbetrieb der Anlage würden 3 m^3 HCl somit für einen rund fünf- bis sechsmonatigen Anlagenbetrieb ausreichen.

Für die Reinigung der Membrankontaktoren mit dem Membranreiniger „Mem-OT“ liegen keine detaillierten Verbrauchsdaten vor. Pro Membrankontaktorenmembran (Außen- oder Innenseite der Hohlfasermembranen) wurde je ca. 1 l des alkalischen Membranreinigers mit $13\text{-}15 \text{ l}$ Wasser

verdünnt. Der alkalische Membranreiniger „Mem-OT“ wurde in einem 25-l-Behälter geliefert, so dass ca. 14 Membrankontaktoren mit einem Behälter „Mem-OT“ gereinigt werden können. Das Intervall der Reinigungen hängt vom Zustand der Membranleistung ab: Im gesamten Projektzeitraum (01.09.2017-31.05.2021) wurden die Membrankontaktoren zweimal und im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) einmal mit dem Membranreiniger „Mem-OT“ gereinigt. Darüber hinaus wurde während des Betriebszeitraums eine Reinigung mit 5%iger Zitronensäure-Lösung durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.5). Hierfür wurden ca. 1,5 l einer 50%igen Zitronensäure mit 11-12 l Wasser verdünnt.

Natronlauge zur pH-Wert-Einstellung im Prozesswasser

Zur Einstellung des pH-Werts des Prozesswassers im Zulauf zum Schrägklärer wurde 50%ige NaOH verwendet. Der NaOH-Verbrauch über den Betriebszeitraum ist in Abbildung 4-20 dargestellt.

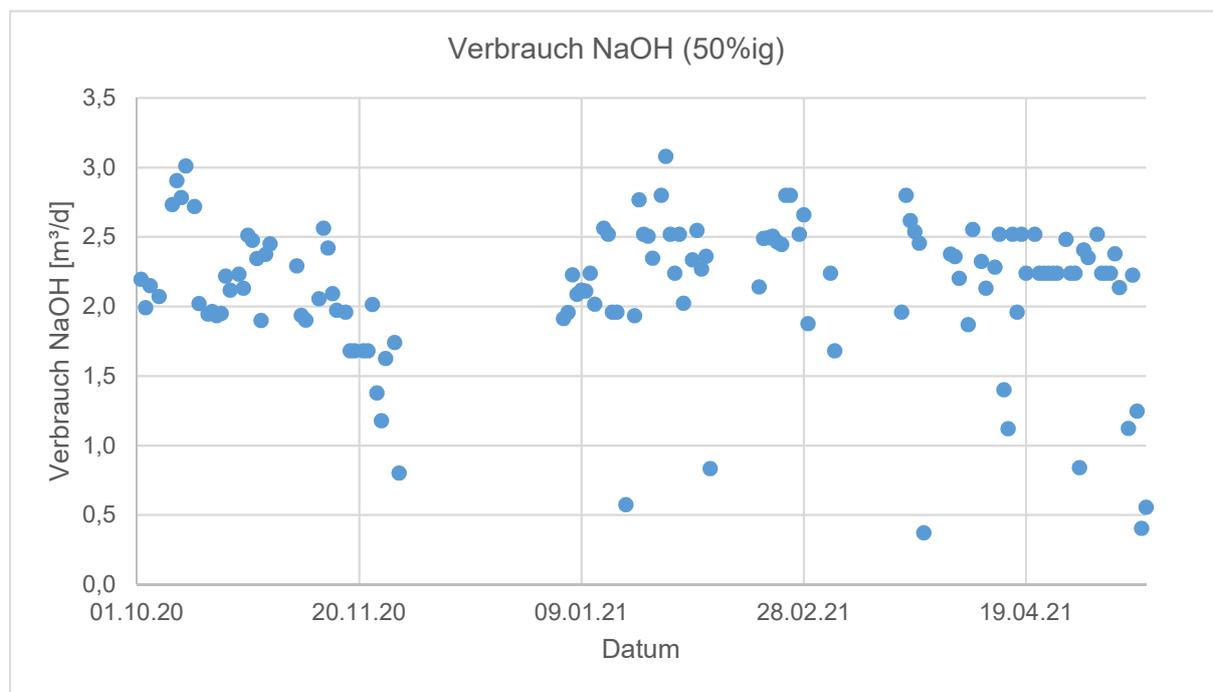


Abbildung 4-20 NaOH-Verbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

Der durchschnittliche NaOH-Verbrauch betrug im Betriebszeitraum 1,90 m³/d und bewegte sich in einem Bereich von 0,37 bis 3,08 m³/d. NaOH-Verbräuche < 1 m³/d lassen sich auf Betriebstage zurückführen, an denen der Schrägklärer außer Betrieb genommen wurde, so z. B. am 29.11.2020 vor der Außerbetriebnahme der gesamten Prozesswasserbehandlungsanlage und am 19.01.2021 vor der Reinigung des Schrägklärers. Weitere niedrige NaOH-Verbräuche in der Betriebsphase 2021 können den auftretenden

Betriebsproblemen (z. B. Ausfall von Förderpumpen) zugeschrieben werden. Infolgedessen wurde der Betrieb automatisch unterbrochen.

Deutlich höhere NaOH-Verbräuche (z. B. 09.-15.10.2020) sind auf veränderte pH-Wert-Einstellungen im Prozesswasser zurückzuführen. In der Betriebsphase 2020 wurde im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung der pH-Wert des Prozesswassers über die NaOH-Dosierung variiert (pH = 10-12; vgl. Kap. 4.1.2). Der NaOH-Verbrauch in der Betriebsphase 2020 lag zwischen 0,86 und 3,23 m³/d.

In der Betriebsphase 2021 wurde der pH-Wert des Prozesswassers dauerhaft auf pH ≈ 12 eingestellt. Außerdem wurde der Durchsatz des Schrägklärers zur Aufrechterhaltung eines kontinuierlichen Betriebs entsprechend der anfallenden Prozesswassermenge von ca. 283 m³/d (2020) auf ca. 394 m³/d erhöht. Der zur pH-Einstellung erforderliche NaOH-Volumenstrom musste dementsprechend angepasst werden, so dass es einen Zusammenhang zwischen NaOH-Verbrauch und Durchsatz des Schrägklärers gibt (Abbildung 4-21).

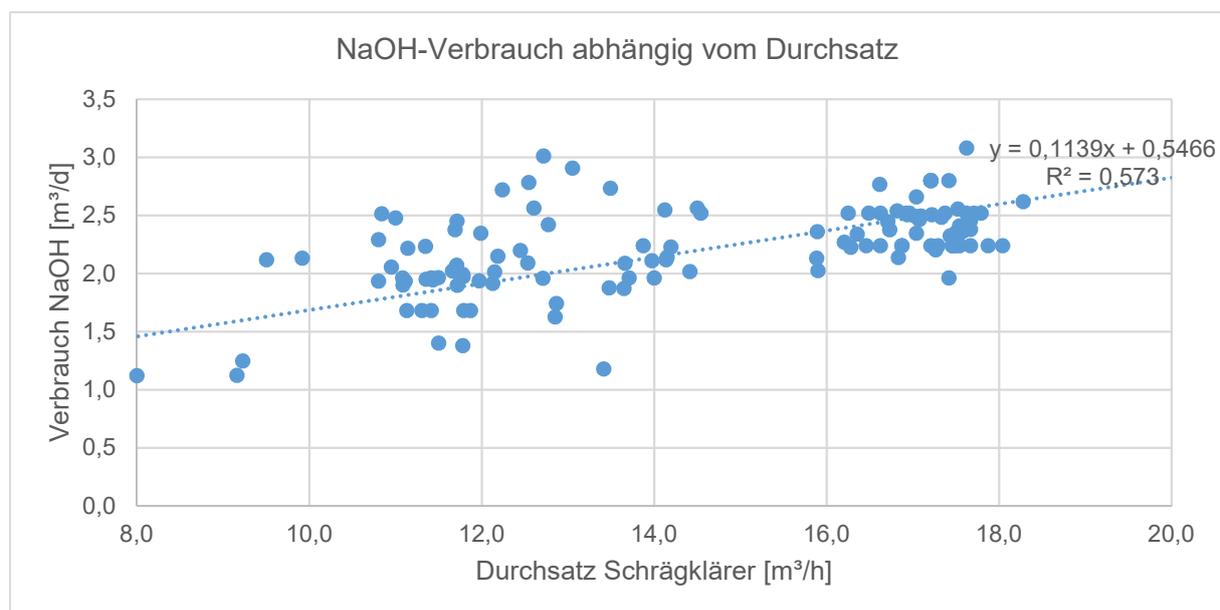


Abbildung 4-21 NaOH-Verbrauch in Abhängigkeit vom Durchsatz des Schrägklärers

Der NaOH-Verbrauch hängt neben dem Anlagendurchsatz vom eingestellten pH-Wert ab. Eine Erhöhung um eine pH-Einheit geht mit der Verzehnfachung der Hydroxidionen-Konzentration einher, so dass der NaOH-Bedarf mit steigendem pH-Wert exponentiell ansteigt. Auf Grundlage der vorhandenen Betriebsdaten lässt sich dieser Zusammenhang

Tabelle 4-15 Durchschnittlicher NaOH-Verbrauch der Membrankontaktorenanlage auf Grundlage der Betriebsmitteldaten (2020-21)

	Gesamter Betriebszeitraum	2020	2021	Einheit
NH ₄ -N-Konzentration im ZMK	673	722	648	mg/l
NH ₄ -N-Fracht im ZMK	193	162	211	kg/d
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (ZMK-AMK3)	74	80	71	%
NH ₄ -N-Fracht (entfernt)	142	129	149	kg/d
Durchsatz Membrananlage	287	224	325	m ³ /d
Verbrauch NaOH	2.036	1.782	2.186	l/d
Volumenverbrauch NaOH pro kg NH ₄ -N _{entfernt}	14,3	13,8	14,7	l/kg
Massenverbrauch NaOH pro kg NH ₄ -N _{entfernt}	21,8	21,1	22,4	kg/kg

Während der Planungsphase der Membrankontaktorenanlage wurde mittels Titrationsversuchen eines externen Labors der Wessling GmbH der spezifische NaOH-Verbrauch prognostiziert (2016). Diese Prognosedaten lassen sich allerdings nicht mit den aktuellen Betriebsdaten vergleichen, da das 2016 untersuchte Prozesswasser aufgrund der damaligen Faulschlammwässerung mit Kammerfilterpressen und Kalkmilch-Konditionierung bereits einen höheren pH-Wert ($\text{pH} > 11$) aufwies und somit weniger NaOH für die erforderliche pH-Einstellung benötigt wurde.

Im Rahmen einer Masterarbeit wurden u. a. Titrationsversuche mit dem bei der heutigen Faulschlammwässerung über Schlammwässerungszentrifugen mit Polymerkonditionierung anfallenden Prozesswasser der HKA Münster durchgeführt (Barteldrees 2021). Das Prozesswasser wurde mit 50%iger NaOH bis $\text{pH} = 12,0$ titriert. Anhand der dabei verbrauchten NaOH-Menge von 7,75 ml/l, dem durchschnittlichen Durchsatz der Prozesswasserbehandlungsanlage und der entfernten NH₄-N-Fracht über den gesamten Betriebszeitraum wurde der spezifische NaOH-Verbrauch pro kg entferntes NH₄-N mit ca. 16 l NaOH/kg NH₄-N_{entfernt} berechnet. Der so ermittelte spezifische NaOH-Verbrauch liegt damit zwar noch etwas über dem anhand der Betriebsmittelverbräuchen berechneten

Verbräuche (vgl. Tabelle 4-15), jedoch in einem ähnlichen Bereich, so dass der aus den Betriebsmittelverbräuchen spezifische NaOH-Verbrauch plausibel ist.

Der im Rahmen des Projekts ermittelte spezifische NaOH-Verbrauch erscheint verhältnismäßig hoch, was vor allem auf den erhöhten NaOH-Bedarf zur Einstellung von $\text{pH} \approx 12,0$ zurückzuführen ist. Eine ergänzende Erhöhung der Prozesswassertemperatur würde das Dissoziationsgleichgewicht zum Ammoniak verschieben und durch einen dann niedriger einzustellenden pH-Wert den spezifischen NaOH-Verbrauch reduzieren (vgl. Kap. 2.2).

Schwefelsäure

Die zwei Säurekreisläufe für die Rezirkulation des Absorbens (78%ige Schwefelsäure) werden aus einem Lagerbehälter (30 m^3) mit unbeladener H_2SO_4 versorgt. Die zwei H_2SO_4 -Lösungen werden jeweils solange im Kreis geführt, bis ein bestimmter pH-Wert oder Wasserstand erreicht wurde. Im System wird Schwefelsäure im Hoch- und Niederkonzentrattank der Absorbens-Lösung verbraucht, indem diese zu Beginn der Aufkonzentrierung des Absorbens in den jeweiligen Behälter dosiert wird. Zur pH-Wert-Einstellung wird dem Hochkonzentrat nach Abzug der produzierten Ammoniumsulfat-Lösung und Überführung des Niederkonzentrats frische H_2SO_4 zudosiert. Dem Niederkonzentrat wird ebenfalls bis zu einem bestimmten pH-Wert unbeladene H_2SO_4 zugegeben (vgl. Kap. 4.1.3).

Der Verbrauch der H_2SO_4 lag während des Betriebszeitraums weitestgehend in einem Bereich zwischen $0,1$ und $1 \text{ m}^3/\text{d}$ und durchschnittlich bei $0,55 \text{ m}^3/\text{d}$ (Abbildung 4-23). Betriebstage, an denen ein H_2SO_4 -Verbrauch von 0 m^3 dokumentiert wurde, sind auf Fehler bei der Dokumentation zurückzuführen. H_2SO_4 -Verbräuche $> 1 \text{ m}^3/\text{d}$ können anhand der vorhandenen Betriebsdaten nicht durch bestimmte Betriebszustände erklärt werden. Lediglich der Ausreißer am 13.05.2021 kann auf eine fehlerhafte Dosierung der H_2SO_4 -Pumpe zurückgeführt werden.

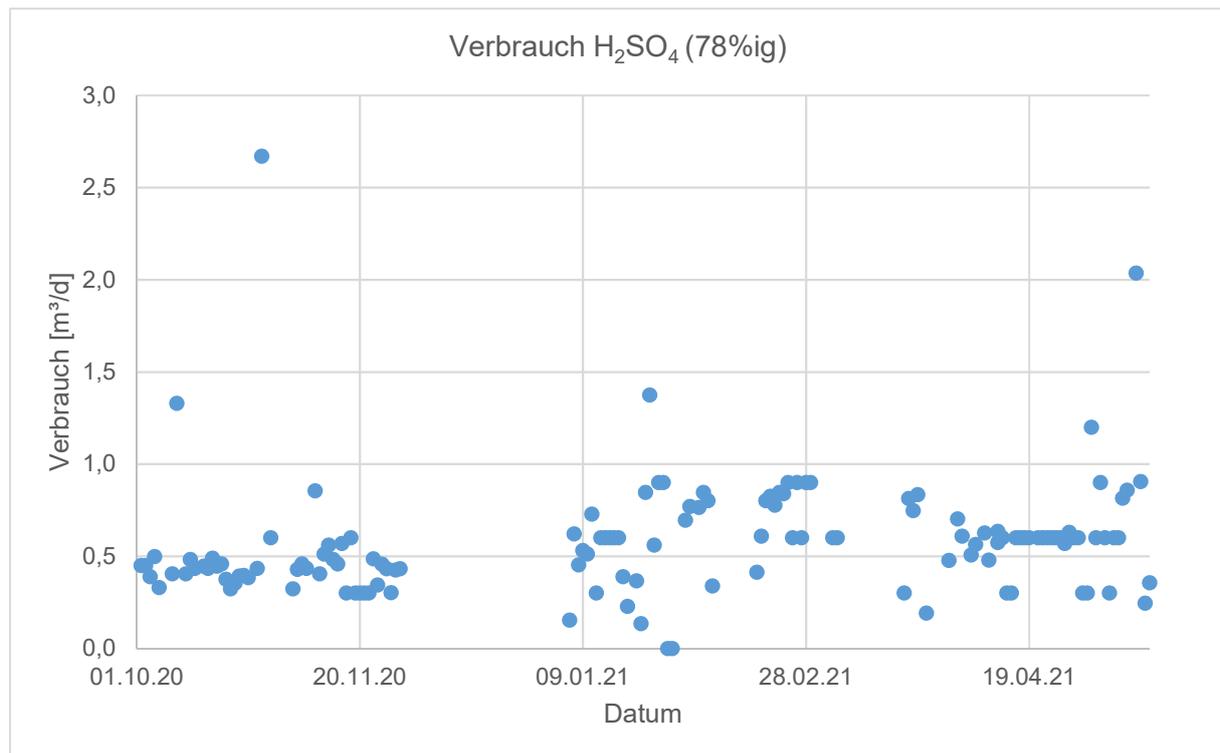


Abbildung 4-23 H₂SO₄-Verbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

Im Laufe des Betriebszeitraums nimmt die Streuung der täglichen H₂SO₄-Verbräuche zu. In der ersten Betriebsphase (01.10.-30.11.2020) lag der Verbrauch in einem relativ engen Bereich zwischen 0,3 und 0,85 m³/d mit durchschnittlich 0,44 m³/d H₂SO₄. Dagegen bewegte sich der H₂SO₄-Verbrauch in der zweiten Betriebsphase (01.01.-16.05.2021) meistens zwischen 0,14 und 1,20 m³/d und betrug durchschnittlich 0,61 m³/d, so dass in der zweiten Betriebsphase häufig mehr Schwefelsäure benötigt wurde als zuvor. Der unregelmäßige H₂SO₄-Verbrauch lässt sich auf verschiedene Betriebszustände zurückführen, die nachfolgend erläutert werden.

Innerhalb der zweiten Betriebsphase ist die Streuung im Zeitraum vom 01.01.-07.03.2021 besonders auffällig. In diesem Zeitraum nahm der Stickstoff-Gehalt der Ammoniumsulfat-Lösung kontinuierlich von 2,5-3,0 % N (am Ende der ersten Betriebsphase) auf ca. 1,5 % N ab, was hauptsächlich auf einen im Laufe des Betriebszeitraums erhöhten Wasserübergang durch die Membran auf die Absorbenseite zurückzuführen ist (vgl. Kap. 4.1.1). Dies wird durch eine Abnahme der Befüllungsintervalle der Hoch- und Niederkonzentrattanks während des betrachteten Zeitraums und somit erhöhte H₂SO₄-Verbräuche bestätigt.

Nach der daraufhin erfolgten außerplanmäßigen Membranreinigung mit einer alkalischen Reinigungslösung „Mem-OT“ und Trocknung der Membrankontaktoren (vgl. Kap. 3.1.2) nahm die Schwankungsbreite der H₂SO₄-Verbräuche wieder ab (22.03.-16.05.2021). Lediglich zum

Ende der Betriebsphase schwankte der Verbrauch erneut deutlich, was auf eine daraufhin festgestellte Störung der H₂SO₄-Dosierpumpen zurückzuführen ist.

Im Rahmen der Anlagenplanung wurde auf Grundlage vorhandener Daten sowie Annahmen ein H₂SO₄-Verbrauch von 1,20 m³/d prognostiziert (Tabelle 4-16). Dazu wurden die zu erwartende mittlere N_{ges}-Fracht im Zulauf der Membrankontaktorenanlage (vgl. Kap. 3.2.2), die NH₄-N-Entfernungsleistung und die Konzentration der eingesetzten H₂SO₄ verwendet. Dabei wurde mit 504 kg/d NH₄-N-Fracht und einer 90%igen Stickstoffelimination von höheren Stickstofffrachten und -Entfernungsleistungen ausgegangen, als sie im späteren Betrieb vorlagen (Ingenieurbüro Frilling GmbH 2014).

Die Berechnung des stöchiometrischen H₂SO₄-Verbrauchs anhand der Betriebsdaten des Betriebszeitraums 2020-21 ergibt mit 0,38 m³/d einen niedrigeren Wert als die frühere Prognose. Dies ist hauptsächlich auf die mit 193 kg/d deutlich geringere NH₄-N-Fracht im Zulauf zurückzuführen. Die NH₄-N-Fracht wurde anhand der NH₄-N-Konzentration im Zulauf der Membrankontaktorenanlage (ZMK) und des mittleren Durchsatzes der Membrankontaktorenanlage im Betriebszeitraum ermittelt, die deutlich niedriger sind als die bei der Anlagenplanung angenommenen Grundlagendaten.

Tabelle 4-16 Berechnete H₂SO₄-Verbräuche auf Grundlage von Planungsdaten (2014) und Betriebsdaten (2020-21)

	Prognose (2014)	Berechnung anhand von Betriebsdaten (2020-21)	Einheit
NH ₄ -N-Konzentration	732	673	mg/l
NH ₄ -N-Fracht	504	193	kg/d
NH ₄ -N-Entfernungsleistung	90	74	%
NH ₄ -N-Fracht (entfernt)	454	142	kg/d
Volumenstrom der Membrankontaktorenanlage	633	287	m ³ /d
H ₂ SO ₄ -Verbrauch	2.045	934	kg/d
	1,20	0,38	m ³ /d

Aus den tatsächlichen Betriebsmittelverbräuchen geht ein täglicher H₂SO₄-Verbrauch von 0,55 m³/d für den gesamten Zeitraum hervor, der somit höher ist als der zuvor auf Grundlage

der Betriebsdaten berechnete stöchiometrische Verbrauch von 0,38 m³/d (Tabelle 4-17). Die tatsächlichen H₂SO₄-Verbräuche der Betriebsphasen 2020 und 2021 liegen mit 0,44 m³/d (2020) und 0,61 m³/d (2021) ebenfalls höher als die auf Grundlage der Betriebsdaten berechneten stöchiometrischen Werte (0,34 m³/d für 2020 und 0,39 m³/d für 2021; nicht in Tabelle 4-17 enthalten).

Tabelle 4-17 H₂SO₄-Verbräuche anhand entfernter NH₄-N-Fracht aus dem Prozesswasser

	Prognose (2014)	Tatsächliche Betriebsdaten			Einheit
		gesamter Betriebs- zeitraum	Betriebsphase 2020	Betriebsphase 2021	
NH ₄ -N-Konzentration	732	673	722	648	mg/l
NH ₄ -N-Fracht	504	193	162	211	kg/d
NH ₄ -N-Entfernungsleistung	90	74	80	71	%
NH ₄ -N-Fracht (entfernt)	454	142	129	149	kg/d
Volumenstrom der Membrankontaktorenanlage	633	287	224	325	m ³ /d
H ₂ SO ₄ -Verbrauch	1,20	0,55	0,44	0,61	m ³ /d
Spez. H ₂ SO ₄ -Verbrauch pro kg NH ₄ -N _{entfernt}	2,7	3,9	3,4	4,1	l/kg
Spez. H ₂ SO ₄ -Verbrauch pro kg NH ₄ -N _{entfernt}	4,5	6,6	5,9	7,0	kg/kg

Die Unterschiede zwischen berechnetem und tatsächlichem H₂SO₄-Verbrauch sind vor allem auf die Annahme eines gleichmäßigen H₂SO₄-Verbrauchs bei der Berechnung anhand der Betriebsdaten zurückzuführen. Im praktischen Betrieb beeinflussen jedoch verschiedene Betriebszustände (z. B. vermehrte Spülintervalle), Betriebsstörungen durch defekte Aggregate (z. B. Dosierpumpe, Schieber) und Schwankungen der Eliminationsleistung der Anlage den tatsächlichen H₂SO₄-Verbrauch und führen somit zu höheren Verbräuchen. Insbesondere in der Betriebsphase 2021 wurde der H₂SO₄-Verbrauch durch verringerte Entfernungsleistung, erhöhten Wasserübertritt und defekte H₂SO₄-Dosierpumpen negativ beeinflusst.

Der mit $2,7 \text{ l H}_2\text{SO}_4/\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ in der Planungsphase prognostizierte H_2SO_4 -Verbrauch bezogen auf die entfernte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht liegt deutlich unter dem Verbrauch über den gesamten Betriebszeitraum von durchschnittlich $3,9 \text{ l H}_2\text{SO}_4/\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ (vgl. Tabelle 4-17). Dies ist darauf zurückzuführen, dass im tatsächlichen Betrieb aufgrund der Regelkriterien die stöchiometrische Mindestmenge nicht erreicht werden kann, sondern Säure unverbraucht bei pH 4,1 ausgeschleust wird. Zusätzlich bewirkten Betriebsprobleme durch erhöhten Wasserübertritt und Störungen bei der Dosierung einen höheren spezifischen H_2SO_4 -Verbrauch. Diese Betriebsprobleme wurden hauptsächlich in der Betriebsphase 2021 festgestellt und gehen mit dem höherem spezifischen H_2SO_4 -Verbrauch von $7,0 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ einher.

Stromverbrauch

Der Stromverbrauch wurde für die Membrankontaktorenanlage mit allen zugehörigen Komponenten und Aggregaten (z. B. H_2SO_4 -Dosierpumpen, Förderpumpen für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ASL}$ und Prozesswasser) sowie die Mikrosiebe erfasst. Dagegen konnten für die Beschickungspumpen des Schrägklärers und des Tiefenfilters sowie die Rührwerke im Schrägklärer keine Stromverbräuche ermittelt werden.

Der Verbrauch elektrischer Energie der Membrankontaktorenanlage wird daher auf die Durchsatzmenge der Membrankontaktorenanlage bezogen angegeben. Der durchschnittliche Stromverbrauch über den gesamten Betriebszeitraum lag bei 110 kWh/d und schwankte zwischen 50 und 240 kWh/d (Abbildung 4-24). Betriebstage, an denen ein Stromverbrauch von 0 kWh (31.10.2020, 20.11.2020) dokumentiert wurde, sind auf eine fehlerhafte Ablesung zurückzuführen, da am folgenden oder vorherigen Betriebstag ein deutlich höherer Verbrauch dokumentiert wurde. Der Ausreißer am 02.05.2021 mit 426 kWh/d ist ebenfalls auf eine fehlerhafte Dokumentation zurückzuführen, da am Folgetag ein negativer Stromverbrauch dokumentiert wurde (in der Abbildung nicht dargestellt). Die Membrananlage wurde am 30.11.2020 außer Betrieb und erst am 05.01.2021 wieder in Betrieb genommen. Der Stromverbrauch am 05.01.2021 (411 kWh/d) kann daher als Ausreißer betrachtet werden, da innerhalb dieser Zeit kein Anlagenbetrieb mit Prozesswasser stattfand.

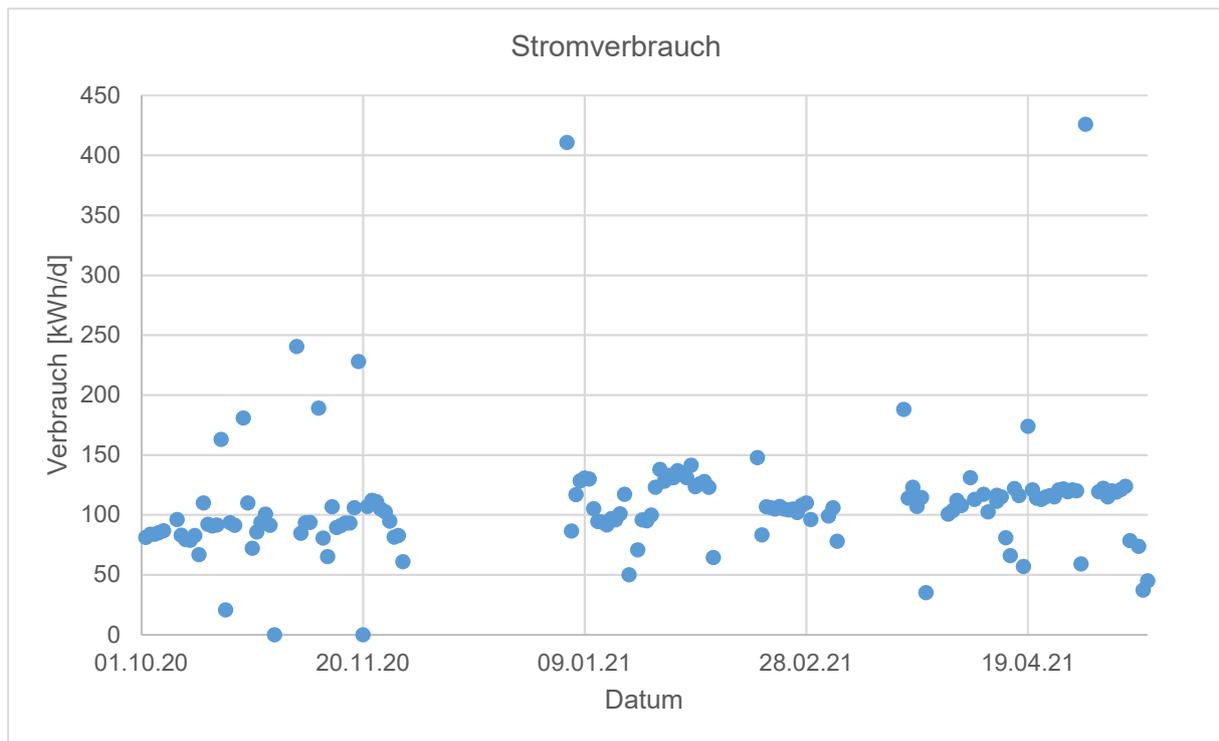


Abbildung 4-24 Stromverbrauch im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

In der Betriebsphase 2021 wurde mit durchschnittlich 121 kWh/d ein höherer Stromverbrauch als in der Betriebsphase 2020 mit durchschnittlich 91 kWh/d ermittelt, was auf den mit 325 m³/d gegenüber 2020 (224 m³/d) erhöhten Durchsatz der Membrankontaktorenanlage und somit eine gesteigerte Pumpenleistung zurückzuführen ist (Tabelle 4-18). Der Volumenstrom der Membrananlage wurde 2021 auf 14 ± 2 m³/h (2020: 9 ± 2 m³/h) entsprechend der Behandlung der anfallenden Prozesswassermenge im kontinuierlichen Betrieb angepasst.

Der spezifische Stromverbrauch im Betriebszeitraum betrug auf den Durchsatz der Membrankontaktorenanlage bezogen durchschnittlich 0,38 kWh/m³ und auf die entfernte NH₄-N-Fracht bezogen 0,77 kWh/kg NH₄-N_{entfernt} (Tabelle 4-18). Der spezifische Stromverbrauch stieg von durchschnittlich 0,71 kWh/kg NH₄-N_{entfernt} in der Betriebsphase 2020 auf durchschnittlich 0,82 kWh/kg NH₄-N_{entfernt} in der Betriebsphase 2021.

