

Umwelttechnik in Baden-Württemberg



Quelle: Alltech Dosieranlagen GmbH, Weingarten

Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle mittels Kristallisation an reaktivem Substrat

Abschlussbericht zum Förderprogramm
"EFRE Umwelttechnik"
des Ministeriums für Umwelt, Klima und
Energiewirtschaft Baden-Württemberg



Europäische Union
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

Umwelttechnik in Baden-Württemberg

Autoren:

Ines Weller und Ladislaus Bach, beratend: Hans Martin
Alltech Dosieranlagen GmbH, Weingarten (Baden)

Rainer Schuhmann, Susanne Toball, Anke Ehbrecht, Silke Schönauer, Rebekka Oberle,
Dmitriy Belykh und Olga Komorskaia
Karlsruher Institut für Technologie

In Kooperation mit:
Landesanstalt für Schweinezucht (LSZ) am Bildungs- und Wissenszentrum Boxberg
Wilhelm Pflanz, Hannah Fahrnbach, Roland Horn, André Kemmer,
Frank Knöß, Christa Hofman

Hannes Kurz und Günter Drescher – beratend: Jörn Breuer (LTZ Augustenberg)
Rudolf Schulz, Sarah-Kristina Hütter und Samuel Gesell
Universität Hohenheim
Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie
Institut für Kulturpflanzenwissenschaften (340i)

Johann Roth, Volker Bischoff, Hannah Banzhaf
Ingenieurbüro Roth und Partner, Karlsruhe

Förderkennzeichen: UT 440-444
Laufzeit: 30.03.2012 – 31.03.2014

Das Projekt wurde je zur Hälfte mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) im Rahmen des Operationellen Programms für das Ziel „Regionale Wettbewerbsfähigkeit und Beschäftigung“ und mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert.

August 2014



Europäische Union
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Inhaltsverzeichnis

1	ZIELSETZUNG UND ARBEITSPLANUNG	1
2	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	2
2.1	Notwendigkeit der Phosphorrückgewinnung aus Schweinegülle	2
2.2	Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.3	P-RoC-Verfahren	10
2.4	Der Standort Landesanstalt für Schweinezucht	11
3	MATERIAL UND METHODEN	13
3.1	Vorgehen	13
3.2	Versuchsaufbau	13
3.3	Labormaßstab	13
3.3.1	Halbtechnikmaßstab	13
3.3.2	Konzeption und Bau der Demonstrationsanlage	13
3.4	Analysemethoden	15
3.5	Qualitätssicherung der analytischen Ergebnisse	15
4	ERGEBNISSE	17
4.1	Güllequalität und Materialoptimierung	17
4.1.1	Charakterisierung	17
4.1.2	Versuche im Labormaßstab zur Reaktionskinetik	20
4.1.3	Versuche im Labormaßstab zur Materialoptimierung	23
4.1.4	Versuche und Schlussfolgerungen für die Verfahrenstechnik	28
4.1.4.1	Viskositätsmessung	28
4.1.4.2	Versuche zur Schaumbildung	28
4.1.4.3	Profil von TS und o-P im Zusammenhang mit der Probenahmetiefe in der Güllegrube	29
4.2	Halbtechnischer Maßstab	29
4.2.1	Infrastruktur (LSZ)	31
4.2.1.1	Gründung und Aufbau des Forschungscontainers	31
4.2.1.2	Gülletechnik	32
4.2.1.3	Inventar	33
4.2.1.4	Elektrik, Installation Abflusssystem, Aufbau der IBC-Container	34
4.2.1.5	Frostsicherheit	36
4.2.2	Versuche zur Verfahrenstechnik, Prozessstabilität und Reaktionskinetik	37



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

4.2.3	Weitere Untersuchungen zur Steigerung der Nährstoffelimination	41
4.2.3.1	Fest-Flüssig-Trennung	41
4.2.3.2	Kot-Elution mit Urin	42
4.2.3.3	Kot-Elution mit MilliQ und Leitungswasser bei unterschiedlichen pH-Werten	42
4.2.3.4	Elution vom sedimentierten Anteil der Mischgülle	45
4.2.3.5	Güllemanagement	46
4.2.3.6	pH-Desintegration	50
4.2.4	Gülleseparation (LSZ)	59
4.2.5	Modifikation der Halbtechnikanlage (CMM/Alltech)	60
4.3	Demonstrationsanlage	60
4.3.1	Aufbau und Funktion der Demonstrationsanlage	60
4.3.2	Versuchsergebnisse	64
4.3.3	Auswirkungen auf die Methanproduktion (LSZ)	66
4.4	Produkt	67
4.4.1	Chemische Zusammensetzung	67
4.4.2	Düngemittelqualität und Pflanzenverfügbarkeit	69
4.4.2.1	Analytische Charakterisierung der P-RoC-Produkte	70
4.4.2.2	Untersuchung der Düngewirksamkeit anhand von Gefäßversuchen	71
5	WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG	75
5.1	Wirtschaftlichkeitsabschätzung (LSZ Boxberg)	75
5.1.1.	Alternativtechniken im Vergleich mit dem P-RoC-Verfahren	75
5.1.2	Opportunitätskostenvergleich P-RoC im Vergleich zu Rohgülle	76
5.2	Wirtschaftlichkeitsabschätzung (Ing.-Büro Roth & Partner)	78
5.3	Wirtschaftlichkeitsabschätzung (KIT-CMM)	79
5.4	Wirtschaftlichkeitsabschätzung (Zusammenfassung)	81
6	PUBLIKATIONEN UND TAGUNGSBEITRÄGE	82
7	DANKSAGUNGEN	85
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	86
9	TABELLENVERZEICHNIS	89



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Zusammenfassung



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

1 ZIELSETZUNG UND ARBEITSPLANUNG

Zielsetzung des im Förderprogramm Umwelttechnik angesiedelten EFRE-Verbundprojektes war die Nährstoffentfrachtung von Schweinegülle. Wird Gülle direkt auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht, so entsteht bei der Reaktion mit den Bodenbakterien Lachgas, das treibhausfördernd ist. Dabei weist Lachgas im Vergleich zu Kohlendioxid eine mehrfache Schädlichkeit auf. Eine Vorbehandlung der Gülle, beispielsweise in Co-Fermentierungsanlagen, vermindert diesen klimarelevanten Prozess. Parallel wird Energie gewonnen, die CO₂-neutral ist. In Gebieten mit intensiver Viehwirtschaft stellt die Unterbringung des Gärrestes (Substrat aus Gülle und nachwachsenden Rohstoffen) aufgrund des Phosphor-Gehaltes eine nicht unerheblichen wirtschaftliche Belastung dar: Es müssen zusätzliche Flächen zugepachtet werden, was die betriebswirtschaftlichen Kosten der Betriebe belastet. Durch eine simultane Nährstoffentfrachtung auf Basis des am KIT patentierten P-RoC-Verfahren (= Phosphorus Recovery by Crystallization), einem technisch einfach durchführbaren Verfahren zur ressourcenschonenden Phosphor-rückgewinnung, bisher erprobt an kommunalem Abwasser, wird das Phosphor-Stickstoff-Verhältnis optimiert und die in der Gülle gespeicherten Nährstoffe in eine transportfähige und dosierbare Verwertungsform überführt. Somit wird die regionale Absatzbarkeit des Substrates - als Düngemittel für z.B. Sonderkulturen - gewährleistet. Die im Projekt geplante Demonstrationsanlage kann am Standort der Landesschweinezuchtanstalt in Boxberg in den Regelbetrieb eingebunden werden.

Die **Arbeitsplanung** des Verbundprojektes war in die folgenden Aufgabenbereiche gegliedert: Das Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) ist Know-how-Träger mit dem patentierten P-RoC-Verfahren, das dem Verfahren zur Nährstoffentfrachtung zu Grunde liegt. Das CMM war im Verbundprojekt für den Bereich Forschung und Entwicklung zuständig und führte somit die Versuche vom labor- über den halbtechnischen Maßstab bis zur Pilotanlage durch. Die Gesamtkoordination war für das Ingenieurbüro Roth und Partner (IR&P) in Zusammenarbeit mit dem Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) beantragt. Dem Änderungsantrag vom 28.08.2012 bzw. 16.10.2012 auf Wechsel des Koordinators wurde mit Änderungsbescheid vom 23.11.2012 zugestimmt. Somit wurde die Gesamtprojektkoordination im Dezember 2012 auf das Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) über. Anlagenkonzeption, -planung und -bau sowie die Auswahl geeigneter Bauteile und deren Validierung wurde von Alltech Dosieranlagen GmbH (Alltech) in Zusammenarbeit mit Roth und Partner (IR&P) durchgeführt. Das Bildungs- und Wissenszentrum Boxberg (LSZ) stellte die Infrastruktur für die Experimente vor Ort (Co-Fermentierungsanlage in Boxberg), unterstützte das CMM im Zusammenhang mit Fragen zum Gülle-Management und beurteilte die Auswirkung auf die Biogasproduktion hinsichtlich Menge, Qualität und Verwertungseigenschaften). Die Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie an der Universität Hohenheim (LA-Chemie) und das Institut für Kulturpflanzenwissenschaften (Fachgebiet Düngung und Bodenhaushalt) der Universität Hohenheim untersuchten die generierten Produkte auf Düngewirksamkeit und Pflanzenverträglichkeit.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

2 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1 NOTWENDIGKEIT DER PHOSPHORRÜCKGEWINNUNG AUS SCHWEINEGÜLLE

In Deutschland fallen jährlich etwa 150 Mio. t Gülle an, davon etwa 60 Mio. t Schweinegülle. Die Verwertung der Gülle erfolgt durch das Aufbringen auf landwirtschaftliche Nutzflächen. In Gebieten mit sehr hohem Gülleanfall kann dies zu massiven Umweltproblemen führen. Durch eine erhöhte Phosphatanreicherung im Boden erhöht sich der Phosphateintrag von Gewässern. Die Gefahr einer Eutrophierung des Gewässers steigt an (Fach, 2005). Nach Angaben der LAWA (2003) beträgt der Phosphateintrag in Gewässer aus diffusen Quellen bereits 58%. Davon stammen 46% aus Erosion und Abschwemmung.

Das Aufbringen von Gülle wird gesetzlich in der Düngeverordnung geregelt. Diese legt u.a. fest, wie die Anwendung von Düngemitteln zu erfolgen hat, bspw. durch Einhaltung von Nährstoffgrenzen. Für Wirtschaftsdünger aus tierischer Herkunft, mit hohen Gehalten an Stickstoff und Phosphor, bedeutet dies eine starke Flächenlimitierung. Der natürliche Phosphorkreislauf wird dabei unterbrochen (Fach, 2005). Da der Phosphor der Pflanze nach der Ernte dem Boden nicht erneut zurückgeführt wird, entsteht ein Nährstoffentzug, der durch mineralische Dünger wieder ausgeglichen werden muss. Die meist synthetisch hergestellten Mineraldüngemittel dienen der Pflanzenernährung und sind schnell löslich. Allerdings führen sie dem Boden keine Biomasse zu, wodurch die Bodenfruchtbarkeit langfristig sinkt (Universität Kassel, 2012). Weiterhin werden die Phosphat-Düngemittel vorwiegend aus dem Abbau von Rohphosphaten gewonnen (IGB, 2012). Die Phosphatvorkommen befinden sich in Lagerstätten, die jedoch in den nächsten 200 Jahren erschöpft sind bzw. keinen wirtschaftlichen Abbau mehr ermöglichen (Fach, 2005). Für den Landwirt entstehen durch die Begrenzung der Nährstoffmengen neue Herausforderungen. Damit der Wirtschaftsdünger verwertet werden kann, ist oftmals eine Flächenzupacht (> 300 Euro/ha), Gülletransport (> 10 Euro/m³) oder ein zusätzlicher Lagerraum von Nöten. Unabhängig hiervon muss zusätzlich Mineraldünger zugekauft werden, da das Nährstoffverhältnis in der Gülle nicht dem Entzugsverhältnis für das Pflanzenwachstum entspricht. Diese Faktoren bewirken eine starke wirtschaftliche Belastung der Betriebe und können das notwendige Wachstum im Rahmen des Strukturwandels in der Landwirtschaft hemmen.

Derzeit gibt es verschiedene Ansätze zur Güllebehandlung mit verschiedenen Techniken, die mit unterschiedlichen Schwerpunkten bereits praktische Anwendung erfahren (bspw. Reduzierung der Geruchsbelastung durch Einsatz von Scheibentauchkörpern, Nährstoffrückgewinnung durch Aufschlussverfahren wie z. B. mit dem modifizierten Seaborne-Verfahren, Separationsverfahren zur Verteilung der Nährstofffrachten zwischen Fest- und Flüssigphase). Allerdings wird die genannte Problematik nur in Teilbereichen abgedeckt, so dass eine umfassende Phosphorrückgewinnung mit zusätzlicher Generierung eines Düngemittels unabdingbar wird. Die Technik soll den Nährstoffkreislauf schließen, die Umwelt entlasten sowie die Wettbewerbsfähigkeit der Betriebe unterstützen.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

2.2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK

Die mechanischen Separationstechniken werden bereits in der Landwirtschaft eingesetzt und werden mit der Separation von Flüssigmist und den Separationstechniken im Folgenden beschrieben. Das Rückgewinnungspotential von Phosphor ist hier aufgrund der Bindung des Phosphors an Feststoffe niedriger als durch Verfahren, die sich mittels Fällmittel den Phosphor verfügbar machen. Andererseits sind diese Verfahren (MAP-Technologien und Elektrochemische Rückgewinnungsverfahren) oftmals nur mit Abwasser und nicht mit Gülle getestet worden wie das Gyllex-Verfahren. Andere Verfahren sind bereits erfolgreich im Pilotmaßstab eingesetzt worden, können aber aufgrund des apparativen Aufwands und der hohen Kosten nicht auf landwirtschaftlichen Betrieben im Großmaßstab umgesetzt werden. Desweiteren stellt das großindustriell angewandte Seaborne-Verfahren ein Kombinationsverfahren (Biogas, Fällmittel) auf Kläranlagen dar, die für den zentralen Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben ebenfalls ungeeignet ist.

Die Separierung von Gülle bedeutet eine Trennung in Feststoff und Dünnpfase mittels einer mechanischen Separationstechnik. Der Flüssigmist verliert durch die Konzentrierung von Organik und Nährstoffen in der Festphase an Volumen, wird transportwürdiger und somit leichter handelbar (Jungbluth et al., 2005). Mit der Dünnpfase kann effizienter gedüngt werden, da sie schneller in den Boden eingearbeitet werden kann, weniger Stickstoffverluste verursacht und somit einen höheren Ammonium-Anteil besitzt (Laurenz, 2010). Die Festphase benötigt durch die Volumenreduzierung eine geringere Lagerfläche. Der Feststoff kann als Humusdünger verkauft oder als Ersatz-Einstreumaterial auf Liegeflächen genutzt werden. Insgesamt können die Betriebskosten durch die Gülleseparierung gesenkt werden und die Einhaltung der Nährstoffbilanz erleichtern. Allerdings variieren die jeweiligen Abscheidegrade der Nährstoffe erheblich und sind von der Separationstechnik und dem Trockensubstanzgehalt der Gülle abhängig (Bündner Bauer, 2011). Die Abbildung 1 zeigt eine mögliche Integration der Separation in den Betriebsablauf. Nach der Separation steht der Feststoff bspw. zur Kompostierung oder als Biogassubstrat zur Verfügung. Die Kosten für den Substrateinkauf fallen dabei weg und es besteht ein geringerer Flächenbedarf (Kowalewsky, 2010). Die Feststoffabtrennung ist vor allem für Betriebe mit Nährstoffüberschüssen sinnvoll.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

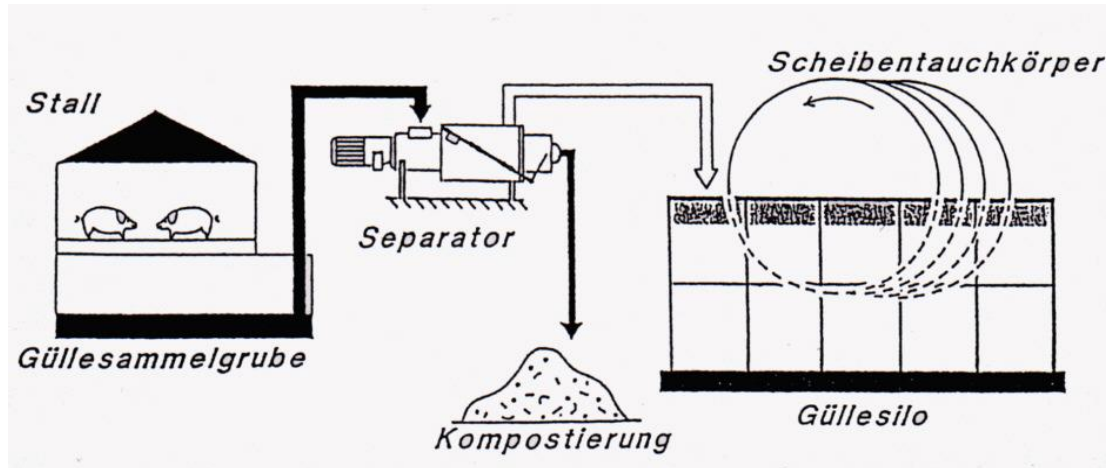


Abbildung 1: Schema Separation von Flüssigmist (Kowalewsky, 2010)

Die in der Praxis eingesetzten Techniken zur Feststoffabscheidung werden im Folgenden näher beschrieben. Die Tabelle 1 liefert einen Überblick über Anschaffungskosten, Durchsatz und Abscheidungsgrade der Techniken. Das Bogensieb ist insgesamt günstiger in der Anschaffung, besitzt jedoch eine geringere Abscheidung bezüglich der Phosphor- und Trockensubstanzgehalte. Die Dekantierzentrifuge ist mit über 100.000 € Investkosten etwas teurer. Die Pressschnecke ist in Bezug auf Kosten und Nutzen eine gute Möglichkeit zur Gülleseparierung und wird daher vorwiegend in der Landwirtschaft angewandt (Bündner Bauer, 2011).

Tabelle 1: Übersicht der gängigen Separationstechniken (Kerkering, 2010)

Separationstechnik	Durchsatz (m ³ /h)	Investkosten (€)	P-Abscheidung (%)	Erzielbare Trockensubstanz (%)
Siebbogen, Trommelfilter	10-20	10.000-30.000	<< 30	<25
Pressschnecke	4-15	>25.000	20-40	25-35
Siebbandpresse	4-30	>70.000	50-75	20-25
Dekantierzentrifuge	4-100	>100.000	60-80	25-30

Das Bogensieb besitzt keine beweglichen Bauteile und gehört zu den einfachen Trenngeräten mit einem niedrigen Abscheidegrad von Nährstoffen und Trockensubstanz (Jungbluth et al. 2005). Es besteht aus einem Spaltsieb aus Metallprofilstäben, deren Kanten in Flussrichtung des Mediums liegen und durch eine im 60°- Winkel stehende flache Seite, eine Abgleitung der Feststoffe durch Schwerkraft bewirkt, während die Flüssigkeit das Sieb passiert (Fa. GEFA, 2012). Dieses Prinzip beruht auf dem sogenannten Coanda-Effekt (Jungbluth et al., 2005). Das bedeutet, dass der Flüssigkeitsstrom bei einer „konvexen“ Oberfläche dieser folgt, anstatt sich abzulösen (Abbildung 2). Zur Unterstützung der Ablösung von festen Stoffen kann ein vibrierender Motor hinzugefügt werden.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

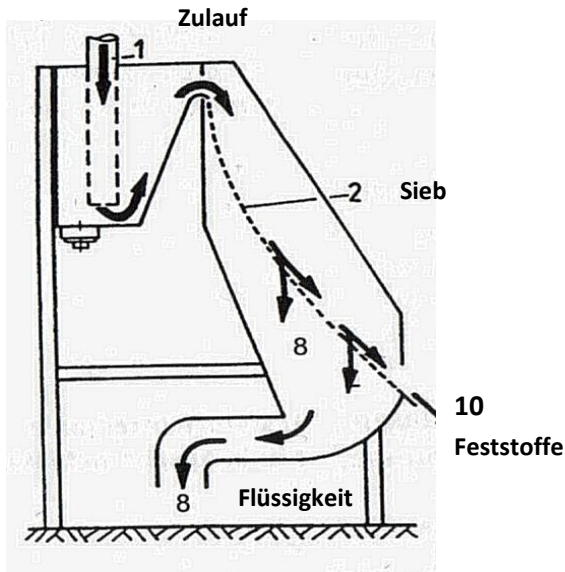


Abbildung 2: Funktionsprinzip Bogensieb (nach Jungbluth, 2005)

Bei der Siebbandpresse läuft das Siebband über verschiedene Rollen und Walzen, das dadurch gegen ein zweites Band gedrückt wird (Abbildung 3). Eine untere Gummivalze treibt das Band an und die obere Walze nimmt den Pressdruck auf. Die Flüssigphase wird dabei unter dem Band aufgefangen, während die Feststoffe nach Umlenken des Siebbandes abfallen (Jungbluth et al., 2005).

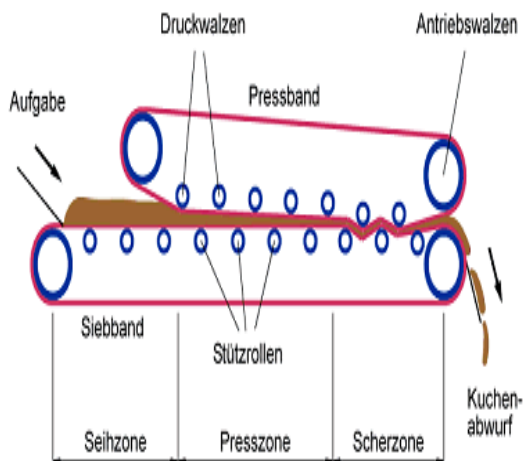


Abbildung 3: Funktionsprinzip Siebbandpresse (Universität Bremen, 2013)

Das Funktionsprinzip der Siebtrommelpresse ist ähnlich dem des Siebbandes. Das Siebband ist jedoch durch eine perforierte Siebtrommel ersetzt (Abbildung 4). Der Flüssigmist wird auf eine sich drehende Trommel gegeben. Die vorhandenen Presswalzen bewirken die Phasentrennung der Fest- und Flüssigbestandteile (Jungbluth, 2005).



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

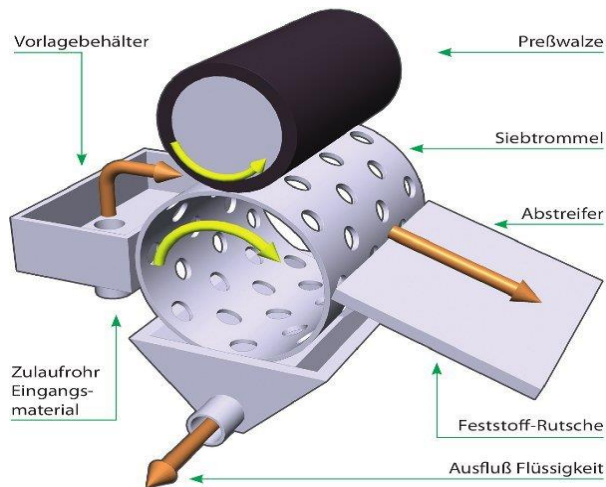


Abbildung 4: Funktionsprinzip Siebtrommelpresse (Firma Euro-P, 2013)

Im Fall der Dekantierzentrifuge wird der Flüssigmist über ein zentral angeordnetes Einlaufrohr in den Innenraum des Dekanters gegeben. Der vorhandene Trommelmantel dreht sich mit 2500 Umdrehungen pro Minute (Abbildung 5). Die Phasentrennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Dichte von Feststoff und Flüssigkeit. Der Sedimentationsvorgang wird dabei durch Fliehkraft beschleunigt. Die Feststoffteilchen lagern sich an der Trommelwandung an, während die weiter innen liegende Flüssigkeit abfließt. Die Feststoffteilchen werden von einer schneller laufenden Schnecke ausgetragen (Jungbluth et al. 2005).

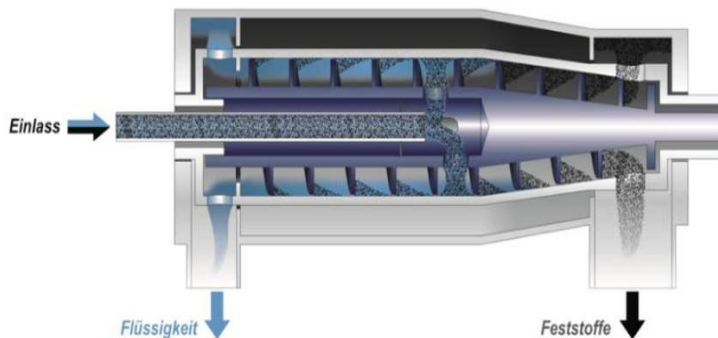


Abbildung 5: Funktionsprinzip Dekantierzentrifuge (Lemtec GmbH, 2013)

Bei den Pressschneckenseparatoren (Abbildung 6) fördert eine Schnecke den Flüssigmist entlang eines Siebes (Bündner Bauer, 2011). Die Sedimentation von Feststoffen und anschließender Separation erfolgt in einem Siebkorb, der aus kreisförmig angeordneten Edelstahlstäben besteht. Diese besitzen unterschiedliche Siebweiten (1.00, 0.75 oder 0.5 mm) und können auf verschiedene Flüssigmist-zusammensetzungen angepasst werden (Jungbluth et al. 2005). Das bedeutet, dass der TS-Gehalt des Feststoffes verändert werden kann (Bündner Bauer, 2011).



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

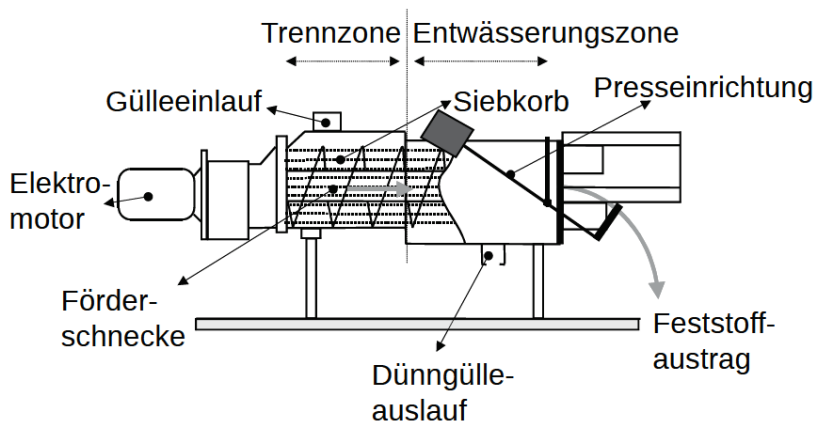


Abbildung 6: Funktionsprinzip Pressschneckenseparator (Bündner Bauer, 2011)

Das von der Fa. Gyllex entwickelte Verfahren Kemira 812 P besteht aus einer Separationseinheit mit vorgeschalteter Fällungsreaktion (Abbildung 7). Die chemisch-mechanische Gülleseparation ist laut Herstellerangaben in der Lage etwa 50 bis 99% des in der Gülle enthaltenen Phosphors in der Festphase zu konzentrieren. Das Verfahren funktioniert mit Rohgülle oder entgaster Biomasse, die kontinuierlich in die Separationsanlage gepumpt wird. Eine Schneidpumpe verhindert durch ein eingebautes Messersystem eine Verstopfung der Anlage. Der Flüssigmist gelangt danach zu einer Speisepumpe (2), die durch eine Frequenzsteuerung die zugeführte Menge bestimmt. Die Dosierpumpe (3) regelt die Menge des zugegebenen Ausfällmittels, das aus einer Eisen- oder Aluminiumverbindung besteht und mit der Gülle/ Biomasse dementsprechend reagiert. Nach dem Zumischen des Ausfällmittels wird die Gülle/Biomasse zum Polymerbottich (6) geleitet. Die zugemischten Polymere bringen die Gülle zum Verklumpen. Je nach Zusammensetzung dieser Hilfsstoffe, verteilen sich die Nährstoffe wie Phosphor und Stickstoff im unterschiedlichen Verhältnis auf Düngerwasser und Feststoff. Hinterher gelangt die vorbehandelte Gülle/Biomasse auf ein Siebband (8), wodurch der Feststoff und Düngerwasser voneinander getrennt werden. Vom Siebband wird der Feststoff zu einer speziellen Schneckenpresse befördert, in der die letzte Flüssigkeit aus dem Feststoff gepresst wird (Fa. Gyllex, 2011).



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

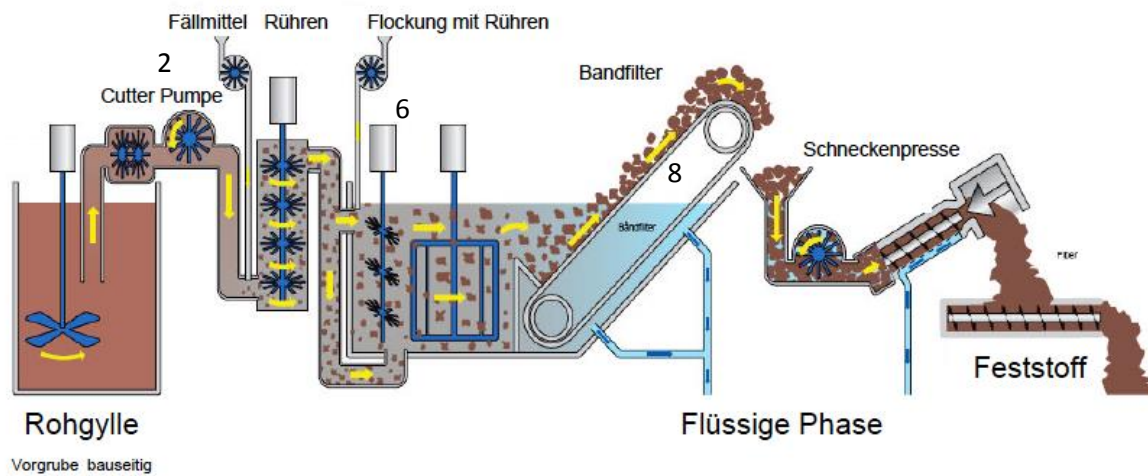
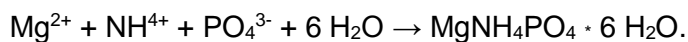


Abbildung 7: Gülleseparation „Kemira 812 P“ (nach Fa. Gyllex, 2013)

Das MAP- bzw. Struvit-Verfahren gehört zu den Fällungs- bzw. Kristallisationsverfahren und findet Anwendung bei der Rückgewinnung von Phosphor aus Abwässern (Pinnekamp, 2007). Das dabei entstehende Produkt MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat) ist direkt in der Landwirtschaft als Düngemittel einsetzbar. Bei der Fällung von Struvit wird Magnesium (Mg) in Form einer Lösung (bspw. $MgCl_2$, MgO oder $Mg(OH)_2$) als limitierender Reaktand hinzudosiert, wobei die gleichzeitige Zugabe von Natronlauge ($NaOH$) eine pH-Wert Anhebung bewirkt (IGB, 2012). Für die Kristallisationsreaktion ist der pH-Wert maßgeblich entscheidend, da er u.a. Einfluss auf die Löslichkeit des MAP besitzt. Hierbei sind pH-Werte im Bereich zwischen $pH = 8,5$ und $9,5$ optimal, da hier die Löslichkeit der Magnesium-Phosphatverbindungen am geringsten ist (Gethke-Albinus, 2012). Die chemische Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



Das entstehende MAP-Salz enthält die drei Stoffe Magnesium, Ammonium und Phosphat im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1. Da es sich bei Abwasser meist um Vielstoffgemische handelt, wird kein reines MAP gewonnen. Es befinden sich weitere Ionen im Abwasser, die sich zu weiteren Salzen ausbilden können. Dies sind oft Verbindungen mit Calcium, da diese mit Phosphat im gleichen pH-Bereich wie Magnesiumphosphatverbindungen reagieren (Gethke-Albinus, 2012). Die Reaktionszeit der Fällungsreaktion beträgt eine Stunde, einschließlich der Sedimentation und Abzug des Salzes (Pinnekamp, 2007).

Das elektrochemische Verfahren zur Phosphorrückgewinnung wurde am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) in Stuttgart entwickelt. Das Verfahren wird mittels Elektrolyse durchgeführt, wobei Struvit ausgefällt wird. Die Elektrolysezelle wird mit Gleichspannung betrieben und besteht aus einer chemisch inerten Kathode und einer Opferanode aus Magnesium (Abbildung 8). Durch den Stromfluss findet eine Elektronenwanderung statt, wobei die negativ geladenen Anionen zur positiv geladenen Anode und die positiv gela-



denen Kationen zur negativ geladenen Kathode wandern (Gethke-Albinus, 2012). Auf chemischer Ebene findet an der Anode eine Oxidation statt, da hier Elektronen aufgenommen werden, während an der Kathode Elektronen reduziert werden. An der Kathode findet durch Reduktion eine Wasserspaltung statt, wobei Hydroxid-Ionen gebildet werden und Wasserstoff (H_2) entsteht. An der Anode wird Magnesium freigesetzt, das mit Phosphor und Stickstoff zu Struvit reagiert. Durch die elektrolytische Wasserspaltung steigt der pH-Wert auf 9 an, wodurch keine zusätzliche Lauge zur pH-Wert-Einstellung hinzugefügt werden muss. Das Verfahren befindet sich derzeit im Pilotmaßstab und erreicht laut dem IGB eine P-Abscheidung von etwa 99% (Abbildung 9). Zudem sind die Energiekosten des Verfahrens sehr gering, da Strom nur für die elektrochemische Spaltung benötigt wird. Das bedeutet einen Verbrauch von weniger als 70 Wh/m^3 Abwasser. Allerdings wird das Verfahren bisher nur mit Abwasser durchgeführt. Eine Erweiterung der Technik mit Gülle ist jedoch geplant (IGB, 2012).

