



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

Kurzbericht

-

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	V
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	VI
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.....	3
3 Material und Methoden	5
3.1 Material	5
3.1.1 Hauptkläranlage Münster: bisherige Prozesswasserbehandlung	5
3.1.2 Hauptkläranlage Münster: aktuelle Prozesswasserbehandlung	6
3.2 Betriebs- und Analysenprogramm.....	9
3.2.1 Messtechnik und analytische Methoden	9
3.2.2 Abgleich regionaler Anfall / regionaler Bedarf ASL	12
3.2.3 Bewertung Produktqualität ASL zur Verwertung	13
3.2.4 Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO ₂ -Emissionen	13
3.2.5 CO ₂ -Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation / Denitrifikation + Haber-Bosch	13
3.2.6 Life-Cycle-Betrachtung	15
4 Ergebnisse und Diskussion.....	16
4.1 Untersuchung des Anlagenbetriebs	16
4.1.1 Betriebsstabilität der Membranstrippung im Dauerbetrieb	16
4.1.2 Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung	17
4.1.3 Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung	19
4.1.4 Einfluss von Betriebsgrößen auf die Reinigungsleistung	20
4.1.5 Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien	21
4.1.6 Ermittlung des Betriebsmitteleinsatzes	22
4.2 Begleitung der Produktverwertung und Auswertung der Energiebilanzen	24
4.2.1 Abgleich regionaler Anfall / regionaler Bedarf	24
4.2.2 Bewertung Produktqualität zur Verwertung.....	24

4.2.3	Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO ₂ - Emissionen (AP 2.2.3).....	25
4.2.4	CO ₂ -Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation / Denitrifikation + Haber-Bosch	26
4.2.5	Einordnung der Wirtschaftlichkeit.....	28
5	<i>Fazit und Ausblick</i>	30
6	<i>Literaturverzeichnis</i>	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1	Verfahrensprinzip der Ammoniakentfernung mittels Membrankontaktoren	4
Abbildung 3-1	Verfahrensschema der Prozesswasserbehandlung (Ingenieurbüro Frilling+Rolf GmbH, 2020)	7
Abbildung 3-2	Modifizierter Zeitplan des Betriebs- und Analysenprogramms.....	9
Abbildung 3-3	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.	12
Abbildung 3-4	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).	14
Abbildung 3-5	Produktsystem für die Membranstrippung mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Rechtecke), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie).....	14

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	Durchschnittliche Menge und Zusammensetzung des Prozesswassers bei Faulschlammwässerung mit Kammerfilterpressen nach Atemis GmbH (2010) und Stadt Münster (2014)	5
Tabelle 3-2	Prozesswassercharakteristik nach Schlammwässerung mittels Zentrifugen während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021)	8
Tabelle 3-3	Analysemethoden der physikalischen und chemischen Parameter	10
Tabelle 4-1	Zusammenfassung der Betriebsdaten der Membrankontaktorenanlage von 2018-2021	16
Tabelle 4-2	Trübungswerte während des Betriebszeitraums (01.10.2020-16.05.2021) der Membrankontaktorenanlage	18
Tabelle 4-3	Vergleich der Transportstrecken zur Verwertung des anfallenden Ammoniumsulfats	26
Tabelle 4-4	Vergleich der Verbräuche an Energie und Ressourcen pro kg $\text{NH}_4\text{-N}$ entfernt	27
Tabelle 4-5	Vergleich der Emissionen von Treibhausgasen zwischen der Membranstrippung und dem HBV pro kg $\text{NH}_4\text{-N}_{\text{entf}}$	28

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 Faulschlammmentwässerung ein Prozesswasser an, das hoch mit Ammonium beladen ist. Auf der Hauptkläranlage (HKA) Münster wurde früher das anfallende Prozesswasser aus der Schlammmentwässerung 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 Faulschlammmentwässerung. Die wenigen bisher zur Verfügung stehenden 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. Im Rahmen eines zweiwöchigen Pilotanlagenbetriebs im Jahr 2013 mit Membrankontaktoren auf der HKA Münster konnten ca. 90 % des Ammoniak-Anteils entfernt werden.

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 diesem Hintergrund 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.

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).

Neben der möglichen Mitbehandlung des Prozesswassers im Hauptstrom der Kläranlage bieten sich biologische sowie chemisch-physikalische Verfahren zur separaten Behandlung und somit Entlastung der Abwasserbehandlung im Hauptstrom an. Gängige Verfahren basieren auf biologischen Prozessen, wie z. B. Nitritation/Denitritation und partieller Nitritation mit anschließender Deammonifikation, oder chemisch-physikalischen Prinzipien, wie z. B. Ammoniakstrippung mit anschließender saurer Wäsche oder Fällung von Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Alle biologischen Prozesswasserbehandlungsverfahren dienen der Stickstoffelimination aus dem Abwasser und bieten keine direkte 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.

