

Ammoniumentfernung aus Gülle mittels Unterdruckstrippung

Veranlassung

- mit der Industrialisierung geht auch ein Anstieg an umweltschädlichen Emissionen einher, nicht nur CO₂ sondern auch Stickstoffemissionen
- zwar ist atomarer Stickstoff per se nicht schädlich, jedoch in den emittierten Verbindungen, z.B. Ammonium,
- ist die konjugierende Säure zu der Base Ammoniak und dies kann toxische Auswirkungen auf das Zentralnervensystem des Menschen haben
- in Deutschland ist die Landwirtschaft einer der größten Emittenten von Stickstoffverbindungen
- mit der Ausbringung von ca. 190.000 tm³/a Gülle, jedoch hauptsächlich Ammoniak (siehe Abb.1)
- aufgrund der ungünstigen Nährstoffverhältnisse in der Gülle werden Stickstoffverbindungen schnell ausgewaschen und somit emittiert werden
- dies kann sich negativ auf die Grundwasserqualität, so auch die Leitungswasserqualität auswirken
- um dies zu verhindern, kann man Stickstoff der Gülle per Ammoniakstrippung entziehen und binden
- so wirkt man der übermäßigen Stickstoffausbringung entgegen und produziert gleichzeitig einen wertvollen Wirtschaftsdünger

Emissionsquellen für NO_x, NH₃ und N₂O in Deutschland für das Jahr 2012 (in kt)

Emissionsquelle	NO _x	NO _x -N	NH ₃	NH ₃ -N	N ₂ O	N ₂ O-N	Summe N	Anteil bezogen auf N
Stationäre Feuerungsanlagen	549	167	6	5	14	9	181	18,9 %
Verkehr	521	159	14	11	5	3	173	18,1 %
Industrieprozesse	87	27	12	10	10	6	43	4,5 %
Landwirtschaft	107	33	512	427	141	90	550	57,4 %
Abfall- und Abwasserbehandlung	0,4	0,1	0	0	9	6	6	0,6 %
Sonstige*	5,5	1,7	1,8	1,5	3	2	5	0,5 %
Summe	1269	386	545	454	182	116	958	100 %
* Summe der Emissionen aus: „Militär und weitere kleine Quellen“, „Diffuse Emissionen aus Brennstoffen“, „Lösemittel und andere Produktverwendung“ und „Landnutzung, Landnutzungsänderung, Forstwirtschaft“ SRU/SG 2015/Tab. 3-4; Datenquelle: UBA 2013g; 2013k								

Abbildung 1 – Stickstoffemissionsquellen

Theorie

Bei der Ammoniakstrippung im Unterdruckverfahren handelt es sich um eine erweiterte Form der Luftstrippung. Hierbei wird Luft, als Extraktionsmittel, durch eine Stripppolone gezogen, welche ein Einlassventil hat um das Einströmen der Luftmenge zu regulieren. In der ersten Säule der Kolonne wird Ammoniak aus der belasteten Flüssigkeit (in diesem Projekt Güllezentrat) im Gegenstromverfahren extrahiert. Um in der zweiten Säule, der Säurewäsche, dann zu einem Ammoniumsalz gebunden zu werden (siehe Abbildung 2).

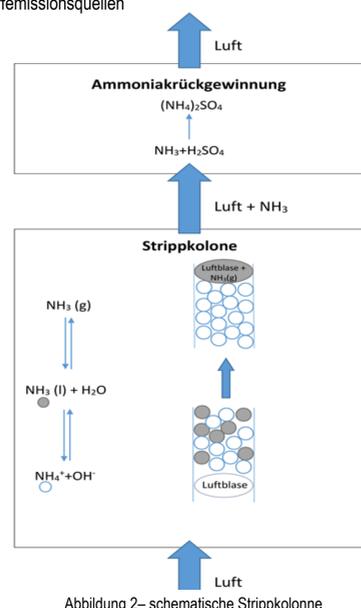
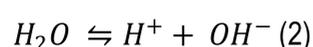
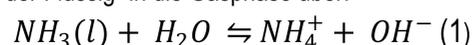


Abbildung 2 – schematische Stripppolone

Die Extraktion per Luft funktioniert sehr gut, da der Stickstoff, als Ammonium-Ion vorhanden ist. Welches in wässrigen Lösungen in einem Gleichgewicht mit freiem Ammoniak steht. Dieses Gleichgewicht lässt sich über Parameter wie Temperatur oder pH-Wert so beeinflussen, dass der Stickstoff fast ausschließlich als Ammoniak vorhanden ist (siehe Gleichung 1 & 2). Dieser ist wiederum volatil und geht schnell von der Flüssig- in die Gasphase über.