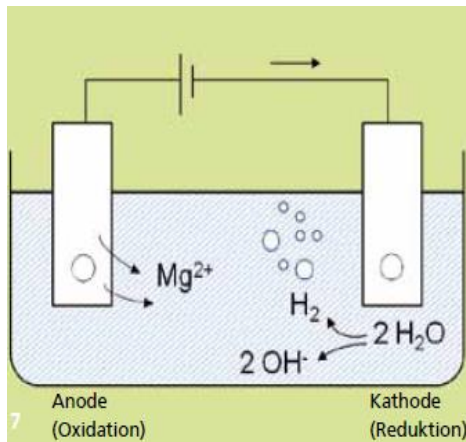


Abbildung 8: Prinzip der Elektrolyse (IGB, 2012)

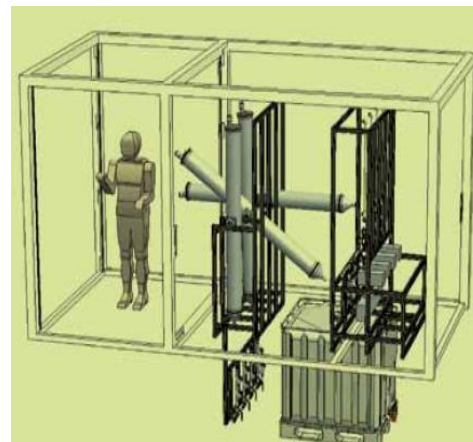


Abbildung 9: Pilotanlage des Elektrolyse-Verfahrens (IGB, 2012)

Das Seaborne-Verfahren wird stellvertretend für weitere Rückgewinnungsverfahren vorgestellt, da es zum einen den Ablauf der bisher vorhandenen Rückgewinnungsverfahren verbindet und sich zum anderen als eine von wenigen Anlagen im großindustriellen Einsatz befindet. Das Verfahren wurde von der Seaborne Environmental Research Laboratory entwickelt und ist als Anlage großtechnisch seit 2006 in Gifhorn (Niedersachsen) im Einsatz. Das Verfahren besteht aus 2 miteinander gekoppelten Verfahrensblöcken, die in Abbildung 10 dargestellt sind. Der erste Block besteht aus einem Vergärungsreaktor zur Biogasproduktion und Biogasreinigung (RGU-Prozess). Der zweite Block dient der Schwermetallentfernung (RoHM) und der Nährstoffabtrennung (NRS). In einer Verbrennungsanlage werden die Feststoffe aus dem Gärrest entfernt. Die Asche wird für eine Rückführung in die Prozesseinheit dementsprechend aufbereitet. Am Ende des Prozesses gewinnt man Dünger, Wasser, elektrische- und thermische Energie, sowie abgetrennte Schwermetalle, die dem industriellen Prozess zugeführt werden können. Der im Klärschlamm befindliche Phosphor ist zu 80 % rückgewinnbar (Pinnekamp, 2007). Zusammenfassend stellen sich die einzelnen Verfahrensschritte wie folgt dar: Beim RoHM-Modul erfolgt die Entfernung von Schwermetallen nach der Fermentation des Klärschlammes. Durch Zugabe von Säure findet eine pH-Wert-Absenkung auf einen pH-Wert von $\text{pH} = 2-3$ statt, wodurch der Phosphor und die Schwermetalle in Lösung kommen. Das



entstandene schwefelhaltige Biogas bewirkt eine pH-Wert-Anhebung, wodurch die Schwermetalle mit dem Schwefelwasserstoff zu Sulfiden reagieren, ausfäll- und abtrennbar sind. Im RGU-Modul wird nach der Entfernung der Schwermetallsulfide das Kohlendioxid (CO_2) entfernt. Es entsteht reines Methan und Natriumcarbonat. Und im NRS-Modul wird das vorhandene Phosphat (ca. 90% vom Gesamtphosphor) aus dem RoHM-Modul durch Zugabe von Natriumcarbonat ausgefällt und steht der industriellen Verwertung zur Verfügung.

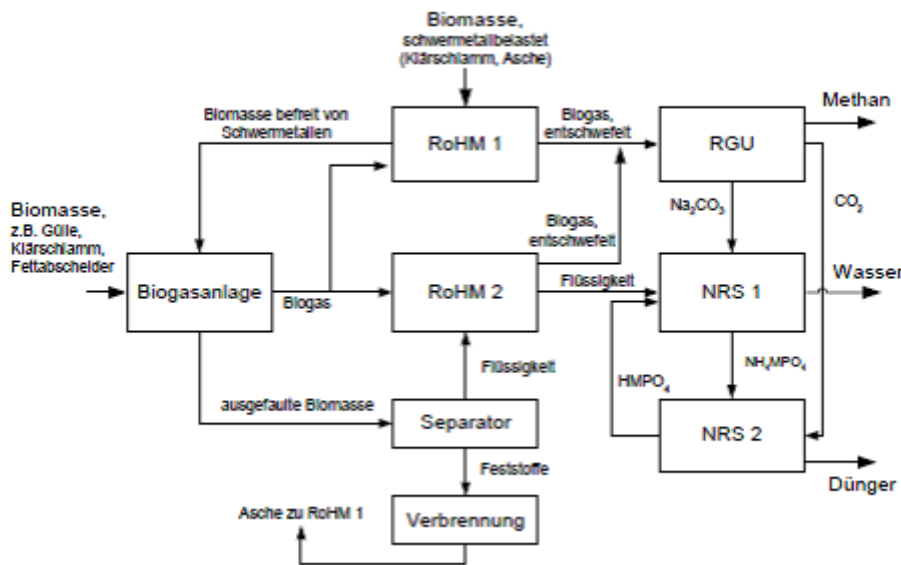


Abbildung 10: Das Seaborne-Verfahren (Fa. Seaborne Umwelttechnik, 2013)

2.3 P-RoC-VERFAHREN

Motivation und Zielstellung des Kompetenzzentrums für Materialfeuchte (CMM) ist, die ökologisch notwendige und gesetzlich geforderte P-Elimination mit einem Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwasser zu kombinieren, um wiederverwertbare Produkte wie Rohphosphat-Ersatzstoffe und/oder Düngemittel zu generieren.

Aus diesem Grund wurde am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) das P-RoC-Verfahren (Phosphorus Recovery from waste and process water by Crystallization) entwickelt, um in der Abwasserphase gelöstes Phosphat mittels Kristallisation an Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen (CSH) – ein granuläres Substrat aus der Baustoffindustrie – als phosphathaltiges Produkt zurückzugewinnen. Dieses einfache, aber effektive Prinzip der Phosphorrückgewinnung (Abbildung 11) wurde im Labor- und Halbtechnik-Maßstab bis hin zu einer Pilotanlage mit kommunalen und industriellen Abwässern im Batchbetrieb erfolgreich erprobt.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

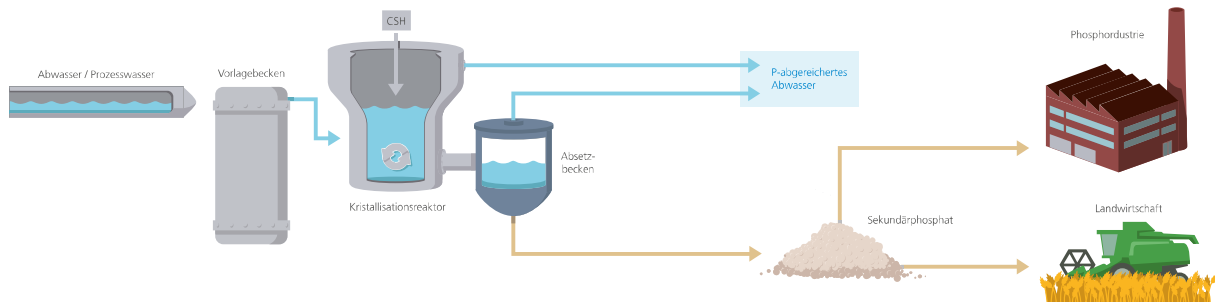


Abbildung 11: Fließschema P-RoC-Verfahren

Aufgrund der marginalen Schwermetallgehalte des Kristallisationsmaterials, weisen die Produkte ebenfalls geringe Schwermetallgehalte auf. Mineralogische Analysen wie z. B. anhand der Röntgendiffraktometrie (XRD) zeigen die Bildung von phosphathaltigen Mineralphasen auf, die je nach Zusammensetzung des behandelten Abwassers als Hydroxylapatit-ähnliche Ca-P-Phasen, Bruschit und/oder Struvit detektiert werden.

Zur Kristallisation wird ein tobermoritreiches Calcium-Silicat-Hydrat eingesetzt, das im Reaktionsverlauf neben Quarz als Residualmineral als Restbestand übrigbleibt. Daneben bilden sich auf und in der verbleibenden Struktur phosphathaltige Mineralphasen.

Die Anwendungsbereiche definieren sich u.a. in der Behandlung von kommunalem Abwasser im Nebenstromverfahren bzw. einer Reinigung von kommunalen und industriellen Prozesswässern. Die P-haltigen Produkte erfüllen die Anforderungen seitens der Phosphorindustrie an einen Rohphosphat-Ersatzstoff. Die Gehalte an Cadmium und Uran sind vernachlässigbar. Die Düngemitteltauglichkeit wurde in Pflanzversuchen nachgewiesen [Weinfurter, 2009].

2.4 DER STANDORT LANDESANSTALT FÜR SCHWEINEZUCHT

Das Bildungs- und Wissenszentrum Boxberg (LSZ) ist die zentrale Bildungs-, Versuchs- und Leistungsprüfungseinrichtung des Landes Baden-Württemberg für Schweinehaltung und Schweinezucht. Die LSZ ist eine öffentliche Einrichtung des Ministeriums für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz in Baden-Württemberg. Die Aufgaben bestehen insbesondere in der Politikberatung, Unterstützung der Verwaltung, in der Aus- und Weiterbildung von Landwirten und Beratern sowie in der Wissensgewinnung durch praxisorientierte Forschung.

Das Bildungs- und Wissenszentrum Boxberg deckt von der Urproduktion bis zum verzehrfertigen Lebensmittel alle Stufen der Wertschöpfungskette für den Bereich Schweinefleisch ab. Gleichzeitig ist das wissenschaftliche, fachpraktische sowie rechtliche Wissen über alle damit verbundenen Aspekte wie Umwelt-, ökonomische und agrarstrukturelle Parameter durch die tagesaktuelle Zuarbeit für das Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum vorhanden. Darüber hinaus ist die LSZ Träger der staatlichen Biogasberatung im RP Stuttgart und Karlsruhe.

Das Bildungs- und Wissenszentrum Boxberg verfügt über eigene Stallungen für Zucht- und Mastschweine sowie eine Biogasanlage (nicht im Eigenbesitz) auf dem Anstaltsgelände und bietet somit die Gewähr für eine neutrale und hervorragende Datenqualität. Die Sauenherde



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

im Lehr- und Versuchsbetrieb umfasst 252 Zuchtsauen, in der Ferkelaufzucht und Mast stehen 1.200 Ferkelaufzucht- und 880 Schweinemastplätze zur Verfügung. 2/3 des Bestandes werden in konventioneller Bauweise (wärmegegedämmte, beheizbare, zwangsentlüftete Ställe) und 1/3 in alternativer Bauweise (nicht wärmegegedämmte Ställe, Außenklima mit Schwerkraftlüftung) gehalten. Die Leistungsprüfungsanstalt mit eigenem Schlachthaus umfasst ca. 1.100 Plätze. Insgesamt fallen von allen gehaltenen Schweinen pro Jahr ca. 5000 m³ Gülle an, diese kann nach verschiedenen Nutzungsrichtungen und somit Inhaltsstoffen differenziert und charakterisiert werden. Im Wesentlichen wird zwischen Mast- und Zuchtgülle unterschieden. Ca. 80% der produzierten Gülle wird im Rahmen der Biogasproduktion zur Energiegewinnung genutzt, somit werden täglich 8-10 m³ Schweinegülle in der Biogasanlage mit weiteren Substraten wie Mais- und Grassilage fermentiert. Die entwickelte P-RoC-Demonstrationsanlage wurde im Rahmen der Versuchsplanung zwischen Güllesammelgrube, Stall und der Biogasanlage lokalisiert und somit in die Güllelinie integriert.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 VORGEHEN

Generell basiert das Vorgehen auf einem schrittweisen Upscaling: Zunächst wird das zu behandelnde Abwasser auf Leitparameter wie z. B. die Konzentration an gelöstem Phosphat (o-P), der pH-Wert, die organische Belastung (DOC/TOC) und der Feststoffgehalt (TS) untersucht. Die Reaktionskinetik der P-Elimination wird anhand von Kurzzeitversuchen im Labormaßstab (5 L) bestimmt. In einem weiteren Upscaling werden in Halbtechnikexperimenten (80 L) die Stoffströme bilanziert und die Anforderungen an die Anlagentechnik eruiert.

3.2 VERSUCHSAUFBAU

Im Folgenden wird der Versuchsaufbau mit den Kurzzeitversuchen im Labormaßstab wie auch den Langzeitversuchen im Halbtechnik- und Pilotmaßstab dargestellt.

3.3 LABORMAßSTAB

Im Labormaßstab wurde die Reaktionskinetik anhand eines 24 h-Versuch untersucht. Dafür wurden pro Ansatz 5 L bzw. Gülle in einen Behälter gegeben und dazu dann die entsprechende Menge des Calcium-Silicat-Hydrats. Mittels Internig-Rührer wurde die Gülle für 24 h mit 140 Um-drehungen/Minute gerührt – eine Rührgeschwindigkeit, bei der sichergestellt ist, dass das CSH vollständig in Schwebelage gehalten wird. In den ersten zwei Stunden, in denen erwartungsgemäß der größte Anteil der Reaktion stattfindet, wurde engmaschig beprobt. Im weiteren Verlauf vergrößerten sich die Abstände. Die Proben werden auf die Konzentration der Hauptelemente, pH-Wert und Leitfähigkeit untersucht.

3.3.1 HALBTECHNIKMAßSTAB

Die Einrichtung der Infrastruktur für Halbtechnikanlage und somit die Wahl des Standortes, die Gründung und Errichtung des Forschungscontainers war Aufgabe der LSZ. Ebenso in den Aufgabenbereich der LSZ fiel die Gülletechnik. Dabei bestand die Halbtechnikanlage aus einem Rührreaktor mit anschließendem Sedimentationsbehälter.

3.3.2 KONZEPTION UND BAU DER DEMONSTRATIONSANLAGE

Grundlage der ersten Planung war der Bau einer automatischen Anlage zur P-Rückgewinnung auf Basis des P-RoC-Verfahrens, eingebaut in einen Container. Leistungsvorgabe zur Planung waren 12 m³ Schweinegülle oder Mischgülle pro Tag. Vor Ort wurden die Möglichkeiten der Aufstellung der Demonstrationsanlage sowie deren Einbindung (Güllezuführung, Gülleabführung, Stromversorgung, Wasserversorgung) ermittelt. Eine wichtige Rolle spielte hierbei insbesondere die Versorgung der Anlage mit für die Aufgabe geeigneter Gülle. Auch die Art und



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Technik der Zuführung der Gülle aus dem Vorschacht in die Anlage ist entscheidend, da die Zuführungskontinuität trotz Feststoff und Schaumbildung gegeben sein muss.

Die für die Konzeption der Anlage bestimmenden Faktoren waren vor Abschluss der Halbtechnik-experimente nicht gänzlich bekannt. So erfolgte zunächst die Planung für eine Containeranlage der Länge 9 m mit kontinuierlichem Betrieb auf der Grundlage der Behandlung von Gülle ohne Feststoff. Jedoch zeigte sich im Verlauf der Versuche, dass bei einer Anlage mit Durchlauf-Reaktor das CSH mit dem Feststoff ausgetragen wird und ist dadurch verloren ist. Laborversuche zeigten, dass im flüssigen Bestandteil der Gülle - selbst direkt ab Schwein - sehr wenig P enthalten war und der größte Anteil im Feststoff enthalten war. Laborversuche zeigten, dass im flüssigen Bestandteil der Gülle - selbst direkt ab Schwein - sehr wenig P enthalten war und der größte Anteil im Feststoff enthalten war. Ansäuerungsversuche zeigten, dass sich bei einer pH-Absenkung der Gülle mit Feststoff von $\text{pH} = 7,2$ auf $\text{pH} = 6,5$ der P-Gehalt in der Flüssigphase um das ca. 10-fache erhöht. Eine Anhebung der Temperatur im CSH-Reaktor auf ca. 35°C ergab eine zusätzliche Erhöhung der P-Ausbeute.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse aus den Halbtechnikexperimenten beschlossen die Projektpartner eine Containeranlage im Maßstab 1:1 für einen Durchsatz von $12\text{ m}^3/\text{Tag}$ Mischgülle mit einem maximalen Feststoffanteil von 2,5% zu planen und zu bauen. Der CSH-Reaktor sollte nun nicht mehr im kontinuierlich, sondern im Batch-Betrieb gefahren werden. Dies war der Start für neue Überlegungen, zur elektrischen und hydraulischen Planung.

Am Aufstellungsort in Boxberg befindet sich bereits ein bauseitiger Erdtank (Güllegrube Süd) mit einem Volumen von ca. 800 m^3 , der als Puffertank für die Gülle genutzt werden konnte (Abbildung 12).

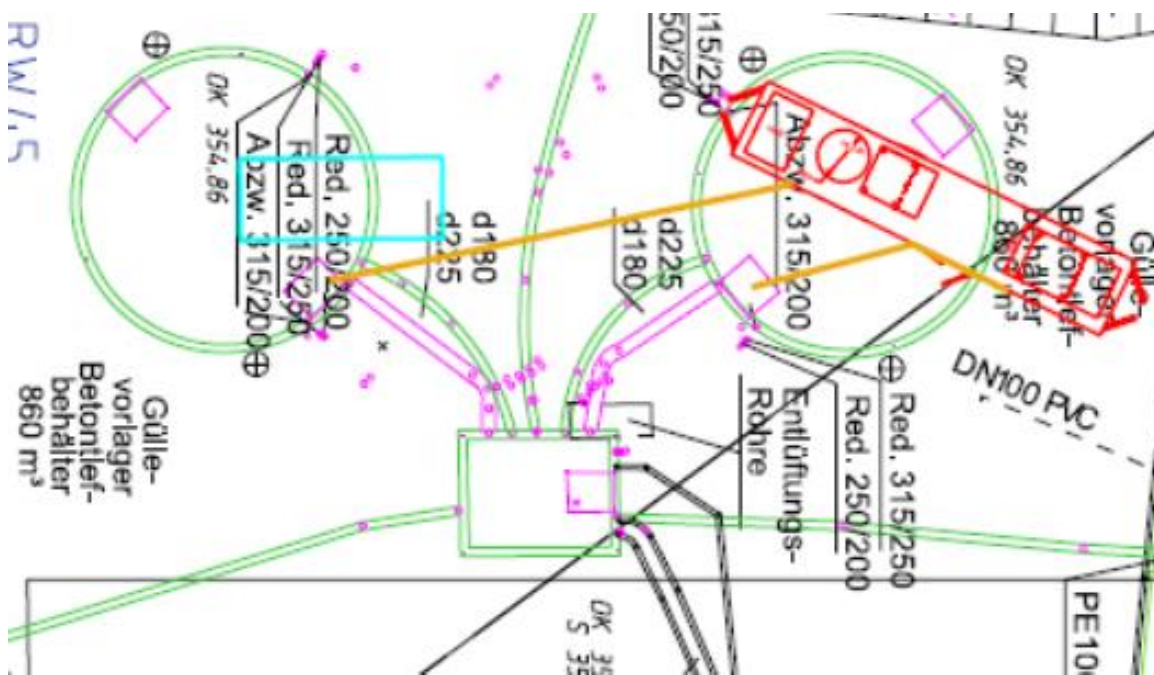


Abbildung 12: Planausschnitt



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Der Container mit der Demonstrationsanlage (im Planausschnitt rot dargestellt) wurde direkt über der Güllegrube Nord aufgestellt. Somit wurden die Wege der Gülle zur Anlage hin und aus der Anlage heraus in die Güllegrube Nord so kurz wie möglich gestaltet (im Planausschnitt orange dargestellt). Blau im Planausschnitt ist die Lage des Laborcontainers, in dem sich auch die Technikumsanlage befand, dargestellt. Im Vergleich zu den ursprünglichen Überlegungen ergaben sich folgende Änderungen und Erweiterungen:

Die im Erdtank mit einem Fassungsvermögen von 800 m³ enthaltene Gülle muss ein- bis zweimal täglich aufgerührt werden. Die Güllepumpe für die Anlagenbeschickung muss eine Tauchpumpe mit Schneidwerk sein. Für die Ansäuerung der Gülle zur pH-Absenkung mit Zitronensäure wurde eine automatische Lösestation mit Dosierpumpe und Regler erforderlich. Da die Gülle sehr stark mit Feststoff gepuffert ist und ca. 30 Minuten Reaktionszeit erforderlich sind, wurde ein pH-Reaktions- und Puffertank mit Rührwerk und Niveaumessungstechnik erforderlich. Da der Feststoff in der Gülle die Funktion des CSH-Reaktors stört, wurden der Einbau einer Maschine zur Feststofftrennung und eine Zubringerpumpe mit Regelung erforderlich. Um das Zentrat nach der Feststofftrennung zu sammeln, wurde ein Zentrat-Puffertank mit Isolierung und Niveaumessung erforderlich sowie eine Zentratpumpe für die Reaktorbeschickung. Eine Heizung aus Teflon mit Regler für Winterbetrieb wurde als Option eingerichtet. Durch die Änderungen und Zusätze musste der zuvor geplante Container mit einer Länge von 9 m auf eine Länge von 12 m verlängert werden. Die jeweilig geltenden Vorschriften beim Bau der Anlage wurden beachtet. So wurden beispielsweise die Zu- und Ablaufleitungen doppelwandig ausgeführt. Auf die Arbeitssicherheit wurde beim Bau der Anlage ebenso großen Wert gelegt. Es wurde ein H₂S-Warnsystem sowie ein Ventilator im Anlagencontainer installiert.

3.4 ANALYSEMETHODEN

Der pH-Wert wurde nach DIN 38404-5 bestimmt. Die Proben wurden über 0.45 µm Membranfilter zur Bestimmung der Konzentration an gelöstem Phosphat (o-P) filtriert und nach DIN ISO 6878 anhand des Photometrischen Verfahrens zur Bestimmung von Phosphor mittels Ammoniummolybdat analysiert. An der filtrierten Probe wurde nach DIN EN 1484 der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) bestimmt. Ebenfalls nach DIN EN 1484 – jedoch an der unfiltrierten Probe – erfolgte die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC). Trockenrückstand und Wassergehalt der generierten Produkte wurden nach DIN 12880 bestimmt. Die getrockneten Feststoffproben des CSH-Substrates und den in den verschiedenen Experimenten generierten Produkten wurden nach DIN 13346 (Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktionsverfahren mit Königswasser) aufgeschlossen und anhand der ICP nach DIN EN ISO 11885 (Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie) u. a. auf Gesamtphosphat (TP) analysiert. Die qualitative Analyse der Mineralphasen erfolgte an gemörserten Materialproben anhand der Röntgendiffraktometrie an einem Siemens Diffraktometer D5000 im 2-Theta-Bereich von 5 bis 60°.

3.5 QUALITÄTSSICHERUNG DER ANALYTISCHEN ERGEBNISSE

Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um die Qualität der Phosphoranalytik mit dem Medium Gülle zu untersuchen.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Die Stabilität der photometrischen Messwerte kann über Verdünnungsreihen bestimmt werden. Hierfür wurden die Proben von jeder Gülle jeweils 10-, 15-, 20- und 25-fach verdünnt und dann unter Berücksichtigung dieser Verdünnung die Konzentration an gelöstem Phosphat (o-P) gemessen. Die Standardabweichung ist bei Zucht-, Mast-, und Mischgülle < 2%, nur bei Fermentationsgülle beträgt sie 12%.

Durch eine Standardaddition kann die Wiederfindungsrate eines bekannten Standards, der der Probe zudosiert wird, festgestellt werden. Hierfür wurde – ausgehend von der 25-fach verdünnten Probe – unterschiedliche Mengen eines Phosphor-Standards zudosiert. Bei Zucht- und Mischgülle ist die Wiederfindungsrate > 95%, bei Mastgülle > 85% und bei Fermentationsgülle nur um 6%. Aufgrund der großen P-Verluste bei standardaddierter Fermentationsgülle wurden Messungen zum Vergleich am zweitgrößten Peak des Lichtspektrums der Proben durchgeführt.

Das schlechte Abschneiden insbesondere der Fermentationsgülle liegt an der starken Eigenfärbung, die zwischen den unterschiedlichen Güllearten stark variiert. Abbildung 13 zeigt die Auswirkungen der Eigenfärbung auf den zu messenden Molybdänblaukomplex.



Abbildung 13: 10 ml Messkolben (links 150 µl Standardlösung, rechts 150 µl filtrierte Fermentationsgülle) mit der für die Messung vorbereiteten und mit Molybdänblau angefärbten Proben bei gleicher o-P-Konzentration

Da durch den hohen TS-Gehalt der Gülle die Filtration mit Spritzenvorsatzfiltern nur bedingt möglich ist, wurde die Ausbeute unterschiedliche Filtrationsverfahren für das Medium Gülle getestet. Es wurde für die Filtration mit Spritzenvorsatzfilter 100% angenommen. Die weiteren Verfahren waren: Papierfaltenfilter und anschließend Spritzenvorsatzfiltration; Druckfiltration ohne Vorfilter, Vakuumfiltration, Druckfiltration (Filter mit 5 ml MilliQ-Wasser benetzt – entstandene Verdünnung berücksichtigt) und Druckfiltration mit unbenetztem Filter. Die Druckfiltration und Vakuumfiltration unterliefen einer Filtrationsdauer von 10 min. Mit unbenetzter Druckfiltration konnten 98% erreicht werden, Vakuumfiltration erreichte nur 82% der o-P-Konzentration und Papierfaltenfilter zum abfiltrieren der Grobfraction mit anschließender Spritzenvorsatzfiltration 70%



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

4 ERGEBNISSE

4.1 GÜLLEQUALITÄT UND MATERIALOPTIMIERUNG

4.1.1 CHARAKTERISIERUNG

Für die Charakterisierung standen Zucht-, Mast-, Mischgülle und Fermentationsgülle zur Verfügung. Ammonium-Stickstoff, Nitrat, Nitrit und o-P wurden mittels Küvettenschnelltests bestimmt. CSB (nach DIN ISO 15705 Küvettentest) und BSB₅ (nach DIN EN 1899-1) wurden im Wasserlabor der Kläranlage Campus Nord bestimmt. Die Messung der absetzbaren Stoffe wurde mit Imhoff-Trichtern durchgeführt. Die o-P-Konzentration wurde zusätzlich noch photometrisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Für den größten Teil der durchgeführten Analytik wurde filtrierte Probe benötigt. Aufgrund des hohen TS-Gehalts wurde, wenn größere Mengen vonnöten waren die Proben druckfiltriert. Je nach Gülle hat das Filtrat unterschiedliche Eigenfärbungen (Abbildung 14). Zuchtgülle und Mischgülle haben eine gelbe Färbung, Mastgülle eine rötlich-braune Färbung.



Abbildung 14: Filtrat von Zuchtgülle (a), Mastgülle (b) und Mischgülle (c)

Die Eigenfärbung kann die Analysenergebnisse beeinflussen. Zur Klärung wurden Verdünnungsreihen und Standardadditionen durchgeführt (siehe Kapitel 3.5).



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Tabelle 2: Gesamtübersicht der ermittelten Parameter von den erhaltenen Gülleproben

Parameter	Zucht- gülle	Mast- gülle	Mischgülle I	Mischgülle II	Fermentations- gülle
Leitfähigkeit [mS/cm]	16,25	25,30	18,08	20,2	22,9
Leitfähigkeit [mS/cm] unfiltriert	17,47	28,20	18,78	20,30	
Temperatur	19,8	20,1	22	20,1	22,2
WS [%]	98,9	96,6	97,6	97,9	94,8
TS [%]	1,1	3,4	2,4	2,1	5,2
pH-Wert	8,63	8,44	8,18	8,22	8,46
pH-Wert (unfiltriert)	8,57	7,82	7,34	7,58	
Ammonium-Stickstoff [mg/L] NH₄-N Schnell- test	> 800	> 800	> 800	>800	1
Ammonium-Stickstoff [mg/L] NH₄-N Kjeldahl	ca. 1600	ca. 2900	ca. 1800	ca. 1500	
Nitrit [mg/L] NO₂⁻	0,135	0,493	0,221	0,299	0,72
Nitrat [mg/L] NO₃⁻	5,3	9,7	5,2	5,9	11,9
Ortho-P [mg/L]	51,3	55,2	60,9	66,9	28,5
Ortho-P [mg/L] Schnelltest	52,1	52	61,7	65,3	17,4
TOC	1020	2370	6040	8460	6140
CSB	3817	8312		12100	44500
BSB₅	913	2990		6320	2830
Absetzbare Stoffe [ml/L]	94	450	210,8	298	Keine erkenn- bare Entmi- schung

Aufgrund der Datengrundlage und den Bedingungen vor Ort in Boxberg entschied das Konsortium, die Versuchskonzeption auf das Medium „Mischgülle“ auszurichten.

Hauptelement- und Schwermetallgehalte wurden aus Königswasseraufschlüssen mittels ICP bestimmt. Eine Übersicht der Elementkonzentrationen findet sich in Tabelle 3. Die Konzentrationen der Schwermetalle Pb, Co, Cd und Ni lagen bei den Messungen unter der Nachweisgrenze.



Tabelle 3: Hauptelement- und Schwermetallgehalte der untersuchten Güllequalitäten

	Zuchtgülle	Mastgülle	Mischgülle	Fermentationsgülle
Zn [mg/l]	5,58	9,45	16,49	18,55
Mn [mg/l]	3,34	7,81	10,61	13,00
Fe [mg/l]	11,24	46,75	46,62	60,94
Cr [mg/l]	< BG	0,19	0,18	0,18
Al [mg/l]	5,78	42,45	21,81	36,87
Cu [mg/l]	0,952	3,33	8,23	8,54
P [mg/l]	247,6	529,7	460,1	677,5
Si [mg/l]	32,8	37,6	25,1	56,3
Mg [mg/l]	64,4	334,3	255,0	421,7
Ca [mg/l]	254,0	656,0	650,7	838,7
Na [mg/l]	605,6	631,4	448,3	501,6
K [mg/l]	1143,2	2441,2	1553,3	2005,7

Für die Korngrößenverteilung der Gülle von Februar 2013 wurde Volumen zwischen 125 und 230 ml nass gesiebt. Die Ergebnisse in % sind in Tabelle 4 dargestellt. Allerdings dürften sich bei jeder neuen Gülleprobe deutliche Unterschiede bemerkbar machen. Schon beim TS zeigten sich für Mischgülle untypisch niedrige Werte zwischen 1,45% und 0,69% und ein mit 3,63% sehr hoher TS-Anteil der Zuchtgülle.

Tabelle 4: Korngrößenverteilung verschiedener Güllearten sowie TS

Korngröße [mm]	TS (Anteil in %)			
	Mischgülle 1	Mischgülle 2	Mastgülle	Zuchtgülle
0,05	86,2	92,0	63,5	49,2
0,1	2,4	1,7	1,7	5,4
0,25	3,2	2,7	4,1	8,6
0,5	3,3	1,9	7,0	8,2
1	3,2	1,1	13,0	8,6
2	1,1	0,6	7,7	9,4
3	0,5	0,1	3,0	10,7
TS	1,45	0,69	2,71	3,63



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Abbildung 15 zeigt die Summenkurve der Ergebnisse und im Vergleich dazu die Summenkurve des eingesetzten CSH-Materials.

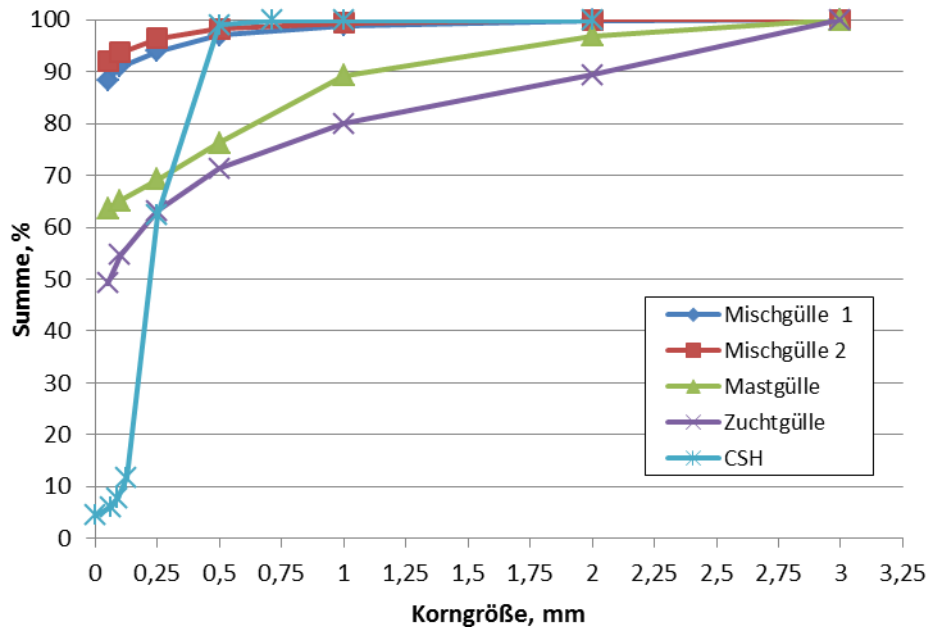


Abbildung 15: Summenkurve über die Korngrößenverteilung bei Misch-, Mast- und Zuchtgülle sowie CSH

4.1.2 VERSUCHE IM LABORMAßSTAB ZUR REAKTIONSKINETIK

Um die Reaktionskinetik zu untersuchen, wurden insgesamt drei Versuche im Labormaßstab durchgeführt, jeweils mit einem Blank (Behälter A), 5 Gew.-% CSH (B) und 10 Gew.-% CSH (C). Dafür wurden je 5 Liter Gulle abgemessen und in einen Behälter gegeben, dazu dann die jeweilige Menge CSH-Material (siehe Abbildung 16). Mit 140 Umdrehungen pro Minute wurde die Gulle mit einem Internig-Rührer durchmischt. Über 6 bzw. 24 h wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen. Wegen der schlechten Filtrierbarkeit wurden die Proben z. T. druckfiltriert. Für die Gewährleistung einer zeitnahen Druckfiltration wurden die Ansätze zeitversetzt gestartet. Abbildung 16 zeigt den laufenden Versuch, von links nach rechts die Ansätze: Blank, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% CSH.



Die Verläufe der o-P-Konzentration und P-Elimination verdeutlichen die Heterogenität der Gülle. Nicht nur, dass die Ausgangskonzentration an o-P unterschiedlich ist, sondern auch das Maximum der P-Elimination und die Geschwindigkeit, in der dieses offensichtlich erreicht wird.

Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, nahm die Konzentration unterschiedlich schnell ab. Beim Versuch vom 3.7. begann eine deutliche Abnahme erst nach 20 min. Außerdem konnte über den gesamten Versuchsverlauf auch eine Abnahme der o-P-Konzentration im Blank beobachtet werden.