Tabelle 4-18 Stromverbrauch der Membrankontaktorenanlage auf Grundlage der Betriebsmitteldaten

	Gesamter Betriebszeitraum	2020	2021	Einheit
NH ₄ -N-Konzentration	673	722	648	mg/l
NH ₄ -N-Fracht	193	162	211	kg/d
NH ₄ -N-Entfernungsleistung	74	80	71	%
NH ₄ -N-Fracht (entfernt)	142	129	149	kg/d
Volumenstrom der Membrankontaktorenanlage	287	224	325	m ³ /d
Stromverbrauch	110	91	121	kWh/d
Spez. Stromverbrauch pro m ³ behandeltes Wasser	0,38	0,41	0,37	kWh/m ³
Spez. Stromverbrauch pro kg NH ₄ -N _{entfernt}	0,77	0,71	0,82	kWh/kg

Auf Grundlage der Betriebsdaten von Pilotanlagen-Versuchen auf der HKA Münster (2013, vgl. Kap. 4.1.7) wurden für den damaligen Betrieb spezifische Stromverbräuche von 0,2-0,3 kWh/m³ und 0,51 kWh/kg NH₄-N_{entfernt} berechnet. Diese Stromverbräuche sind grobe Schätzungen aus dem Pilotanlagenbetrieb (vgl. Kap. 4.1.7) und basieren nicht auf den tatsächlichen Betriebsdaten der Großanlage.

Insgesamt sind die tatsächlichen Stromverbräuche der großtechnischen Membrankontaktorenanlage mit den für Betriebsbedingungen im Projektantrag geschätzten Erwartungswerten von 0,5-0,8 kWh/kg N_{entfernt} vergleichbar. Allerdings konnten die Stromverbräuche einiger Aggregate der Prozesswasservorbehandlung nicht erfasst werden (siehe oben), die bei einer vollständigen energetischen Bewertung der gesamten Prozesswasserbehandlung jedoch noch zu berücksichtigen wären.

4.1.7 Auswirkungen der Umstellung der Schlammentwässerung auf den Einsatz von Polymeren (AP 2.1.8)

Im Nachgang der Antragstellung wurde die Faulschlammentwässerung der HKA Münster im Jahre 2018 von Kammerfilterpressen mit Kalkmilch-Konditionierung auf Zentrifugen mit Polymer-Konditionierung umgestellt. Die gesamte Konfiguration und der Betrieb der installierten Membrankontaktorenanlage (inkl. Vorbehandlungsstufen) mussten daher an die Schlammentwässerung mit Polymer-Konditionierung angepasst werden. Der im Projektantrag genannte Einfluss der Polymer-Konditionierung auf den Gesamtprozess wurde daher aufgrund der bereits erfolgten dauerhaften Polymer-Konditionierung im vollen Umfang untersucht und in der Bewertung des Betriebs der Membrankontaktorenanlage berücksichtigt. Eine vorübergehende Umstellung des Betriebs auf Kalkmilch-Konditionierung ist dagegen bei Entwässerungszentrifugen aus Gründen der Anlagentechnik sowie der Gewährleistung des Zentrifugenherstellers nicht möglich und ihr kann daher von der Stadt Münster nicht zugestimmt werden.

Allerdings stehen vom zweiwöchigen Betrieb der Membrankontaktoren-Pilotanlage auf der HKA Münster im Jahre 2013 (vgl. Kap. 4.1.7) Daten und Erfahrungen zur Verfügung, die mit damals noch nach Kalkmilch-Konditionierung erhaltenem Prozesswasser gewonnen wurden. Die Pilotanlage wurde über einen Zeitraum von zwei Wochen durch Personal der Fa. Gebr. Kunst Technology GmbH & Co. KG betrieben. Die Pilotanlage bestand aus einer Vorbehandlung des Prozesswassers über Beutelfilter und drei Membrankontaktoren der Fa. 3M Deutschland GmbH (Grömping et al. 2013). Da das Prozesswasser nach der damaligen Kalkmilch-Konditionierung bereits einen pH-Wert von $\text{pH} > 11$ aufwies, wurde keine zusätzliche Chemikaliendosierung zur pH-Wert-Anhebung benötigt. Als Säurelösung (Absorbens) wurde eine Schwefelsäure verwendet.

Der Betrieb der Pilotanlage wurde anhand von Stichproben im Zu- und Ablauf der Membrankontaktorenanlage überwacht, die im Labor der Hauptkläranlage und z. T. extern im Labor der Wessling GmbH auf die Parameter $\text{NH}_4\text{-N}$, N_{ges} und CSB untersucht wurden. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen der intern ausgewerteten Zu- und Ablaufproben lagen jeweils im Bereich zwischen 400 und 650 mg/l bzw. < 100 mg/l (Abbildung 4-25). Eine Ausnahme ist am 28.02.2013 zu erkennen, die auf eine Störung der Schwefelsäure-Dosierpumpe zurückzuführen ist (Grömping et al. 2013). Die extern ausgewerteten Stichproben ergaben leicht höhere Ablaufkonzentration für $\text{NH}_4\text{-N}$ und N_{ges} .

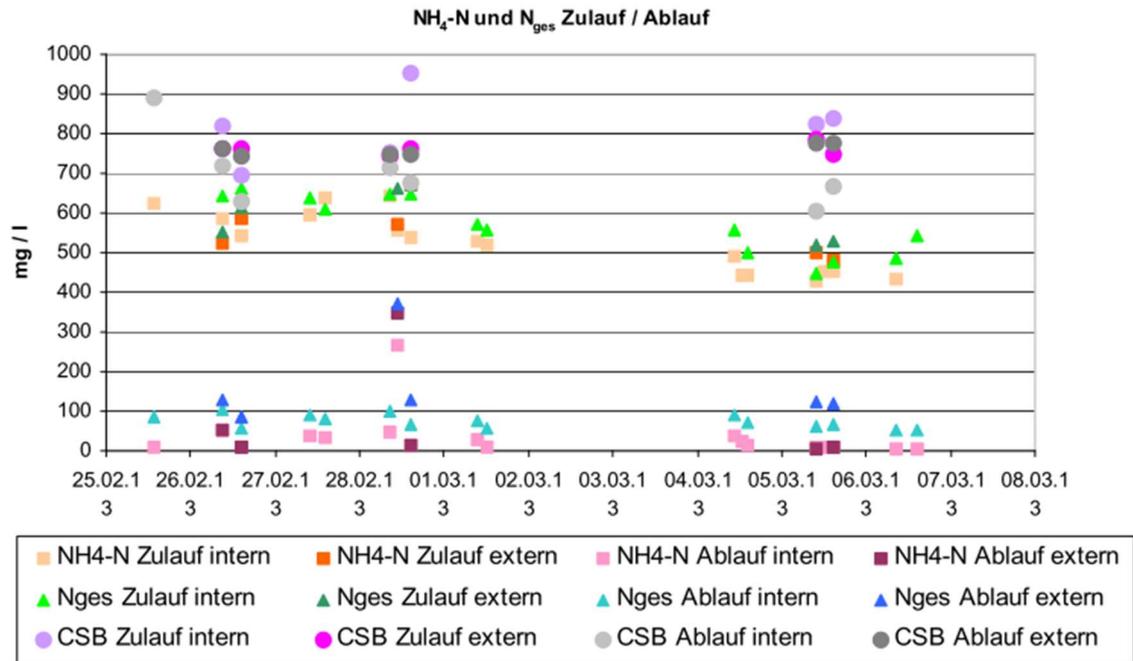


Abbildung 4-25 Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Membrankontaktoren-Pilotanlage (Grömping et al. 2013)

Mittelwerte der NH₄-N-Konzentrationen im Zu- und Ablauf sowie weitere Betriebs- und Verbrauchsdaten der Membrankontaktoren-Pilotanlage sind in Tabelle 4-19 zusammengefasst. Durch die Pilotanlage konnte eine NH₄-N-Entfernungsleistung von 93 % auf Basis der Analysen der HKA (laut externen Proben 87 %) erreicht werden. Wenn die Störung der Schwefelsäure-Dosierung und die damit verbundene NH₄-N-Spitze nicht berücksichtigt werden, lagen die Entfernungsleistungen (intern HKA und extern) durchschnittlich sogar bei > 96 % und damit sehr hoch (Grömping et al. 2013).

Tabelle 4-19 Betriebs- und Verbrauchsdaten der Membrankontaktoren-Pilotanlage nach Grömping et al. (2013)

Parameter	Wert	Einheit
$Q_{PW,m}$	0,5	m ³ /h
NH ₄ -N-Zulauf (intern HKA)	400-650	mg/l
NH ₄ -N-Zulauf	480-600	mg/l
NH ₄ -N-Ablauf (intern HKA)	35	mg/l
NH ₄ -N-Ablauf (extern)	73	mg/l
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (intern HKA)	93	%
NH ₄ -N-Entfernungsleistung (extern)	87	%
pH-Wert nach Kalkmilch-Konditionierung	> 11	-
Spez. Strombedarf	0,8	kWh/m ³
Anfall Ammoniumsulfat-Lösung (35-40 Gew.-%)	6,2	t/d
Schwefelsäure (78 Gew.-%) mit Ammoniumsulfat	4,67	kg/kg N _{eliminiert}
Spülsäure (HCl 30 Gew.-%)	0,1	kg/m ³

Im Versuchszeitraum wurden die Strom- und Betriebsmittelverbräuche erfasst. Der spezifische Strombedarf aufgrund der Pumpenleistung lag nach Grömping et al. (2013) aufgrund der Nutzung von bereits vorhandenen und nicht auf den Versuchsbetrieb abgestimmten Pumpen mit 0,8 kWh/m³ im Bereich des Stromverbrauchs, der als Ziel für dieses Vorhaben formuliert wurde, aber um das Zwei- bis Dreifache höher als der theoretisch mögliche spezifische Strombedarf in Höhe von 0,2-0,3 kWh/m³ liegt.

Bei einer über 90%igen Stickstoffelimination wies der Pilotanlagenbetrieb im Vergleich zur großtechnischen Anlage einen verhältnismäßig geringen Betriebsmittelverbrauch auf. Durch die aufgrund der Faulschlammentwässerung mit Kammerfilterpressen vorhandene Kalkmilch-Konditionierung entfiel allerdings eine weitere Laugendosierung zur pH-Wert-Anhebung. Bei Umstellung auf Polymer-Konditionierung fallen dagegen zusätzliche Betriebsmittelkosten für die Dosierung von Natronlauge zur pH-Wert-Anhebung an. Der Säureverbrauch (HCl) zur regelmäßigen Reinigung der großtechnischen Anlage ist mit 0,05 kg/m³ geringer, was auf das größere Reinigungsintervall von 12 Stunden, verglichen mit dem Reinigungsintervall von 45 Minuten der Pilotanlage, zurückzuführen ist. Der Schwefelsäure-Verbrauch der Großanlage ist mit 6,6 kg/kg NH₄-N_{entfernt} (vgl. Kap. 4.1.6) größer als der Verbrauch von 4,67 kg/kg N_{eliminiert} der

Pilotanlage. Durch Schwankungen der Eliminationsleistung und Betriebsstörungen durch defekte Aggregate ist der Schwefelsäure-Verbrauch der großtechnischen Anlage nach Polymer-Konditionierung im Vergleich zur Pilotanlage nach Kalkmilch-Konditionierung erhöht (vgl. Kap. 4.1.6). Wenn die Betriebsstörungen nicht berücksichtigt werden, könnte der Schwefelsäure-Verbrauch der Pilotanlage nach einer Kalkmilch-Konditionierung vergleichbar mit der großtechnischen Anlage nach Polymer-Konditionierung sein.

Im Rahmen der Inbetriebnahme der großtechnischen Membrankontaktorenanlage (2020) wurden vom Anlagenhersteller Versuche zur Dosierung von Kalkmilch im Zuge der Prozesswasser-Vorbehandlung durchgeführt. Der Anlagenhersteller beabsichtigte damit, den damals auftretenden Feststoffauftrieb im Schrägklärer zu verhindern und so die Feststoffkonzentrationen im Ablauf des Schrägklärers zu verringern. Die erhöhten Feststoffkonzentrationen im Ablauf des Schrägklärers beeinträchtigten während der Inbetriebnahme den Betrieb der nachfolgenden Vorbehandlungsstufen und führten zu Betriebsunterbrechungen.

Für diesen Versuch wurde der pH-Wert von ca. 300 m³ Prozesswasser im Zentratwasserspeicher durch Kalkmilch-Zugabe auf pH = 9,55 erhöht. Im Zulauf zum Schrägklärer wurde der pH-Wert zusätzlich noch mit 1 l/m³ 50%iger NaOH auf pH = 10,25 eingestellt. Der Schrägklärer wurde zunächst mit 15 m³/h bis zu einem Drittel mit dem Prozesswasser befüllt; anschließend wurde der Schrägklärer bei 28 m³/h Volumenstrom komplett befüllt. Nach zweistündigem Betrieb mit 28 m³/h wurde der Volumenstrom für weitere vier Stunden auf 40 m³/h erhöht. Das Prozesswasser wurde vom Ablauf des Schrägklärers wieder zurück in den Zulauf zur Kläranlage geführt, da Ablagerungen potentieller Calcit-Ausfällungen auf den weiteren Filtrationsstufen und den Membrankontaktoren verhindert werden sollten.

Während des Versuchs wurde je eine Stichprobe direkt aus dem Zentratwasserspeicher und dem Ablauf des Schrägklärers entnommen und im Labor der FH Münster hinsichtlich der Parameter pH-Wert, Temperatur, NH₄-N und AFS untersucht (Tabelle 4-20).

Tabelle 4-20 Analysenergebnisse des Prozesswassers aus dem Zentratwasserspeicher (ZWS) und dem Ablauf des Schrägklärers (ASK) während des Kalkmilch-Versuchs

Parameter	Probe ZWS	Probe ASK	Einheit
pH-Wert	9,47	10,03	-
Temperatur	22,3	21,9	°C
NH ₄ -N	626	627	mg/l
AFS	88	93	mg/l

Die Unterschiede zwischen den im Labor gemessenen pH-Werten und den vor Ort eingestellten pH-Werten sind auf den zeitlichen Abstand zwischen den Messungen zurückzuführen. Hinsichtlich der AFS-Konzentration ist eine leichte Zunahme von 88 mg/l auf 93 mg/l bei den Proben zu erkennen. Dies könnte auf potentielle Nachausfällung von Calcit durch die Kalkmilch-Konditionierung hinweisen, worauf auch die Beobachtung kleiner weißer Flocken in beiden Stichproben hindeutet.

Der Ablauf des Schrägklärers war während des Versuchs optisch klar, und es wurde kein Schäumen des Prozesswassers beobachtet. In den Schlammtrichtern des Schrägklärers, am Boden des Zentratwasserspeichers und im Schlammabzug des Zentratwasserspeichers waren Kalkablagerungen sichtbar (Abbildung 4-26).



Abbildung 4-26 Kalkablagerung im Schlammabzugs-Sumpf des Zentratwasserspeichers während des Kalkmilch-Versuchs

Aus den Erfahrungen des Pilotanlagebetriebs mit vorheriger Kalkmilch-Konditionierung und des Versuchs während der Inbetriebnahme der großtechnischen Anlage lassen sich somit Rückschlüsse hinsichtlich der Eignung dieser Konditionierungsart ziehen. Durch eine (vom Faulschlammentwässerungsverfahren abhängige) Kalkmilch-Konditionierung des Prozesswassers werden Betriebskosten eingespart, da aufgrund des bereits erhöhtes pH-Werts eine zusätzliche Laugendosierung zur pH-Wert-Anhebung nicht oder allenfalls in geringem Maße erforderlich ist. Allerdings werden durch Kalkmilch-Dosierung weitere Calcit-Ausfällungen im Prozesswasser induziert, durch die Vorfiltrationsstufen oder im ungünstigsten Falle die Funktionstüchtigkeit der Membrankontaktoren beeinträchtigt werden können. Die Verfahrenswahl und Auslegung der Prozesswasser-Vorbehandlung muss daher an das jeweilige Konditionierungsverfahren angepasst werden.

Ein detaillierter Vergleich hinsichtlich der Betriebsmittelkosten bei Kalkmilch- und Polymer-Konditionierung kann aufgrund der fehlenden Datengrundlage nicht erfolgen. Allerdings verursacht die aufgrund der Polymer-Konditionierung zusätzlich erforderliche NaOH-Dosierung zur pH-Wert-Anhebung von $\text{pH} \approx 8$ auf $\text{pH} \approx 12$ einen Großteil der

Betriebsmittelkosten der großtechnischen Membrankontaktorenanlage der HKA Münster (vgl. Kap. 4.1.6).

Der im Projektantrag genannten Mitbehandlung weiterer Abwässer (z. B. Deponiesickerwasser, Abwasser aus der Bioabfallvergärung) durch die Membrankontaktorenanlage kann aus Gründen der Gewährleistung des Anlagenherstellers von der Stadt Münster nicht zugestimmt werden. Die genannten Abwässer unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Konsistenz erheblich vom Prozesswasser der Faulschlammentwässerung, so dass erhebliche negative Auswirkungen auf den Betrieb der Membrankontaktorenanlage zu befürchten wären, die den Anlagenbetrieb gefährden würden und für die der Anlagenhersteller keine Gewährleistung übernehmen würde. Das Deponiesickerwasser der benachbarten Deponie Münster wird von den Abfallwirtschaftsbetrieben Münster (AWM) bereits physikalisch-biologisch behandelt. Eine Prüfung von Analysedaten ergab, dass das behandelte Sickerwasser $< 1 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$ enthält, so dass auch eine etwaige Mitbehandlung des behandelten Deponiesickerwassers in der Membrankontaktorenanlage nicht sinnvoll wäre.

4.1.8 Zusammenfassende Bewertung des Anlagenbetriebs (AP 2.1.9)

Die Membrankontaktorenanlage einschließlich der Vorbehandlung auf der HKA Münster wurde innerhalb des Betriebszeitraums 01.10.2020-16.05.2021 im Teillastbetrieb betrieben. Währenddessen wurden $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistungen von durchschnittlich 74 % erreicht, so dass die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration im Prozesswasser deutlich verringert wurde. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung schwankte in einem Bereich von 54-92 % und nahm im Laufe der Betriebsdauer ab: Zu Beginn des Betriebszeitraums wurden Entfernungsleistungen von ca. 85 % erreicht, am Ende des Betriebszeitraums lagen die Entfernungsleistungen bei ca. 66 %.

Die Entfernungsleistung der Membrankontaktorenanlage wird u. a. durch den pH-Wert des Prozesswassers beeinflusst, der durch NaOH-Dosierung eingestellt wird. Untersuchungen ergaben, dass eine pH-Wert-Erhöhung auf $\text{pH} > 12$ in einer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung von bis zu 95 % resultieren kann.

Daneben weisen die Ergebnisse der Untersuchungen darauf hin, dass die Feststoffkonzentration im Prozesswasser erheblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Membrankontaktorenanlage hat. Während der Inbetriebnahme und im weiteren Verlauf des Betriebszeitraums führten Ablagerungen auf den Membranen, Druckanstiege und Schäden an Förderpumpen aufgrund erhöhter Feststoffkonzentrationen im Prozesswasser wiederholt zu Beeinträchtigungen bis hin zur Unterbrechung des Anlagenbetriebs.

Weitere Einflüsse auf die Stickstoffelimination durch Änderungen der Absorbensqualität oder weiterer Betriebsgrößen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Der Anlagenbetrieb wurde während des Betriebszeitraums zunehmend durch einen über den Toleranzbereich hinausgehenden Wasserübertritt durch die Membranen auf die Absorbensseite beeinträchtigt. Die angestrebte Hydrophobizität der PP-Hohlfasermembranen nahm im Laufe des Betriebs offenbar sukzessive ab, so dass der Wasserübertritt durch die 0,02-0,1 µm großen Membranporen mit fortschreitender Betriebsdauer anstieg. Infolge der zunehmenden Verdünnung der Ammoniumsulfat-Lösung durch den Wasserübertritt auf die Absorbensseite sank deren Stickstoff-Gehalt auf 1,8 % NH₄-N, so dass die dauerhafte Abnahme des Ammoniumsulfats durch einen Düngemittelhersteller gefährdet wurde. Damit einhergehend sank die Stickstoffeliminationsrate, während der Schwefelsäure-Verbrauch anstieg.

Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass Ablagerungen von Feststoffen auf der Membranoberfläche zur abnehmenden Leistungsfähigkeit der Membrankontaktoren erheblich beitragen. Durch die angewandten Reinigungsstrategien mit einer alkalischen Reinigungslösung für Membranen, zusätzlicher saurer Reinigung und anschließender Trocknung der Membranen konnten organische und anorganische Ablagerungen aus den Membranmodulen entfernt und die Hydrophobizität zumindest kurzzeitig zum Teil wiederhergestellt werden. Allerdings resultierten Reinigung und Trocknung weder in einer nachhaltigen und langfristigen Verbesserung der NH₄-N-Entfernungsleistung noch des Stickstoff-Gehalts der Ammoniumsulfat-Lösung.

Eine unzureichende Vorbehandlung des Prozesswassers führte wiederholt zu betrieblichen Störungen: Neben der Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Membrankontaktoren führten Druckerhöhungen durch Ablagerungen von Ausfällungen in Rohrleitungen zu verkürzten Rückspülintervallen der Tiefenfilter und zu Schäden an den Förderpumpen. Nach Abschluss des Betriebszeitraums wurden die Filtrationsstufen der Vorbehandlung auf mögliche Schäden untersucht. Dabei wurden an dem Beutelfilter der Fa. Eaton Electric GmbH erhebliche Schäden in Form gerissener Filtertücher festgestellt. Außerdem wurden in den Tiefenfiltern massive Verbackungen des Filtermaterials festgestellt, die sich durch Säure auflösen ließen und somit auf carbonathaltige Ausfällungen (v. a. Calcit) innerhalb des Filterbetts zurückzuführen sind. Diese Verbackungen führten zu einer erheblichen Verringerung des Fließquerschnitts innerhalb des Filterbetts, so dass das Wasser mit deutlich höherer Fließgeschwindigkeit durch den verbliebenen freien Fließquerschnitt des Filterbetts strömte, was den Partikelrückhalt der Tiefenfilter beeinträchtigte.

Die großtechnische Membrankontaktorenanlage wurde in den bestehenden Betrieb der HKA Münster integriert. Die Randbedingungen und Ausgangsdaten zur Auslegung der Prozesswasserbehandlungsanlage veränderten sich während der Implementierung und Inbetriebnahme der Anlage jedoch grundlegend. So wurde die Membrankontaktorenanlage einschließlich der Vorbehandlung für eine Faulschlammwässerung mittels Kammerfilterpressen und Kalkmilch-Konditionierung sowie größere Volumenströme und höhere $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen des Prozesswassers ausgelegt. Die Umstellung der Schlammwässerung auf Entwässerungszentrifugen mit Polymer-Konditionierung führte zu erheblichen Veränderungen der Prozesswasserzusammensetzung. Aufgrund der verringerten Prozesswassermenge konnte die Prozesswasserbehandlungsanlage lediglich im Teillastbetrieb betrieben werden, was mögliche Schäden und Beeinträchtigungen der Betriebsstabilität begünstigte, da z. B. die Förderpumpen für größere Prozesswassermengen ausgelegt sind und somit nicht im optimalen Betriebsbereich arbeiten konnten.

Die im Vergleich zu den Erwartungen erhöhten spezifischen Betriebsmittelverbräuche, insbesondere der spezifischen NaOH-Verbrauch ($14 \text{ l NaOH/kg NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ bzw. $21,8 \text{ kg NaOH/kg NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$) sind ebenfalls zumindest teilweise auf den Teillastbetrieb der Anlage zurückzuführen. Trotz erhöhter pH-Werte ($\text{pH} \approx 12$) betrug die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung jedoch durchschnittlich lediglich 74 %. Vor dem Hintergrund wiederholter Betriebsstörungen (Ausfall von Förderpumpen, erhöhter Wasserübertritt) ist anzunehmen, dass der Betriebsmittelverbrauch auch von der Betriebsstabilität beeinflusst wird. Eine Optimierung des Anlagenbetriebs könnte den Betriebsmittelverbrauch ebenfalls positiv beeinflussen.

Mit Entfernungsleistungen von ca. 85 % zu Beginn des Betriebs der großtechnischen Anlage wurde durch die Membrankontaktoren eine deutliche Reduzierung der Stickstoffkonzentration im Prozesswasser erreicht, so dass das Verfahren zur Prozesswasserbehandlung grundsätzlich geeignet ist. Um einen stabilen Langzeitbetrieb mit möglichst konstanter Entfernungsleistung zu erreichen, ist die Vorbehandlung des Prozesswassers entscheidend. Eine effiziente Vorbehandlung (v. a. Filtration) verringert mögliche Betriebsstörungen durch erhöhte Ablagerungen auf der Membranoberfläche, die zu Änderungen des Druckverlustes innerhalb der Membrananlage und zur Verringerung der Hydrophobizität der Membranen führen können. Hinsichtlich der Vorbehandlung der HKA Münster, bestehend aus einem Schrägklärer mit NaOH-Dosierung, Tiefen-, Scheiben- und Beutelfiltern, besteht Optimierungspotential. Als Alternative zu einer mehrstufigen Filtration könnte beispielsweise eine Ultrafiltrationsanlage die Effizienz der Feststoffabscheidung in der Vorbehandlung deutlich steigern.

Die Prozesswasserbehandlung mittels Membrankontaktoren führte nach Angaben des Betriebspersonals der HKA Münster zu keiner merklichen Verbesserung der Gesamtstickstoffeliminationsleistung hinsichtlich der Ablaufwerte. Eine Analyse des energetischen Einsparpotenzials bei der Belüftung des Nitrifikationsprozesses konnte nicht durchgeführt werden. Die Rückführung des Schlammes aus dem Schrägklärer in den Zulauf zur Vorklärung hatte wegen dessen hohen pH-Werts einen indirekten Einfluss auf den pH-Wert im Faulbehälter. Im Normalbetrieb der HKA Münster liegt der pH-Wert im Faulbehälter bei $\text{pH} = 7,1-7,2$. Während des Betriebs der Membrankontaktorenanlage wurde ein erhöhter pH-Wert von $\text{pH} \approx 7,4$ im Faulbehälter festgestellt. Der Faulungsprozess konnte auch bei diesem pH-Wert ohne weitere Einschränkungen stattfinden. Ab einem pH-Wert von $> 7,5$ kann der Faulungsprozess allerdings negativ beeinflusst werden (Leschber und Loll 1996).

Auswirkungen auf den Betrieb der Prozesswasserbehandlungsanlage konnten nicht gezielt auf einen bestimmten Einflussparameter reduziert werden. Die Prozesswasserbehandlungsanlage ist als komplexes System zu betrachten, das von diversen, gleichzeitig auftretenden und teilweise nicht nachvollziehbaren Faktoren beeinflusst wird. Um gezielte Einflüsse auf den Betrieb und die Stabilität des Prozesses zu untersuchen, ist für zukünftige Anwendungen ein Pilotanlagenbetrieb über einen längeren Zeitraum empfehlenswert. Für den Standort HKA Münster empfiehlt sich eine Untersuchung von Ertüchtigungs- und Optimierungsmaßnahmen. Durch kontrollierbarere Randbedingungen können Auswirkungen auf den Betrieb eindeutiger nachvollzogen werden und zum vertieften Verständnis dieser innovativen und nach wie vor vielversprechenden Technologie führen.

4.2 Begleitung der Produktverwertung und Auswertung der Energiebilanzen

4.2.1 Abgleich regionaler Anfall / regionaler Bedarf (AP 2.2.1)

Das folgende Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der Analyse und Recherche zur Ermittlung des Stickstoffbedarfs innerhalb der drei gewählten Umkreise (20 km, 35 km und 50 km) um Münster. Das Ergebnis dieses Kapitels wird die Reichweite des ASL sein, die durch die Membranstrippung jährlich produziert wird.

Landwirtschaftliche Fläche

Durch eine möglichst exakte Angabe über die landwirtschaftlich genutzte Fläche innerhalb der gewählten Umkreise um Münster kann vorhergesagt werden, welches Gebiet mit dem produzierten ASL der Kläranlage mit Stickstoff versorgt werden kann. Die Größe der landwirtschaftlichen Fläche um Münster wurde durch vier unterschiedliche Vorgehensweisen ermittelt. Die Vielzahl an Methoden wurde zu Verifizierungszwecken der Ergebnisse angewandt. Die Ergebnisse aller Methoden und Umkreise wird in Abbildung 4-27 dargestellt.

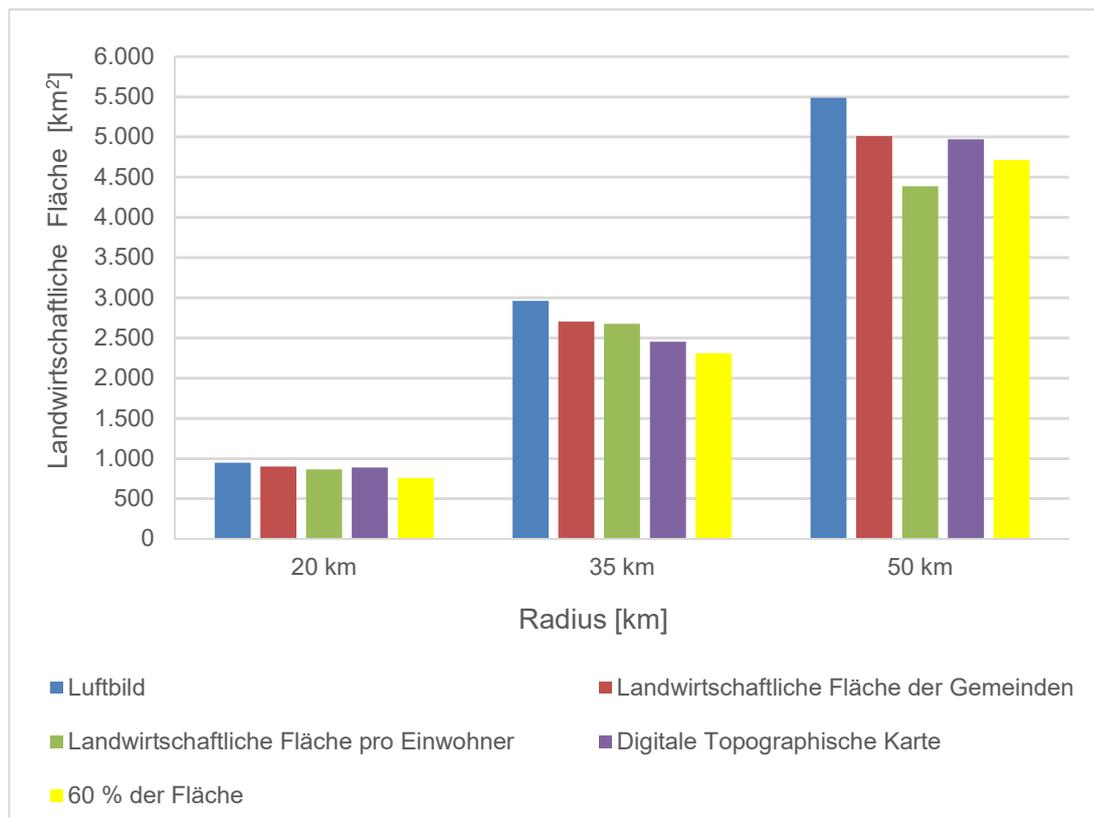


Abbildung 4-27 Darstellung der Ergebnisse zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche innerhalb von 20, 35 und 50 km mit Unterscheidung zwischen den Vorgehensweisen

Laut Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen werden 60 % der Fläche im Münsterland landwirtschaftlich genutzt. Hierbei handelt es sich um einen Durchschnittswert. Diese Angabe

wird in Abbildung 4-27 (Gelb) einbezogen und mit den manuell ermittelten Daten verglichen. Dabei handelt es sich um die in Kap. 3.2.3 erläuterten Wege:

- Ausmessung von Luftbildern (blau),
- Auswertung der Angaben zu der landwirtschaftlichen Fläche pro Gemeinde (rot),
- Auswertung der Angaben zu der landwirtschaftlichen Fläche pro Einwohner (grün),
- Ausmessung der landwirtschaftlich markierten Flächen innerhalb der digitalen topographischen Karte (lila).