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 Stoffübergang gelöster Substanzen, wie z. B. flüchtiger Stoffe oder Metallionen, über Diffusionsvorgänge im Vordergrund (Melin und Rautenbach 2007).

Eine vereinfachte Darstellung des Verfahrensprinzips ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Auf der Außenseite der Hohlfaser-Membran (Mantelseite) fließt das ammoniakhaltige Prozesswasser, während auf der Innenseite der Hohlfaser-Membran (Lumenseite) eine Säurelösung als Absorbens im Gegenstrom fließt. Die hydrophobe Membran besitzt mit Luft gefüllte

Membranporen. Das gelöste gasförmige Ammoniak diffundiert durch die Membranporen auf die Absorbenseite und wird z. B. von Schwefelsäure absorbiert, indem es zum gelösten Ion Ammonium protoniert und dadurch dem Diffusionsgleichgewicht des Ammoniaks entzogen wird.

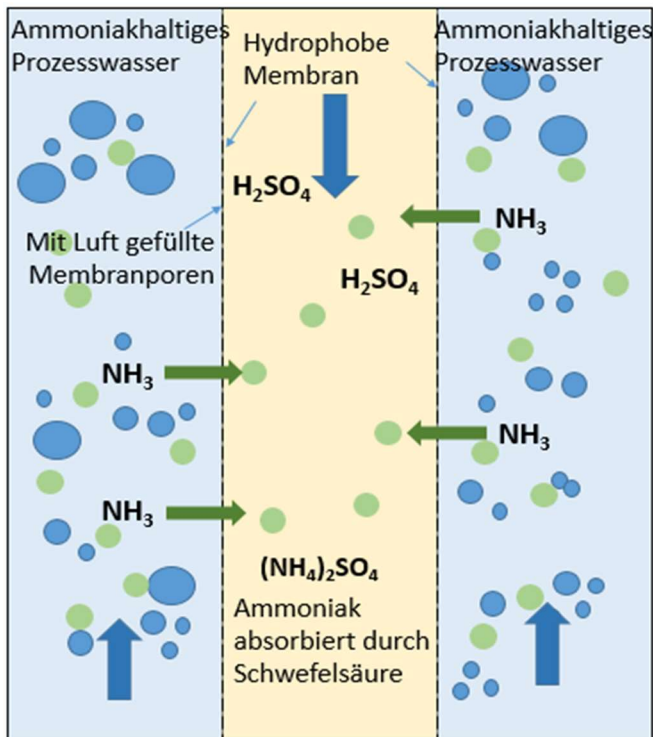


Abbildung 2-1 Verfahrensprinzip der Ammoniakentfernung mittels Membrankontaktoren

Bei den Membrankontaktoren handelt es sich um anschlussfertige Module, die aus Hohlfasermembranen, Verteilungsrohr, Umlenkungsbarrieren, Eingängen und Ausgängen für das flüssige Medium und das Absorbens sowie dem Druckbehälter bestehen (Tchobanoglous et al. 2014). Hohlfasermembranen werden aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und der resultierenden hohen Packungsdichte verwendet (Melin und Rautenbach 2007).

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Hauptkläranlage Münster: bisherige Prozesswasserbehandlung

Die HKA Münster hat zum Zeitpunkt der Untersuchung eine Anschlussgröße von ca. 300.000 E. Der bei der anaeroben Schlammstabilisierung entstehende Faulschlamm wurde bis 2017 mittels Kalkmilch-Konditionierung und Kammerfilterpressen entwässert. Das anfallende Prozesswasser aus der Faulschlammmentwässerung 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 der pH-Wert im Prozesswasser bei Werten über pH 11 bei Temperaturen um 20 °C. Im Durchschnitt fielen 633 m³/d Prozesswasser an. Tabelle 3-1 fasst die wichtigsten Daten zusammen, auf deren Grundlage die Prozesswasserbehandlungsanlage ausgeschrieben wurde.

Tabelle 3-1 Durchschnittliche Menge und Zusammensetzung des Prozesswassers bei Faulschlammmentwässerung 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. Ein grundsätzliches Verfahrensschema der Prozesswasserbehandlungsanlage ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

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.