Abbildung 16: Rührbehälter mit Gülle bei laufendem Laborversuch

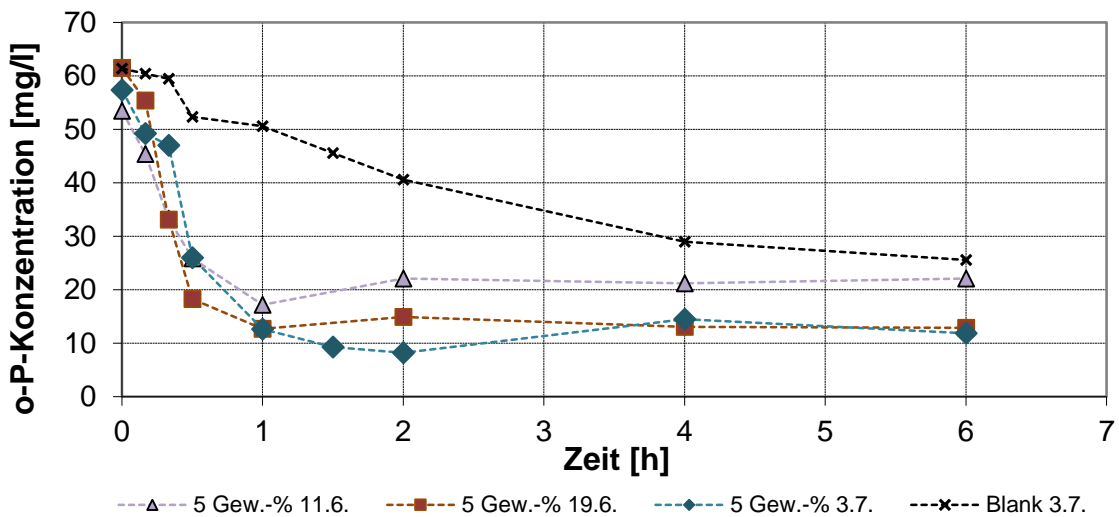


Abbildung 17: Vergleich der o-P-Konzentration bei 5 Gew.-%

Unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderungen im Blank und der daraus resultierenden P-Elimination zeigt Abbildung 18 die tatsächliche P-Elimination durch 5 Gew.-% CSH. Die P-Elimination erreichte immer bei einer Stunde ihr Maximum, das zwischen 60 und 77% lag.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

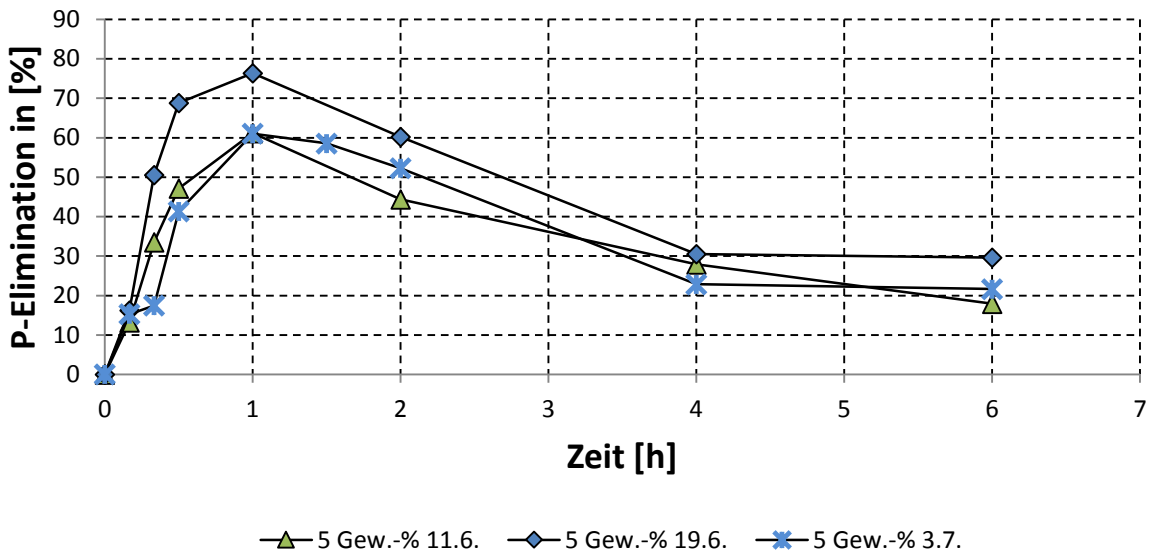


Abbildung 18: P-Elimination unter Berücksichtigung der Veränderung des Blanks bei 5 Gew.-%

Die Verläufe der o-P-Konzentrations- und P-Eliminationskurven verhielten sich bei 10 Gew.-% CSH sehr ähnlich wie bei 5 Gew.-% CSH Aufgrund der größeren Menge an zugesetztem CSH-Material verlief die P-Eliminationszunahme bzw. die o-P-Konzentrationsabnahme deutlich schneller, somit war die Verzögerung – vor allem am 3.7. – nicht so deutlich zu sehen. Der Versuch vom 11.6. mit 10 Gew.-% CSH zeigte keinen Peak in den ersten 2 Stunden (Abbildung 19).

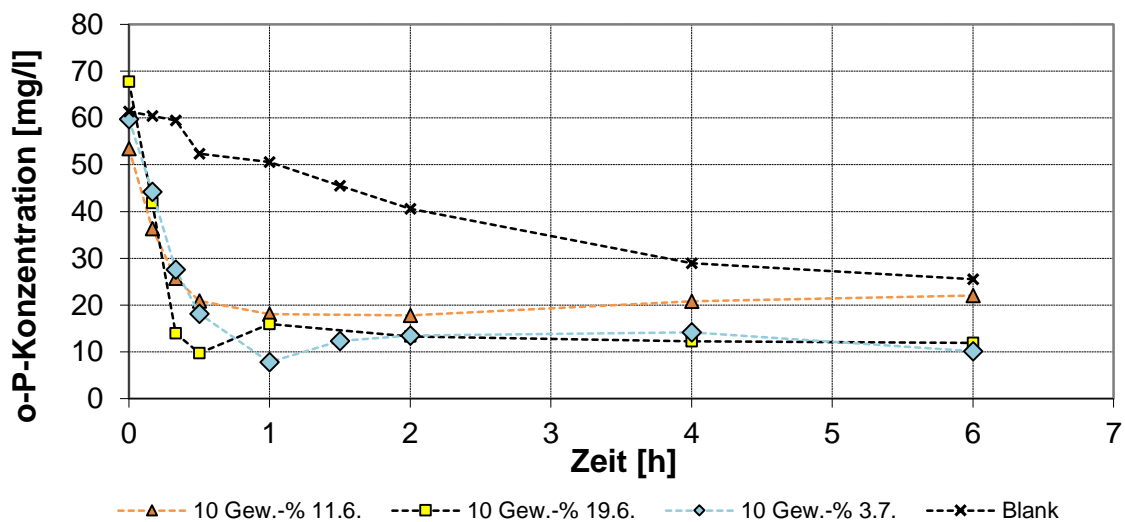


Abbildung 19: Vergleich der o-P-Konzentration bei 10 Gew.-%

Die Kurve mit 10 Gew.-% CSH (Abb. 20) zeigt das Maximum 2x bei einer Stunde (11.6. & 3.7.) und einmal bei einer halben Stunde (19.6.). Hier lagen die Werte der P-Elimination zwischen 60% (11.6.) und 83% (19.6.).

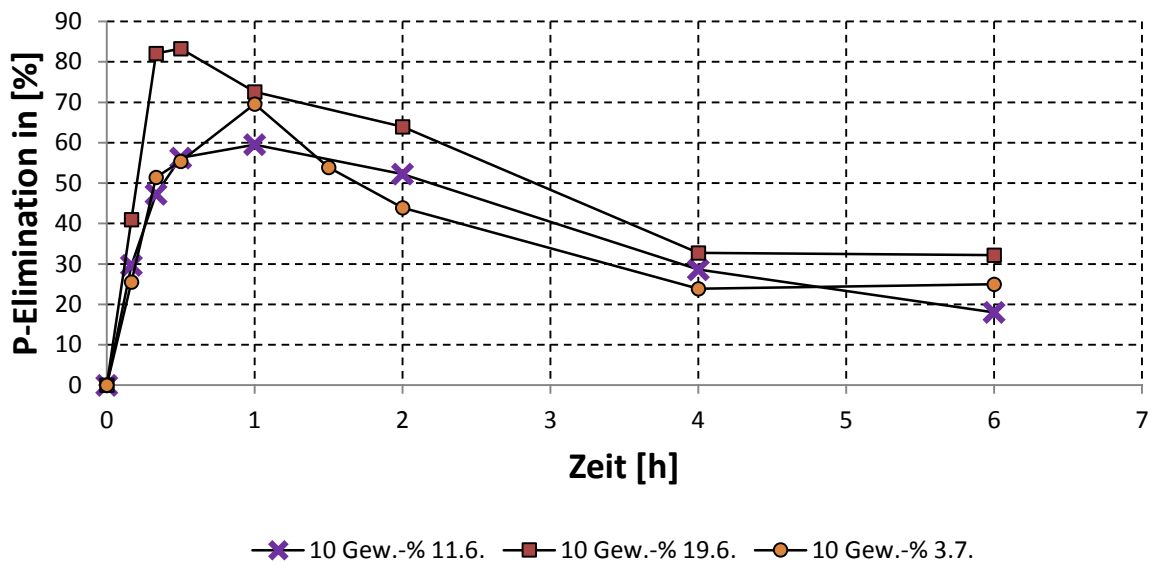


Abbildung 20: P-Elimination unter Berücksichtigung der Veränderung des Blanks bei 10 Gew.-% CSH

Der pH-Wert stieg bei 5 Gew.-% CSH in der ersten halben Stunde von pH = 7,3 um 0,7 Einheiten auf pH = 8,0 und erreichte nach 6 h etwa pH = 8,8. Bei 10 Gew.-% CSH stieg der pH-Wert in der ersten halben Stunde auf pH = 8,4 und erreichte nach 6 h ca. einen pH-Wert von pH = 9,0.

Somit zeigen sich zwischen dem Einsatz von 5 und 10 Gew.-% CSH in der absoluten P-Elimination nur geringfügig Unterschiede. Nur die Geschwindigkeit, in der die P-Elimination voranschreitet, war bei 10 Gew.-% CSH zu Beginn deutlich schneller, aber das Maximum der P-Elimination lag bis auf die Ergebnisse des 19.6. bei 10 Gew.-% CSH ebenfalls bei einer Stunde.

4.1.3 VERSUCHE IM LABORMAßSTAB ZUR MATERIALOPTIMIERUNG

Ein Laborversuch mit 5 unterschiedlichen neuen Substraten sowie einem Blank und dem bisher verwendeten CSH-Material wurde durchgeführt, um die Reaktionskinetik bei Einsatz verschiedener Substrate zu vergleichen. In Tabelle 5 sind die Merkmale der unterschiedlichen Substrate aufgelistet.

Tabelle 5: Beschreibung der neuen Substrate

Probe I (B)	Standardrezeptur unter Laborbedingungen
Probe II (C)	geänderte Rezeptur im Hinblick auf die Sandqualität
Probe III (D)	geänderte Rezeptur im Hinblick auf den Kalkanteil
Probe IV (E)	mit Magnesium dotiertes Material
Probe V (F)	erhöhter SiO ₂ -Anteil



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Abbildung 21 zeigt die Rührbank mit den Versuchsansätzen mehrere Stunden nach Beenden des Versuchs. Auffällig war – neben den ungleichen Volumina der Substrate – das unterschiedliche Sedimentationsverhalten. Das bisher verwendete CSH (Ansatz G) zeigte zumindest visuell die deutlichste Trennung zwischen Fest- und Flüssigphase. Das spezifisch größte Gewicht und somit kleinstes Volumen wies Probe 5 auf.



Abbildung 21: Rührbank mit Versuchsansätzen A – G nach Beenden des Laborversuchs

Die o-P-Konzentration der entnommenen Proben zeigten deutliche Unterschiede (siehe Abbildung 22). Das bisher verwendete CSH-Material zeige die langsamste Konzentrationsabnahme. Probe 2 und 4 hatten den größten Konzentrationsabfall in den ersten 10 Minuten, aber hielten die Konzentration auch im weiteren Verlauf. Beim CSH und Probe 4 zeigte sich das bisher jedes Mal beobachtete Verhalten mit einem temporären Konzentrationsanstieg nach der anfänglichen Abnahme in der ersten halben Stunde. Probe 1 und Probe 2 erreichten schon in den ersten 20 min den Wert, der sich dann im Verlauf kaum noch veränderte. Probe 3 und 5 erreichten die niedrigsten Konzentrationen von 14-17% bei ungefähr 60 min, danach nahm die o-P-Konzentration erneut zu.

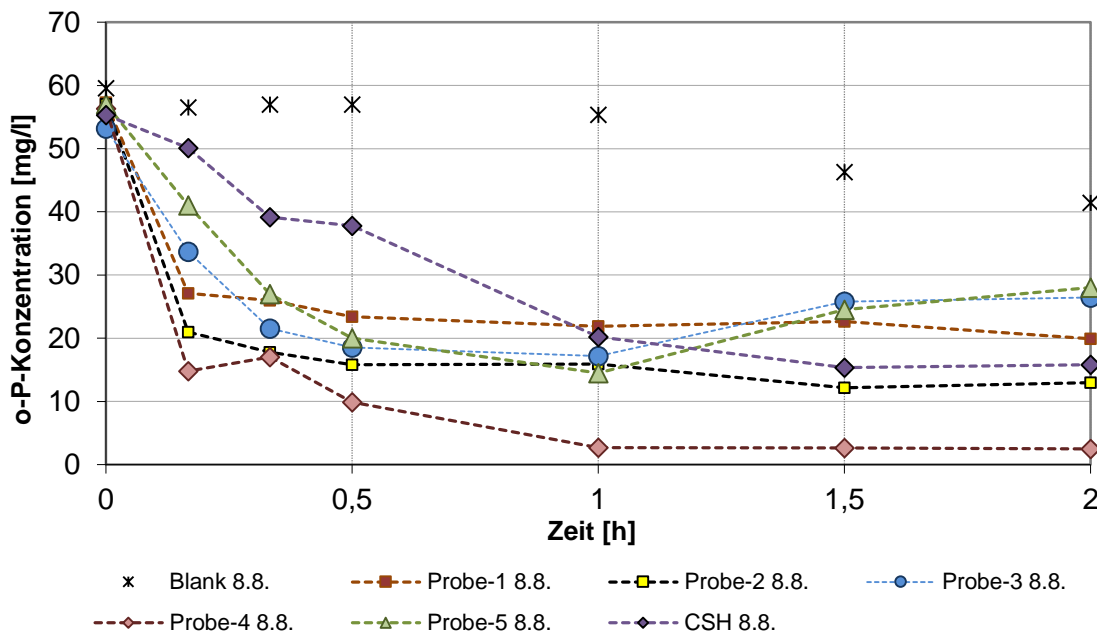


Abbildung 22: o-P-Konzentration über den Verlauf von 2h bei 6 unterschiedlichen Substraten und einem Blank

Beim Verlauf der o-P-Konzentration zeigte der Ansatz mit Mg-dotiertem Material das vielversprechendste Ergebnis. Die o-P-Konzentration sank nach 1 h auf 3 mg/L. Probe 2 erreichte nach einer Stunde 72% und blieb die gesamte Zeit zwischen 72% und 79%. Ähnlich verhielt sich Probe 1: Nach 30 min wurde eine Elimination von 60% erreicht und schwankte dann leicht bis 64%. Bei den Proben 3 und 5 ging die Elimination von maximal 68% bzw. 74% bei 1 h auf 50% nach 2 h zurück.

Zieht man die bei der Elimination die Eigenelimination des Blindwertes (Blank) ab (dargestellt in Abbildung 23), werden die oben genannten Unterschiede bei den verschiedenen Substraten im Verlauf der Elimination noch deutlicher. Außer bei Probe 2 wurde das Maximum der Elimination nach je einer Stunde erreicht.

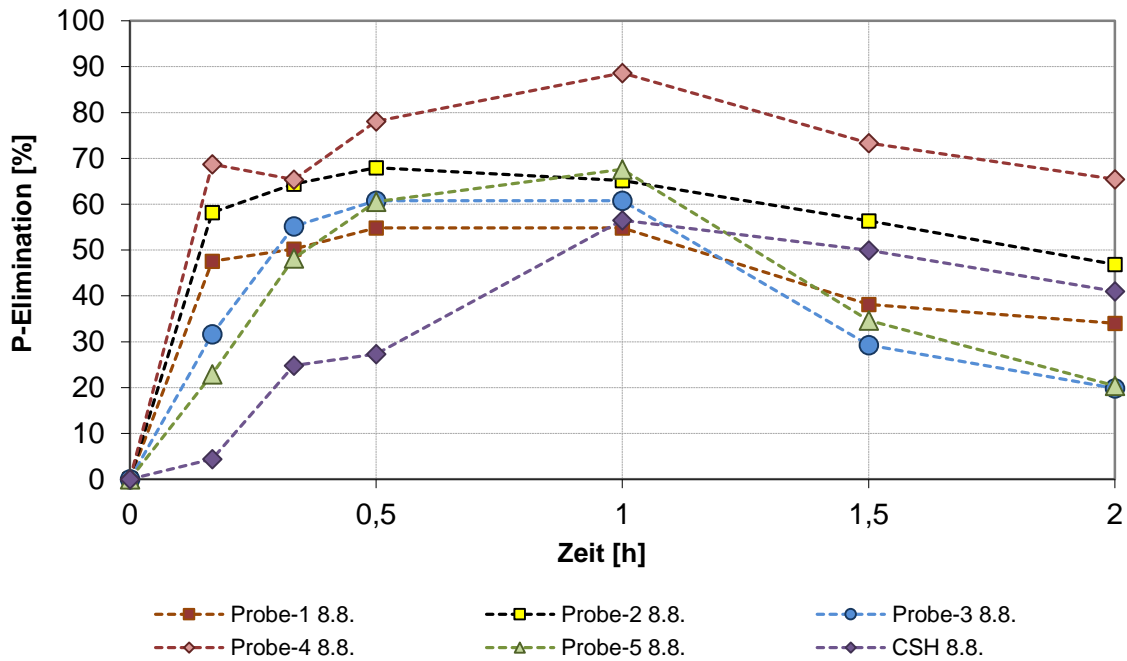


Abbildung 23: P-Elimination abzüglich Blank bei 6 unterschiedlichen Substraten

Der pH-Wert nahm in der ersten halben Stunde mit größter Steigung zu, danach nur noch geringfügig. Zwischen den Proben gab es Unterschiede (Abbildung 24). Am stärksten stieg der pH-Wert bei Probe 2 auf pH = 9,8. Probe 1 und 4 erreichten einen pH-Wert von pH = 9,3, Probe 3 und 5 einen pH = 8,6 und das herkömmliche CSH-Material lag nur knapp über dem pH-Wert des Blank mit einem pH-Wert von pH = 8,3.

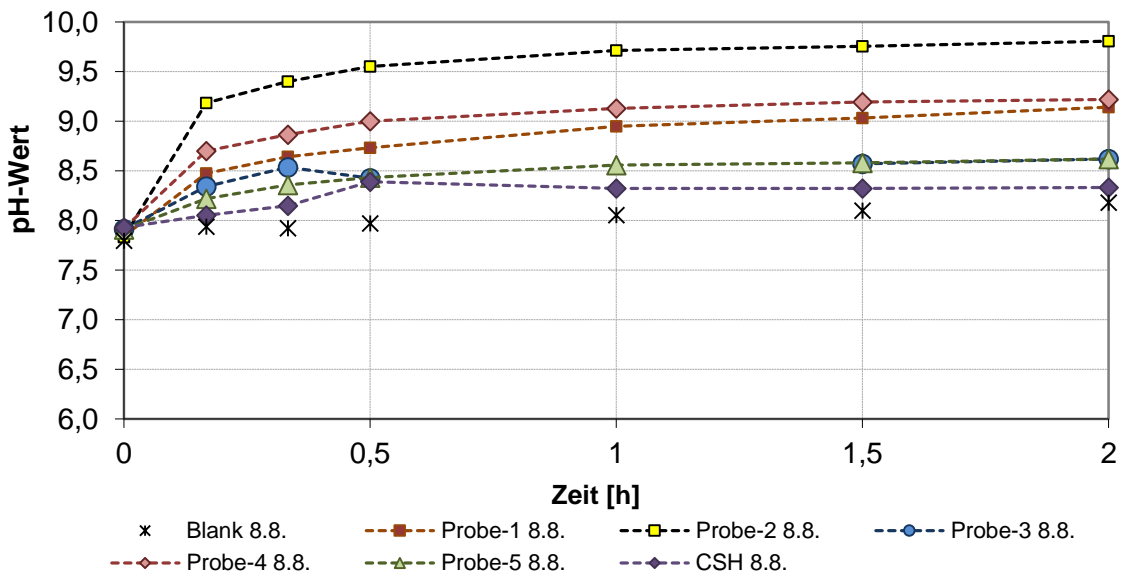


Abbildung 24: pH-Wert bei Blank und 6 unterschiedlichen Substraten



Noch deutlicher zeigte sich eine Klassenbildung bei der Leitfähigkeit (Abbildung 25). Bei Probe 3, Probe 5, dem herkömmlichem CSH-Material und dem Blank fanden sich nur kleine Schwankungen zum Anfangswert und ein minimaler Peak bei einer halben Stunde Reaktionszeit. Probe 2 zeigte die deutlichste Abnahme der Leitfähigkeit von anfänglich 23 mS/cm auf 13 mS/cm nach insgesamt 2 h. Die Werte des Blank blieben nahezu unverändert.

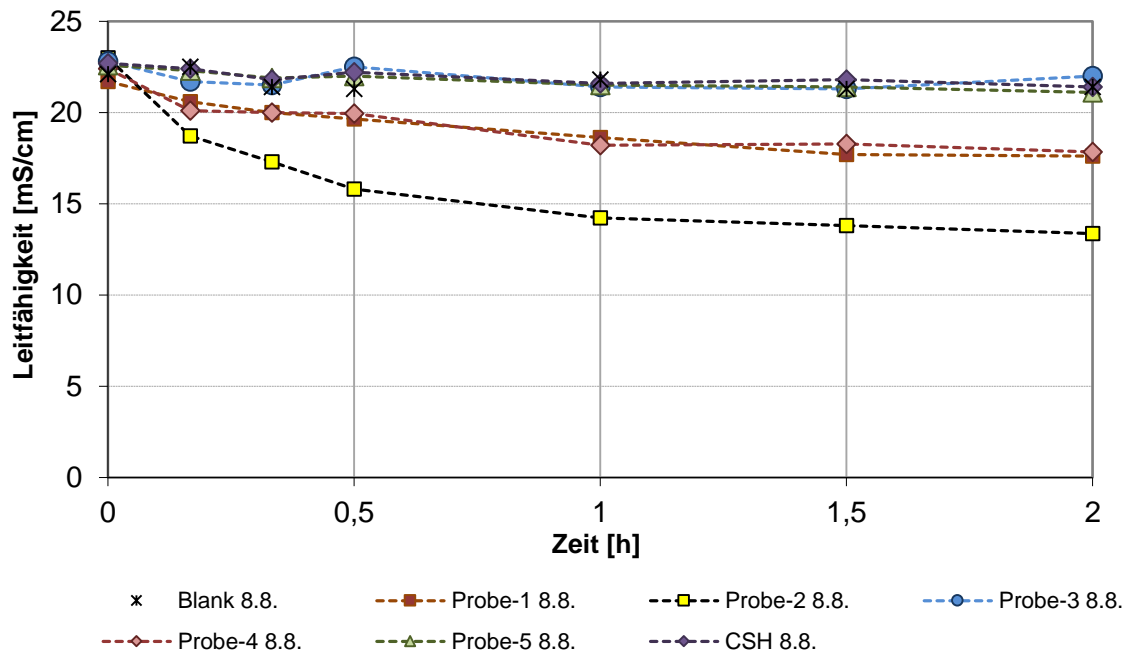


Abbildung 25: Leitfähigkeit bei Blank und 6 unterschiedlichen Substraten

Die eingesetzten Substrate und die jeweils erhaltenen Produkte wurden mit Königswasser aufgeschlossen und die Elementkonzentrationen via ICP analysiert. Die Zusammensetzung von Probe 1-5 sowie von CSH ist in Tabelle 6 aufgezeigt.

Tabelle 6: Konzentration verschiedener Elemente und Schwermetalle der unterschiedlichen Substrate

Probenbezeichnung	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	CSH
c(P) [mg/g]	0,113	0,078	0,961	0,077	0,021	0,053
c(Mg) [mg/g]	1,924	1,831	1,915	39,918	0,525	1,333
c(Ca) [mg/g]	244,308	239,135	140,475	261,687	51,311	210,639
c(Na) [mg/g]	0,140	0,073	0,096	0,290	0,105	0,233
c(K) [mg/g]	0,319	0,293	0,252	0,963	0,129	0,268

Auffällig waren die stark variierenden P-Konzentrationen. Probe 3 wies bereits eine Hintergrundkonzentration von 0,96 mg/g und lag damit rund 9x höher als die zweithöchste Konzentration bei Probe 1 (0,11 mg/g) und 18x mehr als das generell verwendete CSH-Material (0,05 mg/g). Probe 5 zeigte mit 51,33 mg/g einen sehr geringen Ca-Wert und Probe 4 wies eine vergleichsweise hohe K-Konzentration von 0,934 mg/g auf.



4.1.4 VERSUCHE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE VERFAHRENSTECH- NIK

Die folgenden Ergebnisse über Viskositätsmessung, Schaumbildung sowie zur Alterung der Gulle stellen für die Verfahrenstechnik und die Planung der Demonstrationsanlage wichtige Kriterien dar.

4.1.4.1 Viskositätsmessung

Für die Verfahrenstechnik spielt die Viskosität des Mediums vor allem im Reaktor eine Rolle, da sich die Viskosität auf die Durchmischung auswirkt. Da die Viskosität von Gulle vom TS abhängig ist, sind in der Literatur keine eindeutigen Werte zu finden. El-Mashad et al. (2005) fanden, dass sich bei einem TS > 5% Rindergulle definitiv wie ein nichtnewtonsches Fluid verhält, bei einem geringeren TS aber wie ein newtonsches Fluid. Der TS der untersuchten Gulle liegt zwischen 2 und 3. Abbildung 26 zeigt Ergebnisse einer Viskositätsmessung vom 18.04.2013 mit dem Gerät Viscolite 700 der Firma Hydramotion. Es zeigt sich ein großer Unterschied in der Viskosität der Mischgulle von 0,4 mPa·s im Temperaturbereich zwischen 10 und 20 °C. Nach der Versuchsreihe ist die geringste Viskosität von Gulle mit 1,35 mPa·s bei 25 °C, was auch der durchschnittlichen Temperatur im Reaktor entspricht. Wasser hat bei der gleichen Temperatur eine Viskosität von 0,89 mPa·s.

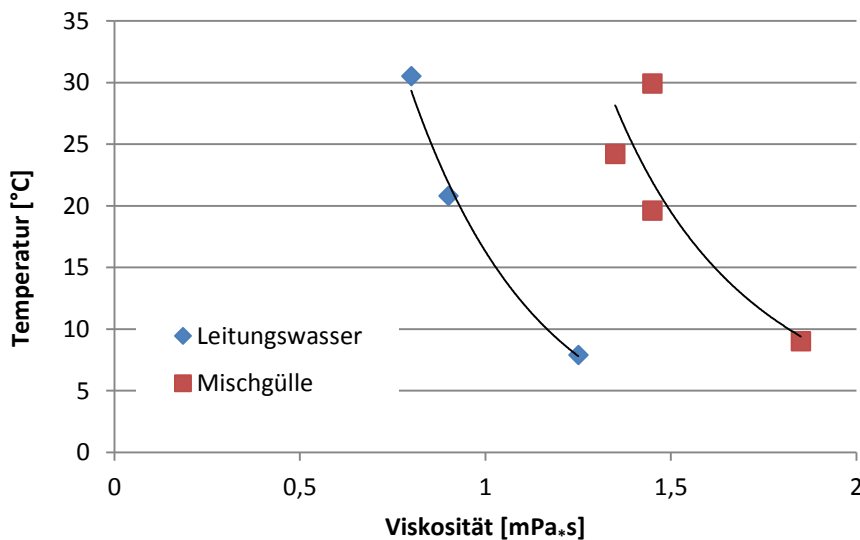


Abbildung 26: Viskosität von Wasser und Mischgulle bei unterschiedlichen Temperaturen

4.1.4.2 Versuche zur Schaumbildung

Um die Schaumbildung abschätzen zu können, wurde für eine halbe Stunde im Reaktor Luft über einen Kompressor eingeleitet, so dass stetig Luftblasen aufgestiegen sind. Das wurde einmal ohne CSH in der Gulle und ein weiteres Mal mit der üblichen CSH-Menge durchgeführt.

Abbildung 27 zeigt die Unterschiede in der Schaumbildung. Ohne CSH-Material war keine richtige Schaumbildung zu beobachten (A). Nach der Zugabe von 5 Gew.-% CSH hat sich eine



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Schaumschicht von maximal 2,2 cm gebildet, die aber nach ca. 2 h wieder weniger wurde (B). Bei der Zugabe von Luft wurde die Schaumschicht zunehmend weniger (C).

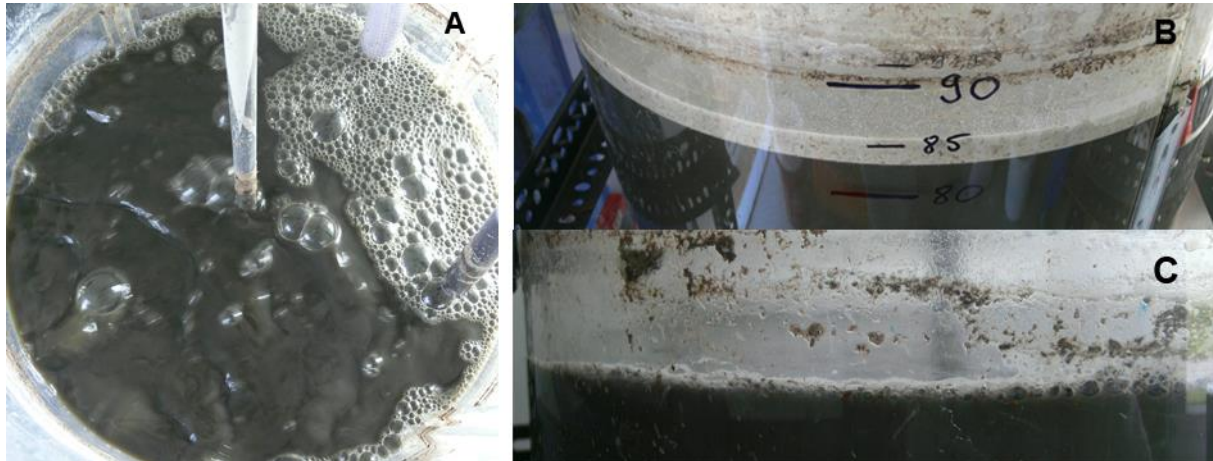


Abbildung 27: A – keine Schaumbildung ohne CSH, B - Schaumbildung bei CSH-Zugabe, C – weniger Schaum beim Einleiten von Luft bei Rühren mit CSH

Beträgt die Temperatur der Gülle $>25\text{ }^{\circ}\text{C}$, konnte mit CSH eine Schaumschicht (vor allem um den Heizstab herum) von bis zu 20 cm im kontinuierlichen Betrieb beobachtet werden (keine Einleitung von Luft). Im Batchbetrieb blieb die Schaumschicht unter 2 cm. Wurde die Gülle im Vorfeld angesäuert, hat sich (ohne eingeschalteten Heizstab) praktisch kein Schaum mehr im Reaktor gebildet.

4.1.4.3 Profil von TS und o-P im Zusammenhang mit der Probenahmetiefe in der Güllegrube

Im Labormaßstab wurden zudem Untersuchungen zur Alterung der Gülle bzw. Veränderungen der o-P-Konzentration und des pH-Wertes der Gülle bei Sedimentation und unter regelmäßigem Rühren über 30 Tage durchgeführt. Ausgehend von einer o-P-Konzentration der Gülle von 52 mg/L zeigte die geschüttelte Gülle ein kurzfristiges Absinken der o-P-Konzentration gefolgt von einer Rücklösung bis auf 57 mg/L o-P. Bei der abgestandenen Probe war signifikante Änderung zu bemerken: In den ersten 8 Tagen nahm durch Sedimentation die Konzentration bis auf 32 mg/L (sinkt um 42%) ab und im weiteren fast stetigen Verlauf durch eine Rücklösung bis auf 42 mg/L (Verlust noch bei 26%) anstieg.

4.2 HALBTECHNISCHER MAßSTAB

Im Rahmen dieses Projektes wurden zahlreiche Halbtechnikexperimente mit einigen Veränderung an Anlagenteilen durchgeführt – im Bemühen, sich schrittweise der gewünschten Nährstoffentfrachtung anzunähern, was eine große Herausforderung darstellte. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der gestalteten Versuchsreihen.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Tabelle 7: Auflistung der Modifikation der Versuchsparameter

Verfahrensparameter	HRT [h]	Anteil CSH [Gew.-%]	Kontinuierlicher Betrieb	Batch Betrieb	Gerührte Gülle	Sedimentierte Gülle	Anzahl Rührorgane	Temperatur [°C]	Säure-zu-satz
V1	1	5	X		X		2		
V2	1	5	X			X	2		
V3	2	5	X			X	2		
V4	2	5	X			X	3		
V5	2	10	X			X	1		
V6	2	10	X			X	3		
V7	2	15	X			X	3		
V8	5	7.5		X		X	3		
V9	5	7.5		X		X	3		
V10	2	5		X		X	3	X	
V11	2	5	X			X	3	X	
V12	2	5		X		X	3	X	
V13	2	5	X			X	3	X	
V14	2	5		X		X	3		
V15	2	5	X			X	3		
V16	2	5		X		X	3		X
V17	2	5		X		X	3		X



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

4.2.1 INFRASTRUKTUR (LSZ)

Aufgabe der LSZ war die Bereitstellung der erforderlichen Infrastruktur für die Halbtechnikexperimente wie die Gründung und der Aufbau des Forschungscontainers. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Gülletechnik.

4.2.1.1 Gründung und Aufbau des Forschungscontainers

Für die Durchführung der Halbtechnikversuche wurde am 3.09.2012 mit den Arbeiten zum Aufbau des Forschungscontainers begonnen. Zunächst wurde das Fundament gelegt, indem 6x5 Spaltenboden-elemente auf eine Fläche von 6 m x 3 m als Punktfundamente verlegt wurden. Mittels Wasserwaage und Nivelliergerät wurden die Spalten für einen stabilen Stand des Containers in Position gebracht (Abbildung 28). Am 4.9.2012 wurde der Forschungscontainer von der Firma Detmer Transport GmbH geliefert. Der Container wurde mittels eines Hebekrans abgelassen und durch die Unterlegung von Kunststoff-Platten ausgerichtet und stabilisiert. Der Container besitzt die Maße 6 m x 3 m x 2,50 m (Abbildung 29).



Abbildung 28: Fundamentlegung Container



Abbildung 29: Aufstellung Forschungscontainer



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

4.2.1.2 Gülletechnik

Am 4.09.2012 wurde die einzusetzende Pumpentechnik durch die Firma Franz Eisele und Schöne GmbH installiert. Die Gülle wurde aus der Grube Süd mittels einer Dickstofftauchpumpe in die IBC-Container gepumpt. Die Pumpe hat eine Leistung von etwa 5000 L/min und arbeitet nach dem hydrostatischen Prinzip. Die Homogenisierung der Gülle wird durch eine Rührdüse an der Tauchpumpe ermöglicht. Der Hebel am Schaltgestänge kann auf Rühren oder Fördern eingestellt werden (Abbildung 30). Hinsichtlich der Wahl des Pumpschlauchs fiel die Entscheidung auf einen Spiralschlauch mit etwa 6 m Länge, da dieser stabiler als ein flexibler Schlauch ist (Abbildung 31). Zum Pumpen der Gülle aus der Grube Süd in die Grube Nord wurde ein flexibler Schlauch eingesetzt (Abbildung 32).