Der prozentuale Anteil von 60 % an landwirtschaftlicher Fläche entspricht ungefähr bei allen gewählten Umkreisen den der manuell ermittelten Fläche. Da es sich hier um einen Durchschnittswert handelt, kann dieser als Richtwert gewertet werden.

Die Methode der Luftbildauswertung beinhaltet zwei zu berücksichtigende Fehler. Zum einen kann eine Fehlinterpretation der vorliegenden Flächen stattgefunden haben. Optisch kann eine Fläche irrtümlich als landwirtschaftlich genutzt aussehen und wurde fälschlicherweise mit in die Berechnung aufgenommen. Die Größenordnung dieses Fehlers ist unbekannt. Die zweite Fehlerquelle liegt bei der Ausmessung vor. Die Flächen wurden so detailliert wie möglich ausgemessen. Dennoch kann in Randbereichen abgesteckter Flächen nicht landwirtschaftlich genutzte Fläche mit einbezogen sein. Aufgrund der Auswertung von zufälligen Stichproben, die exakt vermessen wurden, muss von einem Fehler von bis zu 4 % ausgegangen werden. Derselbe Fehler ist bei der Methode der Auswertung der topographischen Karte zu berücksichtigen. Bei den Methoden „Fläche pro Einwohner“ und „landwirtschaftliche Fläche der Gemeinde“ werden in beiden Fällen Gemeinden durch die jeweiligen Umkreise geteilt. Somit ist ein Teil der betrachteten Gemeinde innerhalb des kleineren und der andere Teil innerhalb des größeren Durchmessers zu finden. Die Zuteilung der beiden Flächenanteile zum kleineren oder größeren Durchmesser wurde prozentual geschätzt. Diese Schätzung beinhaltet für die beiden Methoden einen undefinierbaren Fehler. Da diese Aufteilung nur für die Gemeinden der jeweiligen Randbereiche durchgeführt wurde, wird der Fehler überschaubar sein. Der Vergleich der Ergebnisse zwischen den manuellen Methoden zeigt größer werdende Differenzen bei größer werdenden Radien. Da die genaueste Methode nicht identifiziert werden kann, wird der Mittelwert der manuellen Methoden für die landwirtschaftlich genutzte Fläche angenommen:

- 20 km: 899 km²
- 35 km: 2697 km²
- 50 km: 4963 km²

Bodenhaupttypen

Die Recherche bezüglich der Bodenhaupttypen innerhalb der gewählten Umkreise hat die prozentuale Verteilung, wie in Abbildung 4-28 dargestellt, ergeben. Die Verteilung ist in jedem Umkreis nahezu identisch. Mit einem Anteil von ca. 30 % sind die jeweiligen Bodenhaupttypen Gley und Pseudogley am häufigsten vertreten. Die restliche Fläche besteht aus den Bodenhaupttypen Podsol, Braunerde und Plaggenesh. Diese sind jeweils mit ca. 15 % vertreten. Wie in Abbildung 4-28 zu sehen, sind weitere Bodenhaupttypen vertreten. Da diese einen sehr geringen Anteil der Bodenfläche betreffen, werden diese nicht in die Auswertung mit aufgenommen.

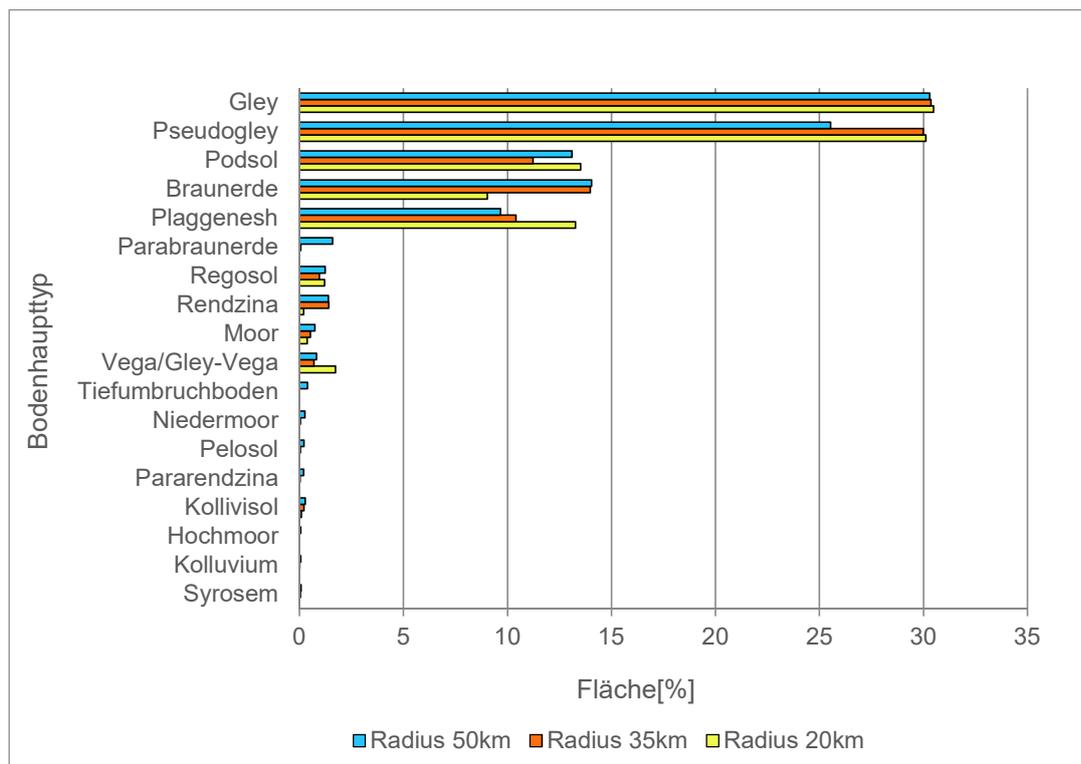


Abbildung 4-28 Prozentuale Verteilung der Bodenhaupttypen (y-Achse), nach der Häufigkeit des Vorkommens sortiert, innerhalb der Radien von 50 km (blau), 35 km (orange) und 20 km (gelb).

Bei den vorwiegend vorhandenen Bodenhaupttypen handelt es sich hauptsächlich um sandige Bodenarten, die zum Teil zusätzlich andere Bodenarten wie Schluff und Lehm beinhalten (Tabelle 4-21). Um den Düngemittelbedarf zu ermitteln, wurde zunächst der Gehalt an verfügbarem mineralisierten Stickstoff innerhalb der Böden (Nmin-Wert) recherchiert. Die Nmin-Werte der Böden liegen abgesehen vom Bodenhaupttyp Gley und der Braunerde zwischen 30 – 50 kg N/(ha*a). Gley kann bis zu 150 kg N/(ha*a) und Braunerde maximal 10 kg N/(ha*a) beinhalten. Diese Angaben sind dem geoportal.nrw entnommen worden. Dieses Portal wird vom geologischen Dienst NRW mit Daten gespeist.

Tabelle 4-21 Auflistung der vorwiegend vorhandenen Bodenhaupttypen mit Angabe der Bodenart des Oberbodens und der durchschnittlichen N_{min}-Wert (geoportal.nrw.de)

Bodenhaupttyp	Bodenart des Oberbodens	N _{min} -Wert [kg N/(ha*a)]
Gley	sandig - schluffig	50 - 150
Pseudogley	stark lehmig - sandig	30 - 50
Podsol	sandig	30 - 50
Braunerde	tonig - lehmig	< 10
Plaggenesh	sandig	30 - 50

Die N_{min}-Werte der Bodenhaupttypen können aus verschiedenen Gründen schwanken. Innerhalb des Stickstoffkreislaufes gelangt der Stickstoff über Niederschläge und über die Stickstofffixierung durch symbiotische Bakterien in den Boden. Über die biologische Stickstofffixierung können in der Summe, durch beide erwähnten Wege, pro Jahr 10 kg N/(ha*a) eingetragen werden (Smith und Smith 2009). Das Maß des Stickstoffeintrags beider Wege kann aufgrund unterschiedlicher Niederschlagsmengen und bakterieller Aktivität zu stark schwankendem natürlichen Stickstoffeintrag in den Böden führen.

Ein weiterer Grund für schwankende Stickstoffgehalte kann die Bodenzusammensetzung sein. Böden werden in Deutschland durch die deutsche Bodensystematik in Bodenhaupttypen und Bodensubtypen eingeteilt. Die Bodensubtypen eines Bodenhaupttyps unterscheiden sich innerhalb ihrer Zusammensetzung. Die Zusammensetzung bedingt den Nährstoffgehalt. Aufgrund dieser Zusammenhänge wird in Tabelle 4-22 ein jährlich im Boden verfügbarer minimaler und maximaler Stickstoffgehalt innerhalb der Umkreise von 20 bis 50 km angegeben. In die Berechnung wird die Fläche der jeweiligen ermittelten Bodenhaupttypen mit dem geringsten und dem höchsten N_{min}-Wert multipliziert. Abschließend wird die Summe aller Böden für die drei Umkreise gebildet.

Tabelle 4-22 Minimaler und maximaler Stickstoffgehalt innerhalb der drei gewählten Umkreise um Münster, bezogen auf die Anteile der in Tabelle 4-21 aufgelisteten Bodenhaupttypen

Umkreis [km]	N _{min} -Wert min [t N/a]	N _{min} -Wert max [t N/a]
20	2.985	6.747
35	8.650	19.625
50	15.407	35.239

Angebaute Pflanzen

Neben der Bodenart und deren Nmin-Wert ist der Stickstoffbedarf der angebaute Pflanzen zur Ermittlung des Düngemittelbedarfs notwendig. Die Ergebnisse der in Kap. 3.2.3 beschriebenen Analyse sind in Abbildung 4-29 dargestellt. Die Abbildung beinhaltet die am meisten angebaute Pflanzen innerhalb des untersuchten Bereiches. Der prozentuale Anteil bezieht sich auf die gesamte landwirtschaftlich genutzte Fläche.

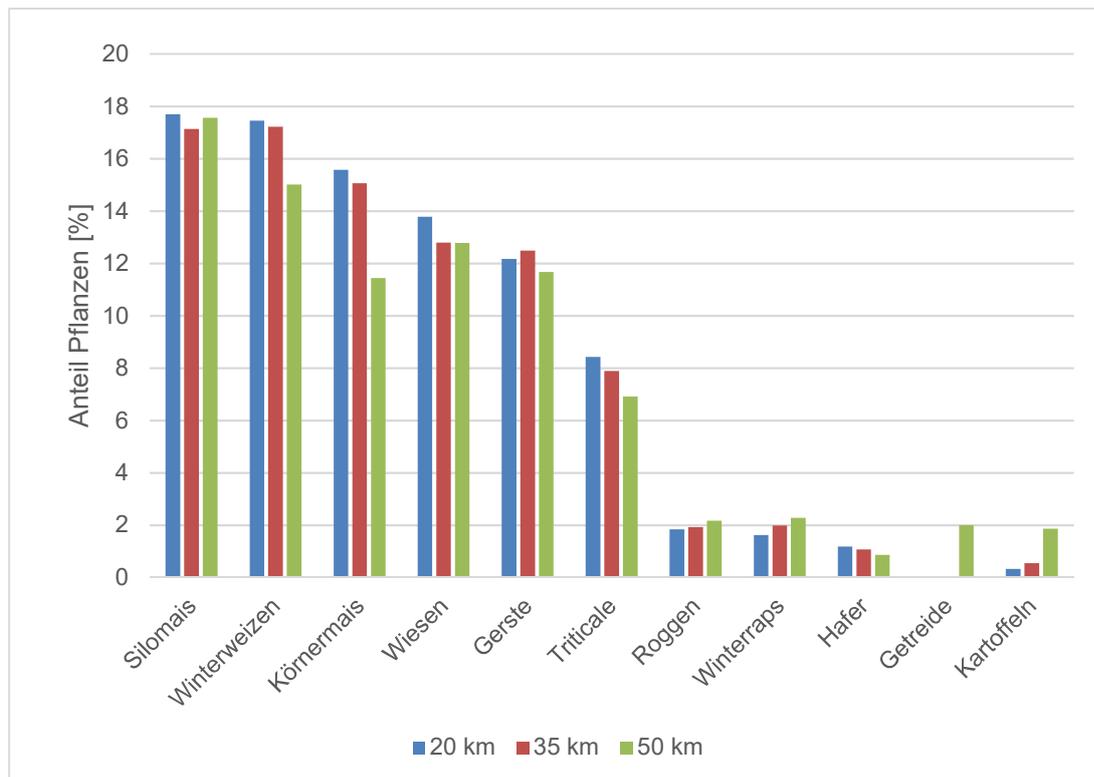


Abbildung 4-29 Verteilung der meist angebaute Pflanzen innerhalb der gewählten Umkreise 20 km (blau), 35 km (rot) und 50 km (grün) Stand 2016

Mit ca. 17 % ist der Silomais die am häufigsten vertretene Pflanze. Der Winterweizen und der Körnermais nehmen jeweils mit ca. 16 % \pm 1-4 % einen weiteren großen Anteil der Anbaufläche ein. Auch die Gerste (ca. 12 %) und Triticale (ca. 8 %) werden im Umkreis von Münster angebaut. Die restliche Fläche wird mit jeweils \leq 2 % für den Anbau von Roggen, Winterrap, Hafer, Getreide und Kartoffeln genutzt. Insgesamt werden mit den aufgezählten angebaute Pflanzen nicht 100 % der drei gewählten Umkreise abgedeckt. Das ist durch die Fehler, die bei den manuellen Methoden zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche mit einbezogen werden müssen, zu begründen. Der gebildete Mittelwert der manuellen Methoden kann über dem Wert der tatsächlichen landwirtschaftlichen Fläche liegen.

Die Analyse des Stickstoff Düngebedarfs in direkter Umgebung von Münster hat für die jeweiligen Umkreise die minimalen und maximalen Werte ergeben, die in Abbildung 4-30 dargestellt sind. In geringsten Fall besteht ein Stickstoff Düngemittelbedarf von 7.195,77 t. Diese Menge wird mindestens innerhalb von 20 km um Münster benötigt. Im maximalen Fall werden 56.207,84 t Stickstoff benötigt. Diese Menge wird maximal innerhalb eines Umkreises von 50 km um Münster benötigt.

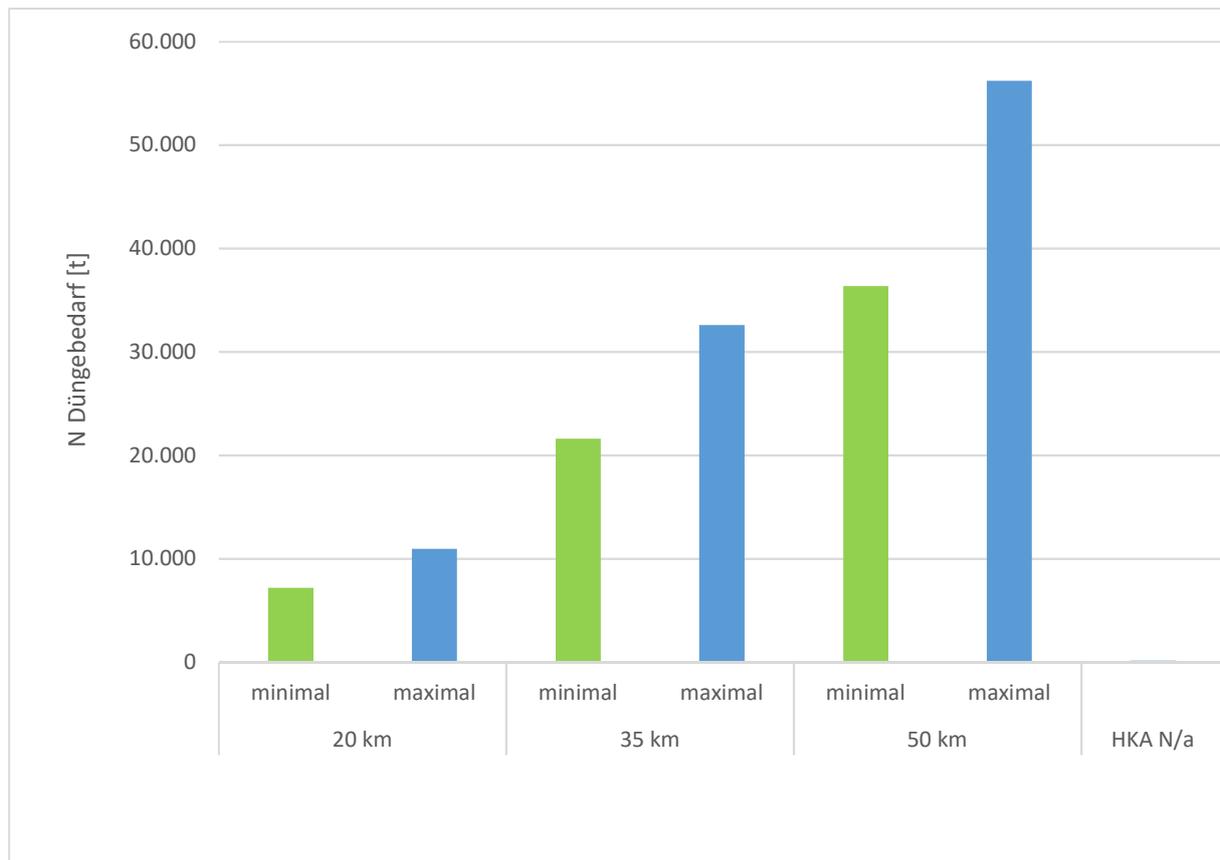


Abbildung 4-30 Darstellung des minimalen (grün) und maximalen (blau) Stickstoffbedarfs innerhalb der drei gewählten Umkreise um Münster. Zum Vergleich wird die Jahresproduktion des im Ammoniumsulfat enthaltenen Stickstoffs herangezogen.

Die voraussichtliche Jahresproduktion an ASL durch die Membranstrippung kann einen kleinen Anteil des Düngemittelbedarfs innerhalb von 20 km um Münster decken. Bezogen auf den entstehenden reinen Stickstoff, der in ASL gebunden ist, beträgt der prozentuale Anteil, der durch das gebildete ASL gedeckt werden kann, 2,29 % vom minimalen Stickstoffbedarf innerhalb von 20 km. Das entspricht einem Umkreis von 5,26 km (siehe Kapitel 3.3.2), der durch das Ammoniumsulfat der Membranstrippung mit Stickstoff versorgt werden kann. Insgesamt werden dadurch 26 kg N/(ha*a) innerhalb dieses Radius ausgebracht. Dieser Wert liegt unter der Grenze von 160 kg N/ (ha*a), dem aktuell maximal zulässigen Stickstoffeintrag gemäß Düngeverordnung.

Zum Vergleich zur rückgewinnbaren Menge Stickstoff aus dem Prozesswasser der Schlammwässerung sind in Tabelle 4-23 die derzeitigen Stickstoffeinträge in der Region mit der realen Stickstoffzufuhr im Umkreis von 20 km um die HKA Münster zusammengestellt. Im Vergleich zum Stickstoffeintrag aus Mineraldünger ist der rückgewonnene Anteil durch die Membranstrippung sehr gering. Daher ist eine landwirtschaftliche Verwertung der entstehenden Mengen Ammoniumsulfat in diesem Umkreis realistisch.

Tabelle 4-23 Realer Stickstoffbedarf und reale Stickstoff Zu- und Abfuhr im Umkreis von 20 km um die HKA Münster stand 2017. Die Stickstoffzufuhr ist aufgeteilt in die Summe und den Anteil an Mineraldünger (basierend auf (Berges 2018)).

Radius 20 km um HKA Münster				
Einheit	N-Düngebedarf	N-Abfuhr (Aufnahme durch Pflanzen, Auswaschung)	N-Zufuhr (aus Gülle, Gärresten, Klärschlamm und Mineraldünger)	
			Summe	davon Mineraldünger
t N/a	16.771	16.080	23.321	10.383
kg N/(ha·a)	150	143	208	93

Im Vergleich zum vorab in Abbildung 4-30 ermittelten Bedarf sind die Einträge im Jahr 2017 deutlich höher ausgewiesen.

4.2.2 Bewertung Produktqualität zur Verwertung (AP 2.2.2)

Auf der HKA Münster wurde über den Zeitraum vom 01.10.2020 - 16.05.2021 bis auf die erwähnten Unterbrechungen kontinuierlich das Produkt ASL durch die Membranstrippung hergestellt. Wie in Abbildung 4-31 dargestellt weist die tägliche Produktionsmenge große Schwankungen auf. Diese sind durch die Betriebsweise der Anlage zu begründen. Aufgrund des Wasserübertritts oder eines zu hohen Säureverbrauchs wurde die Betriebsweise häufig umgestellt, sodass entsprechende Variationen der ASL-Produktionsmengen entstanden sind.

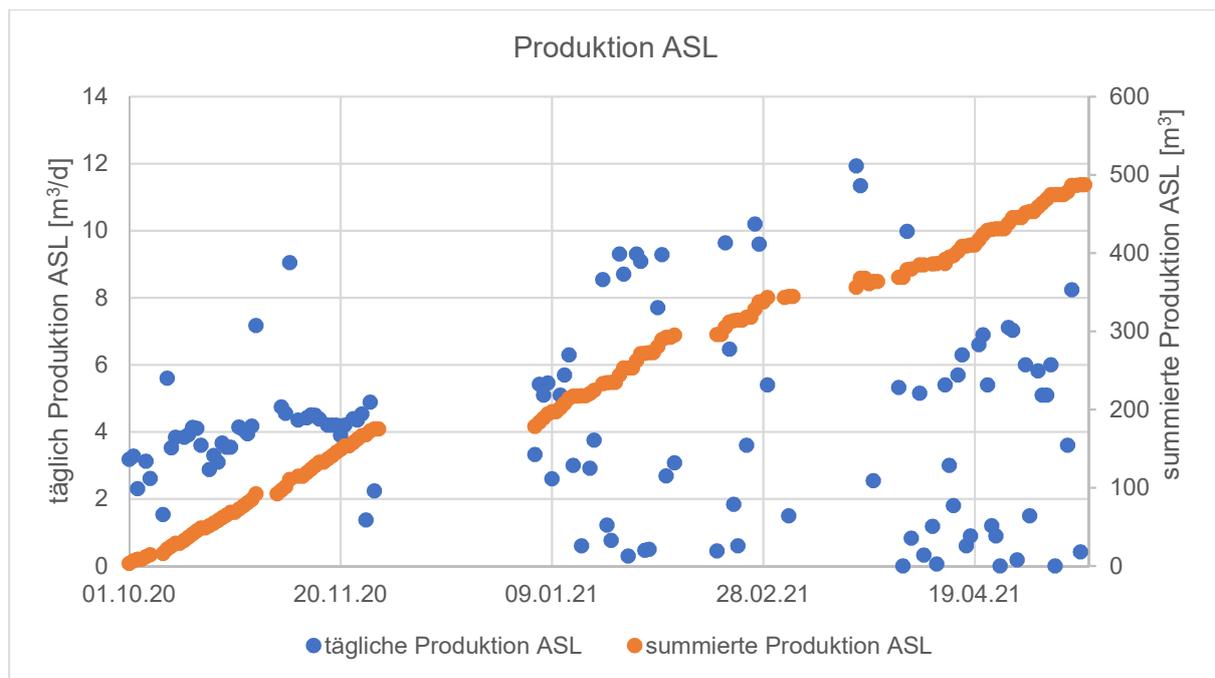


Abbildung 4-31 ASL-Produktion im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

Die entsprechenden Abholungen und deren Häufigkeit werden in Abbildung 4-32 dargestellt.

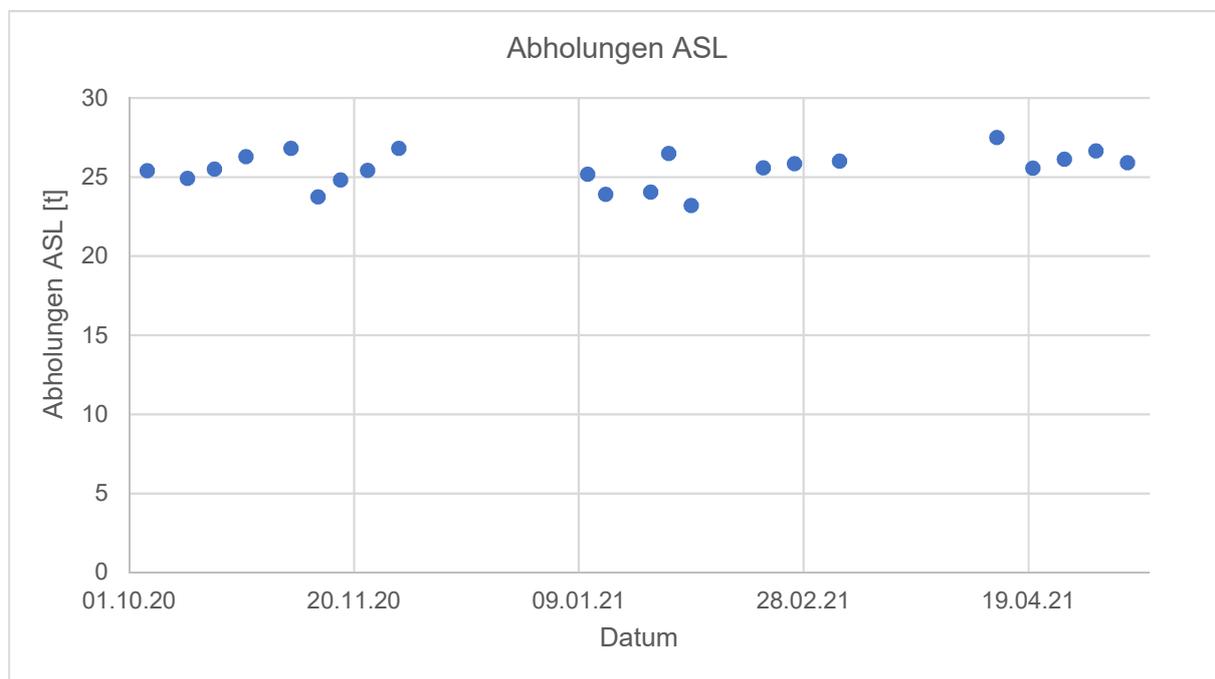


Abbildung 4-32 ASL-Abholungen im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

Wenn eine ASL-Lösung aus der Abwasserbehandlung einen Mindestgehalt an Stickstoff in Höhe von 5 % und an Schwefel in Höhe von 6 % aufweist, kann sie als zugelassener Düngemitteltyp nach Düngemittelverordnung Anlage 1, Abschnitt 1, Absatz 1.1.12 vertrieben werden. Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen durch den Verwerter Lösing Landhandel

und die HKA Münster bezüglich der Stickstoff- und Schwefel-Gehalte liegen durchschnittlich bei 2,88 Gew.-% für den Parameter N und 3,33 Gew.-% für den Parameter S. Somit liegen beide Werte deutlich unter den Mindestanforderungen nach Düngemittelverordnung für eine direkte Verwertung.

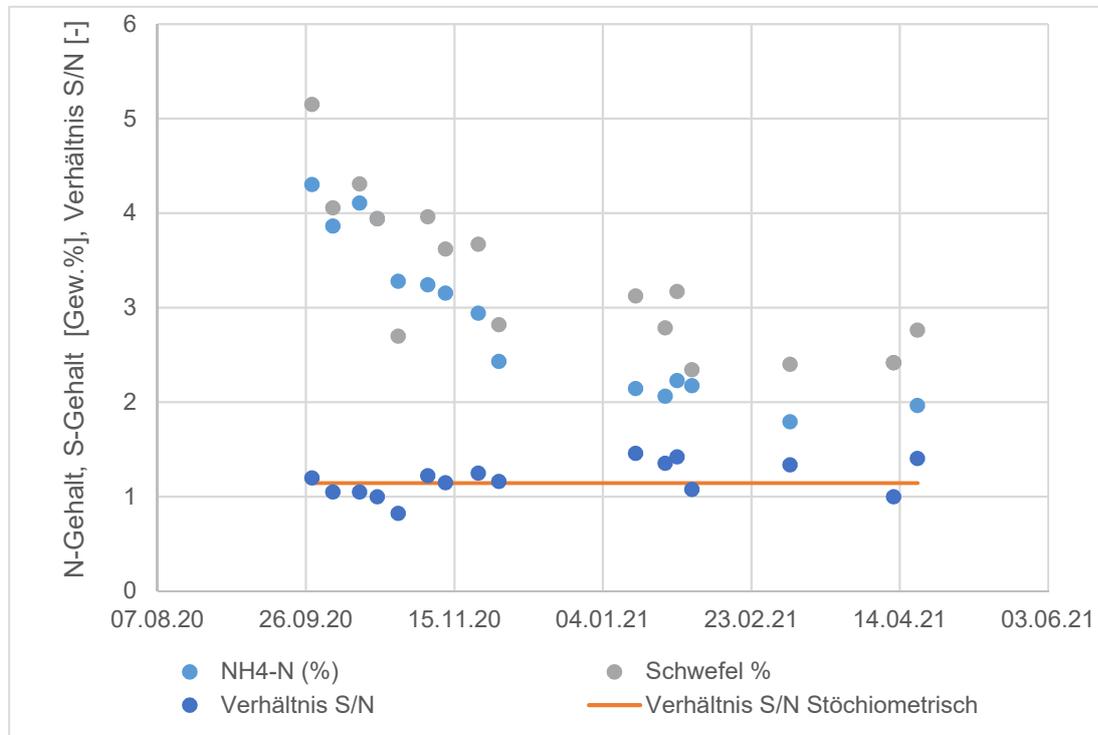


Abbildung 4-33 Entwicklung des Nährstoffgehalts in ASL im Betriebszeitraum (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage

In Abbildung 4-33 ist zu erkennen, dass die Nährstoffgehalte in der ASL über den Untersuchungszeitraum stark gesunken sind. Das Verhältnis der Nährstoffe N und S zueinander ist leicht gestiegen. Diese beiden Verläufe deuten darauf hin, dass zum einen mit zunehmender Versuchsdauer immer mehr Wasser übergetreten ist und die ASL verdünnt hat und zum zweiten die Säure gegen Ende des Versuchszeitraums schlechter ausreagiert war.