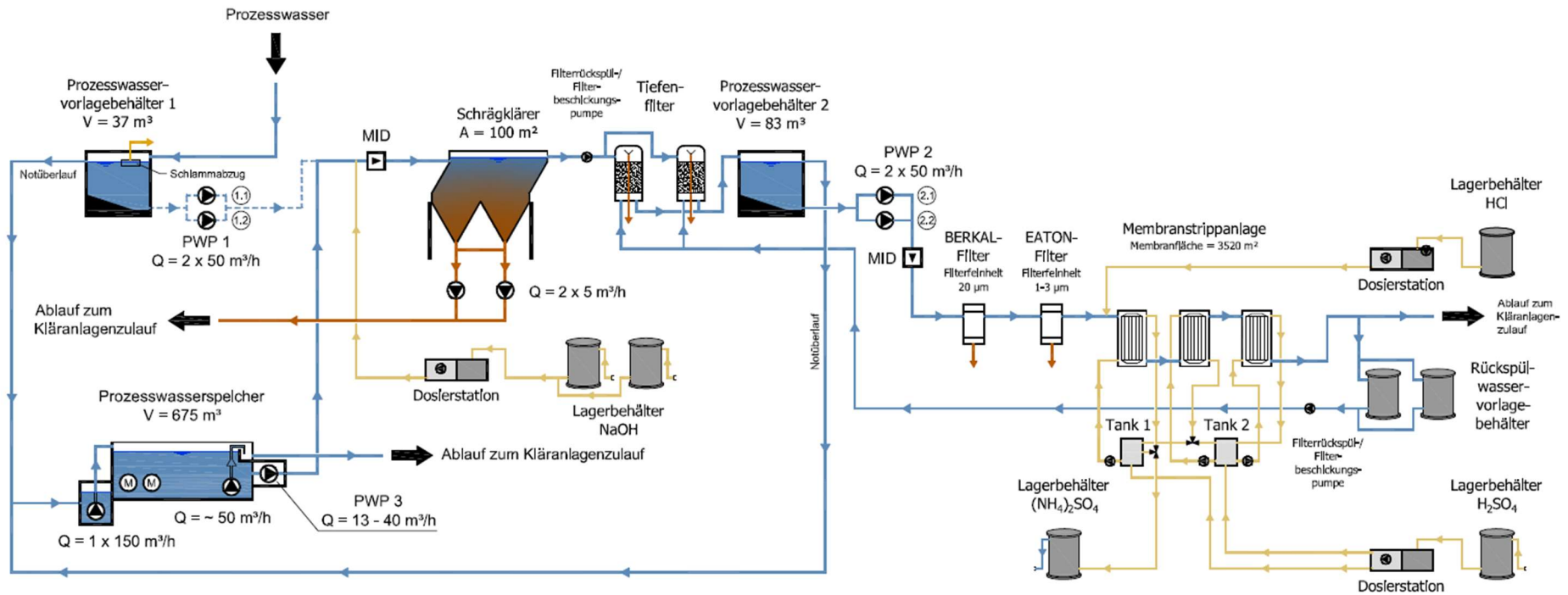


Abbildung 3-1 Verfahrensschema der Prozesswasserbehandlung (Ingenieurbüro Frilling+Rolf's GmbH, 2020)

Die Prozesswasserbehandlungsanlage wurde für eine mittlere Behandlungskapazität von 31 m³/h mit einer 90%igen Gesamtstickstoffentfernungsleistung der Membrankontaktorenstufe ausgelegt (Ingenieurbüro Frilling GmbH 2014).

Der Betrieb der Prozesswasserbehandlung wurde im Projektzeitraum auf die aktuell anfallende Prozesswassermenge angepasst (Tabelle 3-2). So 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.

Infolge der Umstellung der Schlammwässerung von Kammerfilterpressen mit Kalkmilch-Konditionierung auf Entwässerungszentrifugen mit Polymer-Dosierung liegt der pH-Wert des Prozesswassers im Durchschnitt bei pH \approx 8. Die Temperatur liegt durchschnittlich bei ca. 23 °C, schwankt aber in Abhängigkeit von der Jahreszeit zwischen 19 und 29 °C. Die Ammoniumstickstoff-Konzentration beträgt 765 \pm 173 mg/l NH₄-N. Alle Prozesswasserdaten sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2 Prozesswassercharakteristik nach Schlammwässerung 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 \pm 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 \pm 0,2	-
Temperatur	23,0 \pm 4,0	°C
Leitfähigkeit	6,8 \pm 0,7	μS/cm
Redoxpotential	-116 \pm 214	mV
Gesamthärte	24	°dH
Calcium	90	mg/l
Magnesium	50	mg/l

3.2 Betriebs- und Analysenprogramm

Für die wissenschaftliche Begleitung des Betriebs der Prozesswasserbehandlungsanlage wurde ein Betriebs- und Analysenprogramm erstellt. Eine Übersicht des durchgeführten Betriebs- und Analysenprogramms ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Die Arbeitspakete konnten weitgehend unabhängig voneinander im laufenden Betrieb ausreichend untersucht werden.

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 3-2 Modifizierter Zeitplan des Betriebs- und Analysenprogramms

Analysen wurden mit Proben durchgeführt, die an folgenden Probenahmestellen entnommen wurden:

- 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)

3.2.1 Messtechnik und analytische Methoden

Standardmäßig wurden von den Prozesswasserproben pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotential, Trübung sowie die Konzentrationen des Ammoniumstickstoffs (NH₄-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 (NH ₄ -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

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: Entfernungleistung [%]

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

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

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

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

3.2.2 Abgleich regionaler Anfall/regionaler Bedarf ASL

Über die wissenschaftliche Begleitung des Anlagenbetriebs hinaus sollen in diesem Vorhaben die ökologischen Auswirkungen untersucht werden, die der Einsatz der Membranstrippung hat. Hierzu wird zuerst ein Abgleich zwischen dem Anfall und dem Bedarf an Ammoniumsulfatlösung (ASL) durchgeführt. 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 exemplarisch drei Kreise mit einem Radius von 20, 35 und 50 km gezogen (Abbildung 3-3). 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.