Abbildung 30: Dickstofftauchpumpe



Abbildung 31: Dickstoffpumpe mit Spiralschlauch



Abbildung 32: Dickstoffpumpe mit flexiblen Schlauch

Die Abbildung 33 und 34 zeigen die Dickstofftauchpumpe mit Einzugsschnecke im Detail. Der Vorteil des Streifens der Einzugsschnecke an der Einstromdüse ist das sichere Zerkleinern von langfaserigen Stoffteilen.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 33: Tauchmotorpumpe mit Einzugschnecke



Abbildung 34: Schnecke in Detailansicht

Um Absturzgefahren sowie starkes Gasentweichen bei offener Güllegrube zu minimieren, wurde eine Metallplatte auf die Größe der Öffnung angepasst. Die Güllegrube Süd besitzt kein elektrisches Schiebersystem in den Rohrleitungen für die automatisierte Beschickung der Grube mit Gülle. Das bedeutet, dass der Schieber manuell umgestellt werden muss. Dadurch entsteht ein logistischer Aufwand, da mehrere Personen von Nöten sind, beispielsweise für den Aufbau des Windenausleger-Gestells. Eine elektrische Regelung des Schiebers ist eine sinnvolle Änderung im Hinblick auf den Betrieb der Demonstrationsanlage.

4.2.1.3 Inventar

Die Büroeinrichtung wurde der später benötigten Laboreinrichtung angepasst: Es wurden 2 Metallregale, 2 Schreibtische und 1 Arbeitsplatte mit entsprechenden Sitzmöglichkeiten aufgestellt. Da beschlossen wurde, die Vorlage-IBC-Container aus praktikablen Gründen nach außen vor den Container zu verlagern und dort mit Gülle zu beschicken, ergab sich Platz für zusätzliches Inventar neben der Halbtechnikanlage (Abbildung 35 und 36).



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 35: Laborcontainer – Innenansicht



Abbildung 36: Laboreinrichtung/Halbtechnikanlage

4.2.1.4 Elektrik, Installation Abflusssystem, Aufbau der IBC-Container

Am 6.09.2012 wurde der Strom- und Wasseranschluss gelegt. Damit die Leitung im Winter vor Frost geschützt ist, wurde eine Schalenisolierung und ein Heizbegleitkabel installiert, das durch ein eingebautes Thermostat reagiert. Für das Ablassen der behandelten Gülle aus der Halbtechnikanlage wurde ein Abwasserrohr montiert, das zur Grube Nord führt. Das anfallende Abwasser aus dem Waschbecken wird ebenfalls durch ein separates Abflussrohr zur Grube Nord geleitet (Abbildung 37). Innerhalb des Containers wurde zusätzlich eine Abführung als Überlaufsicherung eingebaut, dessen Rohr direkt zur Grube Süd führt. Ein Abluftsystem an den beiden Enden des Containers angebracht, verhindert, dass die Schadgaskonzentration über die erlaubten Grenzwerte steigt (Abbildung 38). Durch das beschaffte Schadgasmessgerät (Fa. Dräger) wurden die sich entwickelnden Ammoniak- und Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Forschungscontainer überprüft (Grenzwert für NH_3 = 40 ppm; und Grenzwert für H_2S = 5 ppm). Das Gerät wurde regelmäßig durch die Versuchstechnikerin frischluft- sowie prüfgaskalibriert und gewartet um ein funktionssichere Überwachung der Arbeitsplatzsicherheit zu gewährleisten



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 37: Abflussrohre für das Abwasser (grau) und behandelte Gülle (rot) zur Grube Nord



Abbildung 38: Abluftsystem

Für die außerhalb des Laborcontainers stehenden IBC-Container wurde ein Fundament aus Spaltenbodenelementen erstellt. Aus logistischen Gründen wurden die IBC-Container im rechten Winkel zum Container gestellt, wodurch diese außerhalb des Betondeckels der Güllegrube Süd standen. Zur Verhinderung eines Gewässereintrags bei einem eventuellen Auslaufen der Container, wurde die umliegende Fläche mit Folie und Sandsäcken abgedeckt, dies gewährleistet somit ein sicheres Abfließen in die Vorgrube. Für das Beschicken der Halbtechnikanlage mittels Schnecken-pumpen, wurden am 10.09.2012 Zuflussschläuche vom Laborcontainer zu den IBC-Containern gelegt (Abbildung 39). Eine Herausforderung ergab sich bei der Beschickung der Anlage mit Gülle aus den IBC-Containern. Durch Umsetzungsprozesse von Bakterien, befand sich Luft im Zuflussschlauch, was eine gleichmäßige Zuführung der Pumpe mit Gülle durch den eingebauten Trockenlaufschutz der Schneckenpumpen verhinderte. Es wurde deshalb das Gefälle des Schlauchs angehoben, so dass die Gülle von unten nach oben gefördert wird. Hierfür wird zwischen den beiden IBC-Containern ein zusätzliches Durchflusstück mit 3 Anschlüssen installiert (Abbildung 40). Dadurch ergab sich zudem der Vorteil, dass die IBC-Container durch einen zusätzlichen Ablasshahn leichter geleert werden können. Ein Internetzugang im Laborcontainer wurde durch die Fa. Ulrich am 26.10.2012 gelegt.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 39: Zuflüsse vom IBC-Container zur Halbtechnik-Anlage



Abbildung 40: Durchflusstück mit 2 Anschlüssen zur Beschickung der Anlage

4.2.1.5 Frostsicherheit

Die gesamte Halbtechnik-Anlage (IBC-Container, Zufluss-Schläuche zu den Schneckenpumpen, Abwasserleitung) sollte für den Winter frostgeschützt sein. Nach Absprache mit den beteiligten Projektpartnern wurde zugunsten einer Isolierung der IBC-Container mittels Thermohaube sowie für eine Heizung der Abwasserleitung entschieden. Die Thermohaube der Fa. Friedrich Freek wird am 16.01.2013 montiert und besteht aus 2 Seitenwänden mit entsprechender Isolierung und Wärmeheizung, die einen Regelbereich von -5 °C bis $+40\text{ °C}$ erlauben. Die Thermohaube besitzt keinen Deckel wegen den aufsitzenden Rührwerken (Abbildung 41). Bei Bedarf wurde diese Aussparung mit Styropor oder ähnlichem Material isoliert. Am 29.01.2013 wurde das Abwasserrohr zur Grube Nord isoliert. Die explosionsgeschützte Heizung (Heizband, 13 m Länge) wird im Inneren des KG-Rohrs auf die Sohle verlegt. Aufgrund des bereits vorangeschrittenen Winters wird sich gegen eine Isolierung der Zulaufschläuche entschieden. Die Halbtechnikversuche waren daher nur an frostfreien Tagen durchführbar. Des Weiteren wurde die Gülle aufgrund der ersten Ergebnisse aus den Halbtechnikversuchen mittels Tauchsieder beheizt. Die Tauchsieder der Fa. Alltech befanden sich im Inneren der Reaktionsbehälter und konnten die Gülle auf $> 30\text{ °C}$ erwärmen (Abbildung 42). Dadurch verbesserte sich in den Halbtechnikversuchen die Phosphat-Elimination, da die Reaktionskinetik bei höheren Temperaturen effizienter verläuft.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 41: IBC-Container mit Thermohaube als Frostschutz



Abbildung 42: Tauchsieder im Reaktionsbehälter

4.2.2 VERSUCHE ZUR VERFAHRENSTECHNIK, PROZESSSTABILITÄT UND REAKTIONSKINETIK

Bei der Durchführung der Halbtechnikversuche traten unvorhergesehene Schwierigkeiten auf. Zunächst bereitete die sich Reaktor akkumulierende Trockensubstanz der Gülle Schwierigkeiten, da das CSH vollständig suspendiert und somit ausgetragen wurde. Durch das Sedimentieren der Gülle in der Grube konnte die Trockensubstanz ausreichend verringert werden. Da nur eine sehr geringe P-Elimination erreicht werden konnte, wurde ein 3. Rührorgan an der Rührwelle angebracht, um eine vorständige Durchmischung von Gülle und CSH sicherzustellen. Die geringfügige Steigerung der P-Elimination konnte auch durch Erhöhung auf 10 und auf 15 Gew.-% der zugefügten CSH Menge, um dem Ammoniumpuffer entgegen zu wirken, nicht signifikant vergrößert werden. Im Batch-Betrieb zeigte sich ein sehr langsamer Anstieg der Elimination.

Mit einem weiteren Laborversuch (Abbildung 43) wurden verschiedene Einflussparameter wie Verdünnung mit Leitungswasser, Zugabe von Lauge, Zugabe von Säure und die Reaktortemperatur überprüft. Sehr deutlich zeigte sich der Einfluss der Temperatur: Die P-Elimination nach 2 h betrug bei auf 8 °C temperierter Gülle 27% und bei auf 20 °C temperierter Gülle betrug die P-Elimination 66%. Die vermeintlich „negative P-Elimination“ des Ansatzes, bei dem mit Natronlauge der pH-Wert angehoben wurde, ist mit einer Freisetzung von kurzzeitig gebundenem Phosphat an instabile Hydroxidkolloide zu erklären (Flockungseffekt).

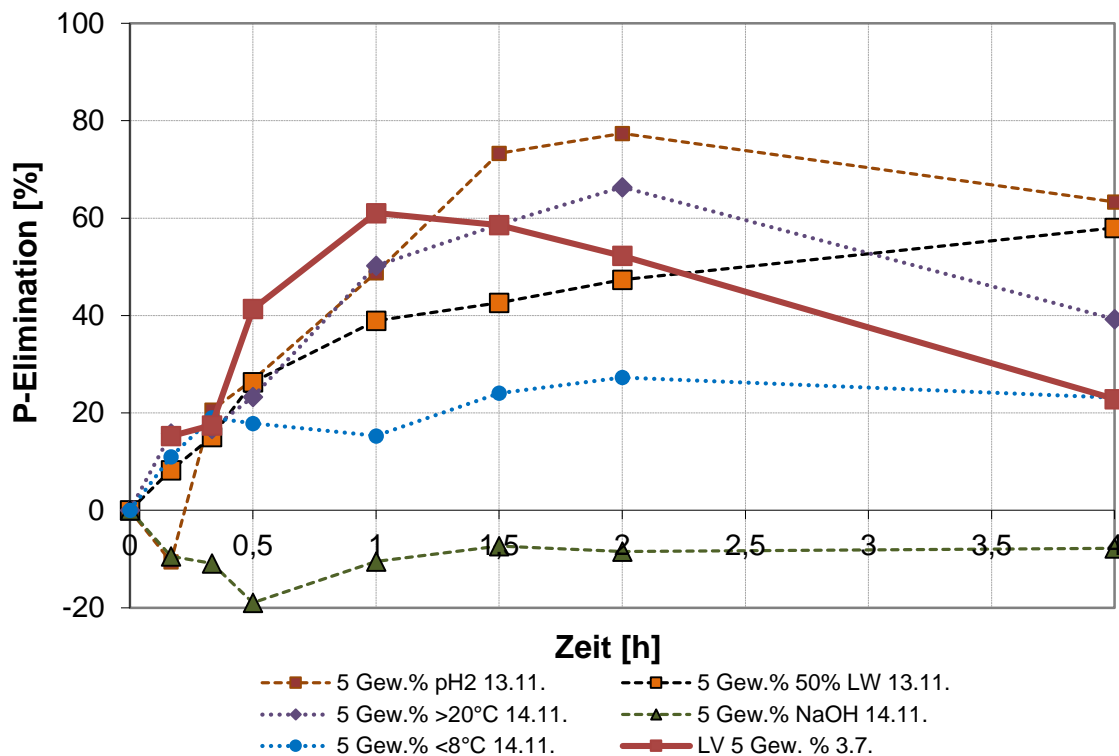


Abbildung 43: Verlauf der P-Elimination bei unterschiedlichen Einflussgrößen

Nach der erfolgreichen Installation der Tauchsieder wurden insgesamt 6 Halbtechnikversuche – 3 im kontinuierlichen (V 11, 13 und 15) und 3 im Batch-Betrieb (V 10, 12 und 14) mit je 5 Gew.-% CSH und einer HRT von 2 durchgeführt.

Bei der Installation waren offensichtlich nicht beide Tauchsieder auf die gleiche Temperatur eingestellt worden: Beim ersten Versuch im kontinuierlichen Betrieb bewegte sich die Temperatur im Bereich von 18 bis 21 °C. In den weiteren Versuchen lag dann die Betriebstemperatur jedoch bei ca. 27°C. Im Batchbetrieb schwankte der Zulauf (vermischt mit der verbliebenen Gülle von 13 °C bis 21 °C), aber nach 15-25 Minuten wurde die Zieltemperatur von ca. 26 °C erreicht.

Abbildung 44 zeigt den o-P-Konzentrationsverlauf der kontinuierlichen Versuche. Die signifikante Abnahme der o-P-Konzentration von Versuch V15 ließ sich auf Luftansammlung und Pumpenausfall in den ersten 3 h und daraus resultierender schneller aufgewärmten Gülle zurückführen, während V11 und V13 die niedrigste o-P-Konzentration von etwa 20 mg/L bei ca. 0,4 m³ erreichten. Im weiteren Verlauf zeichneten sich bis zu einem Reaktionsvolumen von 1,5 m³ kaum Unterschiede zum vorigen Versuch V13. Daraufhin war ein steilerer Anstieg der o-P-Konzentration im Ablauf zu erkennen. Bei V11 sank die o-P-Konzentration nicht ganz auf das Niveau der anderen beiden Versuche, was auf die niedrigere Reaktortemperatur zurückzuführen war.

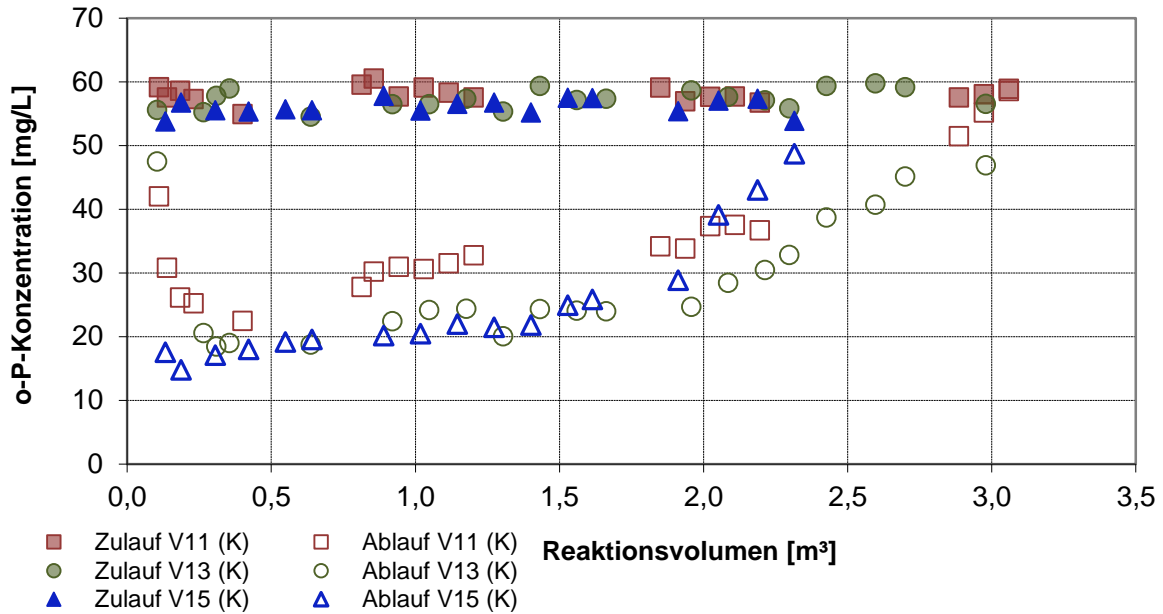


Abbildung 44: Vergleich der o-P-Konzentration der kontinuierlichen Versuche V11, V13, V15

Der Verlauf der o-P-Konzentration zeichnete sich auch in der P-Elimination ab, dargestellt in Abbildung 45. Auch Schwankungen der Konzentration im Zu- und Ablauf zeigten sich in der Elimination. Sie wurden u. a. durch den Tagesgang der Temperatur und das Neubefüllen des IBCs verursacht. Die durchschnittliche theoretische P-Elimination von V11 beträgt 37%, bei V13 und V15 etwa 52%.

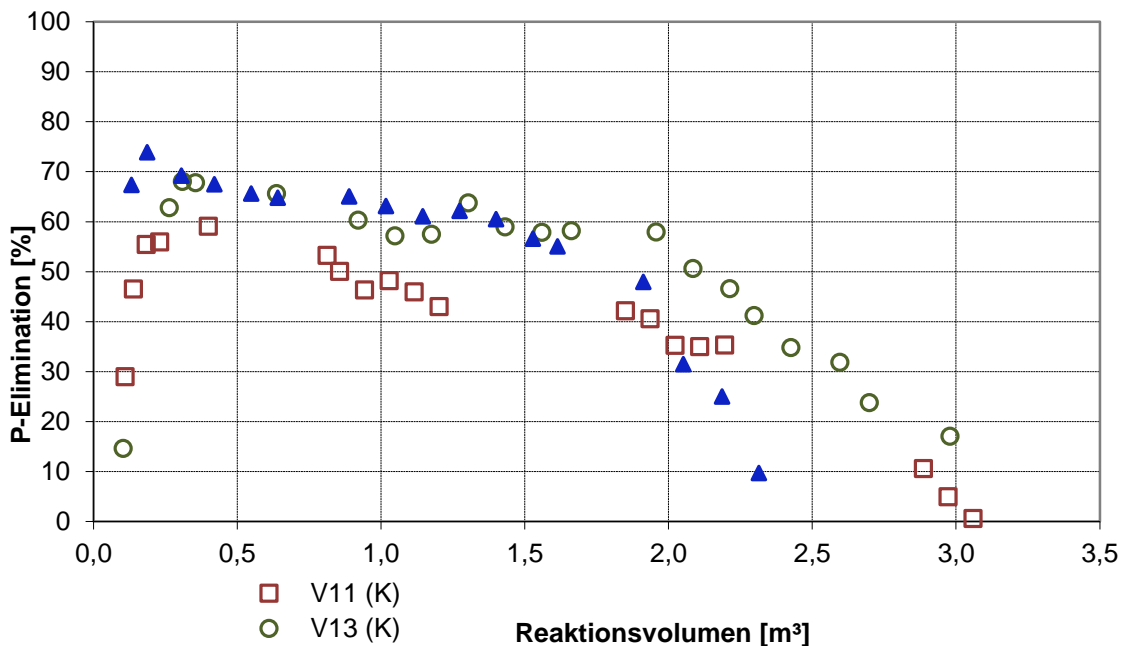


Abbildung 45: Vergleich der P-Elimination der kontinuierlichen Versuche V11, V13, V15



Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Versuchen gab es im Konzentrationsverlauf der Batch-Versuche keine nennenswerten Unterschiede. Die Versuche starteten mit einer Ablaufkonzentration um 14 mg/L o-P. Ab 0,5 m³ schwankte dann die o-P-Konzentration zwischen 16 und 23 mg/L bis sie von 1,75 m³ bis 2,25 m³ mit unterschiedlicher Steigung auf etwa 50 mg/L anstieg (siehe Abbildung 46).

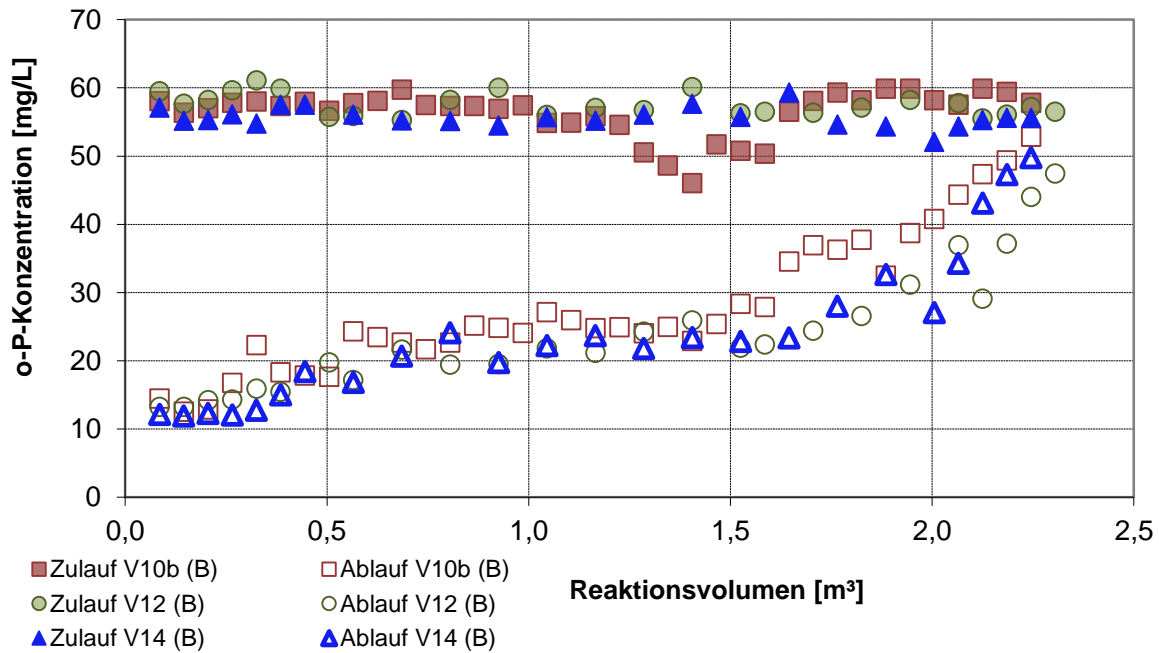


Abbildung 46: Vergleich der o-P-Konzentration der Batchversuche V10b, V12, V14 und dem kontinuierlichen Versuch V15.

Die P-Elimination von V14 wies in etwa denselben Verlauf wie die vorigen Batch-Versuche V10 und V12 auf, dargestellt in Abbildung 47. V12 und V14 begannen auf gleichem Niveau wie V10, lagen jedoch im Bereich der P-Elimination zwischen den Reaktionsvolumen von 0,7 m³ und 1,8 m³ um 5-20% über den Werten von V10. Es wurden ca. 0,1 m³ Gülle mehr behandelt werden, bevor der Versuch bei 20% P-Elimination abgebrochen wurde. Die theoretische P-Elimination von V10 betrug 52%, was auf die Tatsache zurückzuführen war, dass die Batch-Versuche manuell durchgeführt wurden und sich die Versuchsdurchführung über 9 Tage erstreckte. V12 und V14 wurden je innerhalb von 5 Tagen durchgeführt und wiesen eine durchschnittliche theoretische P-Elimination von 58% auf.

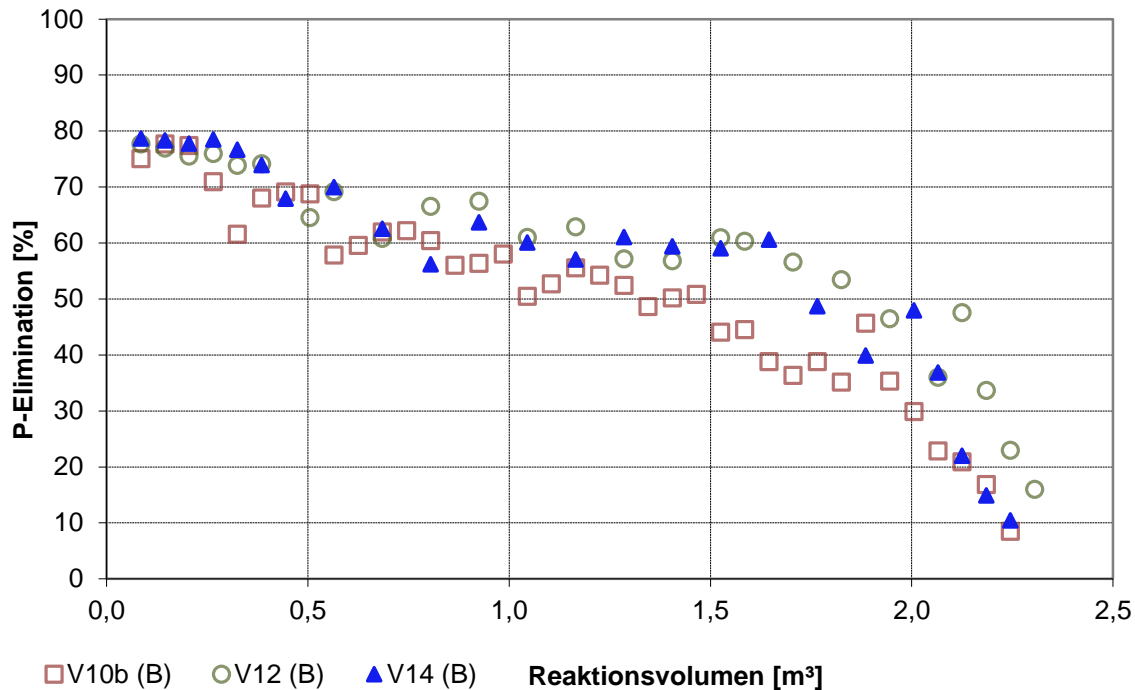


Abbildung 47: Vergleich der P-Elimination der Batchversuche V10b, V12 und V14

Somit waren die P-Elimination sowohl im Batch als auch im kontinuierlichen Betrieb sowie die Menge der zu behandelnden Gülle reproduzierbar.

4.2.3 WEITERE UNTERSUCHUNGEN ZUR STEIGERUNG DER NÄHRSTOFFELIMINATION

Aufgrund der Tatsache, dass nur etwa 1-10% des Phosphors der Gülle in gelöster Form vorliegt, stellte sich die Frage, ob mit optimiertem beziehungsweise verändertem Güllemanagement oder durch Veränderung des Verfahrens eine Steigerung des löslichen Phosphates in der Flüssigphase möglich ist.

4.2.3.1 Fest-Flüssig-Trennung

Die erste o-P-Konzentrationsmessung vom Urin einer Zuchtsau betrug 0,64 mg/L P. Aufgrund des niedrigen Verdünnungsfaktors gab es eine deutliche Eigenfärbung, deshalb wurde die Konzentration des löslichen und Gesamtphosphats durch eine ICP-Messung validiert.

Um die Kotproben filtrieren zu können und um das lösliche P zu bestimmen, wurden sie mit MilliQ soweit verdünnt und durchmischt, sodass sie sich mit der Druckfiltration filtrieren ließen. Um die Aufschlüsse vom Kot hochzurechnen, wurde außerdem der TS bestimmt. Die an unterschiedlichen Tagen und zu unterschiedlichen Zeiten genommenen Urinproben unterschieden sich deutlich im P-Gehalt: der am 24.4.2013 mittags genommene Urin enthielt nur etwa 10% des löslichen Phosphates im Vergleich zu der am 30.4.2013 morgens genommene Probe. Der TP-Gehalt war mit 19,5% nicht so hoch wie bei Gülle. Berücksichtigt man das



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Verhältnis von Urin zu Kot lässt sich ein theoretischer TP-Gehalt von 857,0 mg/L bei Zuchtgülle und 645,7 mg/L bei Mastgülle berechnen. Der TP-Gehalt von Kot ist bei Zuchtgülle in etwa dem Verhältnis höher, in dem auch der TS höher ist: 3349 mg/L P und ein TS von 26,2% bei Zuchtgülle und 2533 mg/L P und ein TS von 16,5% bei Mastgülle (Tabelle 8).

Tabelle 8: P-Gehalte von Urin- und Kotproben

	Urin Zucht	Urin Mast	Kot Zucht	Kot Mast
lösliches o-P mittags [mg/L] (24.4.2013)	2,52	2,26		
Lösliches o-P morgens [mg/L] (30.4.2013)	13,3	11,1	815	544
TP [mg/L] (30.4.2013)	19,3	19,6	3349	2533
TP [mg/g]			3,1	3,3
pH-Wert	8,0	8,4		
TS [%]			26,2	16,5

4.2.3.2 Kot-Elution mit Urin

Als weiterer Schritt für die Fest-Flüssig-Trennung wurden die o-P-Gehalte innerhalb der ersten 2 h nach dem Kontakt von Urin und Kot gemessen. Es wurden je 30 g Kot in ein Gefäß gegeben und dazu dann 90 ml Urin, aber keine weitere Vermischung induziert, da das Verhältnis von anfallendem Kot und Urin $\frac{1}{4}$ zu $\frac{3}{4}$ beträgt. Nach 0, 30, 60 und 120 Minuten wurde die Probe dekantiert und das Dekantat druckfiltriert.

Bei 0 Minuten lag die Konzentration mit 37,3 mg/L unter den bekannten ca. 60 mg/L der Mischgülle. Nach 60 Minuten lag sie mit 86 mg/L deutlich darüber, hatte aber bereits nach 2 h die üblichen 57,6 mg/L erreicht. Dies bestätigt die Vermutung chemischer und mikrobiologischer Prozesse zwischen Kot und Urin.

4.2.3.3 Kot-Elution mit MilliQ und Leitungswasser bei unterschiedlichen pH-Werten

Das Ziel der Untersuchung war das Elutionsverhalten von Zucht- und Mastkot mit Leitungswasser und MilliQ bei verschiedenen pH-Werten (Abbildung 48). Im Folgenden ist das Vorgehen beschrieben: Es wurden Mast- und Zuchtkot im Alter von 1 bis 2 Tagen im Verhältnis 1:5 (100 g Kot und 400 g Lösungsmittel) mit MilliQ bzw. Leitungswasser gemischt. Anschließend wurden unterschiedliche pH-Werte (pH = 5.5, pH = 6.0 und pH = 6.5) mit Zitronensäuresalz unter Rühren eingestellt. Die Probenahmen erfolgten zum Zeitpunkt t = 0, nach 30 Min., nach 60 Min. und nach 120 Min. Die Proben wurden druckfiltriert und die Konzentration an o-P bestimmt.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 48: pH-Wert-Kontrolle der Kot-Elution

Abbildung 49 gibt den Vergleich der Elution mit MilliQ und Leitungswasser von Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten wieder. Über die Zeit war kein signifikanter Unterschied zum Rücklöse-verhalten zu beobachten. Das Elutionsverhalten mit MilliQ ist bei den pH-Werten pH = 6 und pH = 6.5 im Mittel um 30 mg/L besser als mit Leitungswasser. Bei pH = 5.5 konnte mit Leitungswasser ca. 15 mg/L mehr P aus dem Zuchtkot gelöst werden. Die Differenz der o-P-Konzentration von pH = 6.5 zu pH = 6 betrug ca. 220 mg/L und von pH = 6 zu pH = 5.5 ca. 180 mg/L.

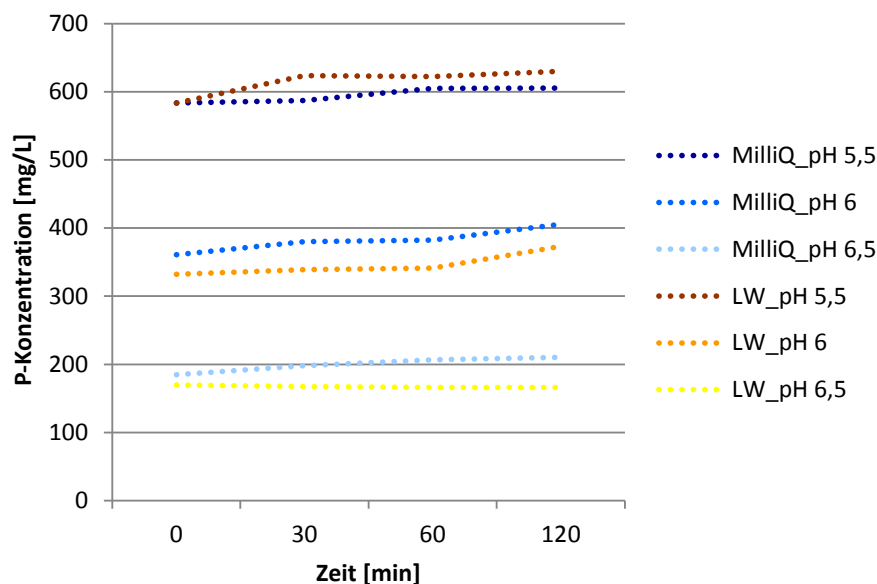


Abbildung 49: Vergleich von Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten eluiert mit MilliQ und Leitungswasser

Abbildung 50 verdeutlicht die Ergebnisse der Elution von Mastkot mit MilliQ und Leitungswasser. Hier war nur bei pH = 6.5 nach 60 Minuten ein leichter Anstieg der o-P-Konzentration von 200 mg/L auf 250 mg/L zu beobachten. Das Elutionsverhalten mit MilliQ war bei allen drei pH-Werten um etwa 20 mg/L P besser als mit Leitungswasser. Die Differenz von pH = 6.5 auf



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

pH = 6 betrug hinsichtlich der o-P-Konzentration ca. 50 mg/L und von pH = 6 auf pH = 5.5 zwischen 65 – 90 mg/L o-P.

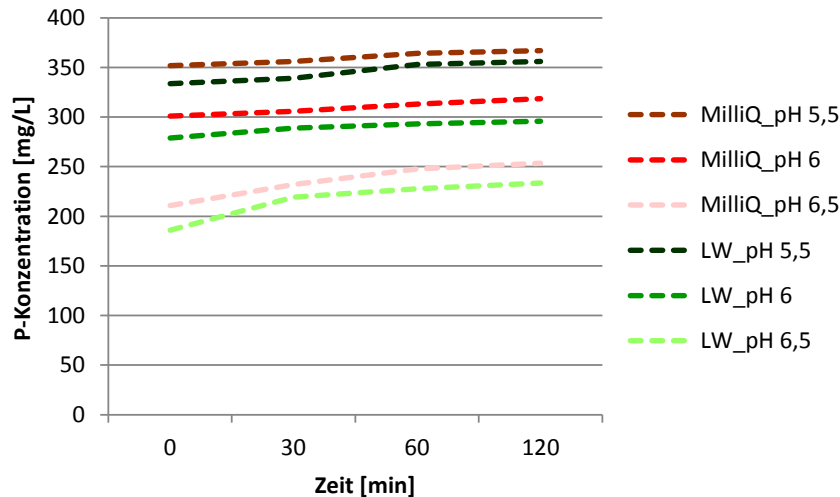


Abbildung 50: Vergleich von Mastkot bei verschiedenen pH-Werten eluiert mit MilliQ und Leitungswasser

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. 51 veranschaulicht den Vergleich von Mast- und Zuchtkot, der mit Leitungswasser eluiert wurde. Die Differenzen der o-P-Konzentration wurden mit geringerem pH-Wert von Mast- zu Zuchtkot immer größer. Bei pH = 6.5 lag die Differenz bei ca. 35 mg/L P, bei pH = 6 bei ca. 70 mg/L P und bei pH = 5.5 bei ca. 235 mg/L P.