Die Werte zu den Nährstoffgehalten stimmen auch mit den in diesem Vorhaben veranlassten Analyseergebnissen der Laboratorien überein, die zusätzlich auch Mikroschadstoffe in einer Probe der ASL aus dem Mai 2021 untersucht haben (Tabelle 4-24). Die Ergebnisse der Nährstoff- und Mikroschadstoff Konzentrationen von den externen AnalySELaboratorien IUTA und LUFA Nord-West werden in Tabelle 4-24 aufgelistet.

Tabelle 4-24 Ergebnisse der Nährstoff- und Mikroschadstoffkonzentrationen der Ammoniumsulfatlösung der Membranstrippung und die entsprechenden Analysemethoden.

	IUTA	LUFA Nord-West	Analytikmethode
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	23 g/L	1,94 Gew.-%	Schnelltest nach SAA 1.6.3
Gesamt-Schwefel	35 g/L	3,22 Gew.-%	SAA 5.1.1
1H-Benzotriazol	1.600 ng/L	-	DIN 38407-47;2017-07
Carbamazepin	510 ng/L	-	
Diclofenac	<10 ng/L	-	
Metoprolol	1.400 ng/L	-	
Sulfamethoxazol	<30 ng/L	<0,010 mg/kg	
Terbutryn	<10 ng/L	-	

Das IUTA gibt die Konzentrationen in g oder ng pro Liter an. LUFA Nord-West gibt die Konzentrationen hingegen in Gew.% oder mg/kg an. Bei Betrachtung der Stickstoff- und Schwefel-Anteile werden auch hier deutlich zu wenig Nährstoffe nachgewiesen.

In Bezug auf die Mikroschadstoffe liegen die Bestimmungsgrenzen der LUFA Nord-West bei 0,01 mg/kg. Alle untersuchten Mikroschadstoffe lagen unter der Bestimmungsgrenze. Bei den Analysen der IUTA konnten die Schadstoffe 1H-Benzotriazol, Carbamazepin und Metoprolol mit 1.600 ng/l, 510 ng/l und 1.400 ng/l nachgewiesen werden.

Bei 1H-Benzotriazol handelt es sich um ein Korrosionsschutzmittel, das beispielsweise in Spülmaschinentabs enthalten ist. Der Gesundheitlich Orientierungswert (GOW) in Oberflächen-Gewässern liegt bei 100 ng/l. Somit ist dieser Schadstoffgehalt in der ASL um das 16-fache höher. Carbamazepin ist ein Arzneimittelwirkstoff, dessen GOW bei 300 ng/l liegt. Auch dieser Wert wird in der Probe der Ammoniumsulfatlösung um das 1,7-fache überschritten. Der Zielwert der europäischen Trinkwasserversorger für den Arzneimittelwirkstoff Metoprolol liegt bei 100 ng/L. Dieser Wert wird nach der Analyse von der IUTA um das 14-fache überschritten.

Zusammenfassend enthält das Produkt ASL, das als Düngemittel eingesetzt werden soll, einen zu geringen Anteil an erforderlichen Nährstoffen und zu hohe Konzentrationen an Mikroschadstoffen. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass im Rahmen des Projekts lediglich eine einzige Probe untersucht wurde. Somit ist eine Validierung der Ergebnisse notwendig, um eine Belastbarkeit der Aussagen zu erreichen. Zum einen ist die Anzahl der Analyseergebnisse zu erhöhen, um einen statistisch belastbaren Umfang an Ergebnissen zu generieren. Zum zweiten sind die Analyseverfahren selber zu validieren, da eine Mikroschadstoffbestimmung in stark saurer Lösung bisher nicht üblich und damit etabliert ist.

Neben der Verwertung als Düngemittel wurden weitere Verwertungsmöglichkeiten untersucht, indem der vielfältige Einsatz in der Industrie recherchiert wurde. Die Ergebnisse zu dieser Recherche werden in Tabelle 4-25 aufgelistet.

Tabelle 4-25 Auflistung von Industriebranchen und Produktionsprozessen, in denen ASL eingesetzt wird.

Industriebranche	Verwendung
Lebensmittelindustrie	Zusatzstoff, Trägerstoff für Aromen, Festigungsmittel, Stabilisator Bestandteil in Nährmedien für Hefekulturen Lebensmittelzusatzstoff-E517
Textilindustrie	Säurefarbstoff für Wolle oder Seide beim Färbe- und Druckprozess
Bio-chemische Industrie	Proteinaufreinigung Herstellung von Persulfaten
Papierindustrie	Aufschluss von Holz, Kasein-Dispergiermittel bei der Papierbeschichtung (Ammoniak)
Lederindustrie	Entkälken, Beizen, Gerben, Färben
Kosmetikindustrie	Produktion von Deokristallen (>98% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)
Pharmaindustrie	Impfstoff Produktion
Galvanikindustrie	Additiv zum Verzinken
Wasseraufbereitung	Trinkwasseraufbereitung
Viehzucht	Ergänzungsfuttermittel
Brandschutzmittel	Löschpulver (in ABC-Feuerlöschern) Flammschutzmittel
Winterdienst	Alternative zum Streusalz

Diese Auflistung weist auf vielfältige Einsatzgebiete und dementsprechende alternative Verwertungsmöglichkeiten von ASL hin. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ASL aus der Membranstrippung nicht innerhalb der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden kann, da es aus Abwasser gewonnen wird. Ein Einsatz in technischen Produktionsprozessen könnte hingegen möglich sein, sofern die Produktqualität den jeweiligen Anforderungen entspricht.

Sollte der Einsatz als Düngemittel nicht realisierbar sein, könnte demnach ein alternativer Einsatz in technischen Produktionsprozessen untersucht werden.

4.2.3 Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO₂- Emissionen (AP 2.2.3)

Insgesamt sind mit der vollständigen Verwertung des Ammoniumsulfats bei Heranziehen des Modells aus Abbildung 3-13 ca. 80.196 tkm verbunden. Laut Norm werden pro tkm 0,02 l Diesel verbraucht, und es entstehen 103 g CO₂-Äquivalente/tkm Treibhausgase. Somit werden hier ca. 1.604 l Diesel verbraucht und ca. 8.260 kg Treibhausgase ausgestoßen.

Innerhalb des betrachteten Umkreises wurden einzelne landwirtschaftliche Betriebe kontaktiert. Diese haben kein Interesse an dem Ammoniumsulfat. Daher wurden Düngemittelvertreiber bzw. Düngemittelherstellern in der Umgebung angefragt, ob Interesse an dem Produkt besteht und ob sie als Abnehmer und Verwerter fungieren wollen. Der Lösing Landhandel in Vreden hatte Interesse an dem Produkt ausgesprochen und die Verwertung übernommen.

Zum Vergleich der Transportstrecken und der damit verbundenen CO₂-Emissionen der regionalen Verwertung zum Lösing Landhandel, der ca. 71 km von der Kläranlage entfernt ist, wurden die zusätzlichen Transportstrecken zum zukünftigen Verwerter berechnet. Die entsprechenden Werte werden in Tabelle 4-26 aufgelistet.

Tabelle 4-26 Gegenüberstellung der entstehenden Tonnenkilometer, des entsprechenden Dieserverbrauchs und der Treibhausgasemissionen der direkten regionalen Verwertung um die Hauptkläranlage Münster und der Verwertung durch den Lösing Landhandel.

Verwertung	Regional	Lösing Landhandel
Tonnenkilometer [tkm/a]	80.196	362.986
Dieserverbrauch [l/a]	1.604	7.260
Treibhausgase [kg/a]	8.260	37.388

Die Gegenüberstellung zeigt, dass durch die Entfernung und die entsprechenden zusätzlichen Transportwege deutlich mehr Tonnenkilometer entstehen. Daraus resultieren ein entsprechend erhöhter Dieserverbrauch und erhöhte Treibhausgasemissionen. Bei der Berechnung der Tonnenkilometer für die Verwertung über den Lösing Landhandel wurde die regionale Verwertung vor Ort in Vreden der regionalen Verwertung in Münster gleichgesetzt und somit addiert.

Die simulierten Fahrstrecken sollten im Laufe des Projektes mit den innerhalb der beiden ersten beiden Jahre tatsächlich anfallenden Fahrstrecken abgeglichen werden. Der geplante Langzeitbetrieb betrug aufgrund der oben beschriebenen Problematiken statt zwei Jahren insgesamt 8 Monate (Oktober 2020 – Mai 2021). Daher wurden die ermittelten Transportstrecken und die damit zusammenhängenden CO₂-Emissionen von den acht Monaten auf 12 Monate hochgerechnet (siehe Tabelle 4-27).

Tabelle 4-27 Vergleich der erwarteten und realen Transportstrecken zur Verwertung des anfallenden Ammoniumsulfats durch den Lösing Landhandel

		Real		Erwartet
		Oktober 20 - Mai 21	12 Monate (ca. 38 Abholungen)	ca. 70 Abholungen
Hauptkläranlage Münster - Lösing Landhandel	Tonnenkilometer [tkm]	63.340,20	109.207,24	205.665,42
	Dieserverbrauch [l]	1.266,80	2.184,14	4.113,31
	Treibhausgas-äquivalente [t]	6,52	11,25	21,18
Ausbringung auf landwirtschaftliche Fläche	Landwirtschaftliche Fläche[km ²]		16,18	60,83
	Dieserverbrauch [l]		11.323,07	42.581,43
	Treibhausgas-Äquivalente [t]		30,01	112,84
Summe	Dieserverbrauch [l]		13.507,21	46.694,74
	Treibhausgas-Aquivalente [t]		41,25	134,02
	Dieserverbrauch [l/tN]		351	322
	Treibhausgas-äquivalente [t/tN]		1,07	0,93

Die Gegenüberstellung berücksichtigt alle Transportstrecken, die durch die Verwertung über den Lösing Landhandel entstehen: den Transport von der Kläranlage zum Verwerter, vom Verwerter zu den landwirtschaftlichen Betrieben und die Ausbringung des Düngers auf die Felder durch eine landwirtschaftliche Maschine. Bei dem Vergleich zwischen den erwarteten Werten und den realen Werten weist vor allem die Größe der gedüngten Fläche mit 44,65 km² die größte Differenz auf. Das liegt zum einen an der Produktionsrate, die real ca. 50 % des erwarteten Werts entspricht, und zum anderen an dem geringen Stickstoffgehalt der realen

Ammoniumsulfatlösung, der statt ca. 9 Gew.% ca. 2,88 Gew. % beträgt. Damit sind absolut weniger Abholungen und geringere Transportstrecken für die Ausbringung erforderlich und der Dieserverbrauch und die damit zusammenhängenden Treibhausgasäquivalente bei der realen anfallenden Ammoniumsulfatlösung deutlich niedriger als für die erwarteten, berechneten Mengen an Produkt. Da die Stickstoffkonzentration bei der realen Ammoniumsulfatlösung generell zu gering ausfällt, wird entsprechend mehr dieses Produktes pro km² benötigt als von dem erwarteten Produkt. Daher sind die Transportstrecken und der dementsprechende Dieserverbrauch sowie Treibhausgasemissionen zur Verteilung der realen Ammoniumsulfatlösung im Verhältnis zur erwarteten deutlich niedriger. Das wird durch die Angabe des Dieserverbrauchs und der Treibhausgasäquivalente pro tN deutlich. Hierbei liegen die Werte des realen Verbrauchs bei 351 l/tN Diesel und 1,07 t/tN Treibhausgasäquivalenten. Demgegenüber wird für die Verwertung der erwarteten Produktmenge 322 l/tN Diesel benötigt und es entstehen 0,93 t/tN Treibhausgasäquivalenten. Um einen geringeren Verbrauch zu erreichen, sollte die Stickstoffkonzentration in der Ammoniumsulfatlösung erhöht und damit optimiert werden.

Im Vergleich dazu wurden die Transportstrecken ausgehend von Standorten kalkuliert, an denen aktuell industriell mit dem HBV Stickstoffdünger produziert wird. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Tabelle 4-28 aufgelistet.

Tabelle 4-28 Gegenüberstellung der entstehenden Tonnenkilometer, des entsprechenden Dieserverbrauchs und der Treibhausgasemissionen durch die Versorgung der Umgebung von Münster durch BASF Ludwigshafen, INEOS Köln GmbH, Ruhr Oel GmbH, SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH und Yara Brunsbüttel.

Versorgung	BASF Ludwigshafen	INEOS Köln GmbH	Ruhr Oel GmbH	SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH	Yara Brunsbüttel GmbH
Tonnenkilometer [tkm]	1.514.061	697.555	438.663	1.792.868	1.474.231
Dieserverbrauch [l]	30.281	13.951	8.773	35.857	29.485
Treibhausgase [kg]	155.948	71.848	45.182	184.665	151.846

Jedes der betrachteten Werke ist weiter von Münster entfernt als der Lösing Landhandel. Somit ist die bisherige Stickstoff Versorgung der landwirtschaftlichen Betriebe in Form von Mineraldünger mit deutlich mehr Dieserverbrauch und höheren Treibhausgasemissionen verbunden, als durch eine Verwertung der Ammoniumsulfatlösung aus der Membranstrippung.

4.2.4 CO₂-Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation / Denitrifikation + Haber-Bosch (AP 2.2.4)

Für die vergleichende CO₂-Bilanzierung des kombinierten Produktsystems des HBV mit dem Belebungsbecken (Nitrifikation/Denitrifikation) und der Membranstrippung wurden zunächst Energiebilanzen des HBV's recherchiert. Dabei wurden innerhalb unterschiedlicher Quellen variierende Mengen an In- und Outputs vorgefunden.

Innerhalb des HBV's wird zwischen der Methode der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation unterschieden. Bei den bestehenden Anlagen werden die meisten mit der Dampfreformierung betrieben (Jin 2014). Daher wird im weiteren Verlauf ausschließlich dieses Verfahren betrachtet und als Vergleich zu der Technik der Membranstrippung herangezogen.

Die Inputs der Quellen werden in Tabelle 4-29 aufgelistet. Die Ökobilanz von Ecoinvent (Althaus et al. 2007) enthielt die meisten Daten aus unterschiedlichen Quellen. Die Daten unter der Spalte Ecoinvent in Tabelle 4-29 fasst die angegebenen Verbräuche dieser Quellen zusammen. Dabei wurden die Angaben für die stöchiometrisch benötigte Menge an Ammoniak (0,26 kg) für ein kg ASL umgerechnet. Optimierungen des Verfahrens führten in den letzten Jahrzehnten zur Reduzierung des ursprünglichen Energieverbrauchs, so dass Quellen mit den aktuellsten Daten verwendet wurden. Die Quelle (skw. Piesteritz 2018) enthält Verbräuche für die gesamte Anlage Piesteritz. Der Verbrauch wird innerhalb des Dokumentes pro t Ammoniak angegeben und wurde erneut für 0,26 kg Ammoniak umgerechnet. Diese Anlage produziert neben Ammoniak weitere Produkte. Abgesehen von der benötigten elektrischen Energie werden die Verbräuche nicht nach den unterschiedlichen Produkten aufgeschlüsselt. Daher wird aus dieser Quelle nur die Angabe verwendet, die exakt zugeordnet werden kann.

Tabelle 4-29 Inputs des HBV's auf Basis von zwei Quellen: Ecoinvent (Althaus et al. 2007), und Piesteritz (skw. Piesteritz 2018).

Input		Ecoinvent [kg ⁻¹ NH ₄ -N _{entf}]	Piesteritz [kg ⁻¹ NH ₄ -N _{entf}]	Mittelwert [kg ⁻¹ NH ₄ -N _{entf}]
Energie				
	Erdgas [MJ]	2,94E+01		2,94E+01
	Elektrizität [kWh]	8,59E-02	7,60E-02	8,09E-02
	Kraftstoff [MJ]	9,16E+00		9,16E+00
	Heizöl [kWh]	1,41E+00		1,41E+00
Ressourcen		0,00E+00		
	Wasser [m ³]	1,36E-03		1,36E-03
	Luft [kg]	1,53E+00		1,53E+00

Für die Inputs des Prozessmoduls HBV werden die Mittelwerte der zwei Quellen verwendet (Tabelle 4-29).

Für das Prozessmodul der ASL-Synthese wurden die Inputs aus Nemecek (Nemecek und Kägi 2007) entnommen. Hier beträgt die Summe des Energieverbrauchs 95,08 MJ pro kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$. Diese werden prozentual nach dem Verbrauch von Erdgas, Elektrizität und Heizöl aufgeschlüsselt. In Tabelle 4-30 wird der Energieverbrauch der angegebenen Anteile für die einzelnen Energiequellen berechnet. Zusätzlich wird die stöchiometrisch berechnete Menge an benötigter Schwefelsäure aufgelistet. Die Energieanteile zur Produktion der Schwefelsäure selber (siehe Kapitel 4.2.5) sind in den Unterpunkten der Rubrik „Energie“ enthalten.

Tabelle 4-30 Inputs des Prozessmoduls ASL-Synthese auf Basis der Daten von (Nemecek und Kägi 2007)

Input		Verbrauch [$\text{kg}^{-1} \text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$]
Energie		
	Erdgas [MJ]	1,06E+02
	Elektrizität [kWh]	2,56E+00
	Kraftstoff [MJ]	1,84E-02
	Heizöl [kWh]	2,09E+01
Ressourcen		
	H_2SO_4 [kg]	3,75E+00

Die Prozessmodule Belebungsbecken, Nachklärbecken und Schlamm-Pumpwerk benötigen im wesentlichen elektrische Energie als Input. Der theoretische elektrische Energiebedarf der drei Prozessmodule (Düren 2013) für ein kg entfernten Ammoniumstickstoff wird in der nachfolgenden Tabelle gemeinsam mit dem des HBV's und der Ammoniumsulfat-Synthese aufgelistet. Abschließend wird die Summe für den elektrischen Energieverbrauch angegeben.

In der Energieanalyse von Düren (Düren 2013) wurde für die Belebungsbecken ein jährlicher Energieverbrauch ermittelt, der gegenüber den Energieverbräuchen eines durchgängigen Betriebes der Anlage um den Faktor von 3,33 geringer ausfällt. Daher wurde in Tabelle 4-31 dieser Faktor für die Prozessmodule Belebungsbecken, Nachklärbecken und Schlamm-pumpwerk berücksichtigt.

Tabelle 4-31 Aufzählung und Summe des elektrischer Energieverbrauchs aller in Abbildung 3-15 aufgeführten Prozessmodule auf Basis der Daten von (Düren 2013).

Prozessmodul	Bauteile	Anzahl	Nennleistung [kW]	Energieverbrauch [kWh/kg NH ₄ -N _{entf}]
Belebungsbecken	Tauchmotorrührwerke	4	4,3	4,65E-02
	Walzenbelüfter	6	37	6,01E-01
	Zwischenpumpwerk			
	Abwasserförderschnecken	5	78	1,05E+00
	Belebungsbecken neu			
	Tauchmotorrührwerke	18	4,3	2,09E-01
	Walzenbelüfter	36	30	2,92E+00
Nachklärbecken	Nachklärbecken			
	Rundräumer	5	1,5	2,03E-02
Schlamm-Pumpwerk	Rücklaufschlamm-pumpwerk			
	Förderschnecken	1	43	1,16E-01
Haber-Bosch-Verfahren				8,09E-02
Ammoniumsulfat Synthese				2,56E+00
Summe				7,59E+00

Die Summe der gesamten Inputs der einzelnen Prozessmodule wird in Tabelle 4-32 aufgelistet und unter dem Oberbegriff „Haber-Bosch-Verfahren“ zusammengefasst. Dem wird unter „Membranstrippung“ die Summe der Verbräuche gegenübergestellt, die in Arbeitspaket 2.2.5 ermittelt wurden. Dabei wird zwischen den erwarteten und den tatsächlichen Werten nach erfolgtem Langzeitbetrieb (Real) der Membranstrippung unterschieden.

Tabelle 4-32 Vergleich der Verbräuche an Energie und Ressourcen pro kg NH₄-N entfernt.

Input	Membranstrippung [kg ⁻¹ NH ₄ -N _{entf}] erwartet	Membranstrippung [kg ⁻¹ NH ₄ -N _{entf}] real	Haber-Bosch- Verfahren [kg ⁻¹ NH ₄ -N _{entf}]
Energie			
Erdgas [MJ]			1,36E+02
Elektrizität [kWh]	1,90E+01	9,21E+01	7,61E+00
Kraftstoff [MJ]	1,95E-01	1,84E-01	9,18E+00
Heizöl [kWh]			2,23E+01
Ressourcen			
Wasser [m ³]	1,19E+00	3,00E-02	1,36E-03
Polymer [ml]			
Natronlauge [kg]	3,92E+00	2,18E+01	
H ₂ SO ₄ [kg]	3,52E+00	6,63E+00	3,52E+00
HCl [kg]	1,49E-01	1,26E-01	

Um die Prozessmodule der Membranstrippung betreiben zu können, wird hauptsächlich elektrische Energie benötigt. Zusätzlich wird elektrische Energie für die Produktion der Inputs NaOH, H₂SO₄ und HCl benötigt. Darüber hinaus muss für die Herstellung der Stoffströme Kraftstoff in Höhe von 0,195 MJ_{erwartet}/kg NH₄-N_{entf} und 0,184 MJ_{real}/kg NH₄-N_{entf} aufgewendet werden. Zusammenfassend werden für die Membranstrippung 19 kWh_{erwartet}/kg NH₄-N_{entf} und 92,1 kWh_{real}/kg NH₄-N_{entf} Strom benötigt.

Die Stoffströme der Membranstrippung bestehen aus Natronlauge, Salzsäure und Abwasser. Die benötigte Energie für die Herstellung wurde in die Energiebilanz mit aufgenommen. Der entsprechende Energiebedarf zur Herstellung der einzelnen Betriebsmittel wird in Kapitel 4.2.5 im Unterpunkt Stoffstromanalyse beschrieben. Für das HBV wird der Stickstoff aus dem Belebungsbecken und Wasser benötigt.

In beiden Prozessen werden im letzten Produktionsschritt Schwefelsäure und Ammoniak in Verbindung gebracht, um aus der Reaktion ASL zu erhalten.

Die Outputs für das HBV und die Membranstrippung resultieren aus den Inputs. In beiden Fällen handelt es sich um Emissionen, die bei der Gewinnung der Energieträger oder deren Verbrennung entstehen und an die Atmosphäre abgegeben werden.

In Tabelle 4-33 werden die Outputs der Membranstrippung und des Haber-Bosch-Verfahrens pro kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ aufgelistet. Die Outputs in Tabelle 4-33 unter dem Begriff Haber-Bosch-Verfahren beinhalten die Summe aller Emissionen bestehend aus den Elementen der Kläranlage, des HBV und der Produktion der Schwefelsäure. Für nach ISO 14044 relevante Treibhausgase wird das „Global Warming Potential“ angegeben. Nach Summierung der ermittelten GWP_{100} ist die Emission an Treibhausgasen beim HBV um 12,6 kg CO_2 -Äquivalente/kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ höher als bei den erwarteten Werten der Membranstrippung. Dies entspricht einem Faktor von 2,59. Beim Vergleich mit den realen Daten ist die Rückgewinnung um 17,7 kg CO_2 -Äquivalente/ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ höher als der Weg über das HBV. Hierbei ist darüber hinaus zu beachten, dass das reale Produkt einen deutlich niedrigeren Stickstoffgehalt hat.

Tabelle 4-33 Vergleich der Emissionen von Treibhausgasen zwischen der Membranstrippung und dem HBV pro kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$

Output	Membranstrippung				Haber-Bosch-Verfahren	
	[kg/ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ erwartet	GWP_{100} [kg $\text{CO}_2\text{e}/$ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ erwartet	[kg/ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ real	GWP_{100} [kg $\text{CO}_2\text{e}/$ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ real	[kg/ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$	GWP_{100} [kg $\text{CO}_2\text{e}/$ kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$
N_2O	2,11E-04	5,59E-02	1,01E-03	2,69E-01	4,05E-04	1,07E-01
CH_4	3,49E-03	7,33E-02	1,69E-02	3,54E-01	1,85E-02	3,88E-01
CO_2	7,78E+00	7,78E+00	3,76E+01	3,76E+01	2,00E+01	2,00E+01
Summe		7,91E+00		3,82E+01		2,05E+01

Bei dieser Betrachtung wurden die Lachgasemissionen, die mit der biologischen Abwasserreinigung mit der Nitrifikation verbunden sein könnten, vernachlässigt. Da auf der HKA Münster aktuell keine Untersuchungen zu den Lachgasemissionen vorliegen und in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben zur Lachgasemission existieren, soll hier eine kurze Abschätzung erfolgen. Nach Parravicini und Valkova (Parravicini et al. 2015) ist der Emissionsfaktor $\text{N}_2\text{O-N}/\text{N}_{\text{Zulauf-KA}}$ mit weniger als 1% anzusetzen. Selbst bei einem GWP_{100} in Höhe von 265 gemäß fünftem Assessment Report des IPCC (Myhre et al. 2013) ergibt sich

damit eine Erhöhung der Treibhausgasemissionen von ca. 2,65 kgCO_{2e}/ kgNH₄-N_{entf} für den Weg über die Stickstoffelimination mit Nitrifikation / Denitrifikation und anschließendem HBV.

Außerdem sind bei dieser Betrachtung die mit den Transportstrecken verbundenen Emissionen nicht berücksichtigt worden. Dies ist damit zu begründen, dass den Transportstrecken für die Anlieferung der Stickstoffprodukte in die Region Münster von den Ammoniak-Produktionsstandorten die Transportstrecken für die Anlieferung der Betriebsmittel für die Membranstrippung gegenübergestellt werden müssen.

Schlussfolgerung

Durch die Aufstellung der In- und Outputs pro funktioneller Einheit, wie es auch für das Verfahren der Membranstrippung (siehe Kapitel 4.2.5) durchgeführt wurde, konnte eine vergleichende Bilanzierung durchgeführt werden. Für das HBV wird über den elektrischen Strom und den Kraftstoff hinaus, die für die Membranstrippung gleichermaßen aufgebracht werden müssen, zusätzlich Erdgas und Heizöl benötigt. Daraus resultiert, dass die Membranstrippung in Bezug auf die erwarteten Werte nach dem vorliegenden Vergleich energetisch betrachtet ökologischer als das HBV ist. Beim Vergleich der Energiebedarfe und Treibhausgasemissionen des HBV's und der realen Werte der Membranstrippung ist die Membranstrippung ökologisch deutlich schlechter zu bewerten.

Neben dem direkten Energieverbrauch wurde auch die notwendige Energie zur Herstellung der Betriebsmittel berücksichtigt. Der Stickstoff und das Wasser, die für das HBV benötigt werden, sind für die Umwelt deutlich harmloser als die verwendete Salzsäure und Natronlauge für die Membranstrippung. Das HBV benötigt hingegen hohe Drücke und Temperaturen. Somit sind zum einen die Stoffströme der Membranstrippung kritisch zu betrachten. Zum anderen geht von dem HBV, aufgrund der notwendigen Drücke und Temperaturen, eine Umweltgefährdung aus, die gleichermaßen kritisch zu betrachten ist.

Vergleich der Produkte

Bei dem hier durchgeführten Vergleich wurden gleichwertige Produkte betrachtet. In beiden Fällen handelt es sich um granuliertes Ammoniumsulfat mit ca. 21 Gew.% Stickstoff, das einer hohen Qualität entspricht. Dieses Produkt weist eine gute Transport- und Lagerfähigkeit auf, da es ein geringes Volumen und eine hohe Nährstoffkonzentration aufweist.

Bei der Membranstrippung wird im kontinuierlichen Betrieb voraussichtlich eine Ammoniumsulfatlösung als Produkt anfallen, die deutlich weniger Stickstoff enthält. Wie in vorangegangenen Arbeitspaketen beschrieben wurde, hat der erste achtmonatige Betrieb einen durchschnittlichen Stickstoffanteil von 2,88 Gew.% aufgewiesen. Das entspricht nicht der Mindestanforderung der Düngemittelverordnung und weist eine schlechtere Lager- und Transportfähigkeit auf, als das Produkt aus dem Haber-Bosch-Verfahren. Es handelt sich hier

um ein flüssiges Produkt. Somit muss deutlich mehr transportiert werden, um eine gleichwertige Nährstoffmenge zu erhalten, als bei dem granulierten Produkt. Daher ist die Qualität des Produktes aus dem Haber-Bosch-Verfahren derzeit deutlich höher als die des Produktes einzuschätzen, das im kontinuierlichen Betrieb aus der Membranstrippung erzielt wird.

4.2.5 Life-Cycle-Betrachtung (AP 2.2.5)

Die Lebenszyklusanalyse wurde wie unter Material und Methoden beschrieben durchgeführt. Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der Sachbilanz und der Wirkungsabschätzung dargestellt und diskutiert.

Sachbilanz

Im nachfolgenden Kapitel werden die im Fließdiagramm (siehe Abbildung 3-16) eingetragenen Massen- und Energieströme der Prozessmodule aufgelistet, die für 1 kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ ermittelt wurden.

Energieverbrauch elektrisch

Die verwendete Energieform der Hauptkläranlage Münster Coerde ist elektrischer Strom aus dem Deutschen Stromnetz. Der entwässerte Überschussschlamm wird in Anaerobreaktoren stabilisiert. Das Klärgas wird in dem BHKW der nah gelegenen Mülldeponie verstromt, und der Strom wird u.a. auf der HKA Münster genutzt. Da der Hauptenergieaufwand für die Herstellung der Betriebsmittel aufgewendet wird, werden nachfolgend die Kenndaten des allgemeinen Strommix des Deutschen Netzes verwendet.

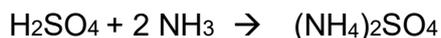
In Tabelle 4-35 werden die angetriebenen Aggregate, deren Anzahl und Nennleistung aufgelistet. Aus der Nennleistung wurde für jeden Energieverbraucher der theoretische Energieverbrauch in kWh und die CO_2 -Emission (Output) für ein kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ ermittelt.

Die Ermittlung hat auf Grundlage der Menge des durchschnittlich anfallenden Abwassers pro Tag stattgefunden. Wie in Tabelle 4-34 aufgeführt befinden sich durchschnittlich 3.356 kg/d Gesamtstickstoff im Zulauf zur HKA Münster. Im Abwasser des Zulaufs befinden sich durchschnittlich 593,6 m³/d Rohschlamm. Dieser wird dem Faulturm zugeführt. Aus dem ausgefaulten Schlamm werden ca. 591,66 m³/d Schlammwasser gewonnen, in denen sich eine Stickstofffracht von 503 kg/d befinden (Düren 2013).

Tabelle 4-34 Auflistung der durchschnittlichen Abwassermenge, deren Herkunft, die enthaltene Menge Rohschlamm, die Menge des Schlammwassers, die Stickstoffmenge und die stöchiometrisch entstehende Menge an Ammoniumsulfat auf Basis der Daten von (Düren 2013).