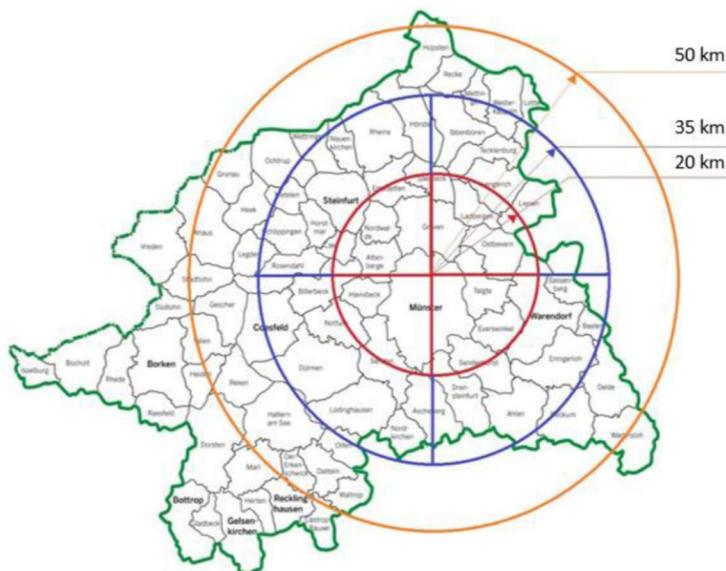


Abbildung 3-3 Darstellung der analysierten Bereiche um Münster. Die gesamte Fläche innerhalb der Kreise 20 km (rot), 35 km (blau) und 50 km (gelb) wurde auf die landwirtschaftliche Fläche, die Bodenhaupttypen und die angebauten Pflanzen hin untersucht.

Für die Ermittlung des Düngemittelbedarfs wurden vier Methoden zur Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche angewandt, für die Bodenhaupttypen ermittelt und die Pflanzenarten analysiert wurden. Dabei wurden die folgenden Methoden angewandt:

- Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche
 - Nutzung der Internetplattform BORIS
 - Nutzung der Kennzahl „Landwirtschaftliche Fläche pro Einwohner“
 - Nutzung der Anteile der landwirtschaftlichen Fläche in den Gemeinden
- Ermittlung der landwirtschaftlichen Fläche auf Basis der topographischen Karte
- Ermittlung des Stickstoffbedarfs anhand der Bodenhaupttypen
- Ermittlung des Stickstoffbedarfs anhand der angebauten Pflanzen

3.2.3 Bewertung Produktqualität ASL zur Verwertung

Bei der Produktbewertung wurde vorwiegend die Verwertung der ASL als Düngemittel in der Landwirtschaft betrachtet. Dazu wurden während des Betriebs der Membranstrippanlage regelmäßige Probenahmen und Analysen durchgeführt werden. Aufgrund technischer Probleme war ein kontinuierlicher Betrieb über zwei Jahre nicht möglich. Demnach wurden Produktanalysen nur eingeschränkt durchgeführt. Die Analysen zum Nährstoffgehalt wurden vorwiegend durch die Laboratorien der HKA Münster und durch den Verwerter vorgenommen. 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 Kompetenzzentrums 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.

3.2.4 Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO₂-Emissionen

Innerhalb dieses Arbeitspaketes werden 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 Gesamtfahrleistung zur Verteilung des Ammoniumsulfats wurde auf Basis des CEN-Normentwurfs prEN 16258:2011 ermittelt.

3.2.5 CO₂-Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation/Denitrifikation + Haber-Bosch

Zur industriellen 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 die CO₂-Bilanz der Membranstrippung mit einer theoretischen Kombination des HBV und der konventionellen Stickstoffelimination mittels Belebungsverfahren verglichen.

Die Sachbilanz wurde über die In- und Outputs der einzelnen Prozessmodule des Produktsystems mit einer Kombination des HBV und der Belebungsanlage durchgeführt.