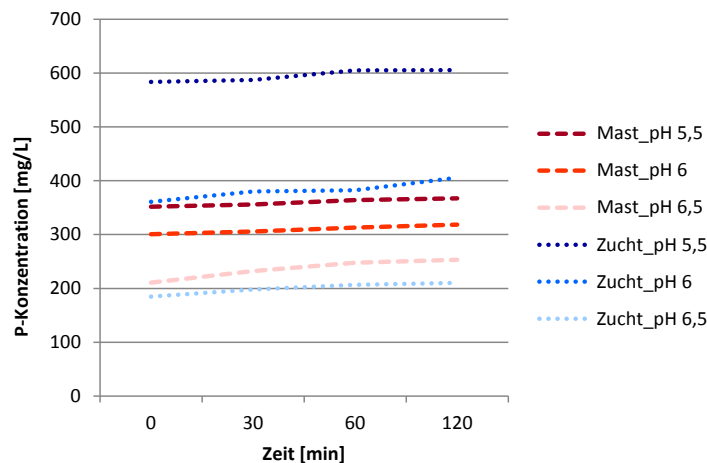


Abbildung 51: Vergleich von Mast- und Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten mit MilliQ eluiert

Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Leitungswasseransätzen (Abbildung 52). Hier beträgt die Differenz in der o-P-Konzentration bei pH = 6.5 ca. 50 mg/L, bei pH = 6 ca. 60 mg/L und bei pH = 5.5 ca. 270 mg/L.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

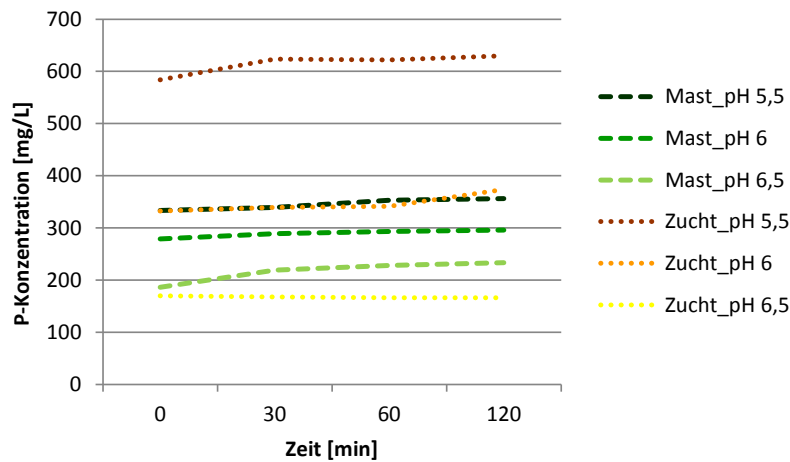


Abbildung 52: Vergleich von Mast- und Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten mit Leitungswasser eluiert

Somit ergibt sich folgendes Fazit: ist Sowohl bei Mastkot als auch bei Zuchtkot wurde über die Zeit mit Leitungswasser und MilliQ keine signifikante Erhöhung der o-P-Konzentration beobachtet. Mit zweifach destilliertem Wasser war das Elutionsverhalten mit Ausnahme von Zuchtkot bei pH = 5.5 geringfügig verbessert. Bei Zuchtkot mit einem pH = 5.5 konnten sowohl bei Elution mit Leitungswasser als auch bei Elution mit MilliQ-Wasser mit 600 mg/L o-P im Vergleich zu Mastkot mit einer o-P-Konzentration von 370 mg/L deutlich mehr o-P eluieren.

4.2.3.4 Elution vom sedimentierten Anteil der Mischgülle

Mit dem Versuch soll herausgefunden werden, ob sich alleine durch die Zugabe von Leitungswasser oder MilliQ Phosphat aus der TS-reichen Phase in o-P überführen lässt. Zur Sedimentation der Feststoffe wurde je 1 L Mischgülle 4 Tage lang stehen gelassen. Dann wurde die Gülle bis auf ein ungefähres Restvolumen von 200 ml dekantiert und der Bodensatz je mit Leitungswasser und MilliQ wieder auf ein Volumen von 1 L aufgefüllt und gut durchmischt. Nach 5 Minuten wurden die o-P-Konzentrationen gemessen. Nach weiteren 4 Tagen wurden nach gutem Durchmischen abermals die o-P-Konzentrationen bestimmt.

Abbildung 53 zeigt die o-P-Konzentration der ausgehenden Mischgülle sowie der o-P-Konzentration unter Berücksichtigung der durch die Elution entstandenen Verdünnung. Die Mischgülle wies eine o-P-Konzentration von 44 mg/L auf. Der mit etwa 1:4 verdünnte Bodensatz hatte eine o-P-Konzentration von 28 mg/L mit Leitungswasser und 30 mg/L mit MilliQ. Verrechnet man die Verdünnung, ergeben sich die im Diagramm dargestellten Werte von 124 mg/L bzw. 139 mg/L. In beiden Ansätzen steigt der o-P-Konzentration in den folgenden 4 Tagen leicht an auf 133 mg/L bzw. 152 mg/L.

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich nach den 4 Tagen Sedimentationszeit die o-P-Konzentration der Mischgülle auch im Bereich des Bodensatzes nur geringfügig verändert hat.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

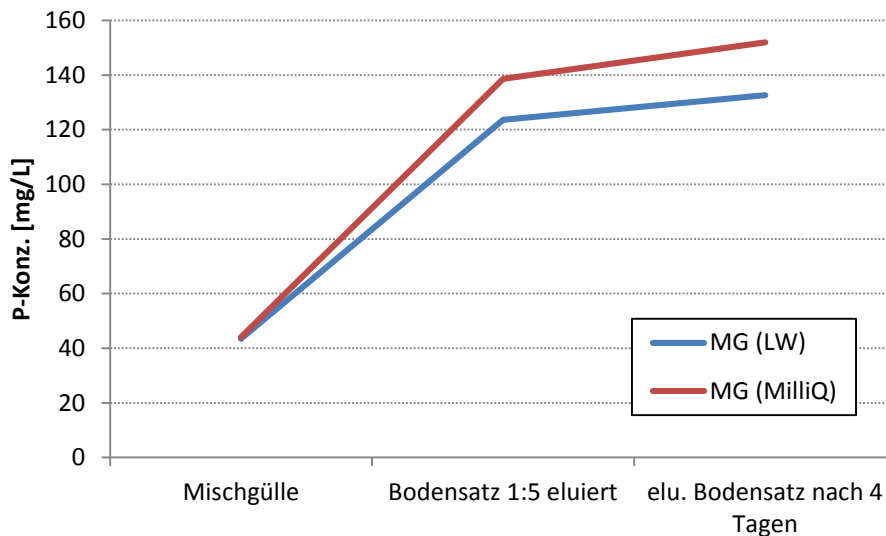


Abbildung 53: o-P-Konzentration bei Elution von Mischgülle mit LW und MilliQ unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors

4.2.3.5 Güllemanagement

Die Entmistung an der LSZ in der konventionellen Haltung erfolgt über das Wechselstauverfahren. Die Güllekanäle sind 0,85 cm tief. Jeweils eine Spaltenbodenbreite bildet einen Kanal. Im Maststall und im Deckzentrum befinden sich auf jeder Buchtenseite 2 Kanäle, die miteinander verbunden sind. Zum Ablassen der Gülle wird jeweils ein Stöpsel am vorderen Ende des Kanals gezogen, so dass eine Sogwirkung entsteht (Wechselstauprinzip). Für die geplante Probenentnahme werden die Kanäle im Maststall (Abteil C1) und im Deckzentrum (Abteil C1) geleert. Im Deckzentrum werden die Tiere in Gruppen gehalten. Die Tiere sind daher während der Fütterung (für die Beprobung) im Selbstfang-Fress-Stand fixiert. Die Probenentnahme erfolgt direkt aus der Kotabwurfklappe. Das hat den Vorteil, dass keine Spaltenböden hochgehoben werden müssen (Abbildung 54 und 55). Im Maststall erfolgt die Beprobung in der Krankenbucht (Abbildung 56) Hierfür wird zwar jeden Tag ein Betonelement angehoben, allerdings verbleiben die Tiere ohne nötige Umstallung in der Bucht. Die Güllekanäle wurden 4 Stunden vor der ersten Beprobung geleert. Der Güllestand befand sich nach der Leerung bei den Mastschweinen (C1) und im Deckzentrum (C1) bei etwa 3-4 cm. Die Probenentnahme wird mit einem Messbecher, der an einem Metallstab angebracht ist, durchgeführt (Abbildung 57). Für die Probenentnahme wird der tägliche Güllestand im Kanal mit einem Meterstab erfasst. Die gezogenen Gülleproben werden anschließend im Laborcontainer druckfiltriert und photometrisch gemessen. Der pH-Wert und die Temperatur der unfiltrierten Gülleproben werden ebenfalls erfasst.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

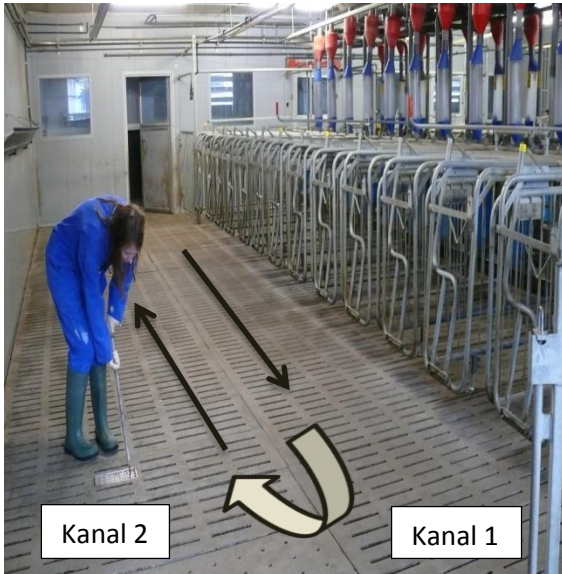


Abbildung 54 Wechselstauverfahren im Deckzentrum



Abbildung 55: Kotabwurfklappe im Deckzentrum



Abbildung 56: Maststall (C1)



Abbildung 57: Geöffneter Spaltenboden mit Beprobungsvorrichtung

Der Beprobungszeitraum beginnt mit einer neuen Einstellung, das bedeutet, dass der Stall im Vorfeld ist gereinigt wurde und die Gülle unter dem Spaltenboden (Abbildung 58) bis auf ein Reststauvolumen abgelassen wurde. Diese Gülle wurde 1x täglich beprobt, wenn sich Bodensatz und Schwimmschicht ausgebildet hatten. Das Probenahmeintervall wurde ergebnisorientiert angepasst.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 58: Geöffneter Spaltenboden mit Stöpsel zum Ablassen der Gülle

Am 21.5.13 wurde der Versuch zum Gülle-Management gestartet. Sowohl im Zucht- als auch im Maststall wurde über einen Zeitraum 3 Wochen untersucht, ob sich in dieser Zeit Änderungen der Parameter der anfallenden Gülle unter den Spalten verändern. Um bei „Null“ zu starten, wurden die Kanäle jeweils vor Versuchsbeginn geleert.

Im Verlauf der drei Testwochen verhielt sich sowohl in der Mast als auch in der Zucht die o-P-Konzentration gegenläufig zum pH-Wert. In der Mast (Abbildung 59) lag der Startwert der o-P-Konzentration bei 23 mg/L, sank dann innerhalb weniger Tage auf 9 mg/L und bewegte sich in den folgenden 8 Tagen in diesem Bereich, bis der Wert dann kontinuierlich in den nächsten 8 Tagen auf 22 mg/L anstieg. Der pH-Wert hingegen startete bei pH = 8,1 und stieg in den nächsten Tagen geringfügig auf pH = 8,4 an, blieb auch für 8 Tage auf dem Niveau mit Maximalwerten von pH = 8,7 um anschließend stetig auf pH = 7,9 abzusinken.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

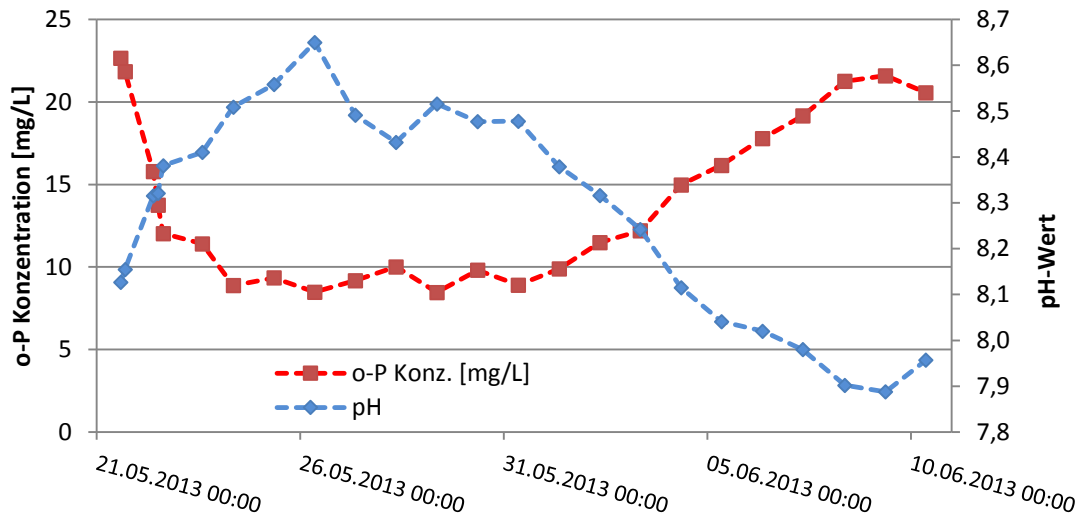


Abbildung 59: Verlauf der o-P-Konzentration und des pH-Wertes unter den Spalten über einen Zeitraum von 3 Wochen in der Mast.

In der Zucht bewegten sich die o-P Konzentration zwischen 37 mg/L und 49 mg/L (Abbildung 60). Die Ausreißer (27.5. und 28.5.2013) lassen sich durch Probenahme an einer Kotabwurfklappe erklären. Da sie dafür nicht genutzt wird, ist die Gülle an dieser Stelle dünnflüssiger. Der geringere TS kann somit den geringeren P-Gehalt erklären, dessen Unterschied sich zum P-Gehalt an der anderen Abwurfklappe im Laufe des Versuchs (7.6.2013) deutlich verringert. Der pH-Wert startete bei etwa bei pH = 7,7 und bewegte sich die meiste Zeit über im Bereich bis pH = 8, um dann in den letzten 4 Tagen auf pH = 8,5 anzusteigen.

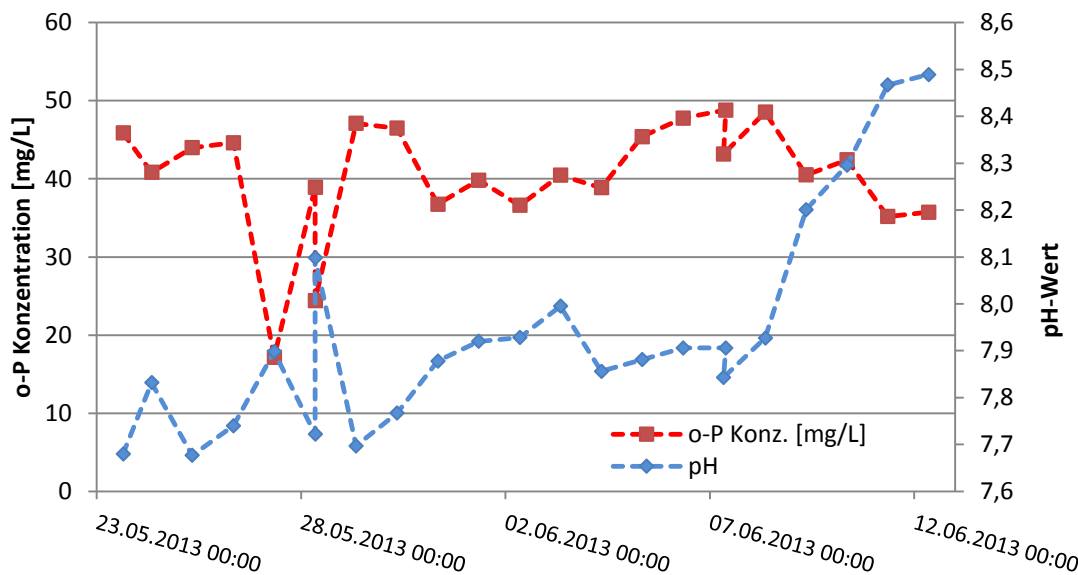


Abbildung 60: Verlauf der o-P-Konzentration und pH-Wertes unter den Spalten über einen Zeitraum von 3 Wochen in der Zucht.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Gerade bei Mastgülle deuten die Daten auf ein mögliches Lösungsgleichgewicht hin, das in dem Fall maßgeblich vom pH-Wert beeinflusst wird. Bei der Zuchtgülle ist diese Tendenz nicht so deutlich ausgeprägt.

Die Ergebnisse zeigten, dass der o-P Anteil aus Kot mit Wasser gelöst 24% betrug – wobei hier der Kot nicht mit Urin in Kontakt kam. Die o-P-Konzentration im Urin selbst ist gering.

Der Versuch zur Fest-Flüssig-Trennung zeigte, dass bei 60 Minuten mit 86 mg/L das Maximum an o-P vorlag, was vom rechnerischen TP einen Anteil von 10% ausmacht. Allerdings stellt sich nach weiteren 60 min die Konzentration ein, die auch in der Güllegrube gemessen wurde. Eine mögliche Erklärung für die geringere o-P-Konzentration könnte der Mg-Gehalt von 270 mg/L im Zuchturin sein, der eventuell eine spontane Struvitkristallisation ausgelöst hat.

Im Hinblick auf das Projekt ist das separate Auffangen von Kot nicht möglich, ebenso die Behandlung von Gülle nach 60 min.

Interessant ist, dass sich o-P offenbar mit H₂O aus den sedimentierten Feststoffen lösen lässt. Allerdings konnten beim Laborversuch – mit Leitungswasser verdünnt – keine erhöhten o-P-Konzentrationen festgestellt werden, wobei hier der TS-Gehalt relativ gering war. Es blieb ungeklärt, inwieweit sich die stattfindende Reaktion nach einem Kontakt mit Urin, die für eine niedrigere Konzentration des löslichen Phosphates verantwortlich scheint, reversibel ist.

4.2.3.6 pH-Desintegration

Im Hinblick auf Möglichkeiten zur Steigerung der Effizienz wurde die bereits im Laborversuch ansatzweise getestete pH-Desintegration von P aus der Organik bzw. dem Feststoffanteil mittels Säure genauer in Augenschein genommen.

Für die benötigte Säuremenge wurde (nicht sedimentierte) Mischgülle auf unterschiedliche pH-Werte im Bereich von pH = 2 bis pH = 6 mit 65%iger HNO₃ unter Rühren eingestellt und daraufhin deren P-Konzentration gemessen. Dabei wurden für die Ansätze bei pH = 2 und pH = 6.5 Validierungsmessungen durchgeführt. Abbildung 61 zeigt die o-P-Konzentrationen bei den verschiedenen pH-Werten. Bereits bei pH = 6 war eine Steigerung des o-P von 50 mg/L auf 300 mg/L zu verzeichnen. Um diesen pH-Wert einzustellen, wurden ca. 8,5 ml HNO₃ benötigt. Beim Senken des pH-Wertes um eine weitere Einheit stieg die o-P-Konzentration mit 682 mg/L bzw. 839 mg/L auf weit über die Hälfte des TP von 1014 mg/L. Bei pH = 4 war dagegen nur eine leichte Steigerung zu erkennen. Zwischen pH = 3 und pH = 2 gab es kaum einen Unterschied, da hier das gesamte P in gelöster Form vorlag.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

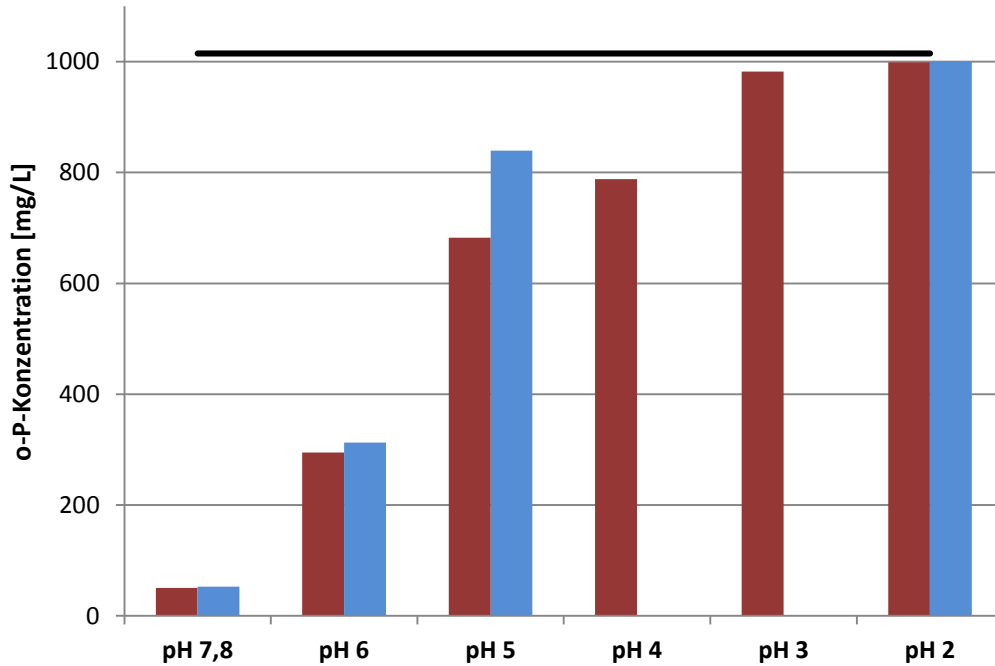


Abbildung 61: o-P-Konzentrationen bei unterschiedlichen pH-Werten von Schweinegülle, TP als schwarze Linie.

7 bzw. 4 Tage nach Einstellen des pH-Wertes wurde abermals der pH-Wert gemessen. Der Anstieg des pH-Wertes zeigte sich am deutlichsten im pH-Wert-Bereich von pH = 3 bis pH = 5, was auch in etwa dem Bereich entspricht, in der die Pufferwirkung der Gülle aufhört (siehe Abbildung 62).

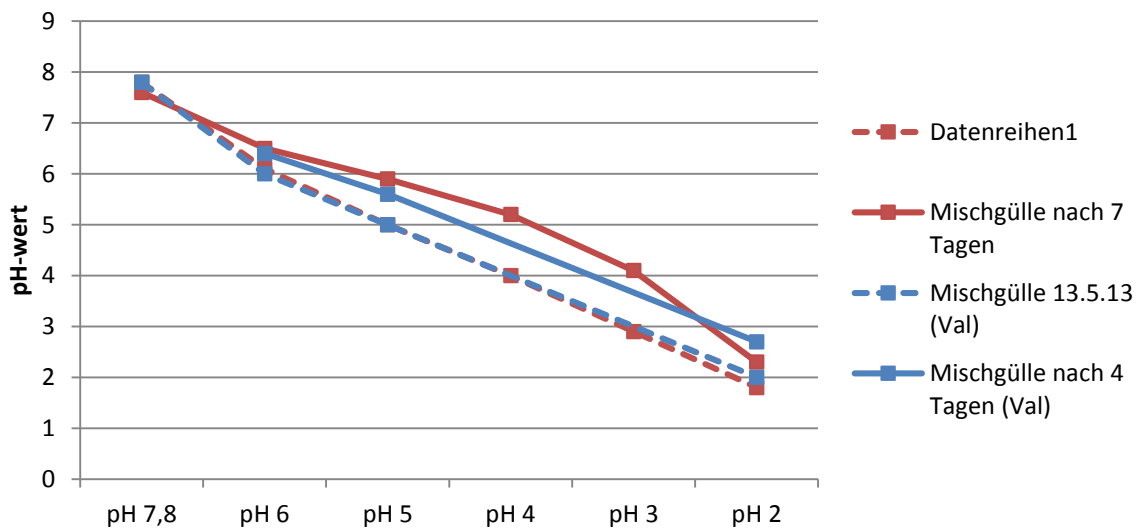


Abbildung 62: Veränderung des pH-Wertes nach 7 respektive 4 Tagen



Es zeigt sich, dass die z. T. unterschiedlich signifikante Zunahme des pH-Wertes nicht eindeutig mit der o-P-Konzentration korreliert. In Abbildung 63 sieht man, dass die o-P-Konzentration sowohl sinkt als auch ansteigt – z. B. sehr deutlich bei pH = 5. Im Allgemeinen liegen die Änderungen der o-P-Konzentration bei max. 10%, es gibt nur einen Ausreißer: die Validierungsmessung bei pH = 6.

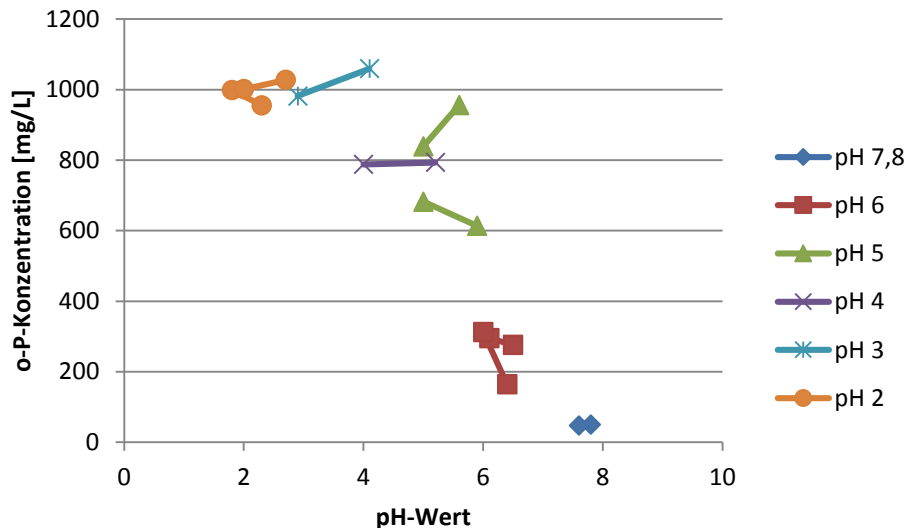


Abbildung 63: Veränderung der Konzentration mit Abhängigkeit des pH-Wertes

Um zu testen, ob das CSH-Material den pH-Wert der Reaktionslösung über einen ausreichenden Zeitraum erhöhen kann, wurde zunächst ein entsprechender Test mit angesäuertem, aufdotiertem Leitungswasser durchgeführt, wobei besonderes Augenmerk auf die behandelte Menge an Wasser, Materialstabilität, P-Elimination und pH-Wert gelegt wurde.

Vom 6.6.2013 bis 18.6.2013 wurde ein kontinuierlicher Versuch im Labormaßstab mit Leitungswasser, auf eine o-P-Konzentration von 50 mg/L P mit Stammlösung aufdotiert und mit HNO₃ auf pH = 5 eingestellt, durchgeführt. Das Reaktionsvolumen betrug 10 L abzüglich des Volumens an CSH (0,38 L).

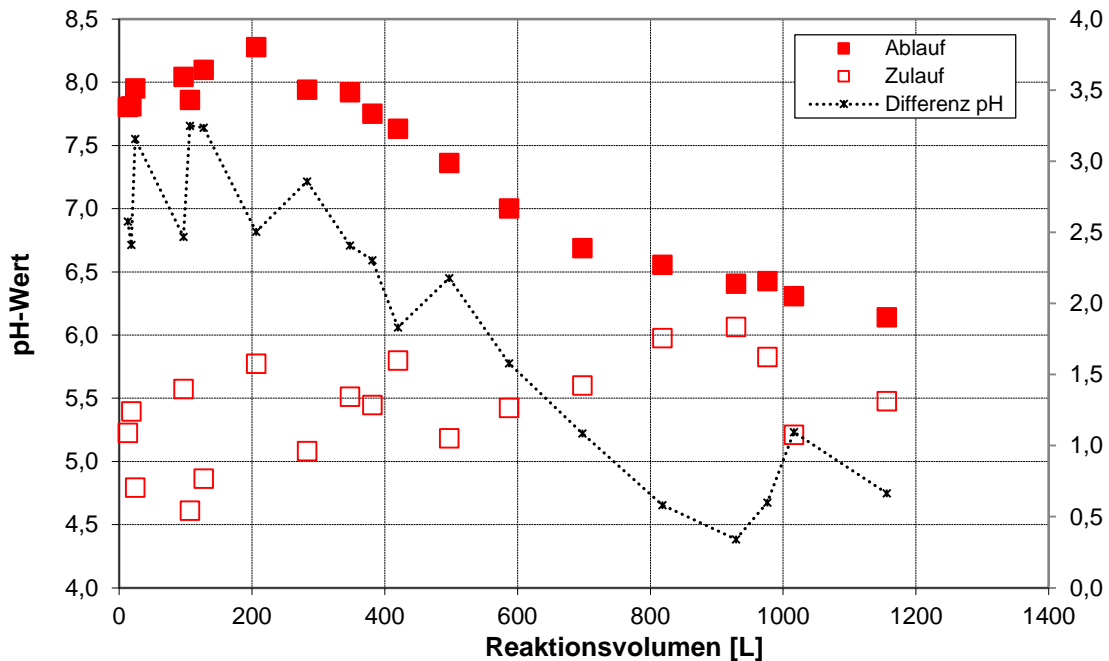


Abbildung 64: Verlauf des pH-Werts bei Zulauf zwischen pH = 5 und pH = 6 sowie die Differenz zwischen Zu- und Ablauf

Der pH-Wert (siehe Abbildung 64) des Ablaufs erreichte zu Beginn Werte über pH = 8, sank ab 200 L stetig bis auf pH = 6, wobei ab pH = 6,5 bereits eine Rücklösung stattzufinden schien, da die P-Elimination dann negativ wurde.

Tabelle 9: Zusammenfassung der P-Bilanz (Werte in Klammern bei hypothetischem Versuchsende bei 20 % P-Elimination)

	in g	in %
Zulaufmenge an P [g]	58,21 (40,46)	
theor. P-Elimination [g]	27,10 (26,84)	46,56 (66,33)
tatsächliche P-Elimination [g]	25,08	43,09 (61,98)

Zusammenfassend zeigt sich, dass der pH-Wert im Reaktor trotz der erniedrigten pH-Werte des Zulaufs durch das Kristallisationsmaterial dennoch in den Bereich angehoben wurde, so dass die Reaktionsbedingungen für eine Kristallisation eingestellt waren und so eine P-Elimination stattfinden konnte. Die berechnete P-Elimination wich kaum von der tatsächlichen Eliminationsleistung ab. Allerdings zeigte sich, dass es in Bezug auf die Versuchsdauer erwartungsgemäß große Unterschiede gab. Davon ausgehend, dass der Versuch bei einer P-Elimination von 20 % abgebrochen wurde, ergab sich rechnerisch eine durchschnittliche P-Elimination von 66%, wohingegen bei der tatsächlich durchgeführten Versuchsdauer durchschnittlich eine P-Elimination von 47% erreicht wurde. In beiden Fällen ist die Abweichung der tatsächlichen P-Elimination gegenüber der theoretischen < 10%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.



Um zu untersuchen, ob verschiedene Säuren unterschiedliche Auswirkungen auf die Effizienz der P-Elimination haben, wurde je ein Laborversuch mit essigsaurer Mischgülle und zitronensäurer Mischgülle durchgeführt.

Die o-P Konzentrationen beider Versuche sind in Abbildung 65 dargestellt. Der Versuch mit Essigsäure erreichte nach 2 h die maximale P-Elimination, die auch bis zum Beenden des Versuchs nach 4 h bestehen blieb. Schon innerhalb der ersten Stunde sank die o-P-Konzentration von anfänglich 330 mg/L auf 25 mg/L. Mit Zitronensäure sank die o-P-Konzentration langsamer. In der ersten Stunde sank die o-P-Konzentration von 276 mg/L auf 141 mg/L und im weiteren Verlauf auf 17 mg/L bei einer Versuchsdauer von 4 Stunden.

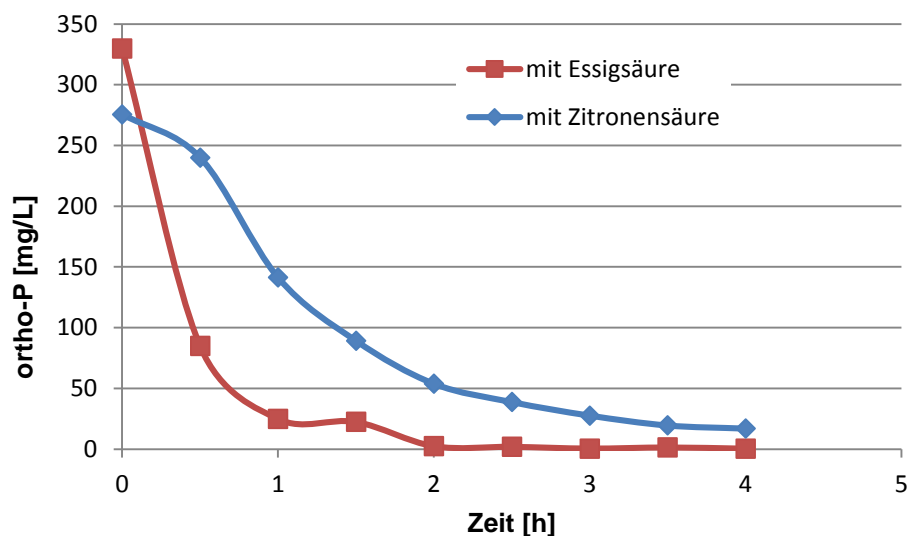


Abbildung 65: Verlauf o-P-Konzentration der Laborversuche mit unterschiedlich angesäuerter Mischgülle

Diese Ergebnisse sind allerdings nicht vollkommen vergleichbar, da beide Versuche an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden. Somit gab es wahrscheinlich einen Temperaturunterschied von ca. 5 °C, was erwiesenermaßen die P-Elimination beeinflusst. Außerdem waren die Ansätze hinsichtlich des TS-Gehaltes unterschiedlich, womit sich auch die Differenz der o-P-Konzentration erklären lässt. Außerdem wurde mit Zitronensäure auf pH = 6,5 und mit Essigsäure auf pH = 6 angesäuert. Gut möglich wäre auch eine Fällung von P durch Struvitbildung oder ähnliches.

Zur Validierung der Vorversuche wurden Halbtechnikversuche mit angesäuerter Gülle durchgeführt mit dem Ziel, der Erhöhung der o-P-Konzentration aus der Gülle durch Zitronensäurezugabe und damit P-Freisetzung aus der Festphase.

Im Folgenden ist das Vorgehen beschrieben: Dabei wurde die Gülle, die bereits seit März in der Grube gelagert wurde, über 3 Tage für ca. 4 Stunden täglich sowie am Versuchstag gerührt. Der IB-Container wurde mit ca. 700 L Gülle befüllt und mit ca. 5,5 kg Zitronensäure auf einen pH-Wert von pH = 6,5 angesäuert. Dabei hat sich die Zitronensäurezugabe wegen Schaumbildung (Abbildungen 66 und 67) über einen Zeitraum von 30 Min. erstreckt. Während der Zitronensäurezugabe war das Rührwerk durchgehend in Betrieb. Anschließend wurde es



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

für die Versuche auf Automatikbetrieb (alle 2 Stunden für 5 min rühren) umgestellt. Die Versuche wurden mit einer HRT von 2 h und einem CSH-Anteil von 5 Gew.-% manuell gefahren.