Einwohnerwert [EW]	300.000
Größenklasse nach AbwV [-]	5
Tagesabwassermenge Q_d [m ³ /d]	72.600
Trockenwetterzufluss $Q_{T,h,max}$ [m ³ /d]	104.160
Regenwetterzufluss $Q_{RW,h,max}$ [m ³ /d]	208.320
Zulauf N_{ges} -Fracht [kg/d]	3.356
Rohschlamm Faulung [m ³ /d]	593,6
Schlammwasser [m ³ /d]	591,66
Schlammwasser N_{ges} [kg/d]	503
Ammoniumsulfat [kg/d]	2132,22

Auf Basis von Formel 4-1 wurde die stöchiometrische Menge an täglich gebildetem ASL bestimmt.



Formel 4-1 Reaktionsgleichung von Schwefelsäure und Ammoniak zu ASL (Bertau 2013)

Vorversuche haben eine 90 %ige Eliminationsleistung für Ammonium-Stickstoff durch die Membranstrippung ergeben. Bei einem Umsatz von 503 kg/d Gesamtstickstoff, der täglich durchschnittlich im Schlammwasser enthalten ist, werden 2132,22 kg/d ASL erwartet. Dazu muss der Stickstoff in Form von Ammoniak vorliegen und ausreichend Schwefelsäure vorhanden sein. Eine funktionelle Einheit, die aus Gründen der Vergleichbarkeit festgelegt wurde, entspricht einem kg NH_4-N_{entf} . Daher wird der Energieverbrauch der Prozessmodule jeweils für ein kg NH_4-N_{entf} ermittelt. Bei der Betrachtung der Reaktionsgleichung (Formel 4-1) werden stöchiometrisch betrachtet für ein kg ASL ca. 0,21 kg Stickstoff, 0,05 kg Wasserstoff und 0,74 kg Schwefelsäure benötigt.

Um die benötigte Menge an Energie zur Produktion einer funktionellen Einheit zu bestimmen, wurden die Nennleistung aller energieverbrauchenden Anlagenteile der HKA Münster zusammengestellt und die systemrelevanten für das betrachtete Produktsystem identifiziert.

Diese werden mit der entsprechenden Anzahl und Nennleistung in Tabelle 4-35 aufgelistet. Anschließend wurden Laufzeiten der Aggregate angesetzt. Die ermittelte Anzahl an Stunden wurde mit den jeweiligen Nennleistungen der Bauteile der Prozessmodule multipliziert. Die Gesamtleistung aller Prozessmodule wurde abschließend summiert. Das Ergebnis entspricht der benötigten Energie für eine funktionelle Einheit.

Tabelle 4-35 Auflistung der Prozessmodule aus Abbildung 3-16 aufgeschlüsselt nach den beinhalteten Komponenten, deren Anzahl, Nennleistung und spezifischer Energieverbrauch zur Entfernung von einem Kilogramm NH₄-N

Prozessmodul	Bauteile	Anzahl	Nennleistung [kW]	Energieverbrauch [kWh/kg NH ₄ -N _{entf}]
Schrägklärer	Natronlauge			
	Dosierpumpe	2	0,37	4,46E-02
	Natronlaugenmischer	1	1,5	9,04E-02
	Polymerstation Schrägklärer			
	Rührwerk	2	0,37	4,46E-02
	Konzentratpumpe	1	0,37	2,23E-02
	Dosierpumpe	1	0,75	4,52E-02
	Polymermischer	1	1,5	9,04E-02
	Schrägklärer			
	Antrieb Klärwerk	2	0,37	4,46E-02
	Schlammpumpe	2	1,5	1,81E-01
Tiefenfiltration	Pumpe	1	5,5	3,31E-01
Filter-Eaton	Eaton			
	Feinfiltrerrückspülpumpe	1	3	1,81E-01
Filter-Berkal	trans-it			
	Kreislaufpumpe	3	3	5,42E-01
Membran- kontaktor	Doppelpumpenstation			
	Prozesswasserpumpe	2	7,5	9,04E-01
	Salzsäure			
	Dosierpumpe	1	0,19	1,14E-02
	Schwefelsäure			
	Dosierpumpe	2	0,19	2,29E-02
Summe				2,55

Bei den hier aufgelisteten Energieverbräuchen wird von einem durchgehenden Betrieb der einzelnen Prozessmodule ausgegangen. Im tatsächlichen Betrieb werden die Prozessmodule nur bei Bedarf eingeschaltet. Daher wird der reale Verbrauch für den Betrieb der Anlage unter der hier angegebenen Summe liegen.

Bei der Produktion einer kWh Strom werden im allgemeinen Deutschen Stromnetz laut Umwelt Bundesamt 408 g CO₂/kWh in die Atmosphäre abgegeben (Umwelt Bundesamt 2021). Entsprechend wird die CO₂-Emission für jedes Prozessmodul in Tabelle 4-35 angegeben. Die Berechnung hat durch die Multiplikation der gesamten elektrischen Arbeit für eine funktionelle Einheit mit dem angegebenen spezifischen CO₂ Ausstoß pro kWh stattgefunden.

Aus dem Betrieb der Anlage über acht Monate wurde ein mittlerer Energiebedarf von 0,77 kWh/kg NH₄-N_{entf} ermittelt. Dieser Wert enthält nicht den Verbrauch für Schrägklärer mit Rührwerk und Pumpe, Tiefenfilter und Tiefenfilter-Pumpe.

Stoffstromanalyse

Innerhalb des betrachteten Prozesses benötigen die Prozessmodule Schrägklärer und Membrankontaktor neben der Energie noch zusätzlich spezifische Chemikalien, die in Tabelle 4-36 aufgelistet sind.

Tabelle 4-36 Auflistung des erwarteten Verbrauchs an Betriebsmitteln für die entsprechenden Prozessmodule mit den zugehörigen Energieverbräuchen zur Produktion auf Basis der Daten von: NaOH (Europäischer Kalkverband 1996), H₂SO₄ (Frischknecht et al. 2007; Wiesenberger und Kirchner 2001), HCl (Gendorf 2000).

Prozessmodul	Chemikalien	Menge [kg/kg NH ₄ -N _{entf}] erwartet	Elektrische Energie [kWh/kg NH ₄ -N _{entf}] erwartet	
Schrägklärer	Polymerstation			
		Polymer	keine Angabe	
		Natronlauge		
		Natronlauge	3,92E+00	1,64E+01
Membran- kontaktor		H ₂ SO ₄	3,52E+00	9,95E-02
		HCl	1,49E-01	4,81E-02

Dem Schrägklärer sollte ursprünglich über eine Polymerstation Polymer zu dosiert werden, um eine Flockung des Restschlammes und somit eine verbesserte Abtrennung des Schlammes zu erreichen. Der reale Betrieb hat gezeigt, dass kein Polymer notwendig ist. Daher wird bei der Datenerfassung des realen Betriebs kein Polymer einbezogen.

Dem Prozesswasser wird im Prozessmodul Schrägklärer NaOH zugegeben, um den vorgegebenen pH-Wert einzustellen. Für die Herstellung von einem kg NaOH wird durchschnittlich $4,17 \text{ kWh}_{\text{elektrisch}}/\text{kg}$ aufgewendet (Europäischer Kalkverband 1996).

Der Verbrauch an Schwefelsäure im Prozessmodul Membrankontaktor, für deren Herstellung $0,03 \text{ kWh}_{\text{elektrisch}}/\text{kg}$ und $0,005 \text{ MJ}_{\text{Kraftstoff}}/\text{kg}$ benötigt wird, wurde stöchiometrisch ermittelt und liegt bei $3,52 \text{ kg}/\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ bei 100 %iger Wirksubstanz der H_2SO_4 . Innerhalb des Unterpunktes „Energieverbrauch elektrisch“ wird die Ermittlung näher beschrieben. Im realen Betrieb wurden an Schwefelsäure bisher durchschnittlich $6,63 \text{ kg}/\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ (78 Gew.%) benötigt. Die Herstellung von $3,52 \text{ kg}$ Schwefelsäure (100 Gew.%) ist mit $0,095 \text{ kWh}$ elektrischer Energie und $0,017 \text{ MJ}$ in Form von Dieselmotorkraftstoff möglich (Frischknecht et al. 2007).

Der Verbrauch an Salzsäure zur Spülung und Reinigung der Membranen kann nicht exakt angegeben werden. Der Energieaufwand für die Herstellung von Salzsäure beträgt $1,2 \text{ MJ}_{\text{Kraftstoff}}/\text{kg}$. Vorversuche haben ergeben, dass $0,1 \text{ kg}$ Salzsäure (30 Gew.%) pro m^3 Prozesswasser benötigt werden. Die Spülung der Membranen fand während des Vorversuches einmal täglich in einem Zeitraum von 30 – 45 min statt. Dadurch wurde die erforderliche Durchlässigkeit der Membranen erreicht. Wird die benötigte Menge an Salzsäure auf die benötigte Menge an Prozesswasser für ein $\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ bezogen, beträgt die Menge an Salzsäure $0,15 \text{ kg}/\text{fE}$. Für die Herstellung dieser Menge wird $0,18 \text{ MJ}$ Energie benötigt (Frischknecht et al. 2007).

Zum Vergleich wurden die Verbrauchswerte nach dem achtmonatigen realen Betrieb berechnet. Diese und die entsprechenden Energieverbräuche und Emissionen werden in Tabelle 4-37 aufgelistet.

Tabelle 4-37 Auflistung des realen Verbrauchs an Betriebsmitteln für die entsprechenden Prozessmodule mit den zugehörigen Energieverbräuchen zur Produktion.

Prozessmodul	Chemikalien	Menge [kg/kg NH ₄ -N _{entf}] real	Elektrische Energie [kWh/kg NH ₄ -N _{entf}] real
Schräglärer	Natronlauge		
	Natronlauge	2,18E+01	9,11E+01
Membran- kontaktor	H ₂ SO ₄	6,63E+00	1,87E-01
	HCl	1,26E-01	4,10E-02

Wirkungsabschätzung

Innerhalb der Wirkungsabschätzung werden die in der Sachbilanz ermittelten Daten nach ISO 14040 und 14044 durch drei wesentliche Schritte betrachtet. Zunächst werden die Sachbilanzdaten in Wirkungskategorien eingeteilt, um anschließend Wirkungsindikatoren zu ermitteln. Im dritten Schritt werden die Charakterisierungsfaktoren ermittelt. Das Kapitel wird aufgrund unterschiedlicher Vorgehensweisen in Input- und Output-bezogene Wirkungskategorien unterteilt.

Input bezogene Wirkungskategorien:

Bei den Input-bezogenen Wirkungskategorien wird zwischen abiotischen und biotischen unterschieden. Die abiotischen und biotischen Wirkungskategorien werden nochmal in endlich und regenerierbar unterteilt. Hierbei steht der Verbrauch der Naturgüter im Vordergrund.

Abiotisch-/Biotisch regenerierbare Inputs

In diesem Abschnitt werden die regenerierbaren Inputs der Prozessmodule betrachtet, die abiotische oder biotischer Herkunft sind. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um die notwendigen Betriebsmittel für die Membranstrippungsanlage. Der entsprechenden Energiebedarf zur Herstellung je Kilogramm der einzelnen Betriebsmittel wird in Kapitel 4.2.5 im Unterpunkt „Stoffstromanalyse“ beschrieben.

Die meist genutzte Ressource des Prozesses ist das Abwasser. Wasser wird der abiotischen regenerierbaren Wirkungskategorie zugeordnet. Bei dem betrachteten Prozess handelt es sich im Wesentlichen um die Reinigung des genutzten Wassers bzw. Nährstoffentzug aus

verschmutztem Wasser, das innerhalb anderer Produktsysteme verwendet wurde (end-of-life). Somit wird die Ressource Wasser regeneriert und der Verbrauch wird innerhalb der Ökobilanz als nicht umweltrelevant eingestuft. Die Hauptkläranlage Münster-Coerde reinigt jährlich ca. 20.000.000 m³ Abwasser (Düren 2013).

Natronlauge wird hauptsächlich durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse oder das Membranverfahren aus Natriumchlorid gewonnen (Felleisen 2001). Natriumchlorid ist in Form von Steinsalz und Meersalz in sehr großen Mengen vorhanden. Daraus folgt die Zuordnung von Natronlauge zu den abiotischen regenerierbaren Ressourcen. In Tabelle 4-36 und Tabelle 4-37 ist die benötigte Menge an Energie zur Herstellung der Natronlauge dokumentiert. Somit hat dieser Input trotz der regenerierbaren Ressource eine negative Umweltrelevanz, da unter anderem Energie aus abiotisch endlichen Ressourcen zur Herstellung eingesetzt werden muss. Die zugehörigen Wirkungsindikatoren wurden in die des Gesamtenergieverbrauchs des Prozesses einbezogen.

Schwefelsäure wird durch die Verbrennung von Schwefel und Luft, anschließende Oxidation und abschließende Reaktion von Schwefeltrioxid mit Wasser hergestellt (Matern 2013). Schwefel kann sowohl aus Schwefelgestein als auch Stein- und Braunkohle gewonnen werden. Hierbei handelt es sich um die Wirkungskategorie abiotische endliche Ressource. Zur Herstellung wird Energie benötigt, die zusätzlich abiotisch endliche Ressourcen in Anspruch nimmt. Die Menge an benötigter Energie ist in Tabelle 4-37 beschrieben. In Tabelle 4-32 sind die zugehörigen Wirkungsindikatoren in die des Gesamtenergieverbrauchs des Prozesses einbezogen.

Ein weiterer Stoff, der benötigt wird, ist die Salzsäure. In der chemischen Industrie wird Salzsäure durch die Verbrennung von Chlor und Wasserstoff oder als Koppelprodukt der NaOH-Herstellung gewonnen. Dementsprechend ist Salzsäure eine abiotische regenerierbare Ressource.

Wie in Tabelle 4-37 beschrieben wird für den realen Betrieb eine größere Menge an Betriebsmitteln benötigt, als erwartet wurde. Dementsprechend ist der Energiebedarf für die Produktion erhöht und die Wirkungsindikatorwerte weisen die in Tabelle 4-32 aufgelisteten Differenzen auf.

Output bezogene Wirkungsindikatoren

Klimaänderung

Von den Sachbilanzergebnissen wird die Emission von Treibhausgasen der Wirkungskategorie „Klimaänderung“ zugeordnet.

Als Wirkungsindikator wird die Erhöhung des Strahlungsantriebs durch die adsorbierte Infrarotstrahlung verwendet. Diese kann berechnet werden und wird als Strahlungsleistung pro Fläche (W/m^2) angegeben. Dieser Wert hat über die letzten Jahre durch die vermehrt ausgestoßene CO_2 Menge kontinuierlich zugenommen.

Der Charakterisierungsfaktor für die Emission von Treibhausgasen ist nach dem Modell des „International Panel of Climate Change“ (IPCC) das Treibhauspotenzial. Dieses wird als „Global Warming Potential“ (GWP) über einen bestimmten Zeithorizont angegeben. Der gängige Zeithorizont für das Treibhauspotenzial sind 100 Jahre. Dementsprechend wird zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Treibhausgase der Wert GWP_{100} angegeben. Die Einheit ist „ kg CO_2 -Äquivalente/ kg Emission“. Im Fall des Produktsystems werden die nach ISO 14044 umweltrelevanten Treibhausgase berücksichtigt, die bei der Energieproduktion einer funktionellen Einheit freigesetzt werden (Tabelle 4-38). Damit werden die CO_2 -Äquivalente auf 1 $\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ bezogen.

Tabelle 4-38 Auflistung aller nach ISO 14044 umweltrelevanten Treibhausgase, die bei der Energiegewinnung freigesetzt werden. Die Emission wird in GWP_{100} umgerechnet und summiert.

Treibhausgas	GWP_{100} [$\text{kg CO}_2\text{e}/\text{kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$]	
	Erwartet	Real
N_2O	6,54E-02	3,15E-01
CH_4	7,33E-02	3,54E-01
CO_2	7,78E+00	3,76E+01
Summe	7,92E+00	3,83E+01

Die Umweltrelevanz der Emission von CO_2 , Methan und Lachgas ist durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe gegeben. Diese gelten als Treibhausgase, da sie in der Atmosphäre im infraroten Spektralbereich adsorbieren. Dadurch werden die Infrarotstrahlen von der Erde ausgehend in Richtung Weltraum adsorbiert, was zu einer globalen Erwärmung führt (Beck 2015).

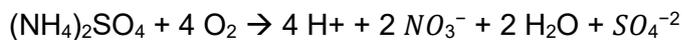
Der Wirkungsendpunkt ist bei der Emission von Treibhausgasen die globale Erwärmung, die vielschichtige Folgen hat. Hierbei handelt es sich um die Entstehung von Wetterextremen, die sich durch lange Hitzeperioden, Starkniederschläge und Stürme auszeichnen. Des Weiteren kommt es zur Schmelze von Gletschern, was den Anstieg der Meeresspiegel nach sich zieht.

Dieser Effekt hat die Verstärkung von Sturmfluten und Erosionen der Küstenlinie zur Folge. (Paffen 2013)

Versauerung

Der Wirkungskategorie Versauerung kann das Produkt ASL zugeordnet werden. Das Produkt soll als Düngemittel in der Landwirtschaft verwendet werden und wird dementsprechend regional in das Ökosystem Boden eingebracht.

Als Wirkungsindikator für die Versauerung dient die Freisetzung von Protonen. Beim Aufbringen des Produkts auf den landwirtschaftlich genutzten Boden findet im Boden in Anwesenheit von Sauerstoff die Nitrifikation statt:



Formel 4-2 Reaktionsgleichung der Nitrifikation von Ammoniumsulfat im Boden nach Adams (Adams 1984)

Bei dieser Umsetzung werden pro funktioneller Einheit 0,03 kg Protonen freigesetzt.

Der Charakterisierungsfaktor wird über das Versauerungspotenzial quantifiziert. Dabei werden die Protonen pro funktioneller Einheit in Form von SO_2^e angegeben (Heijungs et al. 1992). Formel 4-2 zeigt, dass bei der Nitrifikation von ASL Sulfat entsteht. Das führt im Grundwasser oberstock zu erhöhten Sulfatkonzentrationen. Das Sulfat reagiert mit Wasserstoff zu Schwefelsäure. Die entstehende Schwefelsäure macht pro funktionelle Einheit 2,23 kg SO_2^e aus. Zusätzlich wird bei der Produktion der Schwefelsäure für den Stoffstrom der Membranstrippung durch die Verbrennung der fossilen Energieträger theoretisch 0,0062 kg SO_2 und nach realem Betrieb 0,012 kg SO_2 an die Umwelt abgegeben. Somit findet insgesamt pro funktionelle Einheit eine Freisetzung von 2,24 kg $SO_2^e/kg NH_4-N_{entf}$ bzw. 2,25 kg $SO_2^e /kg NH_4-N_{entf}$ statt.

Die Umweltrelevanz durch die Aufbringung des Düngers auf den Boden ist gegeben, da der in die ersten Erdschichten und den Grundwasser oberstock versickert. Die im vorigen Kapitel erklärte Entstehung von Schwefelsäure führt zu einer Ansäuerung des Grundwasser oberstocks. Das Grundwasser trägt die Säure in die umliegenden Flüsse und Waldböden.

Laut der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Schweikle 1997) ist der Wirkungsendpunkt der Versauerung die Abnahme des pH-Wertes im Boden. Als Folge dessen werden das natürliche Bodengefüge gestört und Tonminerale, die als Wasser- und Nährstoffspeicher dienen, zerstört. Als Folge dessen kommt es zu einer erhöhten Gefahr von

Verschlämmung. Auch die Verdichtung des Bodens und Bodenerosionen sind möglich. Die Auswaschung von Nährstoffen kann zunehmen und die Filterleistung für Schadstoffe abnehmen. Anzumerken an dieser Stelle ist, dass die Wirkung von ASL in Bezug auf diese Kategorie unabhängig vom Herstellungsweg (Membranstrippung oder HBV) ist.

Eutrophierung

Da das ASL als Düngemittel und somit als Nährstoffversorgung des Bodens dienen soll, kann dieser Output auch zur Wirkungskategorie Eutrophierung zugeordnet werden. Diese Wirkungskategorie ist relevant, wenn es sich um eine Überdüngung handelt, die zu einer Nährstoffüberlastung führt. Zuvor wurden die Größe der landwirtschaftlichen Fläche, die Bodenart und die meist angebaute Pflanzenarten ermittelt, um eine genaue Aussage über die Menge des benötigten ASL zu ermitteln, ohne eine Überdüngung zu bewirken. Daher wird diese Wirkungskategorie hier nicht angewendet.

Ökotoxizität

Wie innerhalb der Sachbilanz beschrieben, wird für den Membranstrippungsprozess NaOH eingesetzt, um das enthaltene Ammonium in Ammoniak umzusetzen. Der reale Betrieb hat einen durchschnittlichen Verbrauch an NaOH von 21,8 kg/kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ ergeben. Natronlauge reagiert in wässriger Lösung zu Na^+ , OH^- und H_2O . Bei der real eingesetzten Menge an NaOH wird dementsprechend 12,43 kg Na^+ /kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ im Abwasser freigesetzt und damit die Salinität deutlich erhöht. Nachdem das alkalisierte Prozesswasser die Membranstrippungsanlage passiert hat, wird dieses zurück in den Hauptstrom geleitet und erneut im Belebungs- und Nachklärbecken behandelt. In diesen Reinigungsstufen nimmt die Salinität nur durch Durchmischung mit dem Abwasser im Hauptstrom aufgrund von Verdünnung ab. Entfernt wird das Natrium jedoch, bis auf einen marginalen Anteil, der in die Biomasse inkorporiert wird, nicht. Durch das anschließende Einleiten des gereinigten Abwassers in den Vorfluter, gelangt dieses in natürliche Gewässer und langfristig in das Grundwasser.

Die Versalzung von Gewässern wirkt sich negativ auf die Artenvielfalt aus, da bei hohen Salzkonzentrationen hauptsächlich resistente Arten überleben, die folglich eine hohe Individuendichte aufweisen. Somit geht in Bezug auf diese Wirkungskategorie von der Membranstrippung eine höhere Ökotoxizität aus.

Umweltrelevanz der Produktion und Entsorgung der Membranstrippungsanlage

Neben dem Betrieb der Membranstrippung soll innerhalb der Lebenszyklusanalyse auch die Herstellung, Entsorgung und Verwertung der eigentlichen Membranen betrachtet und

berücksichtigt werden. Die Membranen bestehen aus dem Material Polypropylen (PP). Die Arbeitsgruppe um (Mannheim und Simenfalvi 2020) hat eine Lebenszyklusanalyse für dieses Material erstellt. Diese hat die Lebenszyklusstadien Produktion, Nutzung und Entsorgung des Materials separat betrachtet. Da die Nutzung der Membranen durch Kalkulation des Betriebes der Anlage bereits berücksichtigt wurde, wurden für die Lebenszyklusanalyse der Membranstrippung ausschließlich die Wirkungsindikatoren für die Produktion und Entsorgung verwendet, die für ein kg PP in der folgenden Tabelle 4-39 aufgelistet werden. Die spezifischen Werte wurden unter der Annahme ermittelt, dass ein Membranmodul insgesamt 53 kg wiegt und voraussichtlich 5 Jahre betrieben werden kann.

Tabelle 4-39 Umweltauswirkungen in den Lebenszyklusstadien des Polypropylenprodukts (FE: 1 kg Polypropylen) und der entsprechende Wert für ein kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$.

Wirkungskategorie	Produktion [kg ⁻¹ PP]	Entsorgung [kg ⁻¹ PP]	Summe [kg ⁻¹ PP]	Wert pro fE [kg ⁻¹ NH ₄ .N _{entf}]
Versauerungs- potenzial [kgSO ₂ e]	0,004	0,001	0,005	4,61E-06
GWP ₁₀₀ [kg CO ₂ e]	2,18	1,27	3,45	0,003

Sowohl das Versauerungspotenzial als auch der GWP der Produktion und Entsorgung für die Membran der Membranstrippung machen in Bezug auf den Energieverbrauch und die Betriebsmittel für den Betrieb der Anlage jeweils weniger als 0,1 % aus. Daher sind diese Werte für die Ökobilanz zu vernachlässigbar.

Auswertung

Im folgenden Kapitel werden aus den Ergebnissen der Sachbilanz und der Wirkungsabschätzung abschließende Schlussfolgerungen gezogen und Empfehlungen formuliert. Das Kapitel ist in drei Hauptkategorien aufgeteilt, welche die Identifizierung signifikanter Parameter, die Beurteilung der Ergebnisse und die Schlussfolgerung beinhalten.

Identifizierung signifikanter Parameter

Die Ergebnisse aus der Sachbilanz weisen zunächst eine Vielzahl an In- und Outputs auf. Bei näherer Betrachtung innerhalb der Wirkungsabschätzung kann das Abwasser auf der Input-Seite vernachlässigt werden. Da es sich bei dem Prozess um die Abwasserreinigung handelt und ausschließlich gereinigtes Wasser über die HKA Münster zurück in den Vorfluter bzw. die Umwelt entlassen wird, hat die Verwendung von Abwasser keine negative Umweltrelevanz. Die verwendeten Materialien der Stoffströme sind im Ursprung aus nahezu unerschöpflichen

Grundmaterialien. Sofern die Natronlauge, die Salzsäure und die Schwefelsäure nicht durch defekte Leitungen oder Behälter in die Umwelt gelangen, hat die Verwendung keine negativen umweltrelevanten Auswirkungen.

Zu den signifikanten Parametern wird der Energieverbrauch in Form von Strom aus dem deutschen Netz und in Form von Kraftstoff gezählt. Dabei wird der Energieverbrauch durch die Produktion der eingesetzten Stoffe und den Betrieb der Prozessmodule einbezogen.

Auf der Output Seite befindet sich als Koppelprodukt das gereinigte Abwasser. Aufgrund der entfernten Nährstoffe ist die Abgabe des Abwassers in den Vorfluter und damit in die Umwelt nicht schädlich, sondern ein wichtiger Vorgang, um die Umwelt zu schützen. Die Mindestanforderungen an das gereinigte Abwasser, das in den Vorfluter eingeleitet wird, werden nach Düren (Düren 2013) eingehalten oder unterschritten. Somit ist die Belastung durch die Einleitung von gereinigtem Abwasser vernachlässigbar und es ist von keinem signifikanten Parameter auszugehen.

Die signifikanten Parameter der Outputs sind die Treibhausgasemissionen, die bei der Bereitstellung des verwendeten Stroms in die Umwelt abgegeben werden. Des Weiteren kann das auf den Boden aufgegebene ASL zur Versauerung des Bodens führen.

In der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 4-40) werden die signifikanten Parameter, in der Signifikanz nach unten abnehmend, aufgelistet. Dabei handelt es sich um die Summe der Wirkungsindikatorwerte für den Betrieb der Anlage, wie in Tabelle 4-39 aufgelistet.

Tabelle 4-40 Auflistung der signifikanten Parameter ausgehend von der Wirkungsabschätzung, in der Signifikanz nach unten abnehmend.

	Sachbilanzfaktor	Wirkungsindikator		Einheit
		Erwartet	Real	
Output				
	Treibhausgasemission	7,92E+00	3,83E+01	kg CO ₂ e
	Versauerung	2,24E-00	2,25E-00	kg SO ₂ e

Beurteilung

Im Zuge der Beurteilung der Ergebnisse der Sachbilanz und der Wirkungsabschätzung wird eine Vollständigkeits- und Sensitivitätsprüfung durchgeführt, um die Zuverlässigkeit zu ermitteln.

Die Vollständigkeit der Betriebsdaten ist gegeben, sodass eine vollständige Ökobilanz durchgeführt werden konnte.

Die Sensitivitätsprüfung beinhaltet die Prüfung der Qualität der Daten innerhalb der Sachbilanz. Die Daten der Sachbilanz beruhen auf dem Vergleich der erwarteten und realen Daten nach einem achtmonatigen Betrieb. Für die erwarteten Werte wurden die Energieverbräuche je funktionelle Einheit auf Grundlage der Herstellerangaben und anhand von Vorversuchen aus dem Jahr 2013 ermittelt. Die Angaben zu den Stoffströmen beruhen auf stöchiometrischen Berechnungen oder Laborversuchen. Die realen Daten wurden durch die Prozessüberwachung der Anlage im kontinuierlichen Betrieb erfasst und auf die Produktion von einem kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ bezogen. Die Treibhausgase wurden durch Angaben des Umweltbundesamts berechnet.

Schlussfolgerung

Die Ökobilanz konnte vollständig durchgeführt werden und die Daten sind vollständig.

Die signifikanten Parameter des Prozesses, wie der Energieverbrauch, der bei der Produktion zur Umweltbelastung führt, sind zunächst kritisch zu betrachten. Die Reinigung des Abwassers von stickstoffhaltigen Verbindungen wie Nitrit, Nitrat und Ammonium ist grundsätzlich nötig, um dieses in den Vorfluter und damit zurück in die Umwelt leiten zu können. Somit muss der Stickstoff im Schlammwasser, unabhängig vom Prozess, eliminiert werden. Eine Form von Energieeinsatz zur Stickstoffelimination ist demnach unumgänglich. Der bisherige Prozess sieht vor, das entzogene Schlammwasser aus dem Faulschlamm zurück in den Hauptstrom zu leiten, um dort im Nitrifikations-/Denitrifikationsbecken den Stickstoff zu eliminieren. Wie beschrieben benötigen die Nitrifizierer ein sauerstoffhaltiges Milieu. Die Versorgung des Belebungsbeckens mit Sauerstoff benötigt eine hohe Menge an Energie. Der Energieverbrauch des Betriebs der Membrankontaktoren ist mit $0,77 \text{ kWh/kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ rund 85 % niedriger als der Betrieb der Nitrifikation/Denitrifikation, der mit ca. $5 \text{ kWh/kg NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$ (siehe Tabelle 4-31) anzusetzen ist. Des Weiteren wird der eliminierte Stickstoff durch die Membranstrippung zurückgewonnen und durch die Reaktion mit der Schwefelsäure zum Düngemittel ASL umgesetzt. Das Produkt des Prozesses muss, wie in der Ökobilanz beschrieben, kritisch betrachtet werden. Durch die Umsetzung im Boden werden Protonen frei, die bei Überdosierung zur Versauerung führen können. Daher muss bei dem Einsatz des Düngemittels die richtige Dosierung gewählt werden. Bei Beachtung dieses Aspekts kann der Prozess, wenn die Energiebilanz nur um die HKA Münster gezogen wird, positiv beurteilt werden, da es sich um eine Energieeinsparung der Abwasserreinigung in Münster-Coerde handelt. Wird allerdings der Energieaufwand, der mit der Herstellung der real eingesetzten

Mengen an Chemikalien verbunden ist, mit betrachtet, ergibt die Bilanz, dass bei der Membranstrippung im realen Betrieb deutlich mehr CO₂-Äquivalente emittiert werden.

4.2.6 Zusammenfassende Bewertung

Durch die Arbeitspakete der FH Aachen wurde der Prozess der Membranstrippung ganzheitlich betrachtet und bewertet.

Der bilanzierte Stickstoffbedarf in der Region um die HKA Münster hat ergeben, dass innerhalb der entsprechenden Radien von 20, 35 und 50 km ein durchschnittlicher Bedarf von 9.076 t/a, 27.118 t/a und 46.291 t/a besteht. Die Bilanzierung berücksichtigt den Anteil an landwirtschaftlicher Fläche, die vorliegenden Bodenhaupttypen und deren Stickstoffgehalt sowie die angebauten Nutzpflanzen und deren Stickstoffbedarf.