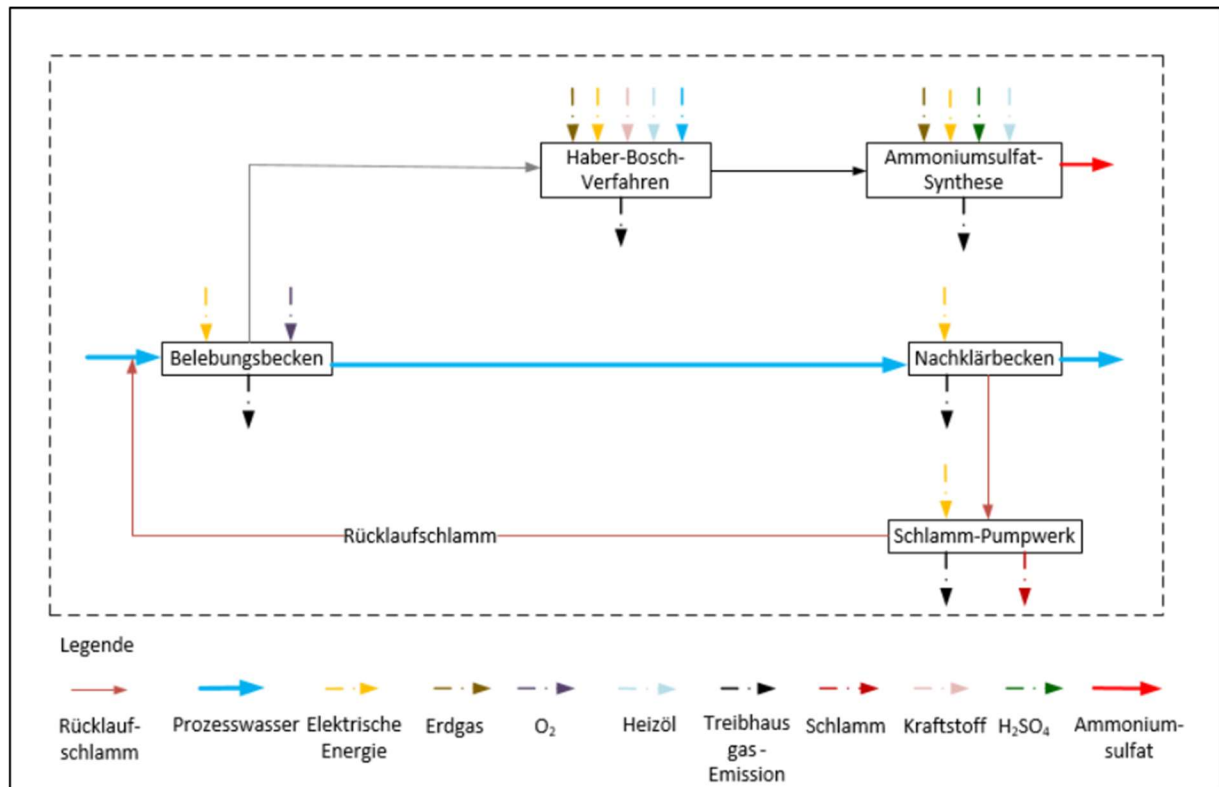


Abbildung 3-4 Betrachtetes Produktsystem für die Ammoniumsulfat-Synthese mithilfe des Haber-Bosch-Verfahrens mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Kästen), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie).

Abschließend wird der Vergleich der Membranstrippung mit dem Produktsystem durchgeführt.

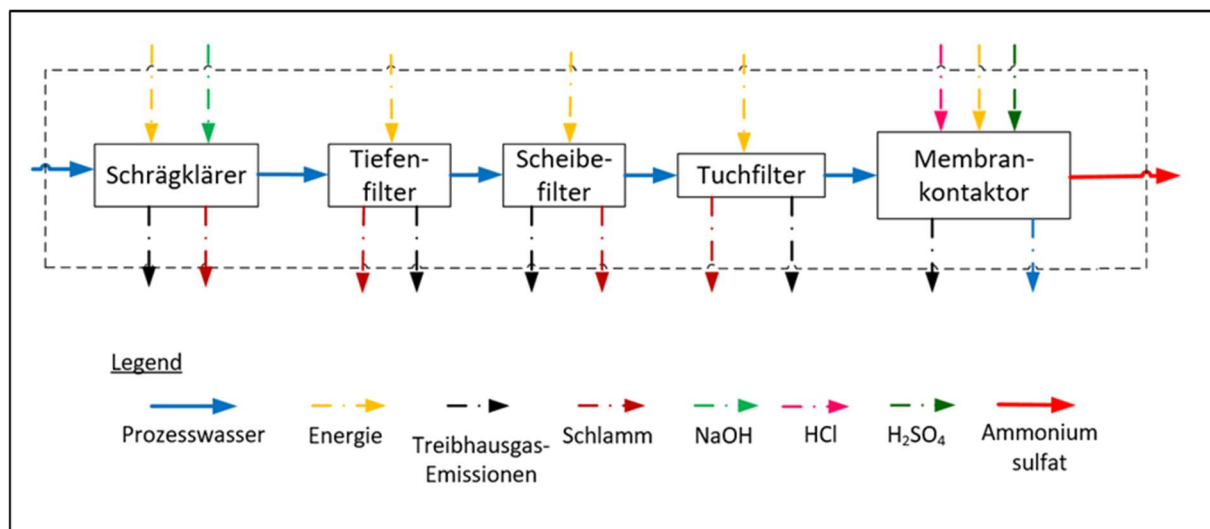


Abbildung 3-5 Produktsystem für die Membranstrippung mit den betrachteten Prozessmodulen (schwarze Rechtecke), den jeweiligen In- und Outputs und der Systemgrenze (gestrichelte Linie)

3.2.6 Life-Cycle-Betrachtung

Die Lebenszyklusanalyse zur ökologischen Bewertung der Stickstoffrückgewinnung mittels Membrankontaktoren auf der Hauptkläranlage Münster wurde in Anlehnung an die ISO 14040 durchgeführt, durch die Grundsätze und Rahmenbedingungen einer Ökobilanz definiert sind.