Abbildung 66: Schaumbildung im IB-Container nach 3 und 5 Minuten



Abbildung 67: Schaumbildung im IB-Container von außen sichtbar

Die P-Eliminationskurven der Versuche mit angesäuerter Gülle (HRT 16 und HRT 17) sind in Abbildung 68 dargestellt. Die P-Elimination von HTV 16 verlief bis zu einem Reaktionsvolumen von 450 L im Mittel bei ca. 78% und nahm dann bis zu Versuchsende nahezu linear ab. Die P-Elimination von HTV 17 startete im ersten Batch bei 50% und hielt sich dann 3 Batches bei 65% und nahm dann bis zu Versuchsende stetig ab. Die im Mittel um 15% schlechtere P-Elimination bei HTV 17 lässt sich auf die unterschiedlichen Gülle-Temperaturen der verschiedenen Versuche zurückführen. Da bei HTV 17 die Temperatur der Gülle um etwa 10 °C geringer war, wie bei HTV 16, konnte bei diesem Versuch nicht die gleiche P-Eliminationsleistung erzielt werden.

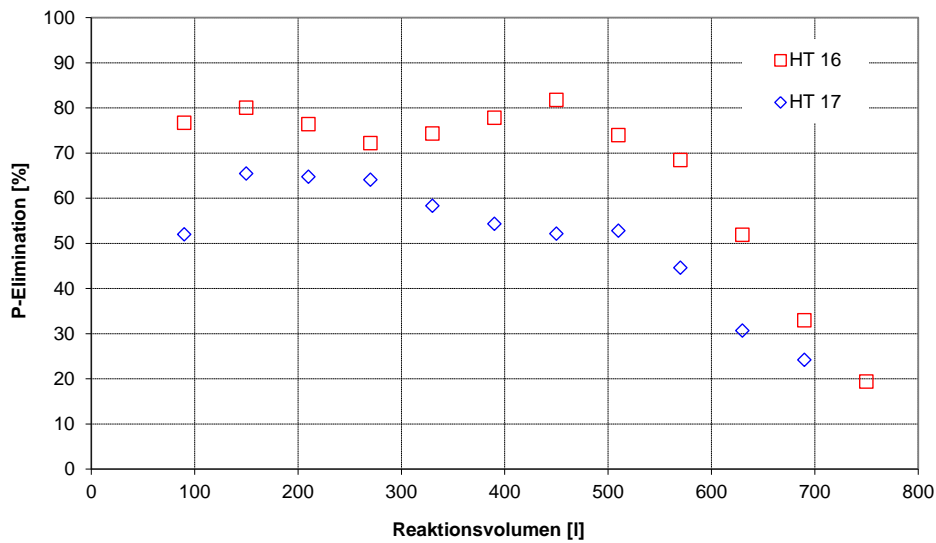


Abbildung 68: P-Elimination der Versuche mit angesäuerter Gülle in HTV 16 und HTV 17

Abb. 69 veranschaulicht zur detaillierteren Information die o-P-Konzentrationen der Zu- und Abläufe der Versuche. Die Zulaufkonzentration von HTV 17 verlief mit ca. 550 mg/L über den gesamten Versuch recht stabil. Die Zulaufkonzentration von HTV 16 blieb bis zu einem Reaktionsvolumen von 450 L im ersten IB-Container mit ca. 550 mg/L ebenfalls recht stabil. Anschließend stieg die Zulaufkonzentration im zweiten IB-Container auf 700 mg/L P an. Vermutlich ist dies auf weitere temperatur- und zeitabhängige Löseprozesse zurückzuführen.

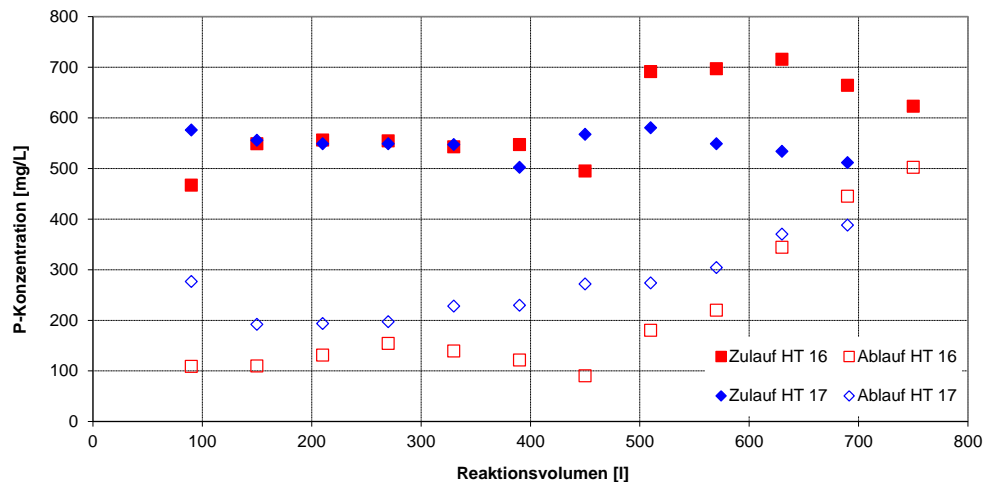


Abbildung 69: Vergleich der o-P-Konzentration von HTV 16 und HTV 17

Abbildung 70 stellt die zugehörigen Verläufe der pH-Werte der Zu- und Abläufe der Versuche dar. Beide Verläufe wiesen einen ähnlichen Trend auf. Bis zu einem Reaktionsvolumen von knapp 400 L hielten sich die Ablauf-pH-Werte bei HTV 16 mit pH = 7,7 bzw. pH = 7,5 bei HTV 17 und nahmen anschließend bis auf pH = 7 stetig ab. Die pH-Werte des Zulaufes betragen bei HTV 16 im Mittel pH = 6.7 und bei HTV 17 pH = 6.6. Der Ablauf-pH-Wert lag bei HTV 16 im Mittel bei pH = 7.4 und bei HTV 17 bei pH = 7.3.

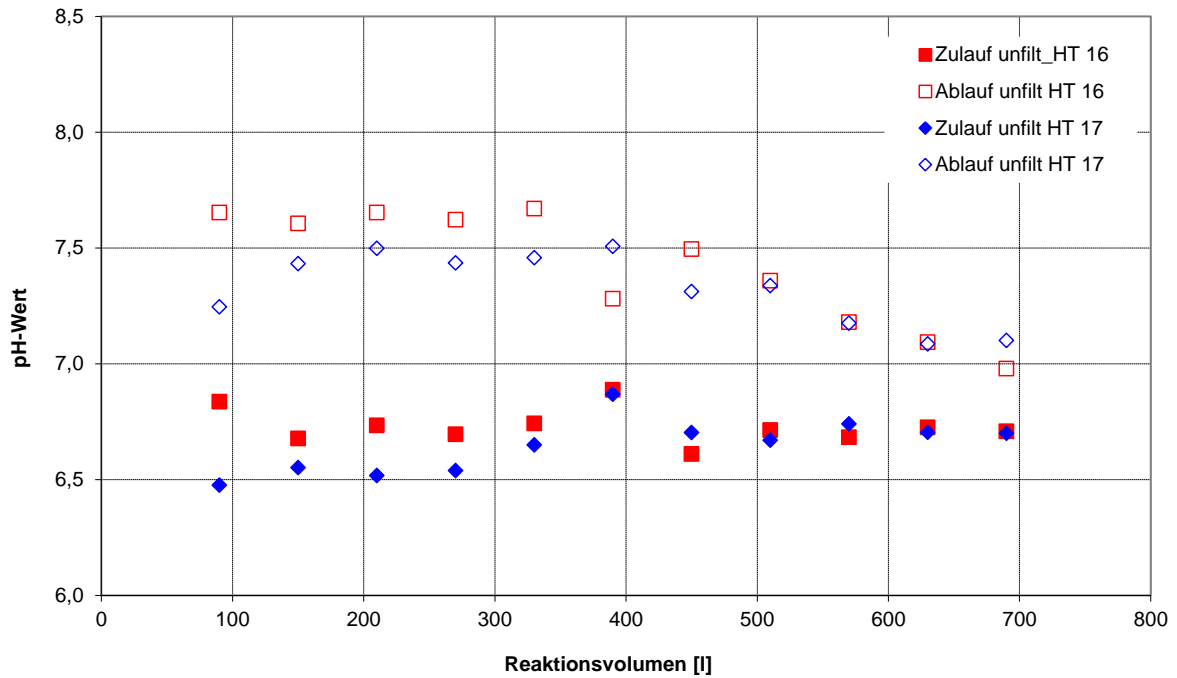


Abbildung 70: Vergleich der pH-Werte von HTV 16 und HTV 17

Abbildung 71 zeigt, dass die Temperatur der Gülle sowohl im Zulauf als auch im Ablauf bei HTV 17 um ca. 10 °C geringer war wie bei HTV 16.

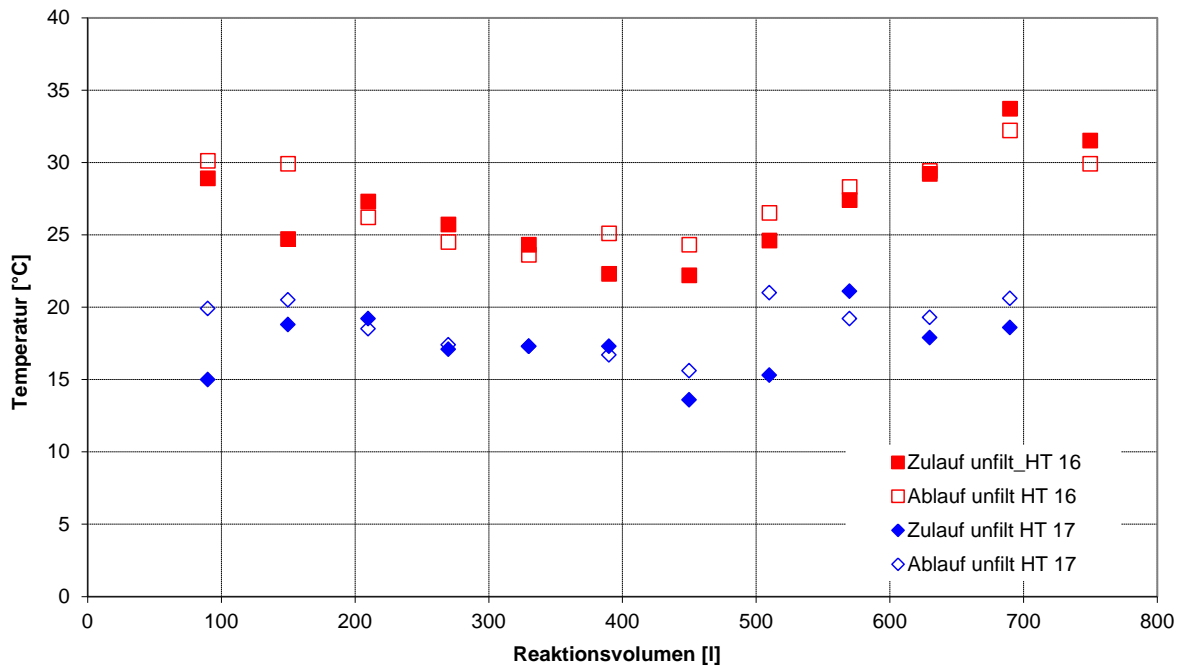


Abbildung 71: Vergleich der Gülle-Temperatur von HTV 16 und HTV 17



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefasst. Die TS-Gehalte der Gülle unterschieden sich im Mittel (in Klammern angegeben) um 0,6 %, allerdings variierten sie während des Versuchs stark (Abbildung 72).

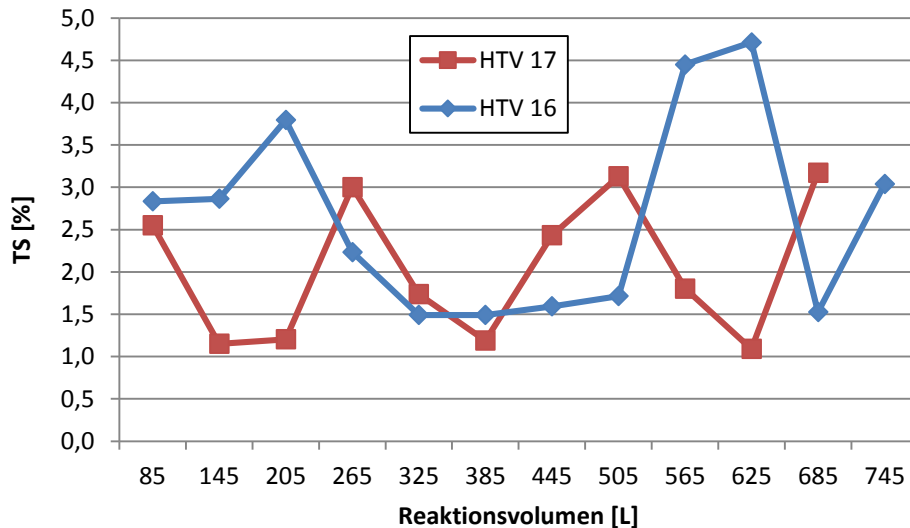


Abbildung 73: Verlauf des TS von HTV 16 und HTV 17 über die Dauer des Versuchs

Darin begründet liegt der wesentlich größere Materialaustrag von 23 % bei HTV 16 gegenüber HTV 17 mit nur 5%. Vergleicht man den theoretisch berechneten P-Gehalt des Produktes mit dem tatsächlichen P-Gehalt, wird deutlich, dass der theoretische P-Gehalt bei HTV 16 um 2,4% bzw. bei HTV 17 um 1,6% über dem des tatsächlichen P-Gehaltes liegt. Dass der tatsächliche P-Gehalt bei HTV 16 mit 4,2% um 1,3 % höher liegt wie bei HTV 17, lässt sich durch die bessere P-Elimination erklären, die mit der deutlich höheren Temperatur im Reaktor zusammen hängt. Rechnet man die P-Elimination über den TP ist HTV 17 mit 28% etwas besser als HTV 16 mit nur 25%.



Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse von HTV 16 und HTV 17

	V16	V17
Verfahrenstechnik	Batch mit angesäuerter Gülle	
TS Gülle	2,28 (2,65)	2,07 (2,04)
o-P Gülle (nach ansäuern)	592	547
TP Gülle	718	592
Einwaage	4290 g	4290 g
Auswaage (105 °C)	3176 g (77 %)	3909 g (95 %)
Zulaufmenge P (o-P)	437,74 g	375,53 g
Zulaufmenge P (TP)	535,16 g	405,43 g
P in Produkt	42,1 mg/g	29,1 mg/g
P₂O₅	9,64 %	6,66 %
Theoretische P-Elimination	282,24 g (64,5 %)	193,22 g (51,5 %)
Tatsächliche P-Elimination (o-P)	133,7 g (30,6 %)	113,6 g (30,3 %)
Tatsächliche P-Elimination (TP)	25,0 %	28,1 %
Verarbeitete Gülle	750 L	690 L
Gesamtsreaktionszeit	17 h	15,5 h
Dauer des Versuchs	1,5 Tage	1,5 Tage
Durchschn. Temperatur	28,8 °C	19,4 °C

Die Differenz zwischen o-P-Elimination und tatsächlicher Elimination könnte sich durch Fällung mit gelöstem Mg und Ca der Gülle erklären lassen. Bilanziert man unter Berücksichtigung von Zu- und Ablauf sowie Produkt und CSH (aufgrund des Materialaustrages und der gleichmäßig voranschreitenden Ca-Zunahme wird nicht von der eingebrachten Gesamtmenge des CSHs ausgegangen, sondern der Mittelwert von CSH-Einwaage und Produktauswaage verwendet) die Verluste/Gewinne an Ca, Mg und P geht die Rechnung unter der simplen Annahme von Struvit und Calciumphosphat auf.

4.2.4 GÜLLESEPARATION (LSZ)

Im Hinblick auf Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung wurde auch überlegt, ob es sinnvoll wäre die Exkremente der Schweine differenziert nach Fest (Kot)- und Flüssig(Urin)phase schon im Tierbereich (Stall) zu gewinnen. Somit müsste nur noch ein Teilstrom mit insgesamt dann höherer Nährstoffdichte behandelt werden. Im Ergebnis käme es dann zu einem besseren Input-Output Verhältnis der eingesetzten Verfahrenstechnik bei gleichzeitig geringeren Betriebskosten. Die hierzu notwendige Gülleseparation bzw. Fest-Flüssig Trennung im Stall wurde intensiv in den Niederlanden erforscht, jedoch insbesondere im Hinblick auf Emissionsreduktion (Ammoniak), und kommt dort auch schon in Praxisbetrieben relativ häufig vor (Green Label Ställe). In Deutschland ist diese Verfahrenstechnik noch nicht verbreitet und wenn überhaupt im wissenschaftlichen Bereich. Auch in den Stallungen der LSZ Boxberg gibt es bisher keine verfahrenstechnischen Voraussetzungen die Exkremente sofort nach Anfall schon unter dem Spaltenboden zu trennen. Die Exkremente werden derzeit unterhalb des Spaltenbodens gemischt in sogenannten Wechselstaukanälen gesammelt und in bestimmten Zeitintervallen (mehrere Wochen) in eine zentrale Sammelgrube abgelassen. Der nachträgliche Einbau eines



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Trennsystems ist nach derzeitigen wirtschaftlichen Gesichtspunkten unverhältnismäßig, bei Neubauten besteht hier grundsätzlich ein größeres Potential. Alternativ zur sofortigen Trennung von Kot und Urin im Stallbereich kann diese auch noch später im Lagerbereich der Gülle mit eingeführten und schon praxisbewährten Separationstechniken erfolgen. Diese Techniken sind dann in den Güllestrom eingepasst und trennen die bereits zusammengeführte Mischphase wieder in eine feste und flüssige Fraktion, wobei dann aber schon Reaktionen zwischen den Phasen stattgefunden haben können.

4.2.5 MODIFIKATION DER HALBTECHNIKANLAGE (CMM/ALLTECH)



Abbildung 74: Tauchsieder zum Erwärmen der Gülle in den Reaktoren der Halbtechnikanlage

Am Tauchsieder hat sich beim kontinuierlichen Betrieb eine Schaumkrone gebildet, die eine Höhe von bis zu 20 cm erreicht hat, siehe Abbildung 73, was für die Verfahrenstechnik hinsichtlich der Demoanlage relevant sein kann. Beim Batch hat sich eine allerdings viel geringmächtigere Schaumschicht ausgebildet, wahrscheinlich aufgrund des regelmäßigen Entleerens und Befüllens.

4.3 DEMONSTRATIONSANLAGE

4.3.1 AUFBAU UND FUNKTION DER DEMONSTRATIONSANLAGE (ALLTECH-ROTH)

Nachdem die Planungen abgeschlossen waren, wurde die Demonstrationsanlage im Werk der Fa. Alltech hergestellt und vorab mit Wasser und CSH getestet. Anschließend wurde die Anlage im Container nach Boxberg transportiert und dort wie geplant aufgestellt und in Betrieb genommen.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Da der Anlagenstandort flexibel bleiben soll, wurde der Container nicht auf einem Fundament sondern auf Betonplatten gegründet. Der Aufbau der Anlage ist in der folgenden Abbildung als Fließschema dargestellt. Die aufgrund der Versuchserkenntnisse zusätzlich eingebauten Anlagenteile wurden grau hinterlegt (Abbildung 74).

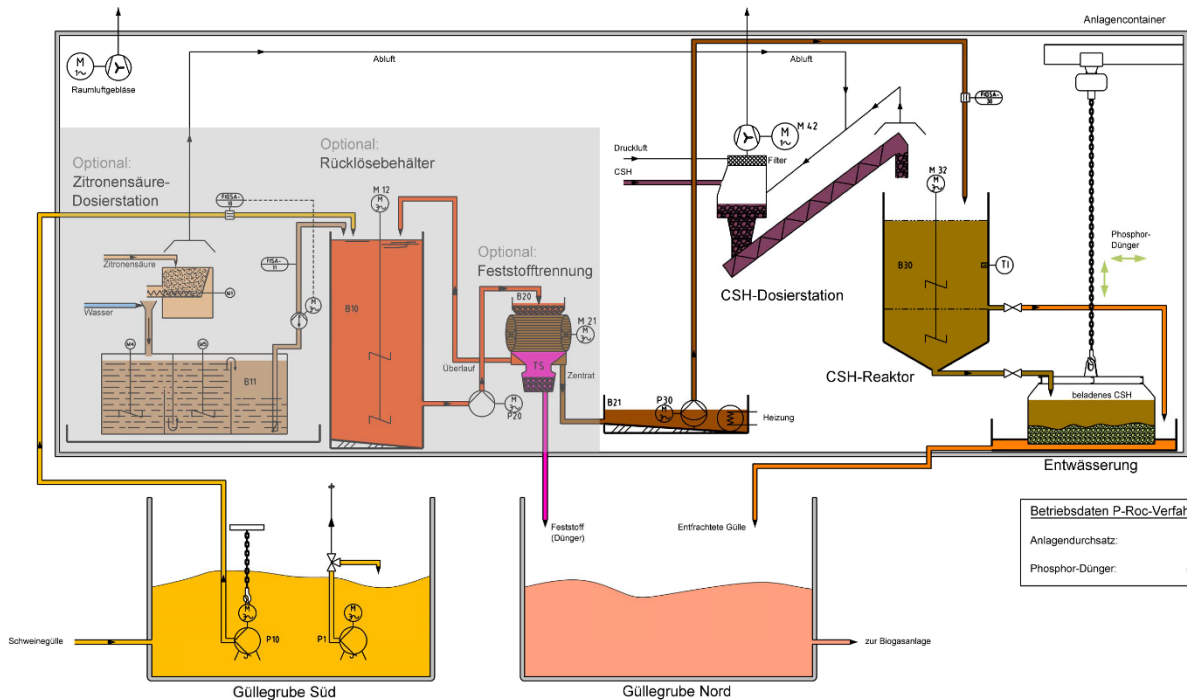


Abbildung 75: Fließschema der Demonstrationsanlage

Die Gülle wird mit Hilfe einer Tauchpumpe in den Neutralisations- und Pufferbehälter (Rücklösebehälter) gepumpt. Parallel dazu kann dem Rücklösebehälter Zitronensäure zudosiert werden. Die Herstellung der Zitronensäure erfolgt in einer Zitronensäuredosierstation. Dort wird Zitronensäuregranulat mit Wasser in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis gemischt und stetig gerührt. Im Rücklösebehälter wird die Gülle dann noch einige Zeit mit Hilfe eines Rührwerkes gerührt. Danach wird die Gülle dann zur Feststofftrennung gepumpt. Dort wird der Feststoff in einer Siebtrommel mit Presswalze und Feststoffabscheider abgetrennt. Das Zentrat fließt direkt in den Zentratbehälter. Dort kann es beheizt werden. Beim Start der Phosphorrückgewinnung wird das Zentrat aus dem Zentratbehälter in den CSH-Reaktor gepumpt. Gleichzeitig wird das CSH mit Hilfe einer Zentrifuge in den CSH-Reaktor befördert. Anschließend wird das Gemisch ca. 2 h im CSH-Reaktor gerührt. Danach erfolgt eine Sedimentationszeit. Nach der Sedimentation öffnet sich ein Ventil und das entfrachtete Zentrat läuft in die Güllegrube Nord ab. Das CSH verbleibt im CSH-Reaktor und es wird wiederum Zentrat in den CSH-Reaktor gepumpt, das Gemisch gerührt und danach sedimentiert. Dieser Vorgang erfolgt bis das CSH ausreichend beladen ist (ca. 12 Vorgänge). Danach wird das beladene CSH in einen Dewatering-Bag entleert.

Die Anlage funktioniert im Detail wie folgt:

Die Gülle wird mit einer intervallweise betriebenen Tauchpumpe in der Güllegrube homogenisiert. Die Tauchpumpe ist höhenverstellbar und hat eine Handmechanik zum Umstellen des



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Förderstromes auf „Pumpen“ oder „Zirkulieren“. Beim Betrieb der P-RoC-Anlage muss die Pumpe auf „Zirkulieren“ eingestellt sein. Die Betriebs- und Pausenzeit kann bei der Pumpe über eine Zeitschaltuhr eingestellt werden, aber es wird auch von der P-RoC-Anlage ein Kontakt Zirkulationspumpe „Betrieb“ bereitgestellt. In beiden Fällen muss sichergestellt sein, dass während des Betriebes der Anlage die Pumpe auf „Zirkulieren“ und nicht auf „Pumpen“ steht.

Die Gülle-Förderung zum Neutralisations- und Pufferbehälter erfolgt nach folgender Festlegung: Nach Ablauf der Zirkulationszeit kann die Tauchpumpe P10 mit Schneidwerk gestartet werden. Die Freigabe der Tauchpumpe P10 kommt vom L-12 im Neutralisations- und Pufferbehälter B10. Die Pumpe P10 wird durch das Niveau L+13 in Tank B10 wieder gestoppt. Kontakt LSA+14 gibt zusätzlich Pumpe Stopp und Alarm. Alle weiteren Chargen „Neutralisations- und Pufferbehälter befüllen“ erfolgen, nachdem die Feststofftrennung erfolgt ist und das Niveau $\Delta L +23$ im Zentrattank erreicht wurde. Alle weiteren Chargen „Neutralisations- und Pufferbehälter befüllen“ erfolgen nun, wenn die Gülle aufgerührt ist, L+13 im Neutralisations- und Pufferbehälter nicht mehr ansteht und L+23 im Zentrattank ansteht oder angestanden hat. Der Neutralisations- und Pufferbehälter wird nun wieder bis zum Niveau L+13 befüllt. Das Rührwerk M12 im Behälter B10 wird gleichzeitig mit der Pumpe P10 gestartet und bleibt in Betrieb, bis das Niveau LA-11 in B10 unterschritten oder die komplette Anlage gestoppt wird. Der Trockenlaufschutz der Pumpe P10 erfolgt über den MID FIQSA-10.

Die Säurezudosierung erfolgt über die Dosierpumpe P11 und wird durch die Tauchpumpe P10 freigegeben und über den MID FIQSA-10 proportional geregelt (4-20 mA über FU). Das Dosierverhältnis Gülle zu Säure wird an der Dosierpumpe von Hand eingestellt (Bereich 0-100% linear). Der MID FIQSA-10 wird so eingestellt, dass $5 \text{ m}^3/\text{h} = 20 \text{ mA}$ entsprechen. Der Kontakt FISA-11 in der Dosierleitung vom Neutralisationsmittel überwacht, dass bei Betrieb der Dosierpumpe auch Neutralisationsmittel dosiert wird und gibt bei Ausfall Alarm. Nach Ende der Dosierzeit erfolgt eine Rühr- und Pufferzeit von ca. 20 min. im Behälter B10.

Die Lagerung und Bereitstellung der Zitronensäure erfolgt in folgendem Modul: Zitronensäure 100%ig wird als rieselfähiges Granulat in 25-kg-Säcken angeliefert und von Hand in den Dosiertrichter der Lösestation eingefüllt. Die Lösestation erhält eine eigenständige Steuerung. Es werden nur Meldungen an den zentralen E-Schrank weitergeleitet. Meldungen: Anlage betriebsbereit, Trockenstoffmangel, Anlage Störung, Niveaustand Behälter B11. Einfüllen von Zitronensäuregranulat in den Vorratstrichter 90 Liter des Trockengutdosierers der Lösestation Typ POLYMAT. Taste am Dosierer drücken und Absaugventilator M42 starten und Granulat einfüllen. Es können maximal 5 Sack Granulat à 25 kg eingefüllt werden. Der Dosiertrichter sollte alle zwei Tage, nach erfolgtem komplettem Zyklus, zusammen mit der CSH-Aufgabe wieder befüllt werden.

Die Feststofftrennung erfolgt durch eine Siebtrommel mit Presswalzen und Feststoffabstreifer. Der Antrieb der Siebtrommel erfolgt über den Antrieb M21. Die Drehzahl des Antriebs M21 kann über einen FU-Regler von Hand den Betriebsverhältnissen angepasst werden. Ein eingebauter Drehzahlwächter signalisiert etwas zeitverzögert den Betrieb der Siebtrommel.

Mit der FU-geregelten Exzentrerschneckenpumpe P20 wird ein kleiner Vorlagebehälter B20, der der Siebtrommel vorgelagert ist, beschickt. Die Leistung von P20 wird von Hand über FU



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

den Betriebsverhältnissen der Feststofftrennung angepasst. Bei Meldung LSA+25 in B20 wird die Beschickungspumpe P20 gestoppt und Störmeldung ausgegeben. Eine Wiedereinschaltung erfolgt am Schaltschrank vor Ort nach Kontrolle der Störung.

Im Normalfall bleibt die Feststofftrennung M21 mit Beschickungspumpe P20 so lange in Betrieb, bis das Maximalniveau L+23 im Vorlagebehälter B21 erreicht ist. Danach wird die Feststofftrennung M21 mit Beschickungspumpe P20 gestoppt und der pH-Regulier- und Puffertank B10 wieder, wie vorab beschrieben, bis zum Niveau L+13 befüllt.

Nach Erreichen des Niveauschaltpunktes L-22 im Zentratorvorlagebehälter B21 wird die Feststofftrennung, wie vor beschrieben, wieder gestartet.

Der Schalterpunkt L-22 wird so hoch eingestellt, dass sichergestellt ist, dass er auf jeden Fall bei Entnahme einer Charge von 2000 l unterfahren wird. Der Trockenlaufschutz der Pumpe P30 erfolgt über MID FIQSA-30.

Der CSH-Reaktor B30 ist mit einer Niveaumessung mit einstellbaren Schaltpunkten und einem FU-geregelten Rührwerk ausgestattet. Die FU-Regelung erfolgt von Hand, um die optimalen Betriebsbedingungen einzustellen. Es werden zwei Drehzahlen von Hand vorgegeben.

1. Reaktor füllen und teilentleeren
2. Reaktor entleeren

Der Funktionsablauf und Betrieb des CSH-Reaktors wird wie folgt beschrieben: Bei Niveau LSA-31 wird die Zentratorpumpe P30 gestartet und füllt den Reaktor über den FIQSA-30 mit 2000 l Zentrator. Gleichzeitig wird an der manuellen Sackentleerstation von Hand der Ansaugventilator M42 gestartet und vier Sack CSH à 25 kg eingebracht. Danach wird die Entlüftungsöffnung an der Sackentleerstation geschlossen und die Dosier- und Förderschnecke M41 für CSH gestartet. Nachlaufzeit ca. 30 Minuten

Zu der ersten Füllung des Reaktors 2000 l wurden nun 100 kg CSH zudosiert, so dass eine ca. 5%ige Suspension entstand. Das Rührwerk M32 wird gleichzeitig mit der Zentratorpumpe P30 gestartet. Nach Einfüllen von Gülle und CSH wird die 5%ige Suspension ca. 2 Stunden gerührt (Stufe I). Nach Ablauf der eingestellten Reaktionszeit ca. 2 Std. wird das Rührwerk über eine eingestellte Sedimentationszeit ca. 20 Min. gestoppt. Nach Ablauf der Sedimentationszeit wird der Motorkugelhahn V30 bis zum Erreichen von Niveau L-32 geöffnet, so dass das entfrachtete Zentrator abfließen kann. Danach wird der Motorkugelhahn V30 wieder geschlossen. Nun werden aus B21 mit der Zentratorpumpe P30 wieder 2000 l Zentrator in den Reaktor B30 eingefüllt, jedoch ohne CSH, und das Rührwerk auf Stufe I gestartet. Nach Ablauf von ca. 2 Std. wird das Rührwerk M32 wieder gestoppt und – wie vor beschrieben – nach abgelaufener Sedimentationszeit über den Motorkugelhahn V30 bis zum Erreichen von Niveau L-32 abgelassen. Danach wird der Motorkugelhahn wieder geschlossen. Nach der ersten Befüllung mit CSH folgen, wie vor beschrieben, 11 weitere Chargen ohne CSH (Anzahl Chargen ist einstellbar). Nachdem die 12. Charge wie beschrieben abgelassen und der Motorkugelhahn V30 wieder geschlossen wurde, wird das Rührwerk M32 im Reaktor B30 auf Drehzahl Stufe II für ca. 15 Min. gestartet. Anschließend erfolgt die Aufforderung zum Abschleimen. Sowohl



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

der Start als auch das Ende des Abschleppvorgangs muss am Touch-Panel quittiert werden. Zum Abschleppen wird der Motorkugelhahn V31 geöffnet, so dass das beladene CSH über den Dewatering Bag abfließen kann. Nach der Entleerung wird der Kugelhahn V31 geschlossen, und der CSH-Reaktor wird mit 2000 l Zentrat und 100 kg CSH befüllt mit Betrieb des Rührwerkes M32 auf Stufe I. Vorgang wie zuvor beschrieben. Nun folgen – wie vor beschrieben – wieder 11 Chargen Zentrat ohne zusätzliche CSH-Füllung und die Entleerung des beladenen CSH. Die Anlage läuft so automatisch bis auf das Nachfüllen der Zitronensäure, das Einfüllen von CSH und das Wechseln des Dewatering-Bags. Der Dewatering-Bag sollte aus heutiger Sicht nach jedem kompletten Zyklus getauscht werden, nach erfolgreichen Versuchen eventuell nach jedem zweiten Zyklus.

Zur Regulierung der Messtechnik werden die Niveaus in den Prozessbehältern B10, B21 und B30 mit Druckmessdosen ermittelt. Das Niveau in Kleinbehälter B20 erfolgt über Stabelektroden mit Schutzrelais. Das Niveau im Vorlagebehälter B11 wird mit einer Ultraschallsonde ermittelt. Überfüll- und Leckageüberwachung im Vorlagebehälter B11 erfolgt mit Niveauschaltern mit WHG-Zulassung. FIQSA-10 und FIQSA-40 sind für die Zumessung der Flüssigkeit und Summenzählung. Es ist angedacht, den Ablauf am Motorkugelhahn V30 mit einer pH-Messung oder P-Messung zu versehen. Ein eingebauter Energiezähler erfasst den kompletten Energieverbrauch im Container. Ein Datendrucker registriert die Gülle-Zulaufpumpe und pH- oder P-Wert der entfrachteten Gülle. Ein Gaswarnsystem für H₂S mit zwei Messzellen überwacht die Luft im Container und gibt bei Stufe I den Ventilatorbetrieb Stufe II frei. Bei Alarmstufe II wird eine rote Blinklampe außen am Container aktiviert.

Bei der Anlage in Boxberg wird eine Heizung zum Anwärmen des Zentrates auf ca. 35°C vorgesehen. Aus wirtschaftlichen Gründen soll im Normalfall die Gülle nicht erwärmt und die Anlage nur in der warmen Jahreszeit betrieben werden. Die elektrische Heizung mit einer Leistung von 12 kW wird im Zentrattank B21 zu Versuchszwecken installiert.