Im Verhältnis zur Produktquantität konnte ermittelt werden, dass die Jahresproduktion der ASL Lösung durch die Membranstrippung auf der HKA Münster für die Deckung des Stickstoffbedarfs innerhalb eines Radius von 5,26 km um die Kläranlage ausreicht. Dabei werden insgesamt 26 kg N/(ha*a) innerhalb dieses Radius ausgebracht. Damit befindet sich der Stickstoffeintrag deutlich unter dem maximal zulässigen Stickstoffeintrag gemäß Düngemittelverordnung (160 kg N/ (ha*a)).

Im Vergleich dazu sind die Stickstoffeinträgen in der Region laut Nährstoffbericht (Stand 2017) mit insgesamt 208 kg N/ (ha*a) deutlich höher als die durch die Membranstrippung produzierten Mengen an ASL. Daher ist eine regionale landwirtschaftliche Verwertung der entstehenden Mengen ASL in diesem Umkreis zunächst als realistisch einzustufen.

Die Untersuchungen zur Produktqualität haben ergeben, dass der Stickstoff- und Schwefelanteil unter der Mindestanforderung der Düngemittelverordnung liegen. Somit ist sowohl der Stickstoff- als auch der Schwefelanteil zu gering, um das Produkt als Düngemittel deklarieren zu können. Nach dieser ist ein Mindestgehalt an Stickstoff in Höhe von 5 Gew.% und an Schwefel in Höhe von 6 Gew.% erforderlich. Die real anfallende ASL-Lösung enthält demgegenüber durchschnittlich 2,88 Gew. % N und 3,33 Gew.-% S. Die Nährstoffgehalte sind während des Untersuchungszeitraums deutlich gesunken. Des Weiteren haben Analysen bezüglich der enthaltenen Mikroschadstoffe auf erhöhte Konzentrationen an 1H-Benzotriazol, Carbamazepin und Metoprolol hingewiesen. Diese Werte sind jedoch zu validieren und damit noch nicht belastbar.

Aufgrund der Produktqualität und der vertraglichen Regelung der Produktabnahme stellte sich die Produktverwertung als sehr schwierig für die Stadt Münster heraus. Nachdem regionale Anfragen auf kein Interesse bei Landwirten und Betrieben gestoßen sind, konnte bei einer beschränkten, deutschlandweiten Anfrage der Leistung zur Übernahme und Verwertung der ASL nur eine zeitlich befristete Regelung mit einem Unternehmen der Düngemittelindustrie, das ca. 70 km vom Standort der HKA entfernt ist, getroffen werden. Hauptgrund für das geringe Interesse sind die unsicheren, eher niedrigen Nährstoffgehalte, die im Verhältnis zum

regionalen Bedarf geringe Menge und die auf der HKA vorhandene kleine Lagerkapazität, die kaum Spielraum bei der Logistik lässt. Die ermittelten Transportstrecken haben im Vergleich zu derzeitigen Transportstrecken ausgehend von aktuellen Düngemittelherstellern ergeben, dass durch die Nährstoffrückgewinnung aus dem Prozesswasser und Verwendung der ASL als Dünger in der regionalen Landwirtschaft ein Großteil an Strecken und der damit verbundenen Emissionen vermieden werden kann.

Die Lebenszyklusanalyse der Membrananalyse wurde vollständig mit Berücksichtigung von Vorketten durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine Bilanzierung auf Basis der zu erwarteten Verbrauchswerte und anschließend mit realen Werten durchgeführt. Aufgrund der vorhandenen Datenlage wurden vorwiegend Energie- und Betriebsmittelaufwand für den Betrieb der Membranstrippung analysiert. Um die Ergebnisse einordnen zu können, wurde eine vergleichende CO₂-Bilanzierung der Membranstrippung und des HBV durchgeführt.

Zusammenfassend haben die Analysen ergeben, dass der reine reale Energieverbrauch für den Betrieb der Membranstrippung mit ca. 0,77kWh/fE (fE=Funktionelle Einheit) gering ausfällt und somit einer Technologie mit niedrigem Energiebedarf entspricht.

Als funktionelle Einheit (fE) für den Vergleich wurde ein Kilogramm NH₄-N_{entf} gewählt, da im real anfallenden Produkt deutlich weniger Stickstoff aufkonzentriert werden konnte als erwartet. Daher ist die Qualität der Produkte nicht vergleichbar und der Bezug alle Energie- und Betriebsmittelbedarfe auf den entfernten Stickstoff sinnvoller.

Energie wird auch für die Vorketten der Betriebsmittel benötigt. Unter Berücksichtigung der realen Betriebsmittelverbräuche und des entsprechenden Energieverbrauchs zur Produktion dieser Betriebsmittel ist das Äquivalent der Treibhausgasemissionen der Stickstoffrückgewinnung mit der Membranstrippung um 17,7 kg CO_{2e}/kg NH₄-N_{entf}, also um 46,3 % höher als die Stickstoffelimination über die Nitrifikation/ Denitrifikation mit anschließender Ammoniakherstellung über das HBV.

Zum Ende des Projektes ist weiterhin eine Optimierung des derzeitigen Prozesses notwendig, um den Betriebsmittel- und den damit verbundenen Energieverbrauch zu senken und die Produktqualität zu verbessern. Nur wenn dies gelingen könnte, handelt es sich um ein effektives Gesamtkonzept, das den Nährstoffkreislauf in der Region Münster zukünftig schließen kann.

Einordnung der Wirtschaftlichkeit

Mit der umgesetzten Maßnahme am Standort der HKA Münster waren Investitionen von ca. 2 Mio. € brutto verbunden. Die Wirtschaftlichkeit der Prozesswasserbehandlung wird aufgrund der aktuell vorliegenden Ergebnisse im Wesentlichen durch die Betriebskosten dominiert. Dabei sind die Kostenanteile für die pH-Werteinstellung, die aufgrund der installierten

Vorbehandlung nicht mit pH-Werten unter 11 stabil betrieben werden konnte, sowie die Kosten für die Verwertung der ASL und der Personalaufwand bestimmend. Der Aufwand für die Spülsäuren und der Strombedarf sind untergeordnet. Die spezifischen Verbrauchsmengen sind Kap.4.1.6 zu entnehmen. Der Personalaufwand wurde für den Zeitraum nach der Übernahme der Anlage durch die Stadt Münster ermittelt, in dem die Anlage nicht immer dauerhaft stabil betrieben werden konnte. In diesem Zeitraum hat die Anlage mehr als zwei Fachkräfte durchgehend gebunden. Für die Verwertung der ASL konnten keine Erlöse erzielt werden. Vielmehr musste dem regionalen Verwerter aufgrund der Marktentwicklung im Bereich der Stickstoffdüngung und der niedrigen Nährstoffgehalte der mit den Membrankontaktoren gewonnenen ASL ein Preis für die Übernahme gezahlt werden. Insgesamt sind mit den aktuellen Preisen für die Betriebsmittel spezifische Kosten in der Größenordnung von über 7 €/kg eliminiertem Ammoniumstickstoff verbunden. Auch durch Anrechnung von Einsparungen im Hauptstrom der HKA (z.B. eingesparten Kosten für die Belüftung) lässt sich der Betriebsaufwand nicht wesentlich reduzieren.

Ein wirtschaftlicherer Betrieb der Anlage kann an anderen Standorten allerdings bei einer Schlammkonditionierung mit Kalk oder bei einer technischen Optimierung der Vorbehandlung und einer höheren Ammoniumstickstoffkonzentration im Prozesswasser erwartet werden.

5 Fazit und Ausblick

Auf der Hauptkläranlage Münster wird eine Prozesswasserbehandlungsanlage zur Stickstoffrückgewinnung aus dem Prozesswasser der Faulschlammwässerung betrieben. Die Behandlungsanlage besteht aus einem Schrägklärer, zwei parallel beschickten Tiefenfiltern, Scheiben- und Beutelfiltern als Mikrosieben sowie einer Membrankontaktorenanlage. Zur pH-Wert-Erhöhung wird Natronlauge in den Zulauf zum Schrägklärer dosiert. Durch Kreislaufführung von Schwefelsäure innerhalb der Membrankontaktorenanlage wird eine Ammoniumsulfat-Lösung mit dem Ziel der weiteren Verwertung als Düngemittel produziert.

Die Membrankontaktorenanlage und die Vorbehandlung wurden über einen Zeitraum von ca. acht Monaten (01.10.2020-16.05.2021) mit einer reduzierten Behandlungskapazität bis zu 18 m³/h bei einer mittleren Anlagenkapazität von 31 m³/h betrieben. Aufgrund wiederholter Betriebsstörungen war die Prozesswasserbehandlungsanlage im Untersuchungszeitraum insgesamt 64 % der Zeit in Betrieb. Innerhalb dieses Betriebszeitraums wurde eine NH₄-N-Entfernungsleistung von 74 ± 18 % durch die Membrankontaktoren erreicht. Die Entfernungsleistung nahm allerdings mit zunehmender Betriebszeit ab: Während zu Beginn des Betriebszeitraums Entfernungsleistungen von ca. 85 % erreicht wurden, lagen diese am Ende des Betriebszeitraums bei ca. 66 %. Der Stickstoff-Gehalt der produzierten Ammoniumsulfat-Lösung betrug 1,3-4,4 Gew.% N.

Bei einer Erhöhung des pH-Werts auf pH > 12 konnten NH₄-N-Entfernungsleistungen von bis zu 95 % bei einem Betrieb mit durchschnittlich 9,8 m³/h und 4 Membranmodulen während der Betriebsphase 01.09.-30.11.2020 erreicht werden. Natürliche Temperaturschwankungen im Prozesswasser, Änderungen der Betriebspunkte zur Kreislaufführung des Absorbens und der Membrankontaktorenanzahl hatten keinen eindeutigen Einfluss auf die NH₄-N-Entfernungsleistung während des Betriebszeitraums. Allerdings war die Untersuchung der Beeinflussung von Absorbensqualität und Betriebsgrößen durch die vorgegebene Anlagenkonfiguration sowie die notwendige Gewährleistung der Betriebsstabilität nur eingeschränkt möglich.

Während des Betriebszeitraums wurden verschiedene Reinigungsstrategien untersucht. Die automatische Reinigung mit einer HCl-Lösung fand alle 12 Stunden statt. Zusätzlich wurden die Membrankontaktoren aufgrund einer zunehmenden Verringerung der Membranleistung mit der alkalischen Membranreinigungslösung „Mem-OT“ gereinigt. Anhand von Analysen der Reinigungslösungen konnten organische und anorganische Beladungen der Membranoberflächen ermittelt werden, die durch die Reinigung zumindest teilweise entfernt

werden konnten. Die mit der alkalischen Reinigung festgestellte Beladung mit anorganischen Kohlenstoffverbindungen weist auf Ablagerungen carbonathaltiger Ausfällungsprodukte (v. a. Calcit) hin, die durch die vorhandene Vorbehandlung nicht ausreichend verhindert wurden und aufgrund der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit von der Membranoberfläche abgelöst wurden. Weitere Reinigungsprozeduren mit NaOH und Zitronensäure wurde ebenfalls im Betrieb durchgeführt. Nach Reinigung mit dem alkalischen Membranreiniger „Mem-OT“ sowie Zitronensäure wurden die Membrankontaktoren einem Trocknungsverfahren zur Wiederherstellung der Hydrophobizität der Membranoberfläche unterzogen, was jedoch nur in einer geringfügigen Verbesserung von $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung, Produktqualität und Membranleistung resultierte.

Zu den Betriebsmitteln der Prozesswasserbehandlungsanlage gehören Reinigungschemikalien (HCl, alkalische Reinigungslösung, Zitronensäure), Absorbenslösung (H_2SO_4), Chemikalien zur Einstellung des pH-Werts (NaOH) und elektrische Energie. Die Auswertung des Betriebsmittelbedarfs zeigt z. T. Verbräuche, die über den erwarteten Verbräuchen liegen. Insbesondere der spezifische NaOH-Verbrauch zur Einstellung des pH-Werts ist mit ca. 21,8 kg NaOH/kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ hoch. Der mit $\text{pH} \approx 12$ hoch eingestellte pH-Wert bedingt einen erhöhten NaOH-Verbrauch, resultiert jedoch mit durchschnittlich ca. 74 % in einer verhältnismäßig niedrigen Entfernungsleistung. Der spezifische H_2SO_4 -Verbrauch im Betriebszeitraum war mit ca. 6,6 kg H_2SO_4 /kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$ höher als der erwartete Verbrauch (4,5 kg H_2SO_4 /kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$). Bei der Prognose der Betriebsmittelverbräuche wurde von einer höheren $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration, einer höheren Entfernungsleistung und einem höheren Durchsatz der Anlage ausgegangen. Hinsichtlich der Ermittlung des Stromverbrauchs konnten aufgrund technischer Bedingungen nicht alle Aggregate der Prozesswasserbehandlungsanlage erfasst werden. Der spezifische Stromverbrauch lag während des Betriebszeitraums bei ca. 0,77 kWh/kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entfernt}}$. Unter Berücksichtigung der Verbräuche der Förderpumpen zum Schrägklärer und Tiefenfilter sowie der Verbräuche am Schrägklärer würde sich der spezifische Stromverbrauch noch erhöhen.

Die Betriebsstabilität wurde u. a. durch eine verringerte Membranleistung infolge von Ablagerungen auf der Membran, einen erhöhten Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbensseite und den Ausfall von Förderpumpen beeinträchtigt. Daraus resultierende Unterbrechungen des Betriebs führten zu einer weiteren Erhöhung des Wasserübertritts sowie einer Verringerung der Hydrophobizität der Membranoberfläche. Membranreinigungen mit alkalischen und sauren Reinigungslösungen sowie Trocknungsverfahren konnten keine deutlichen Verbesserungen bis hin zur Wiederherstellung der Membranleistung bewirken.

Auswirkungen auf den Betrieb der Prozesswasserbehandlungsanlage konnten nicht gezielt auf einen bestimmten Einflussparameter reduziert werden. Die Prozesswasserbehandlungsanlage ist als komplexes Gesamtsystem zu betrachten, das von verschiedenen, gleichzeitig auftretenden und teilweise nicht nachvollziehbaren Faktoren beeinflusst wird.

Hinsichtlich der Übertragbarkeit auf andere Kläranlagenstandorte sollten in der Planungsphase unbedingt die Ausgangsbedingungen (Prozesswasserbeschaffenheit und -menge, vorhandenes Entwässerungsverfahren inkl. Schlammkonditionierung) zur Auswahl geeigneter Vorbehandlungsverfahren genau berücksichtigt werden, insbesondere im Hinblick auf mögliche Ausfällungsprozesse durch Veränderungen von pH-Wert und Temperatur des Prozesswassers. Eine geeignete und effiziente Vorbehandlung wird für einen stabilen Langzeitbetrieb von Membrankontaktorenanlagen als entscheidend eingestuft. Neben der Feststoffabtrennung wird hier in der Vorbehandlung auch die Temperaturanhebung auf max. 45 °C (laut Datenblatt des Membranherstellers) gesehen, die zu einer Reduzierung des Natronlaugeverbrauchs mit einem niedrigeren pH-Wert-Bereich zwischen 9,5 und 10 beitragen kann.

Um gezielte Einflüsse auf den Betrieb und die Stabilität des Prozesses zu untersuchen, ist für zukünftige Anwendungen ein Pilotanlagenbetrieb über einen längeren Zeitraum empfehlenswert. Durch kontrollierbarere Randbedingungen können Auswirkungen auf den Betrieb eindeutiger nachvollzogen werden und zum vertieften Verständnis dieser innovativen und nach wie vor vielversprechenden Technologie führen.

Neben der wissenschaftlichen Begleitung des Anlagenbetriebs vor Ort wurde in diesem Vorhaben auch der Produktanfall im Vergleich zum Stickstoffbedarf in der Region bewertet und im Hinblick auf die Umweltauswirkungen beurteilt.

Anhand der durchgeführten Bilanzierungen konnte beispielhaft festgestellt werden, dass die auf Kläranlagen zurückgewonnenen Stickstoffmengen im Vergleich zu den insgesamt in der Region auftretenden Stickstoffströmen (z.B. Gülle, Gärprodukte, Mineraldünger) gering sind. Im Vergleich zum Stickstoffbedarf in einem Umkreis von 20 km um die HKA Münster kann mit der Stickstofffracht aus dem Prozesswasser gerade einmal ein Anteil von 2,29 % gedeckt werden.

Die Produktqualität der mit der Membranstrippung gewonnenen ASL entspricht nicht den Anforderungen, mit denen eine Zulassung als Düngemitteltyp nach Düngemittelverordnung erreicht werden kann. Sowohl der Stickstoff- als auch dem Schwefelanteil sind zu gering. Insgesamt enthält das Produkt im Durchschnitt etwa die Hälfte der erforderlichen

Nährstoffanteile. Darüber hinaus sollten weitere Mikroschadstoffanalyse durchgeführt werden, um fundierte Ergebnisse zu deren Konzentration in der ASL zu erhalten.

Die Analysen zur Lebenszyklusanalyse haben ergeben, dass der reale Energieverbrauch für den reinen Betrieb der Membrankontaktoren mit ca. 0,77 kWh/fE (fE=Funktionelle Einheit, hier ein Kilogramm $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$) gering ausfällt und somit einer Technologie mit niedrigem Energiebedarf entspricht.

Unter Berücksichtigung der realen Betriebsmittelverbräuche und der Vorketten zu deren Herstellung ist das Äquivalent der Treibhausgasemissionen der Stickstoffrückgewinnung mit der Membranstrippung um 17,7 kg $\text{CO}_{2\text{e}}$ /kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$, also um 46,3 % höher als die Stickstoffelimination über die Nitrifikation/Denitrifikation mit anschließender Ammoniakherstellung über das HBV.

Die Membrankontaktorenanlage auf der Hauptkläranlage Münster erreichte nach den notwendigen Anpassungen der Anlagenkonfiguration und der Betriebsweise innerhalb des Betriebszeitraums Entfernungsleistungen von durchschnittlich 74 % bei einem eingestellten pH-Wert von ca. 12 und eine ASL-Qualität von 1,3-4,4 Gew.-% N.

Trotz der durchgeführten Optimierungen der Vorbehandlung in Form einer zusätzlichen Tiefenfiltrationsstufe und einer Betriebsweise mit einer reduzierten Behandlungskapazität musste festgestellt werden, dass die Anlage wegen der Anfälligkeit für Betriebsstörungen (Ausfall an Förderpumpen, calcithaltige Ausfällungen, eingeschränkte Hydrophobizität der Membranen) nicht über einen längeren Zeitraum kontinuierlich betrieben werden konnte.

Nur wenn technische Optimierungen des Verfahrens vorgenommen werden können, lässt sich die Anwendung der Membranstrippung großtechnisch zur Stickstoffelimination auf Kläranlagen einsetzen. Dazu wurden drei wesentliche Ansatzpunkte identifiziert:

- Aus Gründen der Betriebsstabilität des Gesamtverfahrens sind an Standorten, an denen der Klärschlamm nicht mit Kalk vorkonditioniert wird, alternative Konzepte zur Vorbehandlung zu untersuchen. Die Ausführung des Schrägklärers mit nachgeschalteten Filtern hat sich insbesondere in einem angestrebten Betriebsbereich mit einem pH-Wert zwischen 9,5 und 10 trotz eines hohen Personaleinsatzes nicht als betriebsstabil bewährt.
- Der hohe Natronlaugebedarf, der sich bei der aktuellen Anlagenkonfiguration als erforderlich für einen stabilen Betrieb gezeigt hat, ist ein wesentlicher Ansatzpunkt zur Verbesserung der ökologischen Bewertung des Verfahrens. Hier sind eine vorgeschaltete CO_2 -Strippung und eine Temperaturerhöhung des Prozesswassers technische Optionen.

- Zur langfristigen Erreichung einer Produktqualität, die eine direkte Verwertung als Düngemittel ermöglicht, ist zu klären, durch welche Betriebsweise die Hydrophobizität der Membranen dauerhaft aufrechterhalten werden kann und durch welche Maßnahmen bei Bedarf eine anhaltende Hydrophobizität wiederhergestellt werden kann.

Zum Zeitpunkt der Berichtserstellung wird die Anlage nicht mehr betrieben. Der Ausrüster ist aufgefordert, die Anlage so zu ertüchtigen, dass sie dauerhaft betrieben werden kann. Für betriebliche Details, wie die Anfälligkeit einzelner Komponenten und den Stundenaufwand des Betriebspersonals, wird auf den Verwendungsnachweis der Stadt Münster an die Bezirksregierung Münster zur Projektförderung für den Bau der Anlage verwiesen.

In Bezug auf die Wirtschaftlichkeit sind neben dem hohen Verbrauch an Betriebsmitteln insbesondere der hohe Personalaufwand und die aufgrund der niedrigen Stickstoffgehalte nicht erreichbare Vergütung für das Produkt bestimmend. Neben den technischen Ansatzpunkten wurde im Rahmen des Vorhabens klar, dass auch flankierende Maßnahmen zur Verwertung erforderlich sind:

- Analog zur Diskussion im Zusammenhang mit der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm wird der Bedarf gesehen, politische Randbedingungen zu schaffen, die einen bevorzugten Marktzugang regeln, bis die Produkte ausreichende Marktakzeptanz gefunden haben. Allerdings ist in diesem Zusammenhang zu klären, inwieweit hohe Konzentrationen an Mikroschadstoffen, die in der einzigen Analyse in diesem Vorhaben bei einigen Parametern ermittelt wurden, einer Verwertung entgegenstehen.

6 Literaturverzeichnis

3M Deutschland GmbH (2021): zulässiger Wasserübergang bei Membrankontaktoren, 2021. persönliche Mitteilung.

Adams, Fred (1984): Crop Response to Lime in the Southern United States.

Althaus, Hans-Joerg; Hischer, Roland; Osses, Maggie; Primas, Alex; Hellweg, Stefanie; Jungbluth, Niels; Chudacoff, Mike (2007): Life Cycle Inventories of Chemicals (8), zuletzt geprüft am 04.07.2018.

Analytik Jena AG (2018): Bedienungsanleitung multi N/C 2100S. TOC/TNb - Analysator.

DIN EN 1484, August 1997: Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).

ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (2015): Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination.

Ashrafizadeh, S. N.; Khorasani, Z. (2010): Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors. In: *Chemical Engineering Journal* 162 (1), S. 242–249. DOI: 10.1016/j.cej.2010.05.036.

ATEMIS GmbH (2010): Hauptkläranlage / Kläranlage Loddenbach Separate Prozesswasserbehandlung. Konzeptstudie mit Wirtschaftlichkeitsvergleich, zuletzt geprüft am 08.10.2018.

Barteldrees, Wiebke (2021): Untersuchung und betriebliche Optimierung der Vorbehandlung der Prozesswasserbehandlungsanlage auf der Hauptkläranlage Münster. Masterthesis.

Beck, Christian (2015): Ursachen und Auswirkungen des Klimawandels: Folgen für die europäische Wirtschaft. 1. Auflage. Hamburg: BACHELOR + MASTER PUBLISHING.

Benjamin, Mark M. (2009): Water chemistry. 1. ed., international ed., [Nachdr.]. Boston: McGraw-Hill (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering).

Berges, M. (2018): Nährstoffbericht. über Wirtschaftsdünger und andere organische Düngemittel 2017. für Nordrhein-Westfalen. Hg. v. Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucher-.

Bertau, Martin (2013): Industrielle Anorganische Chemie. Vierte, vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage (Online-Ausg.). Weinheim [Germany]: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA.

DIN EN 12260, Dezember 2003: Bestimmung von Stickstoff.

- Boehler, Marc (2018): POWERSTEP - WP4 - Nitrogen management in side stream. D 4.3: Operation and optimization of membrane ammonia stripping. Hg. v. Eawag. Online verfügbar unter <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/>, zuletzt geprüft am 08.05.2018.
- Boehler, Marc Anton; Heisele, Alexander; Seyfried, Alexander; Grömping, Markus; Siegrist, Hansruedi (2015): (NH₄)₂SO₄ recovery from liquid side streams. In: *Environmental science and pollution research international* 22 (10), S. 7295–7305. DOI: 10.1007/s11356-014-3392-8.
- Darestani, Mariam; Haigh, Victoria; Couperthwaite, Sara J.; Millar, Graeme J.; Nghiem, Long D. (2017): Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery. Current status and future developments. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2), S. 1349–1359. DOI: 10.1016/j.jece.2017.02.016.
- Dryden Aqua (2016): AFM - Aktiviertes Filtermaterial aus grünem Glas. Online verfügbar unter <https://www.drydenaqua.com/files/>, zuletzt geprüft am 23.08.2021.
- DüMV (05.12.2012): Düngemittelverordnung. DüMV.
- Düren, Dipl.-Ing. Tobias (2013): Energiecheck und Energieanalyse der Hauptkläranlage Münster, zuletzt geprüft am 11.07.2018.
- DWA (2004): Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Verfahren zur Schlammwasserbehandlung. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA (2019): Arbeitsblatt DWA-A 203, Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung.
- Europäischer Kalkverband (Hg.) (1996): Conference Proceeding. 2. Europäische Technische Tagung. Köln, 23./24. Oktober.
- Felleisen, Michael (2001): Prozeßleittechnik für die Verfahrensindustrie. München: Oldenbourg Industrieverl.
- Frischknecht, R.; Althaus, H.-J.; Doka, G.; Dones, R.; Hischer, R.; Hellweg, S. et al. (2007): Overview and Methodology. Final report ecoinvent (1). Online verfügbar unter www.ecoinvent.ch.
- Garcia-González, M. C.; Vanotti, M. B. (2015): Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: effect of waste strength and pH. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 38, S. 455–461. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.01.021.

- García-González, M. C.; Vanotti, M. B.; Szogi, A. A. (2015): Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: effect of aeration. In: *Journal of environmental management* 152, S. 19–26. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.01.013.
- Gendorf (2000): Umwelterklärung 2000. In: *Werk Gendorf*.
- Götzelmann + Partner GmbH (2016): Hauptkläranlage Münster: Errichtung einer Klärschlamm-trocknungsanlage.
- Grömping, Markus; Häck, Sebastian; Groten, Susanne (2013): Ammoniakstrippung mit Membrankontaktoren. Dokumentation und Bewertung des Testbetriebs vom 25.02.2013 bis 08.03.2013. Hg. v. ATEMIS GmbH, zuletzt geprüft am 06.03.2018.
- Hartmann, Ludwig (1992): Biologische Abwasserreinigung. Dritte Auflage. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg (Springer-Lehrbuch). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-85781-2>.
- Hasanoğlu, A.; Romero, J.; Pérez, B.; Plaza, A. (2010): Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. In: *Chemical Engineering Journal* 160 (2), S. 530–537. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.064.
- Heijungs, R.; Guinée, J. B.; Huppes, G.; Lankreijer, R. M.; Udo de Haes, H. A.; Wegener Sleeswijk, A. et al. (1992): Environmental life cycle assessment of products: guide and backgrounds (Part 1).
- Hoffmann, Ludwig (2018): Boris.nrw: das zentrale Informationssystem der Gutachterausschüsse und des Oberen Gutachterausschusses für Grundstückswerte über den Immobilienmarkt in Nordrhein-Westfalen.
- Information und Technik Nordrhein-Westfalen (2016): Ernteberichterstattung über Feldfrüchte und Grünland in Nordrhein-Westfalen. Endgültiges Ergebnis der Getreideernte, zuletzt geprüft am 09.07.2018.
- Ingenieurbüro Frilling GmbH (2014): Prozesswasserbehandlung mit Membrankontaktoren zur Erhöhung der Anschlusskapazität und Stabilisierung der Stickstoffelimination. Genehmigungsentwurf nach § 58.2 Landesverwaltungsgesetz Nordrhein-Westfalen, zuletzt geprüft am 08.10.2018.
- Jin, Fangming (2014): Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg (Green Chemistry and Sustainable Technology Ser). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=1698381>.

- Lammers, Marianne; Becker, Thorsten (2014): Landwirtschaft im Münsterland. Daten - Fakten - Analysen, zuletzt geprüft am 09.07.2018.
- Lauterböck, B.; Nikolausz, M.; Lv, Z.; Baumgartner, M.; Liebhard, G.; Fuchs, W. (2014): Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulfide. In: *Bioresource technology* 158, S. 209–216. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.012.
- Lauterböck, B.; Ortner, M.; Haider, R.; Fuchs, W. (2012): Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. In: *Water research* 46 (15), S. 4861–4869. DOI: 10.1016/j.watres.2012.05.022.
- Leschber, Reimar; Loll, Ulrich (1996): Klärschlamm. 4. Aufl. Berlin: Ernst (ATV-Handbuch).
- Mannheim, Viktoria; Simenfalvi, Zoltan (2020): Total Life Cycle of Polypropylene Products: Reducing Environmental Impacts in the Manufacturing Phase. In: *Polymers* 12 (9). DOI: 10.3390/polym12091901.
- Matern, Mark (2013): Die schwefelsaure - eigenschaften, gewinnung, nutzung. [Place of publication not identified]: Grin Verlag.
- Melin, Thomas; Rautenbach, Robert (2007): Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (VDI-Buch), zuletzt geprüft am 14.11.2017.
- Membrana GmbH (2008): Liqui-Cel Membrankontaktoren. Design & Betriebsanleitung für Membrankontaktoren. Hg. v. Membrana GmbH, zuletzt geprüft am 26.03.2018.
- Membrana GmbH (2015): 14 x 28 Extra-Flow Produkt-Datenblatt. Housing Options and Characteristics. Online verfügbar unter <https://multimedia.3m.com/mws/media/>, zuletzt geprüft am 09.10.2018.
- Myhre, G.; D. Shindell; F.-M. Bréon; W. Collins; J. Fuglestvedt; J. Huang et al. (2013): Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis* (Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change).
- Nemecek, Thomas; Kägi, Thomas (2007): Life Cycle Inventories of Agriculture Production Systems (15), zuletzt geprüft am 04.07.2018.
- OFG-Analytik GmbH (2020a): Analysebericht SWM01-II-AB.
- OFG-Analytik GmbH (2020b): Analysebericht SWM03-I-AB.
- Paffen, Miriam (2013): Die europäische perspektive. Zu den auswirkungen von klimawandel in europa. [Place of publication not identified]: Grin Verlag.

Parravicini, Vanessa; Valkova, Tanya; Haslinger, Julia; Saracevic, Ernis; Winkelbauer, Andreas; Tauber, Joseph et al. (2015): Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebes. In: *BMLRT*.

PONDUS Verfahrenstechnik GmbH (2016): Ammonium Ammoniak Formel Diagramm.

Rosenwinkel, Karl-Heinz; Kroiss, Helmut; Dichtl, Norbert; Seyfried, Carl Franz; Weiland, Peter (Hg.) (2015): Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. Unter Mitarbeit von Karl-Heinz Rosenwinkel, Helmut Kroiss, Norbert Dichtl und Carl Franz Seyfried. 3. Aufl.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Sancho, I.; Licon, E.; Valderrama, C.; Arespachaga, N. de; López-Palau, S.; Cortina, J. L. (2017): Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. In: *The Science of the total environment* 584-585, S. 244–251. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.123.