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 Tabelle 4-1 dargestellt. Die Ergebnisse und Auswertungen der folgenden Kapitel basieren auf diesen Betriebsdaten.

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 Membranstrippung im Dauerbetrieb

Die Membrankontaktorenanlage einschließlich der Vorbehandlung wurde am 03.09.2018 erstmalig in Betrieb genommen. Der Betrieb wurde aufgrund betrieblicher Probleme mehrmals während der Projektlaufzeit unterbrochen.

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 %. Die Betriebsstabilität wurde u. a. durch eine verringerte Membranleistung infolge von

Ablagerungen auf der Membran und einen erhöhten Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbensseite beeinträchtigt. Daraus resultierende Unterbrechungen des Betriebs führten zu einer weiteren Erhöhung des Wasserübertritts sowie einer Verringerung der Hydrophobizität der Membranoberfläche. Darüber hinaus führten Störungen an einzelnen Komponenten, wie z. B. der Ausfall der Schrägklärer- und Tiefenfiltrationspumpen, defekte Dichtungen oder erhöhte Rückspülintervalle der Tiefenfiltrationsanlage, zu Unterbrechungen.

Im gesamten Betriebszeitraum lagen die Drücke der drei Absorbens-Pumpen im Bereich von 0,01-1,23 bar. 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 erreicht und somit ein Übertritt von Prozesswasser und Absorbens in die jeweilige andere Phase verhindert.

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 Absorbensseite zurückzuführen.

Um den erhöhten Wasserübertritt von der Prozesswasser- auf die Absorbensseite zu verringern, wurde der Druck auf der Schwefelsäureseite im Februar und im März 2021 jeweils erhöht. Dadurch lag auf der Absorbensseite ein höherer Druck als auf der Prozesswasserseite vor, so dass im ungünstigen Fall Schwefelsäure von der Absorbens- auf die Prozesswasserseite gelangt wäre.

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.

4.1.2 Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Reinigungsleistung

Bei zunehmenden pH-Werten und Temperaturen verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung des freien Ammoniaks, das anschließend durch Diffusion über Membrankontakoren aus dem Prozesswasser entfernt werden kann. 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. Der Probetrieb wurde nach zehn Tagen wegen des Auftriebs großer Polymer-Agglomerate im Schrägklärer abgebrochen, da die dem Schrägklärer nachfolgenden Mikrosiebe überlastet waren.

Zur Verbesserung der Partikelabscheidung vor der Membrankontaktorenanlage wurde im Dezember 2018 eine zusätzliche Tiefenfiltrationsanlage vor den Mikrosieben installiert. Die geringsten AFS-Konzentrationen 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.

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 beeinträchtigen. Diese Vermutung wird durch die sukzessive Abnahme des NH₄-N-Gehalts der Ammoniumsulfat-Lösung unterstützt.

Trübung

Die Trübungswerte innerhalb der Prozesswasseranlage im Betriebszeitraum 01.10.2020-16.05.2021 sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2 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

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.

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 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 %).

Temperatur

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. Die Temperatur des Prozesswassers lag im Bereich von 20-28 °C, die Entfernungsleistung der Prozesswasserbehandlungsanlage bewegte sich bei ca. 85 ± 12 %.

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.

4.1.3 Einfluss der Absorbensqualität auf die Reinigungsleistung

Durch den Betrieb der Membrankontaktorenanlage kann eine Beeinflussung der Absorbensqualität hinsichtlich bestimmter Betriebspunkte der Aufkonzentrierung der Schwefelsäure untersucht werden, die Einfluss auf die Reinigungsleistung des Prozesses haben könnten.

Dazu wurde die Regelung der Aufkonzentrierung der Schwefelsäure im Hochkonzentrat-Tank (HK-Tank) beeinflusst. Der maximale pH-Wert im HK-Tank zur Aufkonzentrierung wurde von pH = 4,1 auf pH = 3,1 verringert.

Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistungen während des Regelbetriebs (maximaler pH-Wert zur Aufkonzentrierung des Hochkonzentrats $\text{pH} = 4,1$) lagen zwischen 75-84 %. Bei verändertem Betriebspunkt (maximaler pH-Wert $\text{pH} = 3,1$) lagen die Entfernungsleistungen in einem ähnlichen Bereich zwischen 77-84 %. Folglich ist keine deutliche Beeinflussung der Entfernungsleistung durch Änderung der Absorbens-Aufkonzentrierung zu erkennen.

4.1.4 Einfluss von Betriebsgrößen auf die Reinigungsleistung

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.