4.3.2 VERSUCHSERGEBNISSE (CMM)

Auf Basis eines dem Zeit- und Personalaufwand angemessenen Versuchsprogrammes wurden Experimente mit der Demonstrationsanlage (Abbildung 75) durchgeführt, um Eckdaten für das weitere Vorgehen zu ermitteln. Anhand der bereits durchgeführten Versuche im Halbtechnikmaßstab war geplant, Gülle mit Säuresintegration bzw. mit thermischer Vorbehandlung einzusetzen und diese Ergebnisse mit Versuchen einer Güllebehandlung ohne Säure und ohne thermischen Aufschluss (Normalbetrieb) abzugleichen. Die thermische Vorbehandlung scheiterte jedoch an technischen Schwierigkeiten, die nicht im Untersuchungszeitraum behoben werden konnten.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg



Abbildung 76: Demonstrationsanlage zur Nährstoffrückgewinnung aus Gülle am Standort Boxberg

Nach der Auflistung der Versuchsparameter in Tabelle 11 wurden sowohl bei den Versuchen im Normalbetrieb als auch im Betrieb mit Säuredesintegration – jeweils mit Validierung – mit einer hydraulischen Retentionszeit (HRT) von 2 h jeweils knapp 25 m³ Gülle mit einer Menge von 5 Gew.-% Calcium-Silicat-Hydrat (CSH) behandelt. Der Unterschied in der Versuchsführung bestand darin, dass im Normalbetrieb keine Säure eingesetzt wird und im Betrieb mit Säuredesintegration mit einer 45%igen Zitronensäurelösung vorbehandelt wurde. Zusätzlich wurde ein Versuch mit Säuredesintegration und Einsatz thermischer Energie gefahren. Da dieses Experiment jedoch aufgrund der bereits beschriebenen technischen Schwierigkeiten ohne Validierung durchgeführt wurde, ist dieses im Folgenden nicht explizit aufgelistet bzw. graphisch dargestellt – dient jedoch der Basis weiterer Überlegungen.

Tabelle 11: Auflistung der Versuchsparameter

	Normalbetrieb (Versuche I und II)	Betrieb mit Säuredesintegration (Versuche III und IV)
HRT [h]	2	2
Menge CSH (Gew.-%)	5	5
Behandeltes Volumen [m³]	25	25
Säureeinsatz	nein	45%ige Zitronensäurelösung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der herkömmlichen Güllebehandlung bzw. einer Güllebehandlung mit Säuredesintegration aufgeführt. Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 76 die Elimination von Phosphat der beiden Versuche dargestellt. Die P-Elimination im Normalbetrieb (Versuche I/II) startet bei knapp über 60% und nimmt bis zu einem Güllevolumen von ca. 18 m³ nahezu linear auf eine P-Elimination von 40% ab. Binnen der letzten knapp 5 m³ nimmt die P-Elimination mit größerer Steigung auf 20% ab. Somit können im Normalbetrieb mit dieser Anlagenfahrweise durchschnittlich 40% gelöstes Phosphat eliminiert und rückgewonnen werden. Das höhere Angebot an gelöstem Phosphat bewirkt, dass die P-Elimination mit Säurevorbehandlung (Versuche III/IV) bei 100% beginnt und nach kurzer Plateauphase linear auf



eine P-Elimination von 20% sinkt. Somit können im Betrieb mit Säurevorbehandlung im Durchschnitt 60% gelöstes Phosphat eliminiert und rückgewonnen werden. Im Experiment mit Säurevorbehandlung und thermischer Energie konnte sogar über den gesamten Zeitraum und somit für ein Güllevolumen von knapp 25 m³ eine P-Elimination von im Mittel 90% erzielt werden.

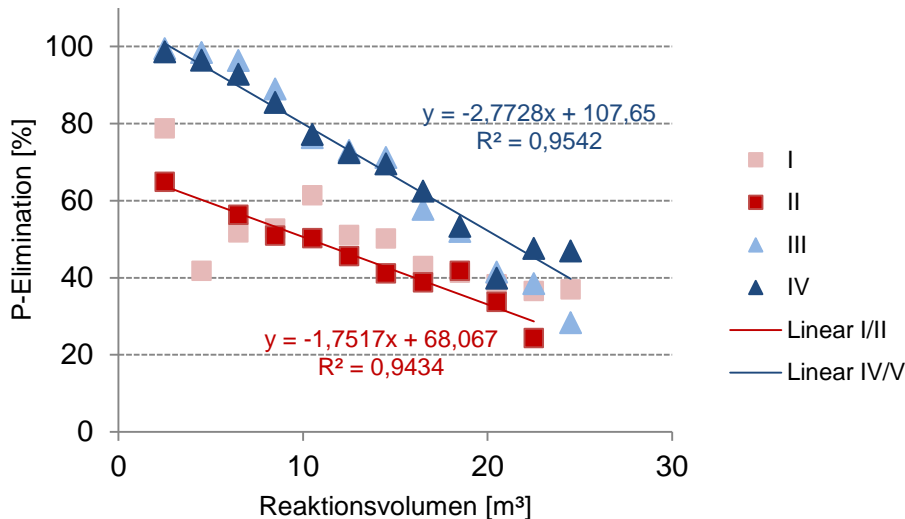


Abbildung 77: Vergleich der Phosphat-Elimination der Güllebehandlung im Normalbetrieb (I bzw. II) bzw. mit Säurevorbehandlung (III bzw. IV)

Das Bestimmtheitsmaß von nahezu 1 bei beiden Versuchen bestätigt den linearen Zusammenhang zwischen dem behandelten Güllevolumen und der P-Elimination. Wie bereits beschrieben, startet die P-Elimination beim Versuch mit Säuredesintegration aufgrund des höheren Angebotes an gelöstem Phosphat bei 100% (Analogie y-Achsenabschnitt), während die P-Elimination im Ansatz ohne Säure-desintegration bei 60% beginnt (Analogie y-Achsenabschnitt). Auffallend ist, dass die P-Elimination im Versuch mit Säuredesintegration mit größerer negativer Steigung abnimmt im Vergleich zum Versuch ohne Säureeinsatz. Das ist in einer „schnelleren Erschöpfung“ des Kristallisationsmaterials aufgrund des höheren Angebotes an gelöstem Phosphat begründet.

4.3.3 AUSWIRKUNGEN AUF DIE METHANPRODUKTION (LSZ)

Die Wirkung des eingesetzten Kristallisationsmaterials CSH, welches nach dem Abschlämmen in der ablaufenden Gülle für die Methanproduktion (Biogasanlage) verbleibt wurde im Rahmen eines Laborversuchs (Hohenheimer Biogasertragstest HBT) an der Universität Hohenheim geprüft. Hintergrund der Fragestellung war, mögliche negative Auswirkungen der P-Rückgewinnung auf die Biogasproduktion aufzuzeigen. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass weniger als 1 Gew.-% CSH in der ablaufenden Gülle für die Co-Fermentation verbleibt, deshalb wurden für den Versuch unterschiedliche Konzentrationen gewählt, um zu prüfen, wovon im Routinebetrieb auszugehen ist und wo eine kritische Grenze besteht. Bei einem Zusatz von CSH-Material von 1-2 Gew. % konnte kein Unterschied zum Vergleich Krafftfutterstandard auf



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

den spezifischen Methanertrag ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg oTS}$) festgestellt, werden. Bei einer Konzentration von 4 Gew.-% in der Biogasgülle wurde der spezifische Methanertrag jedoch um ca. 30 % reduziert. In der Schlussfolgerung ist somit bei routinemäßigen Einsatz des Rückgewinnungsverfahrens auf Basis des P-RoC-Verfahrens nicht mit einem negativen Einfluss auf die Biogasproduktion zu rechnen.

4.4 PRODUKT

4.4.1 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG (CMM)

Im folgenden Kapitel werden die Quantität und die Qualität des Produktes in Augenschein genommen (Tabelle 12).

Es zeigt sich, dass der Materialaustrag bei den Batch-Versuchen geringer ist (es verbleiben bei den Batchversuchen durchschnittlich 90% des eingesetzten CSHs im Reaktor, bei den kontinuierlichen Versuchen 81%). Der prozentuale P-Gehalt auf dem Produkt ist bei den kontinuierlichen Versuchen im Schnitt mit 1,83 % etwas höher als die 1,77 % der Batch-Versuche, berücksichtigt man allerdings den Materialaustrag und das gesamte Zulaufvolumen, so ergibt sich eine um 11 % höhere P-Elimination bei den Batch-Versuchen. Bei V10 weicht die theoretische P-Elimination deutlich von der tatsächlichen ab. Die Ursache könnte sein, dass sich die 52 h Reaktionszeit des Versuchs über 9 Tage erstrecken. V11 weist ebenfalls eine Differenz auf. Hier ist offensichtlich die nur bei durchschnittlich 19 °C liegende Temperatur im Reaktor verursachend. Das Reaktionsvolumen hat bei den Batchversuchen eine geringe Streuweite und liegt im Schnitt bei 2,3 m³. Dahingegen hatten die kontinuierlichen Versuche mit der abgestandenen Gülle ein Reaktionsvolumen von 3 m³, mit der für 5 Tage sedimentierten Gülle aber nur 2,3 m³. Der mit 16% um 3 Prozentpunkte höhere Glühverlust beim Produkt der Batch-Versuche ist ein Hinweis auf den sichtbar höheren TS-Gehalt im Produkt. Der Glühverlust des Ausgangssubstrats liegt bei 9%.

Tabelle 12: Übersicht der Kennwerte, Bilanzen und Parameter der Produkte

	V10	V12	V14	V11	V13	V15
Einwaage CSH [g] 105°C	4131,94	4131,94	4131,94	4131,94	4131,94	4131,94
TS [%]	96,15	94,77	94,88	95,81	94,64	95,41
Gewicht abzgl. Wasser [g]	3848,07	3510,35	3803,56	3137,72	3286,44	3606,33
Auswaage Produkt [%]	93,13	84,96	92,05	76,85	79,54	87,28
c(P) in [%]	1,30	2,05	1,97	1,39	2,38	1,72
c(P) in [mg/g]	13,04	20,49	19,66	13,92	23,76	17,17
P-Elimination [g]	50,18	71,94	74,80	43,68	78,10	61,92
Gesamt-P Zulauf [g]	123,02	132,49	125,04	168,01	168,49	129,81
P-Elimination [%]	40,79	57,29	59,82	26,27	48,98	47,70
Reaktionsvolumen [L]	2245	2305	2245	3059	2979	2314
Glühverlust [%]	14,97	16,48	16,71	12,79	13,68	12,85

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich in Abhängigkeit von Zulaufkonzentrationen an o-P und Betriebsmodus im Mittel eine P-Elimination von ca. 50% erzielen ließ.



Tabelle 13 stellt die Schwermetallgehalte der Produkte dar. Möglicherweise war der erhöhte TS für die höheren der Schwermetallgehalte für Cu, Fe, Mn und Zn im Produkt der Batch-Versuche verantwortlich. Die Aluminiumgehalte zeigten keine eindeutige Tendenz.

Tabelle 13: Konzentration der Schwermetalle in den Produkten der Halbtechnikversuche

In [mg/kg]	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
HTV10	1308	1,13	4,93	15,51	891	219,3	2,87	19,66
HTV11	1669	1,36	6,74	5,63	1035	281,9	3,19	10,21
Sedi HTV11	1361	1,21	7,55	61,57	1238	346,4	3,86	212,61
HTV12	1270	0,90	4,76	8,12	935	245,1	2,83	28,00
HTV13	1372	0,90	6,06	4,76	898	264,4	2,77	10,00
HTV14	1196	0,95	7,03	58,31	955	294,7	2,89	89,44
HTV15	1093	0,74	7,63	9,40	776	264,0	2,38	28,22
CSH	1243	0,51	1,93	2,10	602	82,2	5,81	5,69
Produkt ohne TS V12	116	0,81	4,36	5,17	125	22,9	2,84	3,09
HTV 16	911	0,00	3,17	8,16	866	1165,5	1,05	28,93
HTV 17	953	0,00	3,49	14,09	978	940,2	1,65	104,03

Bei den Hauptelementen (siehe Tabelle 14) konnte auch bei Mg ein höherer Anteil bei den Batch-Versuchen verzeichnet werden. Möglicherweise hatte die Sedimentationsphase, wohl aber weniger der schnelle Temperaturanstieg Einfluss darauf. Der Mg-Gehalt des Produktes aus dem Sedimentationsbehälter lag im Vergleich zum Produkt aus dem Rührbehälter mit 7,11 mg/g deutlich höher. Der Calciumgehalt des Produktes war aufgrund von Lösungsprozessen geringer als der des Ausgangssubstrats CSH, ließ sich jedoch nicht direkt mit dem P-Gehalt des Produktes oder der Zulaufmenge korrelieren. Kalium und Natrium lagen ebenfalls etwas höher bei den Batch-Versuchen im Vergleich zu den kontinuierlichen Versuchen.

Tabelle 14: Konzentration der Hauptelemente in den Produkten der Halbtechnikversuche

	Ca [mg/g]	K [mg/g]	Mg [mg/g]	Na [mg/g]	P [mg/g]
HTV10	134,0	3,25	2,43	0,90	12,11
HTV11	106,1	3,06	2,24	0,82	15,17
Sedimentation HTV11	166,0	1,72	7,11	0,42	16,00
HTV12	158,4	3,17	2,83	0,82	18,38
HTV13	158,6	2,96	2,58	0,76	20,15
HTV14	150,5	4,02	4,64	1,18	19,09
HTV15	152,4	3,76	3,04	1,08	17,71
CSH	219,6	0,38	1,59	0,22	0,04
Produkt ohne TS V12	25,0	3,23	2,44	0,76	17,17
HTV 16	143,8	1,67	8,59	0,44	42,10
HTV 17	132,2	2,07	7,28	0,59	29,05



Tabelle 15 führt die Anreicherung der Elementkonzentrationen bezogen auf die Zulaufkonzentration von V11 unter Berücksichtigung des Gesamtreaktionsvolumens, der Konzentrationen des Ausgangssubstrats und des Materialaustrags auf. Die Anteile verdeutlichen zum einen die Unterschiede in den Elementkonzentrationen, zum anderen unterscheidet sich der Grad der Anreicherung je nach Element stark.

Tabelle 15: Anreicherung verschiedener Elemente auf dem Produkt ausgehend der Mengen des Zulaufs.

in %	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	K	Mg	Na	P
HTV10	57	5,12	46,0	77	133	-6,9	1,44	-131	0,57	5,5	0,33	38
HTV11	225	4,16	7,2	69	116	-3,7	0,28	-104	0,32	2,6	0,17	28
HTV12	21	2,87	18,3	79	141	-6,2	2,04	-83	0,50	7,2	0,26	51
HTV13	73	2,06	5,9	51	114	-4,6	0,29	-60	0,33	4,2	0,17	40
HTV14	-41	3,62	190,5	93	205	-6,8	8,53	-104	0,72	19,7	0,45	59
HTV15	-121	1,71	22,7	42	161	-7,3	2,11	-93	0,61	8,6	0,38	50
HTV16	-725	-10,21	51,3	175	2606	-27,6	5,92	-286	0,64	113,3	0,26	323
HTV17	-855	-13,76	136,8	335	2782	-32,6	33,74	-444	1,13	124,2	0,58	301

4.4.2 DÜNGEMITTELQUALITÄT UND PFLANZENVERFÜGBARKEIT (HOHENHEIM)

Zur Bestimmung der Düngemittelqualität wurden die generierten Sekundärphosphate an der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie auf Elementgehalte untersucht und Phosphatextraktionen durchgeführt. Angewandt wurden EU-Methoden, die in der EG-DüMV (VERORDNUNG (EG) Nr. 2003/2003) DES EUROPÄISCHEN PARLAMETS UND DES RATES vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel) aufgeführt sind sowie Methoden aus den VDLUFA-Methodenbüchern (z.B. VDLUFA Methodenbuch Band II.1 Die Untersuchung von Düngemitteln oder VDLUFA-Methodenbuch Band VII Umweltanalytik). Die Bestimmung der Phosphatlöslichkeiten über die einzelnen Löslichkeitsfraktionen erfolgte nach den Extraktionsmethoden, die in Tabelle 16 dargestellt sind. Die Endbestimmungsmethode erfolgte jeweils nach VO (EG) Nr. 2003/2003 Methode 3.2 gravimetrisch als Chinoliniummolybdatophosphat.

Tabelle 16: Untersuchungsmethoden zur Phosphatextraktion

Parameter	Extraktions-Methode
Mineralsäurelösl. Phosphat (msl P_2O_5)	VO (EG) Nr. 2003/2003 Methode 3.1.1
Citronensäurelösl. Phosphat (csl P_2O_5)	VDLUFA MB II.1 Methode 4.1.6.2
Neutral-ammoniumcitratlösl. Phosphat (ncl P_2O_5)	VO (EG) Nr. 2003/2003 Methode 3.1.4
Alkalisch-ammoniumcitratlösl. Phosphat (alk-acl)	VO (EG) Nr. 2003/2003 Methode 3.1.5.2
Wasserlösliches Phosphat (wl P_2O_5)	VO (EG) Nr. 2003/2003 Methode 3.1.6

Die Gesamtgehalte der von Nähr- und Schadstoffen erfolgte nach einem Königswasseraufschluss nach VDLUFA MB VII 2.2.3.1 bzw. DIN EN 13650 und anschließender Bestimmung mittels ICP-OES bzw. ICP-MS und für das Element Quecksilber mittels Kaltdampf-AAS. Ge-



samtstickstoff, Gesamtkohlenstoff und organischer Kohlenstoff wurden auf Basis der Elementaranalyse nach Dumas bestimmt. Der Bestimmung von Silicium ging ein Schmelzaufschluss voraus mit anschließender Bestimmung mittels ICP-OES.

4.4.2.1 Analytische Charakterisierung der P-RoC-Produkte

Die analytische Charakterisierung dieser Produktproben umfasste die Bestimmung der Gesamtgehalte an Hauptnährstoffen wie Stickstoff, Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium, Natrium und Schwefel beziehungsweise den Sekundärnährstoffen/Nebenbestandteilen wie Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Zink, Silicium und organischem Kohlenstoff wie auch anorganischen Schadstoffen wie z. B. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber, Thallium und Uran. Die Tabelle 15 zeigt die Untersuchungsergebnisse. Die festgestellten Schadstoffgehalte liegen ausnahmslos deutlich unter den jeweiligen Kennzeichnungsschwellenwerten nach Anlage 2 Tabelle 1.4 der DüMV.

Tabelle 17: Darstellung der Elementgehalte der generierten Sekundärphosphate

Element	Gehalt
N _{ges} [%]	0,96
C _{ges} [%]	4,63
C _{org} [%]	2,9
K ₂ O [%]	0,47
CaO [%]	11,3
MgO [%]	1,6
S [%]	0,15
Na [%]	0,096
Al [mg/g]	1230
SiO ₂ [%]	48,6
B [mg/g]	43
Fe [mg/g]	1240
Cu [mg/g]	116
Mn [mg/kg]	826
Mo [mg/kg]	606
Zn [mg/kg]	312

Ferner wurden die unterschiedlichen Phosphatlöslichkeiten in den Produktproben untersucht. Hierzu wurden gemäß Düngemittelrecht die Gehalte an mineralsäurelöslichem (msl), zitronensäurelöslichem, neutral-ammoncitratlöslichem (ncl), alkalisch-ammoncitratlöslichem und wasserlöslichem (wl) Phosphat zur Charakterisierung der P-Verfügbarkeit bestimmt (siehe Tabelle 18). Teilweise wurden Elemente mit einer alternativen Mess- oder Aufschlusstechnik zur Absicherung untersucht.

**Tabelle 18: Darstellung der Phosphatlöslichkeiten eines P-RoC-Produktes im Vergleich zu einem herkömmlichen Düngemittel**

P-Dünger	P ₂ O ₅ -Gehalt [%]	P-Gehalt [%]	Löslichkeit [%]		
			wl Fraktion	ncl-Fraktion	msl-Fraktion
P-RoC-Produkt	4,5	1,95	-	100	100
Triplesuperphosphat	46	20	> 93	100	100

Im Vergleich zu wasserlöslichen, hochkonzentrierten Mineraldüngern sind die P-Gehalte relativ niedrig. Die P-Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung deutet auf eine gute Pflanzenverfügbarkeit hin (siehe Tabelle 15). Neben P sind auch die Nährstoffe N (0,2%), K (0,3%), Mg (0,3%) sowie Spurenelemente wie Fe, Mn, Cu und Zn enthalten.

4.4.2.2 Untersuchung der Düngewirksamkeit anhand von Gefäßversuchen

In zwei Versuchsreihen wurde die Pflanzenverfügbarkeit des in neutraler Ammoniumcitratlösung und zitronensäurelöslichen P-RoC-Produktes im Vergleich zu wasserlöslichem Superphosphat (TSP), einem schwerlöslichen weicherdigen Rohphosphat sowie einem ebenfalls in Zitronensäure löslichen Recyclingprodukt (mit Klärschlammasche angereicherte Konverterschlacke) untersucht. Hierbei wurden in randomisierten Blockanlagen mit 4 Wiederholungen gestaffelte Mengen an Phosphat (1.) Kontrolle/niedrig, 2.) 50% vom P-Bedarf (50 mg P/kg Boden) und 3.) bedarfsgerecht (100 mg P/kg Boden)) zu Sommergerste und Ackerbohne gedüngt (Hütter, 2013). In der 2. Versuchsreihe wurde eine weitere P-Düngungsstufe (150% des P-Bedarfs) berücksichtigt sowie das vermahlene Schlackenprodukt in die Untersuchungen mit einbezogen (Gesell, 2013). Als Bodensubstrate wurden ein humusarmer C-Löss-Unterboden mit sehr geringen Gehalten an löslichem Phosphat (pH = 7,5) und ein saurer Sandboden (pH = 5,5) verwendet. Außerdem wurde ein Wurzelkastenversuch durchgeführt (Abbildung 77), um über das Wurzelwachstum Informationen über die unterschiedliche P-Verfügbarkeit der Substrate zu erhalten. Bei guter Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor vermindern sich Wurzelwachstum und Wurzel-Spross-Verhältnis.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !

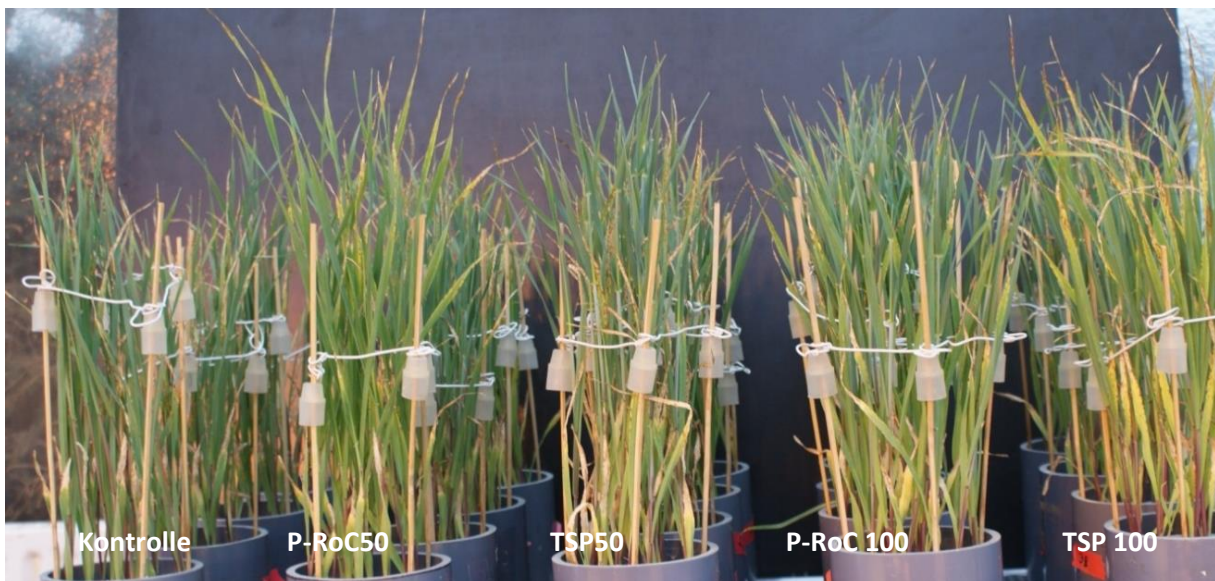


Baden-Württemberg



Abbildung 78: Wurzelkasten

Die Ergebnisse der 1. Versuchsreihe zeigten, dass sich das Wachstum der Sommergerste in der P-RoC-Variante und der wasserlöslichen Superphosphatvariante (TSP) in den jeweiligen P-Düngungsstufen sowohl auf dem C-Löss, als auch auf dem Sandboden praktisch nicht unterschied (Abbildung 78).





Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Abbildung 79: Wachstum von Sommergerste mit unterschiedlichen Düngergaben im Vergleich zu einer Kontrolle auf Sandboden

Allerdings war auch das Wachstum der nur auf dem Sandboden durchgeführten Rohphosphatvariante nicht signifikant unterschiedlich von den anderen Varianten, weil dieser Boden von Haus aus höhere pflanzenverfügbare Phosphatgehalte aufwies. Das Wachstum von Ackerbohne (2. Versuchsreihe) auf dem C-Löss war bei der Düngerstufe 2 (50% vom Bedarf) in der Superphosphatvariante etwas besser als in der P-RoC-Variante, unterschied sich jedoch nicht bei bedarfsgerechter P-Düngung (siehe Abbildung 79). Die Phosphatkonzentrationen im Spross und auch die errechneten P-Entzüge zeigten ein ähnliches Bild wie die Biomassen, mit der Ausnahme höherer P-Gehalte der Gerste in der Superphosphatvariante auf dem C-Löss. Bei bedarfsgerechter P-Düngung waren die Cu- und Zn-Gehalte von Ackerbohne in der P-RoC-Variante signifikant höher als in der Superphosphatvariante, was auf die Cu- und Zn-Gehalte in der P-RoC-Variante zurückzuführen ist (Tabelle 19).

Tabelle 19: Cu und Zn-Gehalte in Ackerbohne (in mg/kg TS) der Düngungsvarianten

	P-RoC	TSP
Cu	15,17	11,85
Zn	36,94	20,13

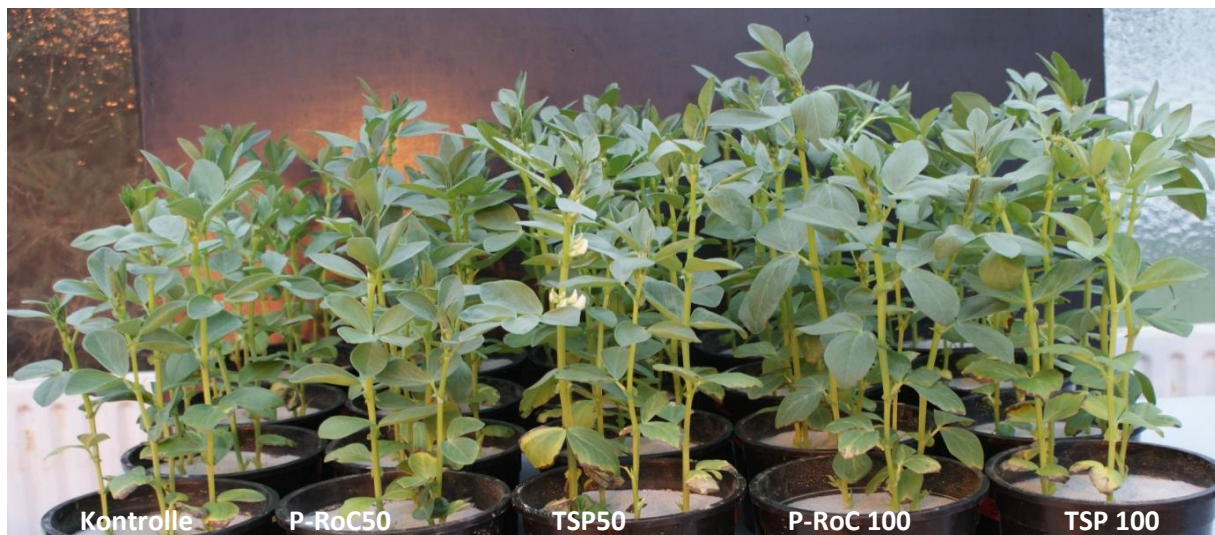


Abbildung 80: Wachstum von Ackerbohne mit unterschiedlichen Düngergaben im Vergleich zu einer Kontrolle auf Sandboden

Wie in der 1. Versuchsreihe war auch in der 2. Versuchsreihe das Wachstum von Sommergerste auf dem C-Löss-Substrat der Varianten P-RoC und Superphosphat vergleichbar hoch – hier allerdings mit leichten Vorteilen für die P-RoC-Variante. Auch die Variante mit dem



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Schlackenprodukt unterschied sich nicht wesentlich von den erst genannten Varianten. Das leicht verbesserte Wachstum der Sommergerste in der P-RoC-Variante ist wahrscheinlich auf die im P-RoC-Produkt zusätzlich enthaltenen Inhaltsstoffe zurückzuführen. In der 2. Versuchsreihe waren im Gegensatz zur 1. Versuchsreihe sowohl die P-Konzentrationen in der Sommergerste als auch die errechneten P-Entzüge in der P-Roc-Variante signifikant höher als in der Superphosphat- und Schlackenvariante.

Im Wurzelkastenversuch zeigte die P-RoC-Variante im Vergleich zur Schlackenvariante eine geringere Wurzellängendichte, eine geringere Wurzelmasse und ein höheres Sprossgewicht von Sommergerste, was im direkten Vergleich der beiden in Zitronensäure löslichen P-Recyclingprodukte auf eine bessere P-Verfügbarkeit des P-RoC-Produktes hinweist (Tabelle 20).

Tabelle 20: Wurzellängendichten, Wurzelmasse und Sprossmasse von Sommergerste der P-RoC- und Schlackenvariante im Wurzelkastenversuch

	Wurzellängendichte (cm/cm ³)	Wurzelmasse (g)	Sprossmasse (g)
P-RoC	2761,19	2,21	5,62
Schlacke KSA/LDS	3931,36	2,43	4,52

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen, dass auch auf Böden mit hohen pH-Werten mit einer dem wasserlöslichen Superphosphat vergleichbar guten P-Verfügbarkeit und somit guten P-Düngewirkung des in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung und Zitronensäure löslichen P-RoC-Produktes zu rechnen ist.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

5 WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG

Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurde gemäß Rahmenplan in der Arbeitsphase 6 umgesetzt. Die Abschätzungen wurden projektbegleitend seit dem 5. Projektmonat aufgestellt und parallel zur Projektentwicklung fortgeschrieben. Die grundlegenden Ermittlungen der relevanten Datensätze erfolgten durch die LSZ-Boxberg. Hier wurden, um den entsprechenden Meilenstein zu erfüllen, die prognostizierten Betriebskosten der P-RoC-Technologie über literaturverfügbare Daten alternativer Verfahren abgeglichen. Im weiteren Projektgang konnte auf Basis von Richtpreisangeboten und dem konkreten Planungsstand durch das Ing.-Büro Roth & Partner die Kosten sortiert und weiter fortgeschrieben werden. Nach der Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage konnten diese Kostenprognosen auf Basis der erreichten Durchsätze und der realisierten Beschaffungskosten für die Betriebsmittel vom KIT (CMM) verifiziert werden.

5.1 WIRTSCHAFTLICHKEITSABSCHÄTZUNG (LSZ BOXBERG)

Zur Ermittlung der Investitions- und Folgekosten werden die in Kapitel 2.2 bereits vorgestellten Rückgewinnungsverfahren in mechanische Verfahren, chemisch-mechanische Verfahren und Verfahren ohne Chemikalieneinsatz unterteilt und ökonomisch bewertet (Tabelle 21). Des Weiteren wird das P-RoC-Verfahren im Vergleich zu Rohgülle unter Betrachtung der landwirtschaftlichen Opportunitätskosten aufgeführt (Tabelle 22).

5.1.1. ALTERNATIVTECHNIKEN IM VERGLEICH MIT DEM P-ROC-VERFAHREN

Die Auswahl der Verfahren betrifft die in der Praxis verwendeten Separationstechniken mit und ohne Zugabe von Chemikalien, das

- Seaborne Verfahren der Firma Seaborne Umwelttechnik, sowie das
- Elektrolyseverfahren, das von der IGB in Stuttgart

entwickelt wurde. Das Elektrolyseverfahren wird bisher nur im Abwasserbereich im Pilot-Maßstab angewandt.

Das Ergebnis zeigt, dass das P-RoC-Verfahren im Vergleich der Kosten pro m³ Gülle verhältnismäßig teuer ist. Dies liegt in den Verfahrensschritten begründet, die teure Zusatzkosten verursachen wie bspw. Separation der Gülle und Zugabe von Zitronensäure (12 Euro/m³). Die Tabelle 21 liefert hierzu eine ausführliche Darstellung der Kostenarten, die für den Betrieb der Demo-Anlage prognostiziert wurden.



Tabelle 21: Zusammenfassung der Kosten im Vergleich zum P-RoC-Verfahren

Technik	Mechanisch			Chemisch-mechanisch		„ohne“ Chemikalien	
	Sieb-trommel	Press-schnecke	Dekan-tier-zent-rifuge	Seaborne	Gyllex	Elektro-lyse	P-RoC
Firma/ Institution	Euro-P	UTS	Spaleck	Se-aborne	Kemira	IGB	KIT
Anschaffungs-kosten (Euro)	15.886	26.500	100.000	3.700.000	16.000	50.000	219.000
Nutzungsdauer (Jahre)	10	10	10	10	10	10	10
Abschreibung (Euro)	1.588	2.650	10.000	370.000	1.600	5.000	25.600
Energiever-brauch (kWh/m ³)	1,1	5,5	6,8	30	0,7	0,07	6,33
Gesamtkosten bei nötigen Be-triebsstunden (Euro/Jahr)	6.902	9.932	20.737	490.909	6.934	10.307	253.987
Kosten/m ³ Gülle	1,70	2,05	4,43	121,68	1,95	2,81	30,52

Für die einzelnen Betriebskosten wurden für den Standort Boxberg die spezifischen Kosten für Strom, Wasser, Personal, Verschleißteile, CSH, Zitronensäure ermittelt und anhand der Betriebsergebnisse aus der Halbtechnischen Versuchsanlage die künftigen Betriebskosten für die Demonstrationsanlage prognostiziert.

Im weiteren Projektablauf konnten die folgenden Kostenfaktoren für die P-RoC-Technologie korrigiert werden (Basis Durchsatz 4.000 m³/Jahr):

- Anschaffungskosten: diese konnten durch Optimierungen nahezu halbiert werden
- Energieverbrauch: durch verschiedene Fahrweisen konnte der Energieeinsatz wesentlich reduziert werden
- Betriebsmittel: zur Optionalen Säuresintegration und zur Entwässerung sind zusätzliche Aufwendungen erforderlich

Diese Modifikationen sind in Kapitel 5.3. dargestellt und umgesetzt.