Schweikle, V. (1997): Bodenversauerung. Ursachen, Auswirkungen, Maßnahmen
Kurzfassung einer Literaturstudie, zuletzt geprüft am 31.07.2018.

Seitz, Alexander (2003): Entwicklungsbegleitende Ökobilanzierung. ISO 14040, S. 14–16.
DOI: 10.5771/9783845258652_14.

skw. Piesteritz (2018): Umwelterklärung 2018. der Standorte Piesteritz und Cunnersdorf.
Online verfügbar unter file:///C:/Users/sp7573s/Desktop/2018_Umwelterklaerung_web.pdf,
zuletzt geprüft am 01.08.2018.

Smith, Thomas M.; Smith, Robert Leo (2009): Ökologie. 6., aktualisierte Aufl. München:
Pearson Studium (bio, Biologie). Online verfügbar unter
<http://www.mylibrary.com?id=769646>.

Stadt Münster (2014): Förderantrag: Erprobung von Membrankontaktoren zur
Rückgewinnung von Stickstoff aus dem Prozesswasser der Schlammmentwässerung auf der
Hauptkläranlage Münster. Münster, zuletzt geprüft am 08.10.2018.

DIN 38409-2, März 1987: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H).

Tchobanoglous, George; Stensel, David H.; Tsuchihashi, Ryujiro; Burton, Franklin; Abu-Orf, Mohammad; Bowden, Gregory; Pfrang, William (2014): Wastewater engineering. Treatment and resource recovery. Unter Mitarbeit von George Tchobanoglous, David H. Stensel, Ryujiro Tsuchihashi, Franklin Burton, Mohammad Abu-Orf, Gregory Bowden und William Pfrang. Fifth edition. New York: McGraw-Hill Education. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy1501/2014415848-b.html>.

Ulbricht, Martin (2017): Membrankontaktoren zur NH₃-Rückgewinnung aus industriellem Prozesswasser. Untersuchung eines neuen Trennverfahrens im großtechnischen Maßstab. Aachen: Shaker (Wuppertaler Reihe zur Umweltsicherheit).

Ulbricht, Martin; Schneider, Jürgen; Stasiak, Maria; Sengupta, Amit (2013): Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembraneChemiSorption. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (8), S. 1259–1262. DOI: 10.1002/cite.201200237.

Umwelt Bundesamt (2021). Unter Mitarbeit von C. Meunier, J. Stoll und L. Schoen. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de>.

Walsken, Gisela (2018): tim-online. Version 2.0: Bezirksregierung Köln.

Wiesenberger, H.; Kirchner, J. (2001): Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlin (137).

Wodsak, H.-P.; Wißmann, H.-J.; Mester, F. (2014): Wichtige Zahlen. Düngemittel Produktion Markt Landwirtschaft. 2013-2014. Hg. v. Industrieverband Agrar e.V.

Anhang

Anhang 1 Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten

Aundrup, J. (2020): Untersuchung der Prozesswasserqualität sowie Effizienz einer großtechnischen Prozesswasserbehandlungsanlage auf der Hauptkläranlage Münster. Bachelorarbeit angefertigt an der FH Münster

Barteldrees, W. (2021): Untersuchung und betriebliche Optimierung der Vorbehandlung der Prozesswasserbehandlungsanlage auf der Hauptkläranlage Münster. Masterarbeit angefertigt an der FH Münster

Richter, L., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., Haberkamp, J. (2019): Ammonium recovery from process water of digested sludge dewatering by membrane contactors; IWA Membrane Technology Conference (MTC) 2019, inklusive Abstract

Richter, L., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., Haberkamp, J. (2019): Nitrogen recovery from process water of digested sludge dewatering with membrane contactors; IWA Resource and Recovery Conference (RR) 2019, inklusive Abstract

Richter, L., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., Haberkamp, J. (2019): Process water treatment by membrane contactors for nitrogen recovery from municipal wastewater treatment plants; IWA 2019 Innovation Conference on Sustainable Wastewater Treatment and Resource Recovery (SWTRR) 2019, inklusive Abstract

Richter, L., Paulsen, S., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., Haberkamp, J. (2021): Hohlfaser-Membrankontaktoren zur Stickstoffrückgewinnung aus Prozesswasser einer kommunalen Kläranlage; Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik e.V. DGMT Tagung 2021, inklusive Abstract – online

Richter, L., Wichern, M., Grömping, M., Robecke, U., Haberkamp, J. (2019): Ammonium recovery from process water of digested sludge dewatering by membrane contactors; Water Practice and Technology Vol 15 No 1, 84-91

Schetter, P. (2021): Bilanzierung von Stickstoffelimination und Betriebsmittelverbrauch der Prozesswasserbehandlungsanlage auf der Hauptkläranlage Münster. Bachelorarbeit angefertigt an der FH Münster

Paulsen, S., Richter, L., Haberkamp, J., Grömping, M. (2021): Vergleichende Lebenszyklusanalyse der Membranstrippung und dem Haber-Bosch-Verfahren zur Stickstoffrückgewinnung aus dem Prozesswasser der Hauptkläranlage Münster-Coerde; 14. Aachener Tagung Wassertechnologie (angenommener Beitrag)

Anhang 2 Übersicht der Projekthistorie und -änderungen

Datum	Ereignis
13.12.2016	Beantragung einer Zuwendung für das Projekt „Erprobung von Membrankontaktoren zur Rückgewinnung von Stickstoff aus Prozesswasser der Schlammwässerung auf der Hauptkläranlage Münster-Coerde“
08.08.2017	Vorlage des Bewilligungsbescheids
01.09.2017	Start des Durchführungszeitraums
20.09.2017	Projektsitzung mit Beteiligung der Stadt Münster in Münster
12.12.2017	Projekt-Kick-Off auf der Hauptkläranlage Münster
14.02.2019	Projektsitzung mit Beteiligung der Stadt Münster, Ingenieurbüro Frilling + Rolfs, ATEMIS GmbH, Gebr. Kunst in Münster
03.07.2019	1. Antrag auf kostenneutrale Verlängerung
25.07.2019	Genehmigung des 1. Antrags auf kostenneutrale Verlängerung und Vorlage des Änderungsbescheids
30.01.2020	Projektsitzung mit Beteiligung des LANUV, der Stadt Münster, Ingenieurbüro Frilling + Rolfs in Münster
20.05.2020	2. Antrag auf kostenneutrale Verlängerung
21.07.2020	Genehmigung des 2. Antrags auf kostenneutrale Verlängerung und Vorlage des Änderungsbescheids
15.10.2020	Anzeige von inhaltlichen Abweichungen vom Projektantrag per Mail
19.03.2021	Projektsitzung mit Beteiligung des LANUV, der Stadt Münster (digitales Meeting)
31.05.2021	Ende des Durchführungszeitraums

Anhang 3 Übersicht betrieblicher Verlauf der Membrankontaktorenanlage

Betriebsphase	Betriebszeitraum	Betriebsstörungen
Inbetriebnahme 2018	03.09.-13.09.2018	Druckanstieg infolge von erhöhter Feststoffkonzentration
	30.10.-02.11.2018	Anstieg Druckdifferenz infolge von erhöhter Feststoffkonzentration
	25.11.-28.11.2019	erhöhter Wasserübertritt
Probetrieb 2020	04.08.-23.08.2020	
Leistungsfahrt 2020	24.08.-27.08.2020	
Regelbetrieb HKA Münster	Ab 01.09.2020	
Betriebsphase 2020	01.10.-07.10.2020	Ablagerungen Schrägklärer
	09.10.-26.10.2020	Förderpumpe zum Schrägklärer
	29.10.-02.11.2020	Fehlende Natronlauge-Lieferung
	05.11.-30.11.2020	Betriebsschaden Förderpumpe zur Tiefenfiltrationsstufe
Betriebsphase 2021	04.01.-08.02.2021	
	17.02.-01.03.2021	erhöhter Wasserübertritt
	22.03.-27.03.2021	Ablagerungen im Verteilungsrohr der Förderpumpe zum Schrägklärer
	01.04.-06.04.2021	Betriebsschaden Förderpumpe zur Tiefenfiltrationsstufe
	08.04.-16.05.2021	Betriebsschaden Förderpumpe Schwefelsäure

Anhang 4 Autorenverzeichnis

Autor	bearbeitetes Kapitel (inkl. dazu gehörender Anhang)
Richter (FH Münster)	1, 2, 3.1, 3.2.1, 3.2.2, 4.1, 5
Paulsen (FH Aachen)	3.2.3, 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6, 3.2.7, 4.2, 5

Anhang 5 Externe Analyseberichte

OFG Berichte

IUTA Analysebericht

LUFA Analysebericht



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Gasphasen Analyse GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9901201, Fax: 0251 - 9901202

Auftraggeber

Der Oberbürgermeister
-Amt für Mobilität und Tiefbau-
Herr Dipl.-Ing. Ulrich Robecke
Zum Heidehof 72
48157 Münster

Analysebericht SWM01-II-AB

Untersuchung der Partikelgrößenverteilung und Partikelzusammensetzung in einer
Prozesswasserprobe
(Auftrag vom 02.07.2020)



Bearbeitung durch

Stephanie Wickenkamp (M.Sc.), Dr. Herbert Feld
(Projektleiterin, Geschäftsführer)

Münster, 24. August 2020

(Unterschrift)



Die Analyseergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die zur Verfügung gestellten Proben und den jeweils untersuchten
Probenbereich zum Zeitpunkt der Analyse. Die Veröffentlichung oder ungezwungene Verwendung der Analyseberichte bedarf
SWM01-II-AB unserer schriftlichen Genehmigung. Seite 1 von 26



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Marsalstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9901203, Fax: 0251 - 9901202

Inhaltsverzeichnis

Änderungen / Ergänzungen	3
ENDERGEBNIS / ZUSAMMENFASSUNG	4
1. Problemstellung / Fragestellung	4
2. Proben / Probenmaterial	4
2.1. Informationen zu den Proben	4
3. Aufgabenstellung	5
4. Präparate: Analysierte Probenstellen	5
5. Ergebnisse der TOF-SIMS Untersuchungen	6
5.1. Zusammenfassung	6
5.2. Liste nachgewiesener Elemente / Verbindungen	7
6. Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchungen	8
6.1. Zusammenfassung	8
7. Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen	9
7.1. Zusammenfassung	9
8. Ergebnisse der EDX Untersuchungen	10
8.1. Zusammenfassung	10
9. Kommentar	11
ANHANG	12
A Makroaufnahmen	12
B Lichtmikroskopische Aufnahmen	14
C Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	16
D EDX-Spektren	21
E TOF-SIMS Spektren	22
F Eingesetzte Messgeräte / Messmethoden	25
F1. TOF-SIMS V	25



OFG - Analytik

Oberflächen - Testkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Merzlestr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9601203, Fax: 0251 - 9901202

Änderungen / Ergänzungen

In der aktuellen Revision des Analyseberichts wurden im Vergleich zum Analysebericht SWM01-I-AB vom 28. Juli 2020 in folgenden Abschnitten Ergänzungen / Änderungen vorgenommen:

- 5. Ergebnisse der TOF-SIMS Untersuchungen
- 8. Ergebnisse der EDX Untersuchungen
- 9. Kommentar



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Marskestr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9601203, Fax: 0251 - 9601202

ENDERGEBNIS / ZUSAMMENFASSUNG

1. Problemstellung / Fragestellung

Untersuchung der Partikelgrößenverteilung sowie der chemischen Zusammensetzung der Partikel in einem Prozesswasser.

2. Proben / Probenmaterial

Das folgende Probenmaterial stand für die Untersuchungen zur Verfügung (siehe Abbildungen 1 und 2 auf Seite 12):

Probe 1: Prozesswasser, 24.06.20, HKA-Münster, Ablauf Schrägklärer, FH Münster

Probe 2: Prozesswasser, 25.06.20, HKA-Münster, Ablauf Schrägklärer, FH Münster

Laut Kundenaussage sind die Proben als äquivalent zu betrachten.

Probeneingang: 02.07.2020

Untersuchungszeitraum: 02.07. - 28.07.2020

2.1. Informationen zu den Proben

In einem Prozesswasser kommt es zu Feststoff-Rückständen mit Partikeln, deren Größen im μm -Bereich ($< 5 \mu\text{m}$) vermehrt werden.



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

3. Aufgabenstellung

Untersuchung der Partikelgrößenverteilung und chemischen Zusammensetzung der Partikel in einem Prozesswasser mit dem TOF-SIMS Verfahren und rasterelektronenmikroskopischen sowie röntgenmikroanalytischen Untersuchungen.

4. Präparate: Analyisierte Probenstellen

Aus den Proben wurden folgende Präparate hergestellt und mit dem TOF-SIMS Verfahren und mittels REM/EDX untersucht:

TOF-SIMS Untersuchungen:

Präp. SWM01-1F1: 30 ml von Probe 1 mittels eines Polycarbonat-Filters (0,40 μm) filtriert, Oberfläche des Filters ($d_{\text{Partikel}} > 0,40 \mu\text{m}$)

REM / EDX Untersuchungen:

Präp. SWM01-2F1: 30 ml von Probe 2 zunächst mit 5 μm Filter filtriert, Filtrat mittels Polycarbonat-Filters (0,40 μm) filtriert, Oberfläche des Filters ($0,40 \mu\text{m} < d_{\text{Partikel}} < 5 \mu\text{m}$)

Präp. SWM01-2F2: 3 ml von Probe 2 mittels eines Polycarbonat-Filters (0,40 μm) filtriert, Oberfläche des Filters ($d_{\text{Partikel}} > 0,40 \mu\text{m}$)

Präp. SWM01-2A: Trocknungsrückstand von Filtrat von Probe 2 mittels Polycarbonat-Filters (0,40 μm) auf Silicium-Wafer präpariert ($d_{\text{Partikel}} < 0,40 \mu\text{m}$)



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

5. Ergebnisse der TOF-SIMS Untersuchungen

5.1. Zusammenfassung

Die wesentlichen Ergebnisse sind^{1,2}:

Präparat SWM01-1F1 ($d_{Partikel} > 0,40 \mu\text{m}$)

- Auf der Präparatoberfläche werden in unterschiedlichen Intensitäten verschiedene Alkali-/ Erdalkalimetalle detektiert (hohe Signalintensitäten bei Natrium und Magnesium).
- Darüber hinaus werden mit geringen Intensitäten Signallinien von Sulfaten (SO_x^-), Phosphaten (PO_x^-) sowie Natriumsulfaten³ nachgewiesen.
- Außerdem werden auf der Präparatoberfläche quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) detektiert. Dazu gehören Benzalkoniumchlorid (BAC) mit geringer Intensität sowie quartäre Ammoniumverbindungen mit Kettenlängen zwischen C_{16} und C_{22} mit mittlerer Intensität (siehe Abbildung 19 auf Seite 23).
- Die Präparatoberfläche ist des weiteren mit verschiedenen Tensiden belegt. Anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonate (ABS) mit Kettenlängen zwischen C_3 und C_{13} werden mit mittleren Intensitäten nachgewiesen (siehe Abbildung 20 auf Seite 24). Signale von Fettalkoholpolyglycoether (FAP) (C_{16}), die zu den nichtionischen Tensiden gehören, werden mit geringen Intensitäten detektiert (siehe Abbildung 19 auf Seite 23).
- Im Spektrum des Präparates wird mit geringen Intensitäten Eisen festgestellt.

Weitere Elemente und Verbindungen werden mit meist geringen Intensitäten – z.T. im Bereich der Nachweisgrenze – detektiert. Tabelle 1 gibt einen qualitativen Überblick über die auf den verschiedenen Präparatoberflächen gefundenen Elemente und Verbindungen.

¹Die Prüfungen wurden nach dem Verfahren OFG-P1 (Rev. 3 vom 28.11.2018) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden durch einen Vergleich mit Datenbanken erhalten.

²Kursiv gesetzter Text gibt Kommentare wieder.

³Die Signale von Natriumsulfat können mit hoher Wahrscheinlichkeit den Alkylbenzolsulfonaten (ABS) zugeordnet werden.



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

5.2. Liste nachgewiesener Elemente / Verbindungen

Die aufgeführten Elemente / Verbindungen werden auf der Präparatoberfläche mit unterschiedlichen Intensitäten nachgewiesen.

Es bedeuten:

- : → nicht nachgewiesen
- : → an der Nachweisgrenze
- : → sehr geringe Intensität
- : → mittlere Intensität
- : → sehr hohe Intensität

bezogen auf Basepeaks, Substratsignale, Kohlenwasserstoffsignale oder Signallinien in vergleichbaren Referenzspektren.

(Beachte: Nur die Intensitäten innerhalb einer Zeile sind direkt miteinander vergleichbar)

Substanz	Präparat (SWM01-)	
	1F1	
Alkali / Erdalkalimetalle und Verb.:		
Calcium	■	
Kalium	■	
Magnesium	■	
Natrium	■	
Anionen (semispezifisch):		
CN ⁻ / CNO ⁻	■	
COOH ⁻ (Formiate)	■	
CH ₃ COO ⁻ (Acetate)	■	
SO ₂ ⁻	■	
PO ₂ ⁻	■	
Natriumsulfate	■	
Halbmetalle:		
Silicium	■	
Halogene:		
Fluor	■	
Chlor	■	
Metalle:		
Aluminium	—	
Eisen	■	
Quarternäre Ammoniumverbindungen:		
Benzalkoniumchlorid (BAC)	■	
C16-C22 (QAV)	■	
Anionische Tenside:		
Alkylbenzenulfonate (ABS)	■	
Nichtionische Tenside:		
Fettalkoholpolyglycoläther (FAP)	■	

Tabelle 1: Relative Intensitäten ausgewählter Signallinien für verschiedene Präparatoberflächen

(Beachte: Nur die Intensitäten innerhalb einer Zeile sind direkt miteinander vergleichbar.)

(*): lateral inhomogen auf der Präparatoberfläche verteilt



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Meendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

6. Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchungen

6.1. Zusammenfassung

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

Präparate SWM01-1F1 ($d_{Partikel} > 0,40 \mu\text{m}$) und SWM01-2A ($d_{Partikel} < 0,40 \mu\text{m}$)

- Die Oberfläche des Präparates SWM01-1F1 ist in Abbildung 3 auf Seite 13 dargestellt. Auf der Filteroberfläche lässt sich ein flächiger Belag feststellen, welcher sich nach der Filtration bildet.
- Die Abbildungen 4 und 5 auf Seite 14 zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen des Präparat SWM01-1F1. Es lassen sich vereinzelt kleine Partikel erkennen, die jedoch auf Grund ihrer geringen Größe nicht weiter mittels Lichtmikroskopie charakterisiert werden können.
- In den Abbildungen 6 und 7 auf Seite 15 ist das Präparat SWM01-2A dargestellt. Es lassen sich kristalline Strukturen auf dem Silicium-Wafer erkennen, die sich im Trocknungsrückstand des Filtrats bilden.



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

7. Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen

7.1. Zusammenfassung

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

Präparate SWM01-2F1 ($0,40 \mu\text{m} < d_{\text{Partikel}} < 5 \mu\text{m}$, SWM01-2F2 ($0,40 \mu\text{m} < d_{\text{Partikel}}$) und SWM01-2A ($d_{\text{Partikel}} < 0,40 \mu\text{m}$)

- In der Abbildung 8 auf Seite 16 ist eine REM-Aufnahme des Präparates SWM01-2F2 ($0,40 \mu\text{m} < d_{\text{Partikel}}$) dargestellt.
- Die Aufnahme zeigt längliche Partikel, deren Größen im Bereich von $10 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$ liegen.
- Die Abbildungen 9 bis 12 auf den Seiten 17 und 18 zeigen REM-Aufnahmen⁴ des Präparates SWM01-2F1 ($0,40 \mu\text{m} < d_{\text{Partikel}} < 5 \mu\text{m}$).
- Es lassen sich Partikel mit länglicher Form und kristallartigen Strukturen erkennen. Die Partikel haben im Durchschnitt eine Größe von ca. $3 \mu\text{m}$.
- Außerdem werden bis zu $25 \mu\text{m}$ große Agglomerate mit terrassenartiger Struktur beobachtet. Diese haben sich aus kleineren Partikeln auf der Filteroberfläche gebildet (\rightarrow Ca, C, O in EDX-Untersuchungen).
- Die Abbildungen 13 bis 16 auf den Seiten 19 und 20 zeigen REM-Aufnahmen und Element-Mappings (Natrium, Kohlenstoff und Sauerstoff) des Präparates SWM01-2A ($d_{\text{Partikel}} < 0,40 \mu\text{m}$).
- Der Trocknungsrückstand bildet auf dem Silicium-Wafer kristallartige Strukturen. Diese lassen sich auch in den Element-Mappings wiedererkennen. Die Element-Mappings von Natrium und Kohlenstoff sind weitestgehend deckungsgleich. Das Mapping von Sauerstoff zeigt in einigen Bereichen ebenfalls deckungsgleiche Strukturen.

⁴Sekundärelektronen (SE) - Modus



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

8. Ergebnisse der EDX Untersuchungen

8.1. Zusammenfassung

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

Präparate SWM01-2F2 ($d_{Partikel} > 0,40 \mu\text{m}$) und SWM01-2A ($d_{Partikel} < 0,40 \mu\text{m}$)

- Die Abbildung 17 auf Seite 21 zeigt das EDX-Spektrum eines Partikel von Präparat SWM01-2F2 ($d_{Partikel} > 0,40 \mu\text{m}$).
- Die Hauptkomponenten der Schicht, die sich auf dem Filter abgelagert hat, sind **Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium**.
- Die untenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse. Diese lassen darauf schließen, dass es sich bei den Partikeln in dem untersuchten Prozesswasser hauptsächlich um Calciumcarbonat handelt.
- In Abbildung 18 auf Seite 21 ist das EDX-Spektrum von Präparat SWM01-2A ($d_{Partikel} < 0,40 \mu\text{m}$) dargestellt.
- Die Hauptkomponenten, die den Filter passieren, sind Partikel aus **Natrium, Sauerstoff und Kohlenstoff**. Die Element-Maps deuten daraufhin, dass es sich zumindest teilweise um Natriumcarbonat handelt. Dieses ist vermutlich nach Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Silicium-Wafer auskristallisiert.
- In der untenstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der EDX-Analyse gezeigt. Der Anteil von Silicium mit ca. 7% bei Präparat SWM01-2A ist auf das Signal des Substrates (Silicium-Wafer) zurückzuführen.

Element	SWM01-2F2	SWM01-2A
C	23,77	27,03
O	53,26	48,86
Ca	21,08	-
Na	0,84	14,40
Mg	0,55	-
Al	0,13	0,28
Si	0,20	7,29
P	0,16	-
S	-	0,10
K	-	0,86
Cl	-	1,18
Ag	-	-

Tabelle 2: Ergebnisse der EDX-Analysen von Präparat SWM01-2F2 und SWM01-2A (alle Angaben in Atom %)



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

9. Kommentar

Nach der Filtration des Prozesswassers mit einem Polycarbonat-Filter mit Porengröße $0,40 \mu\text{m}$ bildet sich ein gelblicher Belag auf der Filteroberfläche (Präparat SWM01-1F1, $d_{\text{Partikel}} > 0,40 \mu\text{m}$). Die abgelagerten Partikel lassen sich auf Grund ihrer geringen Größe nicht weiter mittels Lichtmikroskopie charakterisieren. Die REM-Aufnahme von Präparat SWM01-2F2 ($d_{\text{Partikel}} > 0,40 \mu\text{m}$) zeigt, dass es sich um längliche Partikel mit Größen im Bereich von $10 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$ handelt.

Die REM-Aufnahmen des Präparats SWM01-2F1 ($0,40 \mu\text{m} < d_{\text{Partikel}} < 5 \mu\text{m}$) zeigen, dass sich kristallartige Partikel mit zumeist länglicher Form dort ablagern. Die Partikel sind im Durchschnitt ca. $3 \mu\text{m}$ groß. Es bilden sich außerdem Agglomerate mit einer Größe von bis zu $25 \mu\text{m}$. Die Ergebnisse der EDX-Analysen von Präparat SWM01-2F2 ($d_{\text{Partikel}} > 0,40 \mu\text{m}$) zeigen, dass die abgelagerten Partikel auf der Filteroberfläche hauptsächlich aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium bestehen. Die Elementzusammensetzung weist darauf hin, dass es sich bei den Partikeln vermutlich um Calciumcarbonat handelt.

Die Untersuchungen des Trocknungsrückstandes des Filtrats auf dem Silicium-Wafer (Präparat SWM01-2A, $d_{\text{Partikel}} < 0,40 \mu\text{m}$) zeigen ebenfalls kristalline Strukturen. Die Partikelgröße ist hier nicht bestimmbar. Die entsprechenden Element-Mappings zeigen, dass es sich dabei vermutlich teilweise um Natriumcarbonat handelt, welches nach Abdampfen der Flüssigkeit auskristallisiert ist.

Aus gravimetrischen Untersuchungen ergibt sich, dass über 98 % der im Prozesswasser enthaltenen Partikel kleiner als $0,4 \mu\text{m}$ sind. Etwa 1 % sind größer als $5 \mu\text{m}$ und der restliche Anteil ist auf Partikel mit einer Größe zwischen $0,4 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ zurückzuführen.

In den TOF-SIMS Spektren des Belags auf dem Filter (Präparat SWM01-1F1) werden ebenfalls verschiedene Alkali-/ Erdalkalimetalle detektiert. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen verschiedene organische Verbindungen. Dazu gehören quartäre Ammoniumverbindungen sowie nichtionische Tenside (FAP) und anionische Tenside (ABS). Im Spektrum werden keine Hinweise auf Polyacrylamid gefunden.



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

ANHANG

A Makroaufnahmen

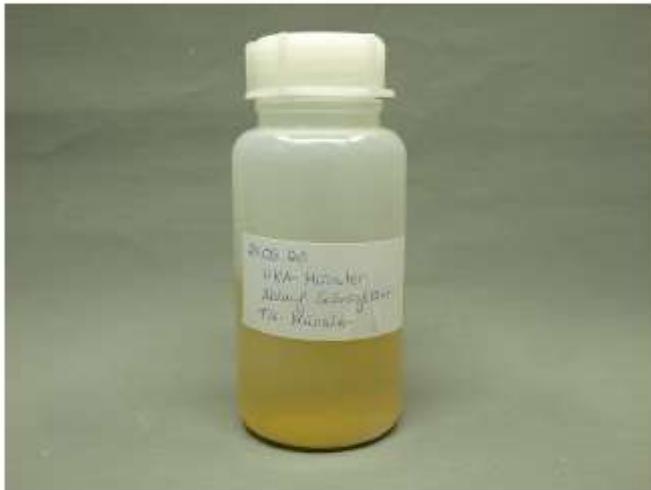


Abbildung 1:
Aufnahme der Probe 1
(in Verpackung)

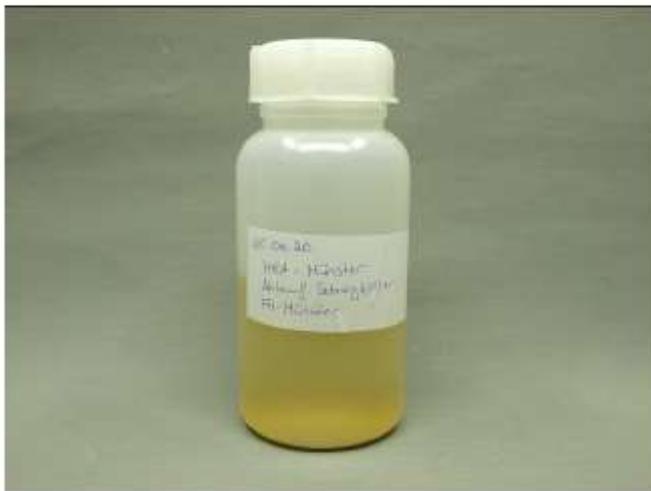


Abbildung 2:
Aufnahme der Probe 2
(in Verpackung)



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

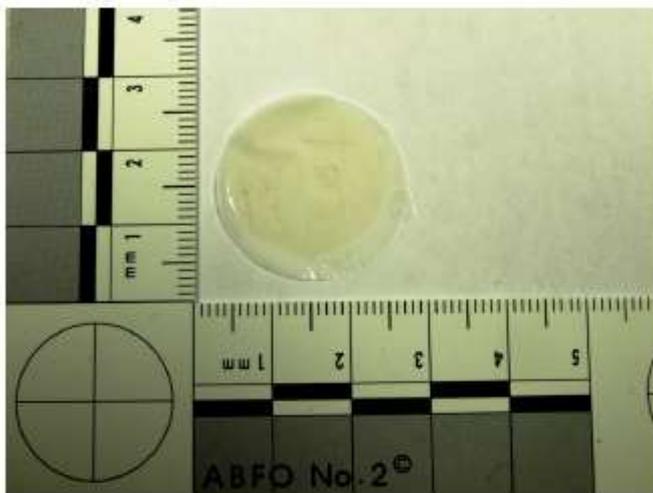


Abbildung 3:
Aufnahme des Präp. SWM01-1F1



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

B Lichtmikroskopische Aufnahmen

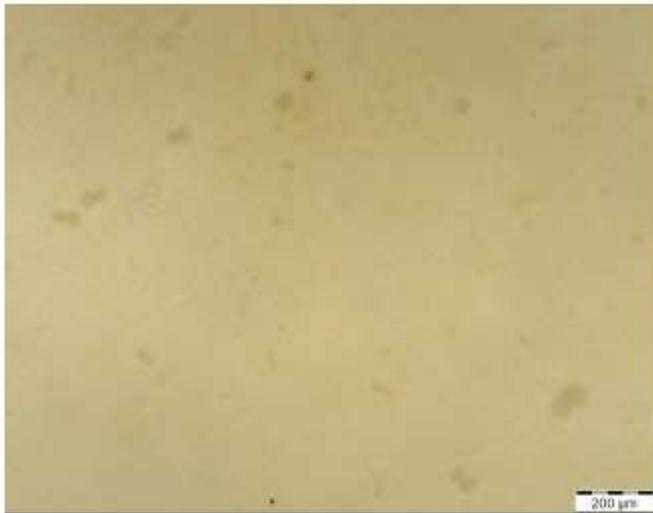


Abbildung 4:
Lichtmikroskopische Aufnahme
des Präparates SWM01-1F1
(Olympus BX61, Dunkelfeld,
eingest. Vergrößerung (V_E): 50)