Über einen Zeitraum von vier Tagen wurden die Volumenströme des Schrägklärers von $15 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $36 \text{ m}^3/\text{h}$ und der Membrananlage von $14 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $28 \text{ m}^3/\text{h}$ erhöht. Zu Beginn der Leistungsfahrt bei $14 \text{ m}^3/\text{h}$ Volumenstrom der Membrananlage und $15 \text{ m}^3/\text{h}$ des Schrägklärers lag die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung bei 96 %; bis zum Ende der Leistungsfahrt sank sie auf 91 % bei Volumenströmen von $28 \text{ m}^3/\text{h}$ für die Membrananlage und $36 \text{ m}^3/\text{h}$ 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 $\text{pH} = 12,4\text{-}12,6$. Die Erhöhung der Volumenströme ging demnach mit einer geringfügigen Verschlechterung der Entfernungsleistung einher.

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.

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 nicht plausibel ist.

4.1.5 Erarbeitung von Membranreinigungsstrategien

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.

Infolge des Auslassens der automatischen Reinigung mit HCl verringerte sich die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung der Membrananlage von 78 % auf 68 %. Durch Reaktivierung der regelmäßigen HCl-Reinigung konnte die ursprüngliche $\text{NH}_4\text{-N}$ -Entfernungsleistung mit 75-77 % annähernd wiederhergestellt werden.

Außerplanmäßige Reinigung mit alkalischer Membranreinigungslösung

Aufgrund der sukzessiven Verschlechterung der Ammoniumsulfat-Qualität infolge eines erhöhten Wasserübertritts durch die Membranporen sowie Ablagerungen auf der Membran wurde vom Anlagenhersteller eine außerplanmäßige Reinigung der Membrankontaktoren mit der alkalischen Membranreinigungslösung „Mem-OT“ empfohlen.

Anhand der Untersuchung 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 Absorbenseite. 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.

Zusätzliche alkalische Reinigung mit NaOH

Da nach der Wiederinbetriebnahme der mit Membranreiniger behandelten Membrankontaktoren weder eine Erhöhung des Stickstoffanteils in der Ammoniumsulfat-Lösung noch eine Verbesserung der NH_4 -N-Entfernungsleistung zu beobachten war, wurde die Reinigungsstrategie für die zwei Membrankontaktoren der ersten Stufe durch den Einsatz von 5%iger NaOH-Lösung modifiziert. Geringe spezifische TOC-Beladungen bis max. 8 mg/m² weisen darauf hin, dass durch die erneute basische Reinigung mit NaOH nur noch wenig organisches Material von den Membranen gelöst wurde. 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.

4.1.6 Ermittlung des Betriebsmitteleinsatzes

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. 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. Die HCl-Verbräuche bewegen sich zwischen 0 und 0,04 m³/d. Im Betriebszeitraum wurden durchschnittlich 0,015 m³/d HCl für die automatischen Reinigungszyklen verbraucht. Bezogen auf die aus dem Prozesswasser entfernte Stickstofffracht wurden im Betriebszeitraum durchschnittlich 0,11 l/kg NH₄-N_{entfernt} verbraucht.

Natronlauge zur pH-Wert-Einstellung im Prozesswasser

Zur Einstellung des pH-Werts des Prozesswassers im Zulauf zum Schrägklärer wurde 50%ige NaOH verwendet. 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.

Schwefelsäure

Die zwei Säurekreisläufe für die Rezirkulation des Absorbens (78%ige Schwefelsäure) werden aus einem Lagerbehälter (30 m³) versorgt. Der H₂SO₄-Verbrauch bezogen auf die entfernte NH₄-N-Fracht liegt über den gesamten Betriebszeitraum bei durchschnittlich 3,9 l H₂SO₄/kg NH₄-N_{entfernt}.

Stromverbrauch

Der Stromverbrauch wurde für die Membrankontaktorenanlage mit allen zugehörigen Komponenten und Aggregaten (z. B. H₂SO₄-Dosierpumpen, Förderpumpen für H₂SO₄/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 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}. 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.

4.2 Begleitung der Produktverwertung und Auswertung der Energiebilanzen

4.2.1 Abgleich regionaler Anfall/regionaler Bedarf

Die Bilanzierung um die HKA Münster hat ergeben, dass innerhalb der entsprechenden Radien von 20, 35 und 50 km ein durchschnittlicher Stickstoff-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 Bodentypen 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 Stickstoffeinträge 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.

4.2.2 Bewertung Produktqualität zur Verwertung

Die Untersuchungen zur Produktqualität haben ergeben, dass der Stickstoff- und Schwefelanteil unter der Mindestanforderung der Düngemittelverordnung liegen. Somit sind sowohl der Stickstoff- als auch der Schwefelanteil zu gering, um das Produkt als Düngemitteltyp nach Düngemittelverordnung Anlage 1, Abschnitt 1, Absatz 1.1.12 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 nicht belastbar.