5.1.2 OPPORTUNITÄTSKOSTENVERGLEICH P-ROC IM VERGLEICH ZU ROHGÜLLE

Die Tabelle 22 fasst die wichtigsten Berechnungen der Opportunitätskosten bzw. Leistungen des P-RoC-Verfahrens zusammen. Die Berechnungen basieren insgesamt auf einer Modellannahme unter Einbeziehung der Daten der LSZ. Für die einzelbetriebliche Kalkulation sind



jedoch die örtlichen und betrieblichen Gegebenheiten entscheidend und zu berücksichtigen, um eine Grenzkostenvergleich vornehmen zu können.

Tabelle 22: Opportunitätskostenvergleich P-RoC Verfahren (Leistungen des Verfahrens)

Gülemenge	m ³	5000		Gülemenge	m ³	5000	
Schweinemast				Sauen			
Gülleanfall pro Platz	m ³	2,2		Gülleanfall pro Platz	m ³	6	
Tierplätze je ha bei P-Überschuss		16		Tierplätze je ha bei P-Überschuss		5	
mögliche Tierplätze		2273		mögliche Tierplätze		833	
benötigte Fläche ohne P-Roc IST		142		benötigte Fläche ohne P-Roc IST		167	
Eliminationsrate		30%		Eliminationsrate		30%	
dann Tierplätze je ha P-Roc 30		20,8		dann Tierplätze je ha P-Roc 30		6,5	
Eliminationsrate max für optimales N-P Verhältnis		35%		Eliminationsrate max für optimales N-P Verhältnis		40%	
dann Tierplätze je ha P-Roc 35		21,6		dann Tierplätze je ha P-Roc 40		7	
benötigte Fläche mit P-Roc 30		109		benötigte Fläche mit P-Roc 30		128	
benötigte Fläche im Optimum 35		105		benötigte Fläche im Optimum 40		119	
Differenz Fläche P-Roc 30 zu IST		33		Differenz Fläche P-Roc 30 zu IST		38	
Differenz Fläche P-Roc 35 zu IST		37		Differenz Fläche P-Roc 40 zu IST		48	
Kosten Zupacht				Kosten Zupacht			
Hektarpreis €		1200		Hektarpreis €		1200	
zu erwirtschaften von Fläche €		400		zu erwirtschaften von Fläche €		400	
zusätzliche Kosten ha (Opportunitätskosten)		800		zusätzliche Kosten ha (Opportunitätskosten)		800	
Einsparung Proc 30		26223,8 €		Einsparung Proc 30		30769,2 €	
Einsparung Proc 35		29461,3 €		Einsparung Proc 40		38095,2 €	
Opportunitätskosten für m ³ P-Roc 30		5,24 €		Opportunitätskosten für m ³ P-Roc 30		6,15 €	
Opportunitätskosten für m ³ P-Roc 30		5,89 €		Opportunitätskosten für m ³ P-Roc 30		7,62 €	
zusätzlicher Wert Verfahren							
a) Verkauf Phosphat							
zusätzlicher Gewinn Verkauf P je m ³ P-Roc 30	1 kg á 2 €	2 €		zusätzlicher Gewinn Verkauf P je m ³ P-Roc 30	1 kg á 2 €	2 €	
zusätzlicher Gewinn Verkauf P je m ³ P-Roc 35	1,2 kg á 2 €	2,40 €		zusätzlicher Gewinn Verkauf P je m ³ P-Roc 35	1,2 kg á 2 €	2,40 €	
Benefit P-Roc 30 bei Reduktion Zupacht und P-Verkauf		7,24 €		Benefit P-Roc 30 bei Reduktion Zupacht und P-Verkauf		8,15 €	
Benefit P-Roc 35 bei Reduktion Zupacht und P-Verkauf		8,29 €		Benefit P-Roc 40 bei Reduktion Zupacht und P-Verkauf		10,02 €	
b) Ersatz mineralischer N-Dünger durch Gülle-N (besseres Verhältnis N-P)							
N-Ersatz gesamt bei P-Roc 30	51 kg je ha	5572,6 kg N		P-Roc 30 gesamt bei P-Roc 30	51 kg je ha	6538,5 kg N	
N-Ersatz gesamt bei P-Roc 35	60 kg je ha	6313,1 kg N		P-Roc 40 gesamt bei P-Roc 40	68 kg je ha	8095,2 kg N	
N-Wert in € (gesamt) P-Roc 30	1 € je kg	5572,6 €		N-Wert in € (gesamt) P-Roc 30	1 € je kg	6538,5 €	
N-Wert in € (gesamt) P-Roc 35	1 € je kg	6313,1 €		N-Wert in € (gesamt) P-Roc 40	1 € je kg	8095,2 €	
N-Wert je m ³ Gülle P-Roc 30		1,11 €		N-Wert je m ³ Gülle P-Roc 30		1,31 €	
n-Wert je m ³ Gülle P-Roc 35		1,26 €		n-Wert je m ³ Gülle P-Roc 40		1,62 €	
Benefit P-Roc 30 bei Reduktion Zupacht, P-Verkauf und N-Wert		8,36 €		Benefit P-Roc 30 bei Reduktion Zupacht, P-Verkauf und N-Wert		9,46 €	
Benefit P-Roc 35 bei Reduktion Zupacht, P-Verkauf und N-Wert		9,55 €		Benefit P-Roc 35 bei Reduktion Zupacht, P-Verkauf und N-Wert		11,64 €	

Die rot-markierten Felder sind daher nur Richtwerte, da genaue betrieblich ermittelte Daten bisher fehlen. Die Gesamtkosten ergeben sich aus der Berechnung der Abschreibung, der Fällmittel-, Personalkosten, Versicherung und anfallende Zinsen, die in Tabelle 22 nicht im Detail aufgeführt werden. Eine ausführliche Berechnungsübersicht über Fixkosten (Anschaf-



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

fung, Nutzungsdauer, Abschreibung, Unterhalt (2%)), Betriebskosten (Energiekosten, Fällmittelkosten), Arbeitskosten (Personal), sowie die allgemeinen Kosten (Versicherung, Zinsen) liefert. Die Kosten für die Behandlung von 1 m³ Gülle berechnen sich aus den Gesamtkosten unter Einbeziehung des Gülleanfalls im Jahr (hier: 4.000 m³) und den anfallenden Energiekosten bei der jeweiligen Technik.

In der linken Spalte werden die Leistungen des P-RoC-Verfahrens für die Schweinemast dargestellt, in der rechten Spalte die für die Zuchtsauenhaltung. Es wird für die Schweinemast differenziert nach P-Elimination aus Rohgülle von 30% (P-RoC 30, Minimum-Ziel) sowie der optimalen anzustrebenden Elimination im Hinblick auf das Nährstoffverhältnis in der Gülle von 35% (P-RoC 35). Gleiches gilt für die Zuchtsauenhaltung auch hier wurde P-RoC 30 als Minimum Standard gesetzt sowie aufgrund geringerer N-Gehalte im Vergleich zu P eine optimale P-Elimination von 40% (P-RoC 40) berechnet.

Grundsätzlich setzen sich die ökonomisch Leistungen (Benefit) des P-RoC Verfahrens aus jeweils drei Parametern zusammen (Das Verfahren bietet noch zusätzliche positive Effekte auf die behandelte Gülle die jedoch nicht quantifizierbar bzw. ökonomisch abgesichert dargestellt werden, sie können sich schätzungsweise bis zu maximal 1 € je m² Rohgülle bewegen):

1. Einsparungen an (Pacht)-fläche und somit an Flächenkosten (Annahme im Bewertungsmodell: hoher Flächenknappheit Pachtpreis je ha 1.200 €).
2. Verkauf des eliminierten Phosphordüngers (Annahme im Bewertungsmodell 2 € je kg)
3. Reduktion des N-Minerladüngerensatzes, da durch besseres Nährstoffverhältnis in der behandelten Gülle mehr Gülle-N ausgebracht werden kann (Annahme im Bewertungsmodell 1 € je kg N).

Im Endergebnis ist zu erkennen das für die Schweinemast bei optimaler P-Elimination von 35% (P-RoC 35) Leistungen des P-Roc Verfahrens von **9,55 € je m³ Gülle** erzielt werden für die Ferkelerzeugung bei einer optimalen P-Elimination von 40% (P-RoC 40) von **11,64 €**. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass mit diesen Benefit-Werten gleichzeitig die maximal anzustrebenden Gesamtkosten des Verfahrens je anfallender m³ Rohgülle vorgegeben sind für den wirtschaftlichen Einsatz in der Praxis. Diese Kostenwerte sollten somit nicht überschritten werden bzw. die bisher noch höheren Kostenansätze sollten durch weitere Entwicklungen reduziert werden. Auch für den Güllexport markiert die 10 €-Grenze je m³ Rohgülle einen nicht zu überschreitenden Zielwert somit bewegen sich die Opportunitätskosten in etwa gleicher Höhe für den wirtschaftlichen Einsatz.

5.2 WIRTSCHAFTLICHKEITSABSCHÄTZUNG (ING.-BÜRO ROTH & PARTNER)

Auf Basis der Entwurfsplanung konnte die Kostenprognose fortgeschrieben werden. Die Basis für die Fortschreibung waren z.T. telefonische Preisanfragen (insbesondere für die Betriebsmittel) und Richtpreisangebote (insbesondere für die einzelnen Anlagenkomponenten). Weiter



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

wurde der Verbrauch der Betriebsmittel auf Basis der durchgeführten Versuche im halbtchnischen Maßstab abgeschätzt und über Plausibilitätsbetrachtungen (Abgleich mit u.a. Abwasser aus kommunalen Kläranlagen) verifiziert (Tabelle 23).

Tabelle 23: Prognose der Betriebskosten des P-RoC-Verfahrens

Betriebskosten (netto in EUR/m ³ Gülle)	Standort Boxberg
Zitronensäure	11,95
CSH	3,34
Strom	1,40
Wasser	0,02
Personal	3,00
Abschreibung Investition	6,26
Dewatering Bags	3,46
Wartung	0,53
Heizung	0,46
Beleuchtung	0,11
Versicherung	0,00
Summe Betriebskosten	30,52

Es ist sicherlich nur Zufall, dass die spezifischen Kosten je m³ Gülle mit 30,52 € exakt den gleichen Wert erreichen, obwohl die Berechnungsgrundlagen wie beschrieben sehr unterschiedlich sind.

Mit dieser Fortschreibung der Betriebskosten wurden auch seitens der LSZ-Boxberg die Opportunitätskosten (= Grenzkosten) fortgeschrieben. Da mittels P-RoC wesentlich mehr als 35% der P-Fracht aus der Gülle entnommen werden kann (belegt sind bis zu 65%), ist auch eine Teilstrombehandlung der Gülle möglich. Somit würden, da nur ca. 3.000 m³ behandelt werden müssten, um den gleichen P-Reduzierungs-Effekt auf das Substrat zu erreichen, die Kosten aus den Investitionen und der Betreuung der Anlage um fast 50% zu reduzieren sein. Vereinfachend wurden die Grenzkosten um 50% angehoben und auf 15 €/m³ festgesetzt.

5.3 WIRTSCHAFTLICHKEITSABSCHÄTZUNG (KIT-CMM)

Anhand der ersten Versuchsläufe mit der Demonstrationsanlage konnten diese Prognosen der Betriebskosten weiter angepasst werden.

Zur Darstellung der Wirtschaftlichkeit ist es erforderlich, die Kosten für Betriebsmittel wie Energie und Kosten für das Kristallisationsmaterial bzw. den Säurezusatz und die Entwässerung zu ermitteln. Basis dieser Datensammlung sind die mit der Demonstrationsanlage bereits durchgeführten Versuche mit den entsprechenden verfahrenstechnischen Parametern. In Tab. 24 sind die Kosten der Betriebsmittel dargestellt. Die Bezugsgröße für die Ermittlung der Jahreskosten basiert auf der Annahme der Behandlung von 4.000 m³ Gülle pro Jahr.



Tabelle 24: Darstellung der Kosten der P-Entfrachtung je m³ Gülle für Betriebsmittel (Stand Juli 2014)

Bezeichnung	spez. Kosten	Verbrauch je m ³	Kosten/a
Energie	ohne Säure	9 kWh	7.920 €
	mit Säure	10 kWh	9.000 €
	mit Säure und Heizung	25 kWh	22.000 €
Kristallisationsmaterial	600 €/t	5 kg	12.000 €
Zitronensäure	70 €/25 kg	11 €	44.000 €
Entwässerung	100 €/Bag	4 €	16.000 €

Auf Basis weiterer Untersuchungen und weiterer Angebote konnten die Folge- und Betriebskosten fortgeschrieben werden. Damit ergeben sich bei für die Behandlung von 4.000 m³/Jahr die folgenden Jahreskosten:

Bezeichnung	spez. Kosten	Verbrauch / Kosten je m ³	Kosten / Jahr
Abschreibung	Leasingrate für die Anlage (Angebot Fa. Alltech)	3,35 €	13.500 €
Wartung/Reparatur	2 % der Investition	0,60 €	2.400 €
Personal	15% einer Stelle E4 TVL	1,35 €	5.400 €
Energiekosten	mit Säure (100% der Menge) und Heizung (40% der Jahrestunden)	16 kWh	14.080 €
Kristallisationsmaterial	800 €/t	5 kg	16.000 €
Zitronensäure	30 €/25 kg	6 €	24.000 €
Entwässerung	85 €/Bag	3,35 €	13.280 €
Gesamtkosten		22,15 €	88.660 €



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

(Gemäß Auskunft Ing-Büro Roth (2014): Kosten ca. 1.195 €/t, Tagespreis für Kristallisationsmaterial gemäß Auskunft Ing.-Büro Roth (2014) bei 802 €/t und Preis für einen Bag bei 83 €).

5.4 WIRTSCHAFTLICHKEITSABSCHÄTZUNG (ZUSAMMENFASSUNG)

Mit den Betriebsergebnissen der Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage war es möglich, die Betriebskosten fortzuschreiben. Festgelegt wurde ein notwendiger Durchsatz von 4.000 m³ Gülle im Jahr. Diese Güllemenge kann bei einer Aufenthaltszeit von 2 Stunden im Reaktor auch durchgesetzt werden.

Die mit Versuchen mit der Demonstrationsanlage belegten Prognosen der Betriebskosten sind mit **22,15 €/m³ Gülle** schon um **8,37 €/m³** gegenüber den Prognosen während der Projektzeit (**30,52 €/m³**) gesenkt worden. Sie liegen dennoch noch über den mit **15 €/m³** ermittelten Grenzkosten. Die Betriebsversuche haben jedoch gezeigt, dass durch weitere Optimierungen ein großes Potenzial zu sehen ist: so ist es vorgesehen, den Durchsatz über die Aufenthaltszeit zu vergrößern. Ebenfalls wird es möglich, durch den Einsatz alternativer Betriebsmittel (z.B. andere Säuren) und einer Verringerung des Energieeinsatzes weitere Betriebskosten einzusparen. Das soll in einem Folgeprojekt mit der Demonstrationsanlage belegt werden.

Eine **Abschätzung der Auswirkung der P-Entfrachtung nach der P-RoC-Technologie auf die Methanbildung** konnte großtechnisch nicht erfolgen, da die Demonstrationsanlage nicht im Dauerbetrieb gefahren wurde und so der Beitrag der P-entfrachteten Gülle noch keine Auswirkungen auf die Biozönose im Fermentationsbehälter gezeigt hat. Versuche dazu im Labormaßstab, durchgeführt durch die Universität Hohenheim, haben gezeigt, dass keine negativen Auswirkungen (geringere CH₄-Produktion, längere notwendige Aufenthaltszeit) zu besorgen sein werden.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

6 PUBLIKATIONEN UND TAGUNGSBEITRÄGE

Breuer, J., Schulz, R., Pflanz, W., Ehbrecht, A., Kurz, H., Drescher, G., Schuhmann, R., Müller, T., Schenkel, H. (2012). Phosphatrückgewinnung aus Schweinegülle mittels Kristallisation an reaktivem Substrat. Vortrag auf dem 124 VDLUFA-Kongress in Passau.

Bündner Bauer. (23. November 2011). *Löst Separierung die Gülleprobleme?* Abgerufen am 6. November 2013 von http://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/dvs/lbbz/projekte/feldtag/Dokumente_Feldtag2009/Rueckblick_Feldtag_2011_BuendnerBauer.pdf

Ehbrecht, A., Schuhmann, R., Fuderer, T., & Schönauer, S. (17. Oktober 2012). *Patentnr. EP2511243A1*. Deutschland.

Euro-P. (2010). *Euro-P*. Abgerufen am 6. November 2013 von http://www.euro-p.de/?viewmode=showimage&image_id=73&lang=de&nav=G%FClleseparator

Fach, S. (22. März 2005). Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus Schlachthofabwasser. Weimar, Deutschland.

Fraunhofer- Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB. (2012). *Rückgewinnung von Nährstoffen zur Herstellung von Düngemitteln*. München: Fraunhofer-Gesellschaft.

Gefa GmbH. (2013). Abgerufen am 5. November 2013 von <http://www.gefa.com/separationstechnik-foerdertechnik-bogensiebe-pb.html>

Gethke-Albinus, K. (25. Mai 2012). Verfahren zur Gewinnung von Sekundärphosphaten aus flüssigen Stoffströmen und deren Einfluss auf die deutsche Phosphorbilanz. Aachen, Deutschland.

Gesell, Samuel (2013): Pflanzenverfügbarkeit von P-Recyclingprodukten. Masterarbeit am Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Fachgebiet Düngung und Bodenstoffhaushalt, der Universität Hohenheim.

Gyllex GmbH. (2013). *Kemira 812 p: Separation von Schweinegülle und Biomasse*. Abgerufen am 5. November 2013 von <http://www.heuser-haan.de/assets/plugindata/poolb/gyllex.pdf>

Hütter, Sarah-Kristina (2013): Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor im P-Roc-Produkt. Masterarbeit am Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Fachgebiet Düngung und Bodenstoffhaushalt, der Universität Hohenheim.

Jungbluth, T., Büscher, W., & Krause, M. (2005). *Technik Tierhaltung*. Stuttgart: Eugen Ulmer GmbH & Co.



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

Karlsruher Institut für Technologie. (2012). *Rahmenplan: Nährstoffe aus Gülle*. Karlsruhe.

Karlsruher Institut für Technologie. (2013). *Antrag auf kostenneutrale Projektverlängerung*. Karlsruhe.

Karlsruher Institut für Technologie. (9. Januar 2013). *Kompetenzzentrum für Materialfeuchte*. Abgerufen am 5. November 2013 von Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle: http://www.cmm.kit.edu/297_328.Php

Karlsruher Institut für Technologie. (18. Juli 2013). *Projekttreffen: Phosphorrückgewinnung aus Schweinegülle - Zusammenfassung der Forschungsergebnisse*. Karlsruhe.

Kerkering, M. (20. November 2012). *Trennungstechniken, Schlüssel für die Verarbeitung von Gärresten und Gülle*. Abgerufen am 5. November 2013 von http://www.3-n.info/pdf_files/Vortraege/121115_4_kerkering.pdf

Kowalewsky, H. (2009). *Gülleaufbereitung und -ausbringung*. Abgerufen am 7. 11 2013 von <http://www.landwirtschaftskammer.de/duesse/lehrschau/pdf/2009/2009-02-05-guelle-02.pdf>

Laurenz, L. Landwirtschaftskammer NRW. (11. 11 2010). *Übersicht und praktische Erfahrungen mit Separierverfahren, Separieren - worauf sollte man achten?* Abgerufen am 5. November 2013 von <http://www.duesse.de/znr/pdfs/2010/2010-11-11-guelle-01.pdf>

Lemitec GmbH. (2013). Abgerufen am 6. November 2013 von <http://www.lemitec-online.de/userImages/content/products/Schnittansicht-Dekanter.jpg>

Montag, D. (Februar 2008). *Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung- Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Anlagen*. Aachen, Deutschland.

Pflanz, W. (2012). *Einsatz des P-RoC-Verfahrens zur Reduzierung des Phosphor-Gehaltes in Schweinegülle*. Boxberg.

Pinnekamp, J. (31. Mai 2007). *Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren PHosPhorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm*. Aachen, Deutschland.

Reinhardt-Hanisch, A. (2013). *Ergebnisse HBT mit CaHPO₄*. Universität Hohenheim, Institut für Agrartechnik, Hohenheim.

Seaborne Umwelttechnik. (Februar 2007). *Seaborne Umwelttechnik*. Abgerufen am November 2013 von <http://www.seaborne-erl.de/>

Universität Bremen- Institut Umweltverfahrenstechnik. (kein Datum). *Wasser-Wissen Abwasserlexikon*. Abgerufen am 6. November 2013 von <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/s/images/siebbandpresse.gif>



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Vesterager. (2003). Abgerufen am 2013 von http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2008/2298/pdf/Montag_David.pdf

Weller, I. (31.05.2013). VDI Nachrichten, Phosphorreycling

Weller, I. (03/2014) Anlage zur Phosphorrückgewinnung aus Schweinegülle für die Green-Tec Awards 2014 nominiert, Kommunalwirtschaft

Weller, I. (21.05.2014), Anlage zur Phosphorrückgewinnung aus Schweinegülle, www.my-newsdesk.com



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

7 DANKSAGUNG

An erster Stelle gilt unser Dank der Europäischen Union wie auch dem Land Baden-Württemberg für die komplementäre Finanzierung des Verbundprojektes im Rahmen des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) mit dem Ziel der Stärkung der regionalen Wettbewerbsfähigkeit und Beschäftigung in der Förderperiode von 2007 bis 2013 aus dem Programm Umwelttechnik des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft des Landes Baden-Württemberg.

Wir danken der Landeskreditbank Baden-Württemberg, Bereich Finanzhilfen - in Persona den Damen Brotsmann, Marx, Bähr und Görlich - für die administrative Begleitung der Abwicklung der recht komplexen Zahlungsmodalitäten. In diesem Zusammenhang danken wir besonders Frau Rosemarie Bender vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) für ihren unermüdlichen Einsatz in Sachen Projektadministration.

Dem Projektträger Karlsruhe Baden-Württemberg-Programme (PTKA-BWP) sei gedankt für die Unterstützung in der Antragsphase - hier seien besonders Frau Silke Bohrmann, Herr Roland Heintz und Herr Dr.-Ing. Stefan Wigger genannt. Für das sehr engagierte Interesse am Thema des Projektes sei besonders Frau Silke Bohrmann gedankt.

Unser Dank gilt den Projektpartnern für das Engagement, das dazu geführt hat, dass das Projekt in dieser Weise erfolgreich bearbeitet werden konnte.: Der Landesschweinezuchtanstalt Boxberg am Bildung- und Wissenszentrum Boxberg, in Persona den Herren Schrade, Glöckler und Dr. Pflanz wie auch Frau Fahrnbach und den Herren Horn, Kemmer und Knöß; dem Ingenieurbüro Roth und Partner in Karlsruhe, hier seien die Herren Roth und Bischoff, wie auch Frau Kiefer, geb. Banzhaf und Frau Hirth genannt; der Firma Alltech Dosieranlagen GmbH, in Persona Frau Weller und die Herren Martin und Bach; Herrn Dr. Breuer von der LTZ Augustenberg wie auch der Universität Hohenheim mit der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie, vertreten durch Herrn Dr. Kurz und Herrn Drescher wie auch dem Fachgebiet Düngung und Bodstoffhaushalt am Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, vertreten durch Herrn Schulz. In diesem Zusammenhang danken wir auch der Familie Schneider als Betreiber der Biogasanlage in Boxberg für ihr Vertrauen in die Technologie.

Ganz besonders danken wir den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Fachbereiches Umwelttechnologie des Kompetenzzentrum für Materialfeuchte am KIT für ihre Leidenschaft, mit der sie das Projekt bearbeitet haben und ungeachtet von regulären Arbeitszeiten so manche Klippe bezwungen haben. In Persona sind das Frau Silke Schönauer, Frau Tanja Fuderer, Frau Rebekka Oberle, Frau Susanne Toball wie auch Herr Dmitriy Belykh und Frau Olga Komorskaia.

Schlussendlich gilt unser persönliches Dankeschön den Vertretern des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft des Landes Baden-Württemberg: Allen voran genannt sei hier Herr Minister Franz Untersteller und Referentin Frau Eva Mannhardt wie auch Frau Katrin Hohbach – für die Unterstützung und aktive Teilnahme an der Einweihungsfeierlichkeit der Demonstrationsanlage.



8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schema Separation von Flüssigmist (Kowalewsky, 2010)	4
Abbildung 2: Funktionsprinzip Bogensieb (nach Jungbluth, 2005)	5
Abbildung 3: Funktionsprinzip Siebbandpresse (Universität Bremen, 2013)	5
Abbildung 4: Funktionsprinzip Siebtrommelpresse (Firma Euro-P, 2013)	6
Abbildung 5: Funktionsprinzip Dekantierzentrifuge (Lemtec GmbH, 2013)	6
Abbildung 6: Funktionsprinzip Pressschneckenseparator (Bündner Bauer, 2011)	7
Abbildung 7: Gülleseparation „Kemira 812 P“ (nach Fa. Gyllex, 2013)	8
Abbildung 8: Prinzip der Elektrolyse (IGB, 2012)	9
Abbildung 9: Pilotanlage des Elektrolyse-Verfahrens (IGB, 2012)	9
Abbildung 10: Das Seaborne-Verfahren (Fa. Seaborne Umwelttechnik, 2013).....	10
Abbildung 11: Fließschema P-RoC-Verfahren	11
Abbildung 12: Planausschnitt	14
Abbildung 13: 10 ml Messkolben (links 150 µl Standardlösung, rechts 150 µl filtrierte Fermentationsgülle) mit der für die Messung vorbereiteten und mit Molybdänblau angefärbten Proben bei gleicher o-P-Konzentration	16
Abbildung 14: Filtrat von Zuchtgülle (a), Mastgülle (b) und Mischgülle (c)	17
Abbildung 15: Summenkurve über die Korngrößenverteilung bei Misch-, Mast- und Zuchtgülle sowie CSH	20
Abbildung 16: Rührbehälter mit Gülle bei laufendem Laborversuch.....	21
Abbildung 17: Vergleich der o-P-Konzentration bei 5 Gew.-%	21
Abbildung 18: P-Elimination unter Berücksichtigung der Veränderung des Blanks bei 5 Gew.- %.....	22
Abbildung 19: Vergleich der o-P-Konzentration bei 10 Gew.-%	22
Abbildung 20: P-Elimination unter Berücksichtigung der Veränderung des Blanks bei 10 Gew.-% CSH.....	23
Abbildung 21: Rührbank mit Versuchsansätzen A – G nach Beenden des Laborversuchs...	24
Abbildung 22: o-P-Konzentration über den Verlauf von 2h bei 6 unterschiedlichen Substraten und einem Blank.....	25
Abbildung 23: P-Elimination abzüglich Blank bei 6 unterschiedlichen Substraten.....	26
Abbildung 24: pH-Wert bei Blank und 6 unterschiedlichen Substraten	26
Abbildung 25: Leitfähigkeit bei Blank und 6 unterschiedlichen Substraten.....	27
Abbildung 26: Viskosität von Wasser und Mischgülle bei unterschiedlichen Temperaturen ..	28
Abbildung 27: A – keine Schaumbildung ohne CSH, B - Schaumbildung bei CSH-Zugabe, C – weniger Schaum beim Einleiten von Luft bei Rühren mit CSH.....	29
Abbildung 28: Fundamentlegung Container.....	31
Abbildung 29: Aufstellung Forschungscontainer	31
Abbildung 30: Dickstofftauchpumpe	32
Abbildung 31: Dickstoffpumpe mit Spiralschlauch	32
Abbildung 32: Dickstoffpumpe mit flexiblen Schlauch.....	32
Abbildung 33: Tauchmotorpumpe mit Einzugschnecke.....	33
Abbildung 34: Schnecke in Detailansicht.....	33
Abbildung 35: Laborcontainer – Innenansicht.....	34



Abbildung 36: Laboreinrichtung/Halbtechnikanlage34

Abbildung 37: Abflussrohre für das Abwasser (grau) und behandelte Gülle (rot) zur Grube Nord35

Abbildung 38: Abluftsystem35

Abbildung 39: Zuflüsse vom IBC-Container zur Halbtechnik-Anlage.....36

Abbildung 40: Durchflusstück mit 2 Anschlüssen zur Beschickung der Anlage36

Abbildung 41: IBC-Container mit Thermohaube37

Abbildung 42: Tauchsieder im Reaktionsbehälter37

Abbildung 43: Verlauf der P-Elimination bei unterschiedlichen Einflussgrößen.....38

Abbildung 44: Vergleich der o-P-Konzentration der kontinuierlichen Versuche V11, V13, V1539

Abbildung 45: Vergleich der P-Elimination der kontinuierlichen Versuche V11, V13, V15.....39

Abbildung 46: Vergleich der o-P-Konzentration der Batchversuche V10b, V12, V14 und dem kontinuierlichen Versuch V15.40

Abbildung 47: Vergleich der P-Elimination der Batchversuche V10b, V12, V14 und dem kontinuierlichen Versuch V1541

Abbildung 48: pH-Wert-Kontrolle der Kot-Elution.....43

Abbildung 49: Vergleich von Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten mit MilliQ und Leitungswasser eluiert.....43

Abbildung 50: Vergleich von Mastkot bei verschiedenen pH-Werten mit MilliQ und Leitungswasser eluiert.....44

Abbildung 51: Vergleich von Mast- und Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten mit MilliQ eluiert44

Abbildung 52: Vergleich von Mast- und Zuchtkot bei verschiedenen pH-Werten mit Leitungswasser eluiert.....45

Abbildung 53: o-P-Konzentration bei Elution von Mischgülle mit LW und MilliQ unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors.....46

Abbildung 54: Wechselstauverfahren im.....47

Abbildung 55: Kotabwurfklappe im Deckzentrum.....47

Abbildung 56: Maststall (C1).....47

Abbildung 57: Geöffneter Spaltenboden mit Beprobungsvorrichtung.....47

Abbildung 58: Geöffneter Spaltenboden mit Stöpsel zum Ablassen der Gülle48

Abbildung 59: Verlauf der o-P-Konzentration und des pH-Wertes unter den Spalten über einen Zeitraum von 3 Wochen in der Mast.49

Abbildung 60: Verlauf der o-P-Konzentration und pH-Wertes unter den Spalten über einen Zeitraum von 3 Wochen in der Zucht.....49

Abbildung 61: o-P-Konzentrationen bei unterschiedlichen pH-Werten von Schweinegülle, TP als schwarze Linie.51

Abbildung 62: Veränderung des pH-Wertes nach 7 respektive 4 Tagen51

Abbildung 63: Veränderung der Konzentration mit Abhängigkeit des pH-Wertes.....52

Abbildung 64: Verlauf des pH-Werts bei Zulauf zwischen pH = 5 und pH = 6 sowie die Differenz zwischen Zu- und Ablauf53

Abbildung 65: Verlauf o-P-Konzentration der Laborversuche mit unterschiedlich angesäuerter Mischgülle54

Abbildung 66: Schaumbildung im IB-Container nach 3 und 5 Minuten.....55



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft !



Baden-Württemberg

Abbildung 67: Schaumbildung im IB-Container von außen sichtbar.....	55
Abbildung 68: P-Elimination der Versuche mit angesäuerter Gülle in HTV 16 und HTV 17 ..	56
Abbildung 69: Vergleich der o-P-Konzentration von HTV 16 und HTV 17	56
Abbildung 70: Vergleich der pH-Werte von HTV 16 und HTV 17	57
Abbildung 71: Vergleich der Gülle-Temperatur von HTV 16 und HTV 17	57
Abbildung 72: Verlauf des TS über die Dauer des Versuchs	58
Abbildung 73: Tauchsieder zum Erwärmen der Gülle in den Reaktoren der Halbtechnikanlage	60
Abbildung 74: Fließschema der Demonstrationsanlage.....	61
Abbildung 75: Demonstrationsanlage zur Nährstoffrückgewinnung aus Gülle am Standort Boxberg.....	65
Abbildung 76: Vergleich der Phosphat-Elimination der Güllebehandlung im Normalbetrieb (I bzw. II) bzw. mit Säurevorbehandlung (III bzw. IV)	66
Abbildung 77: Wurzelkasten	72
Abbildung 78: Wachstum von Sommergerste mit unterschiedlichen Düngergaben im Vergleich zu einer Kontrolle auf Sandboden.....	73
Abbildung 79: Wachstum von Ackerbohne mit unterschiedlichen Düngergaben im Vergleich zu einer Kontrolle auf Sandboden	73



Europäische Union

Europäischer Fonds für regionale Entwicklung

investition in
Ihre Zukunft!



Baden-Württemberg

9 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Übersicht der gängigen Separationstechniken (Kerkering, 2010).....	4
Tabelle 2: Gesamtübersicht der ermittelten Parameter von den erhaltenen Gülleproben	18
Tabelle 3: Hauptelement- und Schwermetallgehalte der untersuchten Güllequalitäten.....	19
Tabelle 4: Korngrößenverteilung verschiedener Güllearten sowie TS.....	19
Tabelle 5: Beschreibung der neuen Substrate	23
Tabelle 6: Konzentration verschiedener Elemente und Schwermetalle der unterschiedlichen Substrate	27
Tabelle 7: Auflistung der Modifikation der Versuchsparameter	30
Tabelle 8: Tabelle 8: P-Gehalte von Urin- und Kotproben.....	42
Tabelle 9: Zusammenfassung der P-Bilanz (Werte in Klammern bei hypothetischem Versuchsende bei 20 % P-Elimination).....	53
Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse von HTV 16 und HTV 17	59
Tabelle 11: Auflistung der Versuchsparameter	65
Tabelle 12: Übersicht der Kennwerte, Bilanzen und Parameter der Produkte.....	67
Tabelle 13: Konzentration der Schwermetalle in den Produkten der Halbtechnikversuche. ..	68
Tabelle 14: Konzentration der Hauptelemente in den Produkten der Halbtechnikversuche ..	68
Tabelle 15: Anreicherung verschiedener Elemente auf dem Produkt ausgehend der Mengen des Zulaufs.....	69
Tabelle 16: Untersuchungsmethoden zur Phosphatextraktion	69
Tabelle 17: Darstellung der Elementgehalte der generierten Sekundärphosphate.....	70
Tabelle 18: Darstellung der Phosphatlöslichkeiten eines P-RoC-Produktes im Vergleich zu einem herkömmlichen Düngemittel.....	71
Tabelle 19: Cu und Zn-Gehalte in Ackerbohne (in mg/kg TS) der Düngungsvarianten	73
Tabelle 20: Wurzellängendichten, Wurzelmasse und Sprossmasse von Sommergerste der P-RoC- und Schlackenvariante im Wurzelkastenversuch	74
Tabelle 21: Zusammenfassung der Kosten im Vergleich zum P-RoC-Verfahren	76
Tabelle 22: Opportunitätskostenvergleich P-Roc Verfahren (Leistungen des Verfahrens)	77
Tabelle 23: Prognose der Betriebskosten P-RoC-Verfahren.....	79
Tabelle 24: Darstellung der Kosten der P-Entfrachtung je m ³ Gülle für Betriebsmittel (Stand Juli 2014).....	80