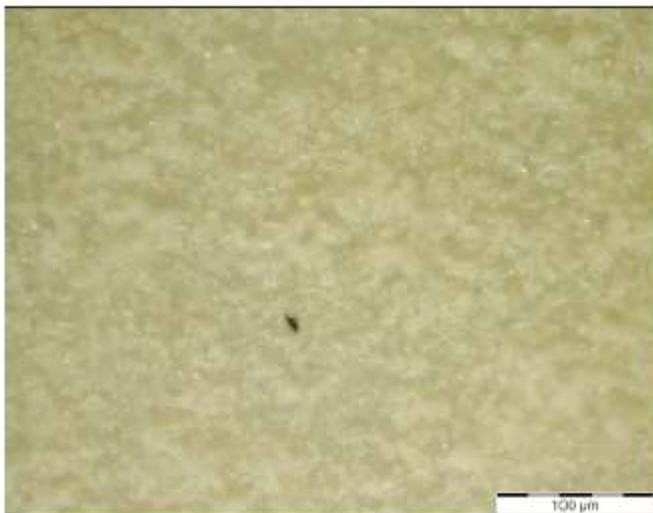


Abbildung 5:
Lichtmikroskopische Aufnahme
des Präparates SWM01-1F1
(Olympus BX61, Dunkelfeld,
eingest. Vergrößerung (V_E): 200)



OFG - Analytik

Oberflächen - Faszkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

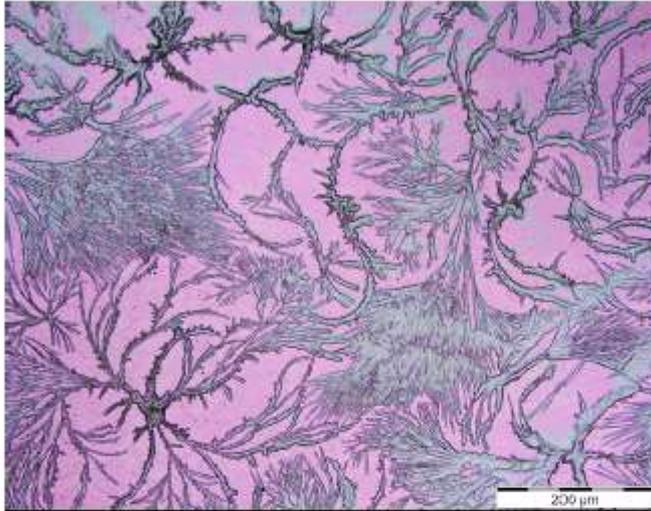


Abbildung 6:
Lichtmikroskopische Aufnahme
des Präparates SWM01-2A
(Olympus BX61, Hellfeld,
eingest. Vergrößerung (V_E): 100)

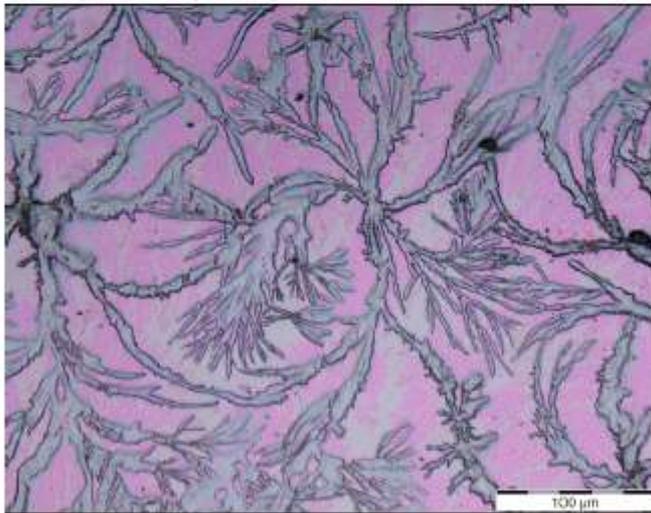


Abbildung 7:
Lichtmikroskopische Aufnahme
des Präparates SWM01-2A
(Olympus BX61, Hellfeld,
eingest. Vergrößerung (V_E): 200)



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

C Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

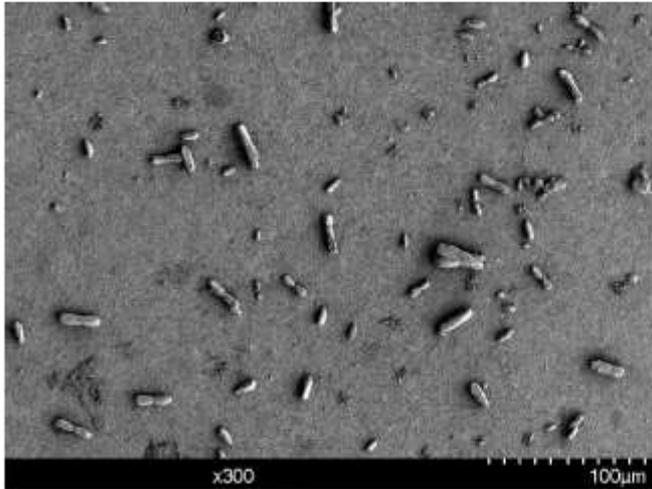


Abbildung 8:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme von
Präp. SWM01-2F2
SE
Vergrößerung: 300
Energie: 2 kV



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

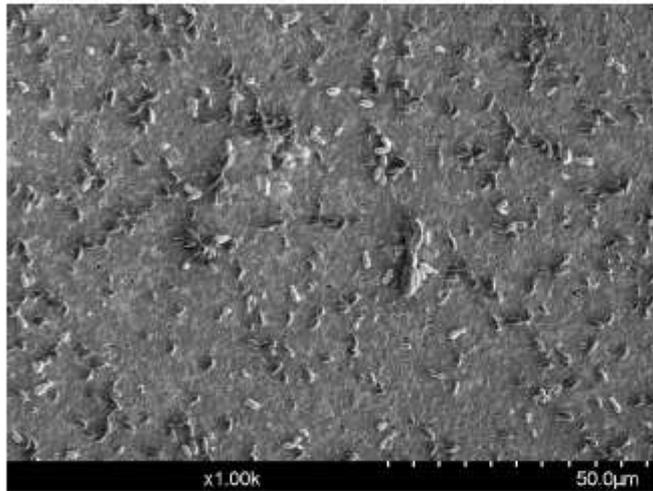


Abbildung 9:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme von
Präp. SWM01-2F1
SE
Vergrößerung: 1.000
Energie: 2 kV



Abbildung 10:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme von
Präp. SWM01-2F1
SE
Vergrößerung: 3.000
Energie: 2 kV



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

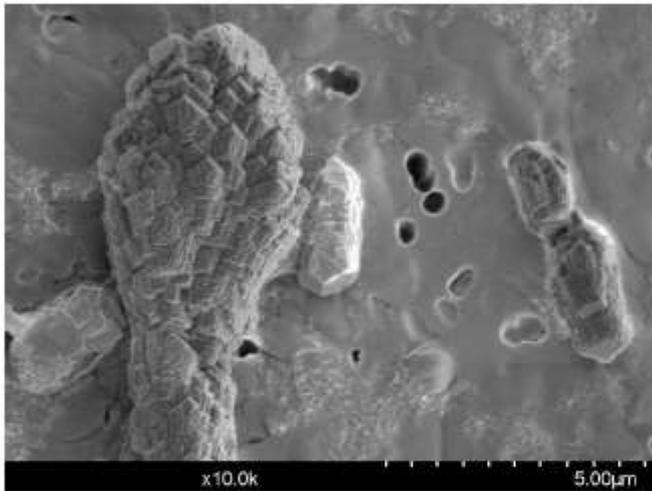


Abbildung 11:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme von
Präp. SWM01-2F1
SE
Vergrößerung: 10.000
Energie: 2 kV



Abbildung 12:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme von
Präp. SWM01-2F1
SE
Vergrößerung: 30.000
Energie: 2 kV



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

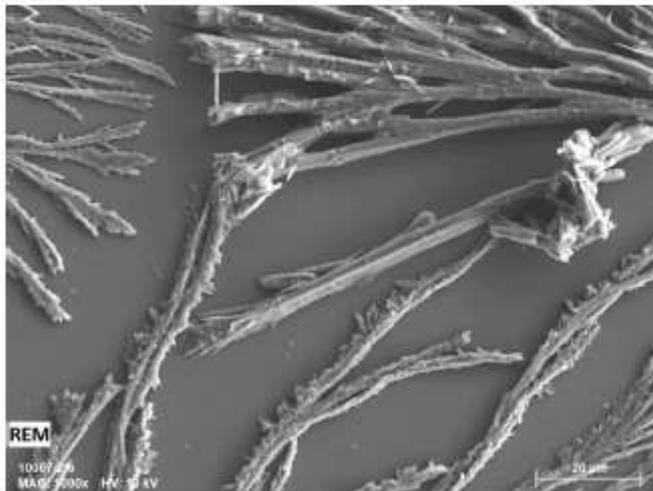


Abbildung 13:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme von Präp. SWM01-2A
Vergrößerung: 1.000
Energie: 10 kV



Abbildung 14:
Elementmapping von Natrium
Präp. SWM01-2A
Vergrößerung: 250
Energie: 10 kV



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202



Abbildung 15:
Elementmapping von Kohlenstoff
Präp. SWM01-2A
Vergrößerung: 1.000
Energie: 10 kV

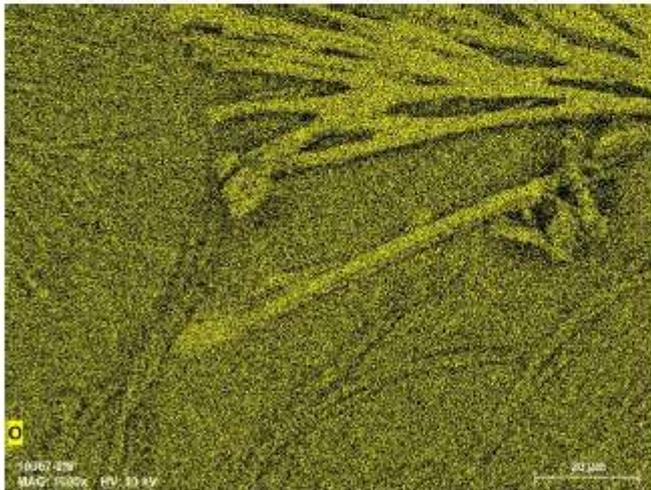


Abbildung 16:
Elementmapping von Sauerstoff
Präp. SWM01-2A
Vergrößerung: 1.000
Energie: 10 kV



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

D EDX-Spektren

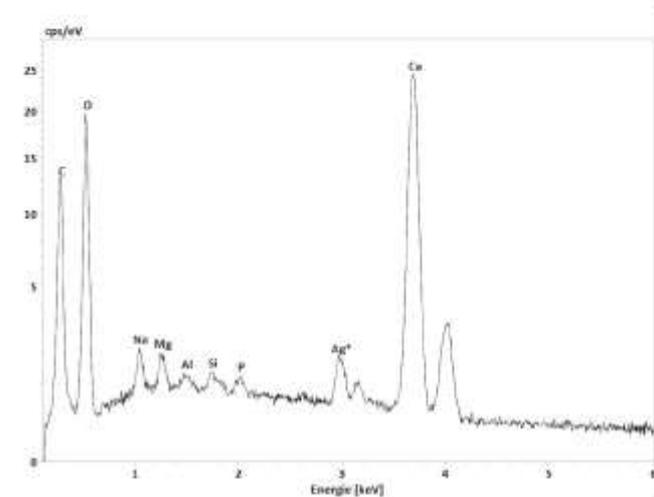


Abbildung 17:
 EDX-Spektrum (20 kV)
 Ag*: Signal zurückzuführen auf
 aufgesputterte Ag-Schicht zu
 messtechnischen Zwecken

Präparat SWM01-2F2

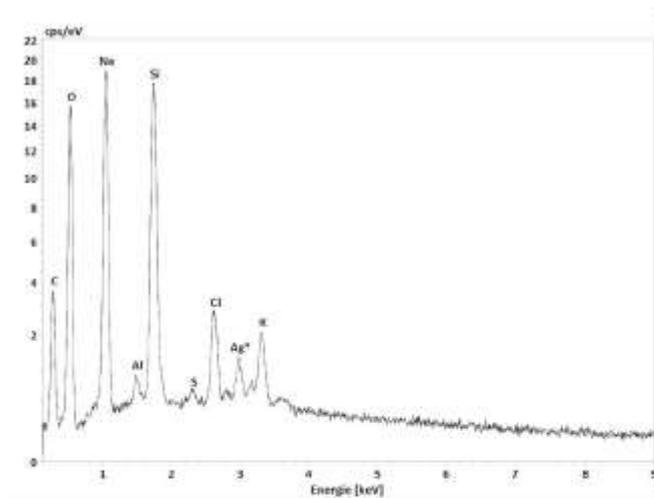


Abbildung 18:
 EDX-Spektrum (20 kV)
 Ag*: Signal zurückzuführen auf
 aufgesputterte Ag-Schicht zu
 messtechnischen Zwecken

Präparat SWM01-2A



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

E TOF-SIMS Spektren



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

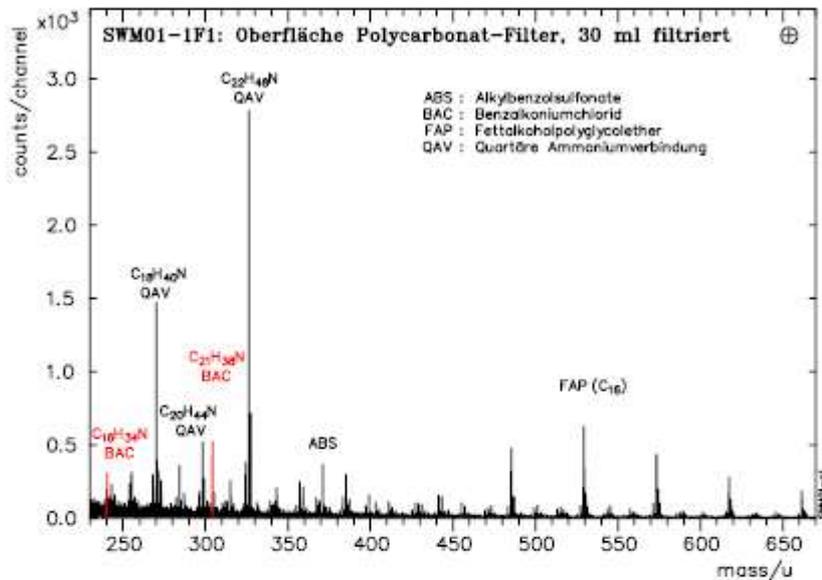


Abbildung 19: Ausschnitte aus den TOF-SIMS Spektren positiver Sekundärionen des Präp. SWM01-1F1 (Beachte: Skalierung der Intensitätsachsen.).



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
• Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

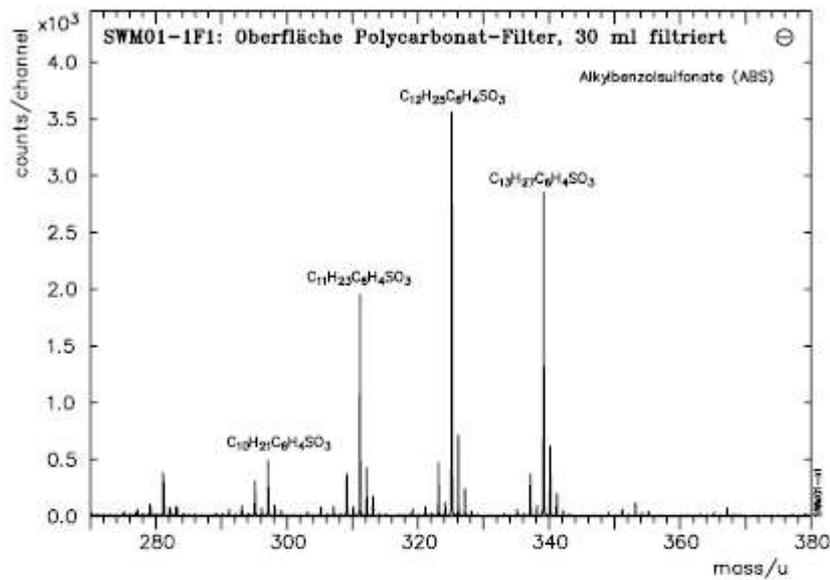


Abbildung 20: Ausschnitte aus den TOF-SIMS Spektren negativer Sekundärionen des Präp. SWM01-1F1 (Beachte: Skalierung der Intensitätsachsen.).



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

F Eingesetzte Messgeräte / Messmethoden

F1. TOF-SIMS V

Flugzeitmassenspektrometer mit Ladungskompensation

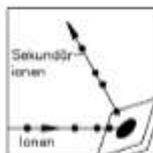
Meßparameter:

1. **Primärionen:** Ar⁺, Au⁺, Ga⁺- oder Bi⁺
Gewählte Anregungsenergie: 10–30 keV
2. **Analysator:** Reflektron
Erfasster Massenbereich: < 10.000 u
Massenaufösung: ca. 7000 (Standardwert), ca. 10000 (maximal)

Verfahrensbeschreibung: SIMS

SIMS: Sekundärionen-Massenspektrometrie

Verfahren mit sehr hoher Nachweis- und Oberflächenempfindlichkeit. Anwendungsschwerpunkte sind die Erstellung von Elementabbildungen von Oberflächen und Tiefenprofilanalysen von Festkörpern und dünnen Schichten, sowie die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von beliebigen Proben (Spurenanalyse).



Sonde: Ionenstrahl (z.B. Ar⁺, Au⁺, Ga⁺- oder Bi⁺-Ionen mit 10–30 keV Energie)

Physikalische Wechselwirkung: Zerstäubung (Sputtering)

Informationsträger: Sekundärionen (Spektrum: Intensität gegen Teilchenmasse)

Der Beschuß einer Festkörperoberfläche mit energiereichen Primärionen führt neben anderen Effekten zur Zerstäubung des Festkörpers. Dabei wird eine Sekundärstrahlung aus überwiegend neutralen Atomen oder auch Molekülen emittiert, die aber auch einen geringen Anteil an geladenen Teilchen (Sekundärionen) enthält. Die Sekundärionen sind als geladene Teilchen direkt der Analyse mit einem Massenspektrometer zugänglich, in dem sie nach ihrer Masse sortiert und dann detektiert werden. Schwierigkeiten bereitet die Quantifizierung des Verfahrens, da die Zerstäubung und Ionisierung der Sekundärionen direkt im Emissionsprozeß miteinander gekoppelt sind. Eine sehr wichtige Verfahrensvariante ist das sog. statische SIMS - Verfahren (SSIMS). Diese Variante benutzt derart geringe Primärstrahllichter, daß eine praktisch zerstörungsfreie Analyse der äußersten Atom- oder Molekülschicht eines Festkörpers erfolgt. Hierdurch ist es möglich, auch organische Materialien ohne Strahlenschäden zu analysieren. Die technische Verwirklichung erfordert es, die wenigen zur Verfügung stehenden Sekundärionen möglichst effizient zu nutzen. Moderne SSIMS - Geräte analysieren deshalb die Sekundärionen mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-SIMS).



OFG - Analytik

Oberflächen - Festkörper - Grenzflächen Analytik GmbH
 • Mendelstr. 11 • 48149 Münster Tel: 0251 - 9801203, Fax: 0251 - 9801202

Verfahrensbeschreibung: TOF-SIMS

TOF-SIMS: Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

(dt. Flugzeit - Sekundärionenmassenspektrometrie)

Ein Verfahren zur Identifizierung und zum hochempfindlichen Nachweis von organischen und anorganischen Bedeckungen auf Oberflächen oder zur generellen Analyse von Kunststoffen.

In diesem SSIMS-Verfahren wird die Probe mit einem gepulsten Ionenstrahl angeregt. Von der Probe emittierte Sekundärionen werden in einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Das Prinzip dieses Spektrometers basiert darauf, daß alle entstandenen Sekundärionen in einem elektrischen Feld die gleiche Energie aufnehmen und somit eine nachfolgende feldfreie Driftstrecke entsprechend ihrer Massen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durchlaufen. Durch die Messung der Flugzeiten der Sekundärionen bis zu einem Detektor kann dann ihre Masse sehr genau berechnet werden. Die Stärken des TOF-SIMS Verfahrens liegen in der sehr hohen Nachweispflichtigkeit und dem prinzipiell unbegrenzten Massenbereich, der es ermöglicht auch organische Moleküle mit Massenzahlen über 10.000 amu zu analysieren.

Grundsätzliches zur Auswertung von TOF-SIMS - Spektren

Die im folgenden aufgelisteten Ergebnisse konzentrieren sich auf die dominanten Signale in den Massenspektren, bzw. auf solche Signale, die für die vorliegende Aufgabenstellung relevant sein könnten. Ubiquitäre Massensignale sind nicht in allen Fällen gekennzeichnet.

Allgemeine Hinweise:

In Abhängigkeit von der speziellen Probenoberfläche (Struktur, chemische Zusammensetzung), der zur Spektrenaufnahme eingesetzten Beschlußlosität und der Höhe der Sekundärionenintensität werden häufig nicht alle Massenlinien eines angegebenen Sekundärionen - Peak - Patterns in den Spektren beobachtet. Im allgemeinen reichen jedoch schon wenige Signallinien aus, um eine Substanz eindeutig zu identifizieren.

Kohlenwasserstoffsignale ($[C_nH_{2n+1}]^+$ und $[C_nH]^-$), detektiert von Metalloberflächen, deren Intensitäten ungewöhnlich hoch sind im Vergleich zu den entsprechenden Signallinien von anderen Probenstellen oder im Vergleich zu den Signallinien des Substratmaterials von der gleichen Probenstelle, weisen auf stärkere organische Verunreinigungen der Oberfläche hin.

Silikonöl-Verunreinigungen der Probenoberfläche (* im Spektrum) ergeben charakteristische Peak-Pattern in den positiven und negativen SIMS-Spektren.

Weichmacher auf der Probenoberfläche sind bei Kunststoffen häufig durch Migration aus dem Volumen angereichert; auf Metalloberflächen können sie z.B. durch Kontakt mit einem Verpackungsmaterial an der Oberfläche vorliegen. Sehr weite Verbreitung haben die sog. ⁴Phthalsäure-Dialkylester⁷.

Fettsäuren werden beim SIMS - Verfahren vorwiegend über das Spektrum der negativen Sekundärionen nachgewiesen. Natürlich vorkommende Fettsäuren sind auf praktisch allen technischen Oberflächen vorhanden.

Kunststoffe Die meisten Polymerverbindungen sind in den TOF-SIMS Spektren durch ein deutlich erkennbares SI-Peak-Pattern zu identifizieren.

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

IUTA · Bliersheimer Straße 58-60 · 47229 Duisburg

FH Aachen
University of Applied Sciences
Institut NOWUM Energy
Svea Paulsen M.Sc.
Heinrich-Mussmann-Str. 1
52428 Juelich



Vorstand
Prof. Dr.-Ing. Dieter Balthen
Wissenschaftlicher Leiter
Vertretungsberechtigt gemäß § 26 BGB:
Dr.-Ing. Stefan Haap
Vorstandsvorsitzender
und Geschäftsführer
Dipl.-Ing. Jochen Schiemann
Stellvert. Vorstandsvorsitzender
und Geschäftsführer
Telefon: 02065/418-0
Telefax: 02065/418-211
Email: info@iuta.de
Internet: <http://www.iuta.de>
Datum: 28.06.2021

IUTA – Analysenbericht Nr.

F 21/278

Bestimmung von Mikroschadstoffen in Wasserproben

Vereinsregister VR 2872, Duisburg
US-IdNr DE121321445
Steuernummer 134/5743/0340



Zugelassene Prüfstelle im Sinne
TA Luft 5.4.8, 10.3, 5.4.8.11.3



Analysenbericht Nr. F 21/278

Analysenlabor	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) Bereich Forschungsanalytik & Umweltanalytik Bliersheimer Straße 58-60 47229 Duisburg	
Ansprechpartner	Herr Oliver Gassner (Tel.: 02065 / 418 - 206) Frau Dr. Linda Gehrmann (Tel.: 02065 / 418 - 215) Frau Dr. Christine Kube (Tel.: 02065 / 418 - 213) E-Mail: analysis@iuta.de	
Probenart	Wasserproben	
Parameter	1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Terbutryn, Ammonium-N und Schwefel	
Probenahme	keine Angabe	
Probenehmer	keine Angabe	
Probenahmeort	keine Angabe	
Probenahmedatum	keine Angabe	
Probeneingang	02.06.2021	
Probenmenge	1	
Bearbeitungszeitraum	02.06.2021 – 24.06.2021	

1. Experimentelles

Die Analyse von 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Terbutryn wurde entsprechend DIN 38407-47:2017-07 durchgeführt.

Die Bestimmung von Ammonium-N erfolgte mittels Schnelltest nach SAA 1.6.3 (Bestimmung der Ammoniumstickstoffkonzentration in Wasser und Abwasser, Januar 2019).

Die Analyse von Schwefel erfolgte nach SAA 5.1.1 (Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES), November 2019).

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Seite 3 von 4 unseres Analyseberichts Nr. F 21/278 vom 28.06.2021



2. Analyseergebnisse

Tabelle 1: Ergebnisse der Analysen auf Korrosionsschutzmittel und Arzneimittelwirkstoffe, sowie Ammonium und Schwefel.

Probenbezeichnung IUTA	M 210602/777
Probenbezeichnung Kunde	Ammoniumsulfat-Lösung
	Einheit
1H-Benzotriazol	* ng/L 1.600
Carbamazepin	* ng/L 510
Diclofenac	* ng/L < 10
Metoprolol	* ng/L 1.400
Sulfamethoxazol	* ng/L < 30
Terbutryn	* ng/L < 10
Ammonium-N	* g/L 23
Schwefel	* g/L 35

Die mit * gekennzeichneten Parameter sind durch die DAkkS (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH) nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 akkreditiert. Die Akkreditierung gilt nur für den in der Kundenanlage D-PL-19759-01-00 festgelegten Umfang.



3. Messunsicherheiten

Die erweiterten Messunsicherheiten U (inkl. der Probenahme) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit erfolgt gemäß DIN ISO 11352:2013 mit einem Konfidenzintervall von 95% und dem Erweiterungsfaktor $k=2$.

Tabelle 2: Erweiterte Messunsicherheiten U inkl. Probenahme mit $k=2$ für ein 95%igen Vertrauensbereich.

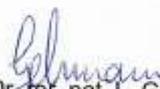
	erw. Messunsicherheit DIN 38407-47:2017-07 %
1H-Benzotriazol	34
Carbamazepin	31
Diclofenac	59
Metoprolol	59
Sulfamethoxazol	34
Terbutryn	35
Ammonium-N	-
Schwefel	< 30

4. Anmerkungen

keine

Institut für Energie-
und Umwelttechnik e.V.


Dr.-Ing. St. Haep
(Geschäftsführer)


Dr. rer. nat. L. Gehrman
(Stellv. Bereichsleitung)

Hinweise gemäß DIN EN ISO/IEC 17025:2018 (allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien)

1. Die Analyseergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die in diesem Analysenbericht aufgeführten Proben.
2. Dieser Analysenbericht darf ohne unsere schriftliche Genehmigung nicht auszugswise vervielfältigt werden.
3. Das Probenmaterial wird drei Monate als Rückstahlprobe verwahrt.

Institut für Düngemittel und Saatgut

Finkenbomer Weg 1 A
D-31787 Hameln
<http://www.lufa-nord-west.de>



LUFAS Nord-West - Postfach 100955 - 31756 Hameln

FH Aachen Campus Jülich
Frau
Svea Paulsen
Heinrich-Mußmann-Straße 1
52428 Jülich

Ihr Ansprechpartner

Dr. Marcel Schulz
Telefon: 05151 987153
E-Mail: Marcel.Schulz@lufa-nord-west.de

Prüfbericht

Berichts-Version: 1

Hameln, 15.07.2021

Seite 1 von 1

Kunden-Nr.:	50154284	Eingangsdatum:	03.06.2021
Auftrags-Nr.:	2623623	Untersuchungsbeginn:	03.06.2021
Proben-Nr.:	21DD001325	Untersuchungsende:	15.07.2021
Probenart:	Flüssigdünger		
Bezeichnung:	Angebot 1782 vom 17.05.2021 (nach Angabe des Einsenders)		
Verpackung:	Polygefäß		
Gewicht:	1255 g		
Probenahme:	durch Auftraggeber		

Untersuchungsergebnis

	Einheit	Im Original
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N) <i>DIN EN ISO 11732-E 23; 2005-05</i>	%	1,94
Gesamt-Schwefel (S) <i>DIN EN ISO 11885 (E 22); 2009-09 (mod.), #A1</i>	%	3,22
Sulfamethoxazol <i>ASU L 00.00-11S; 2018-10</i>	mg/kg	< 0,010

Im Auftrag
Dr. Marcel Schulz
Laborbereichsleiter

Dieser Prüfbericht wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.

1 % ± 10.000 mg/kg

Aufschlussverfahren#A1: DIN EN 16174; 2012-11

„...“ = Wert ist kleiner als die untere Grenze des Arbeitsbereiches

#1 = FB/IF, Oldenburg; #2 = IT, Oldenburg; #3 = IL, Oldenburg; #5 = Untersuchung erfolgte in Fremdlabor; #6 = unterliegt nicht der Akkreditierung

Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf das uns vorliegende Probenmaterial. Dieser Prüfbericht darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Abweichende Vorgehensweisen bedürfen der schriftlichen Genehmigung der LUFAS Nord-West. Die Akkreditierung gilt für den in der Urkundenanlage D-PL-14186-01-00 festgelegten Umfang.

LUFAS NORD - WEST: Institut der Landwirtschaftskammer Niedersachsen • Sitz: 26121 Oldenburg • Jägerstraße 23-27 • Ust.-Nr.: DE 245 610 284

Institut für Düngemittel und Saatgut

Finkenbomer Weg 1 A
D-31787 Hameln
<http://www.lufa-nord-west.de>



Anlage zum Prüfbericht

Version: 1

Hameln, 15.07.2021

Seite 1 von 1

Auftrags-Nr.: 2623623 Eingangsdatum: 03.06.2021
 Proben-Nr.: 21DD001325
 Probenart: Flüssigdünger
 Bezeichnung: Angebot 1782 vom 17.05.2021
 (nach Angabe des Einsenders)

Pflanzenschutzmittel - untersuchte Wirkstoffe

Organische Stoffe Quechers + QuPpe Einzel

Benzotriazol (0,010 mg/kg), Carbendazim (0,010 mg/kg), Difenconazole (0,010 mg/kg), Metoprolol (0,010 mg/kg), Terbutylin (0,010 mg/kg)

Angabe der Bestimmungsgrenze in Klammern

1 % ± 10.000 mg/kg

Aufschlussverfahren: DIN EN 16174; 2012-11

„<“ = Wert ist kleiner als die untere Grenze des Arbeitsbereiches

#1 = IfB/If, Oldenburg; #2 = IfT, Oldenburg; #3 = IfL, Oldenburg; #5 = Untersuchung erfolgte in Fremdlabor; #6 = unterliegt nicht der Akkreditierung

Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf das uns vorliegende Probenmaterial. Dieser Prüfbericht darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Abweichende Vorgehensweisen bedürfen der schriftlichen Genehmigung der LUFA Nord-West. Die Akkreditierung gilt für den in der Urkundenanlage D-PL-14186-01-00 festgelegten Umfang.

LUFA NORD - WEST: Institut der Landwirtschaftskammer Niedersachsen • Sitz: 26121 Oldenburg • Jägerstraße 23-27 • Ust-Nr.: DE 245 610 284