4.2.3 Auswirkungen der regionalen Verwertung auf Transportstrecken und die damit verbundenen CO₂- Emissionen

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 seinen Sitz ca. 70 km vom Standort der HKA entfernt hat, 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.

Insgesamt sind mit der vollständigen Verwertung des Ammoniumsulfats ca. 80.196 tkm verbunden. Somit werden hier ca. 1.604 l Diesel verbraucht und ca. 8.260 kg Treibhausgase ausgestoßen.

Die simulierten Fahrstrecken und die damit zusammenhängenden CO₂-Emissionen von acht Monaten, aus denen Daten vorlagen, sind auf 12 Monate hochgerechnet (siehe Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3 Vergleich der Transportstrecken zur Verwertung des anfallenden Ammoniumsulfats

Strecke		Oktober 20 - Mai 21	Hochrechnung auf 12 Monate (ca. 38 Abholungen)
HKA Münster - Verwerter	Tonnenkilometer [tkm]	63.340,20	109.207,24
	Dieserverbrauch [l]	1.266,80	2.184,14
	Treibhausgas- äquivalente [t]	6,52	11,25
Ausbringung auf landwirtschaftliche Fläche	Landwirtschaftliche Fläche[km ²]		16,18
	Dieserverbrauch [l]		11.323,07
	Treibhausgas- Äquivalente [t]		30,01
Summe	Dieserverbrauch [l]		13.507,21
	Treibhausgas- Äquivalente [t]		41,25
	Dieserverbrauch [l/tN]		351
	Treibhausgas- äquivalente [t/tN]		1,07

4.2.4 CO₂-Bilanz im Vergleich zu Nitrifikation/Denitrifikation + Haber-Bosch

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

Für das HBV wird hier ausschließlich das Verfahren der Dampfpreformierung betrachtet und als Vergleich zu der Technik der Membranstrippung herangezogen.

Die Summe der gesamten Inputs der einzelnen Prozessmodule wird in Tabelle 4-4 aufgelistet und unter dem Oberbegriff „Haber-Bosch-Verfahren“ zusammengefasst. Dem wird unter „Membranstrippung“ die Summe der Verbräuche gegenübergestellt.

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

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

In Tabelle 4-5 werden die Outputs der Membranstrippung und des Haber-Bosch-Verfahrens pro kg NH₄-N_{entf} aufgelistet. Die Outputs in Tabelle 4-5 unter dem Begriff Haber-Bosch-Verfahren beinhalten die Summe aller Emissionen bestehend aus den Stufen der Belebungsanlage, des HBV und der Produktion der Schwefelsäure. Für nach ISO 14044 relevante Treibhausgase wird das „Global Warming Potential“ angegeben. Nach Summierung der ermittelten GWP₁₀₀ ist die Emission an Treibhausgasen bei der Rückgewinnung mit der Membranstrippung um 17,7 kg CO₂-Äquivalente/kg NH₄-N_{entf} höher als der Weg über das HBV. Dies entspricht einer Erhöhung um 46,3 %. Hierbei ist darüber hinaus zu beachten, dass das Produkt der Membranstrippung einen deutlich niedrigeren Stickstoffgehalt hat als industriell hergestellte ASL.

Tabelle 4-5 Vergleich der Emissionen von Treibhausgasen zwischen der Membranstrippung und dem HBV pro kg NH₄-N_{entf}

Output	Membranstrippung		Haber-Bosch-Verfahren	
	[kg/ kgNH ₄ -N _{entf}] real	GWP ₁₀₀ [kgCO _{2e} / kgNH ₄ -N _{entf}] Real	[kg/ kgNH ₄ -N _{entf}]	GWP ₁₀₀ [kgCO _{2e} / kgNH ₄ -N _{entf}]
N ₂ O	1,01E-03	2,69E-01	4,05E-04	1,07E-01
CH ₄	1,69E-02	3,54E-01	1,85E-02	3,88E-01
CO ₂	3,76E+01	3,76E+01	2,00E+01	2,00E+01
Summe		3,82E+01		2,05E+01

Bei dieser Betrachtung wurden die Lachgasemissionen, die bei der biologischen Abwasserreinigung mit der Nitrifikation verbunden sein könnten, und die mit den Transportstrecken verbundenen Emissionen vernachlässigt.

4.2.5 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. 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 Membrankontakten gewonnenen ASL ein Preis für die Übernahme gezahlt werden. Insgesamt sind mit den aktuellen Preisen (Stand Frühjahr 2021) 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.

eingesparte Kosten für die Belüftung) lässt sich der Betriebsaufwand nicht wesentlich reduzieren.

5 Fazit und Ausblick

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.

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 CO₂-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.

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.

Um gezielt Einflüsse auf die Betriebsstabilität 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 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.

6 Literaturverzeichnis

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

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

DWA (2004): Rückbelastung aus der Schlammbehandlung - Verfahren zur Schlammwasserbehandlung. Hg. v. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.

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.

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.

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.

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>.