Praktische Durchführung

Die Versuche werden in einem Batch-Reactor durchgeführt, um die Parameter in den einzelnen Versuchen besser einstellen und kontrollieren zu können. Insgesamt wurden 2 Messreihen durchgeführt. Hierbei wurde bei der ersten Messreihe der pH-Wert und die Temperatur variiert, die Parameter für den Stoffstrom von Luft und Zentrat waren konstant. Während in der zweiten Messreihe pH-Wert und Temperatur konstant waren und die Stoffströme variiert wurden.

Diese Werte sollten über den gesamten Versuchslauf von je zwei Stunden möglichst konstant gehalten werden.

Bei allen Versuchen beider Messreihen wurden Proben vor dem Versuch und alle zwanzig Minuten während des Versuchs genommen. Diese Proben wurden dann auf ihren Ammoniumgehalt in einem Spektralphotometer (Hach Lange DR3900) analysiert.

Ergebnisse

- alle Ergebnisse wurden normiert, für einen besseren Vergleich
- aus den normierten Ergebnissen wurde der k-Wert errechnet, dieser zeigt auf wie schnell/effektiv Ammonium gestrippt
- die erste Messreihe zeigte, dass der pH-Wert als auch die Temperatur Einfluss auf das Ergebnis nehmen
- bei einer pH-Wert Erhöhung steigt auch der k-Wert
- jedoch bei einer Temperaturerhöhung wird ein wesentlich deutlicheres und konstanteres Ergebnis erreicht, alle k-Werte liegen enger beieinander

➤ (siehe Diagramm 1 und 2).

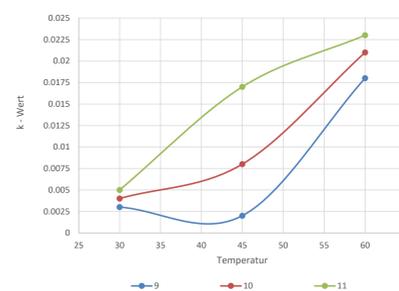


Diagramm 1 – k-Werte der 1. Messreihe nach pH-Wert

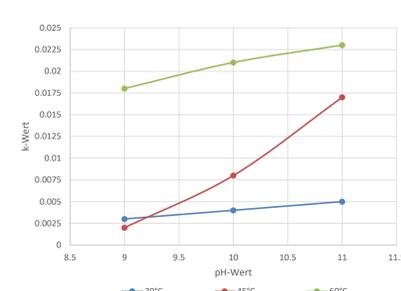


Diagramm 2 – k-Werte der 1. Messreihe nach Temperatur

- Ergebnissen der zweiten Messreihe zeigen deutlich, Variation der Stoffmengenströme Q_{Luft} und Q_{Zentrat} hat keinen wesentlichen/aussagekräftigen Einfluss auf das Strippergebnis

- alle k-Werte liegen in sehr engem Bereich nahe beieinander

➤ (siehe Diagramm 3 und 4)

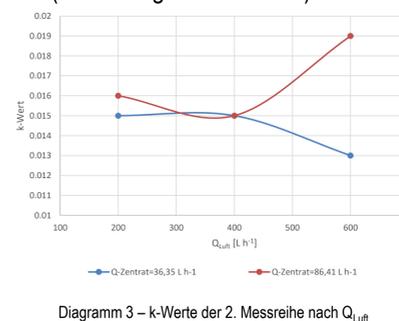


Diagramm 3 – k-Werte der 2. Messreihe nach Q_{Luft}

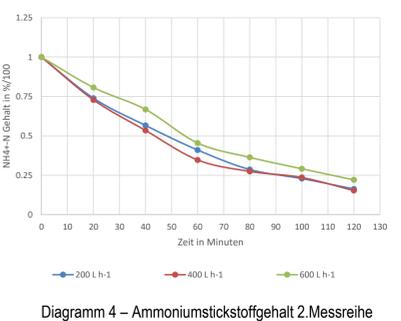


Diagramm 4 – Ammoniumstickstoffgehalt 2. Messreihe Versuch 1-3: 60 °C - pH:10 (normiert)

Fazit

Die Parameter welche den größten Einfluss auf das Strippergebnis nehmen, sind der pH-Wert und die Temperatur. Somit sind sie ausschlaggebend für einen effizienten Strippprozess. Nach Auswertung der Ergebnisse lässt sich feststellen, dass ein pH-Wert von 10 und eine Temperatur von 60 °C für diesen Prozess erstrebenswert sind. Mit diesem Wissen lassen sich solche Anlagen nun so konzipieren, dass sie unter den bestmöglichen und effizientesten Bedingungen arbeiten können. Abhängig davon an welchem Standort sie errichtet werden sollen.