



56. Biogas – Fachtagung Thüringen, 09.06.2022 in Stadtroda

Höhere Herbstausbringung von Gärrest durch Stickstoffverschiebung? Machbarkeitsbetrachtung

Björn Schwarz, Fraunhofer IKTS

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Agenda

- 1. Hintergrund/Motivation**
- 2. Lösungsansatz**
- 3. Laborversuche Kreislaufstrippung**
- 4. Upscaling/Lagerbewirtschaftung**
- 5. Kosten**
- 6. Zusammenfassung/Ausblick**

Hintergrund, Motivation

DüV - Düngeverordnung

- EU-Nitratrichtlinie → Düngeverordnung
 - **Stickstoff**-Obergrenzen (inkl. Wirtschaftsdünger)
 - Deckel bei 170 kg/(ha*a)
 - Wesentlicher Nährstoffgehalt >1,5 % N_{ges} im Feststoff (→ Gärreste 5 bis 10 %)
 - Wesentlicher Gehalt an verfügbarem Stickstoff (NH₄): >10 % von N_{ges} (→ Gärreste 40 bis 50 %)
 - → längere Sperrzeiten für Ausbringung (insbesondere im Herbst)
 - → Besondere Vorgaben für Einarbeitung in den Boden
 - → zum Teil Ausnahmen bei Winterfrüchten, aber nur bis 30 kg NH₄-N oder 60 Kilogramm N_{ges} (bis 1. Oktober)
- Konsequenzen für Landwirtschaft
 - **Herbst:** Nur wenig Masse kann ausgebracht werden
 - → Lager nicht leer → Mehr Lagerbedarf für Sperrzeiten
 - → Ausbringung nicht effektiv, da nur wenige m³/ha erlaubt
 - **Frühjahr:** Viel Masse muss auf einmal ausgebracht werden
 - → hoher Konkurrenzdruck bei Ausbringdienstleistungen
 - → Böden häufig feucht → schwierige Ausbringung

Nährstoffmanagement gewinnt an Bedeutung

NEU: Düngepreise → Kein Düngewert durch Emissionen oder Auswaschung verlieren

Lösungsansatz

FNR-Projekt: N-Shift

„N-Shift“ (FKZ: 22036318)

Verfahren für eine Nährstoffverschiebung in Wirtschaftsdüngern für eine effizientere Ausbringung, Phase 1: Labortechnische Untersuchungen

- 07/20 – 06/21
- Abschlussbericht am 25.03.22 veröffentlicht
- Zielstellungen
 - Labortechnische Verfahrensentwicklung
 - Nachweis der Funktionsfähigkeit
 - Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

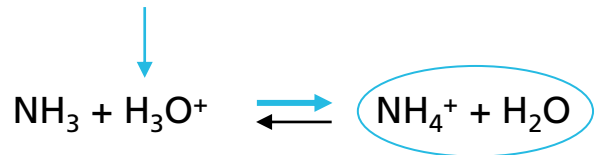
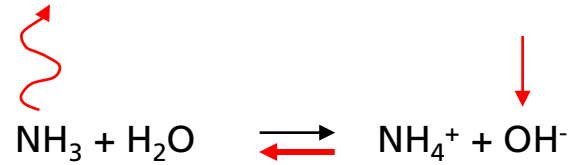


Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

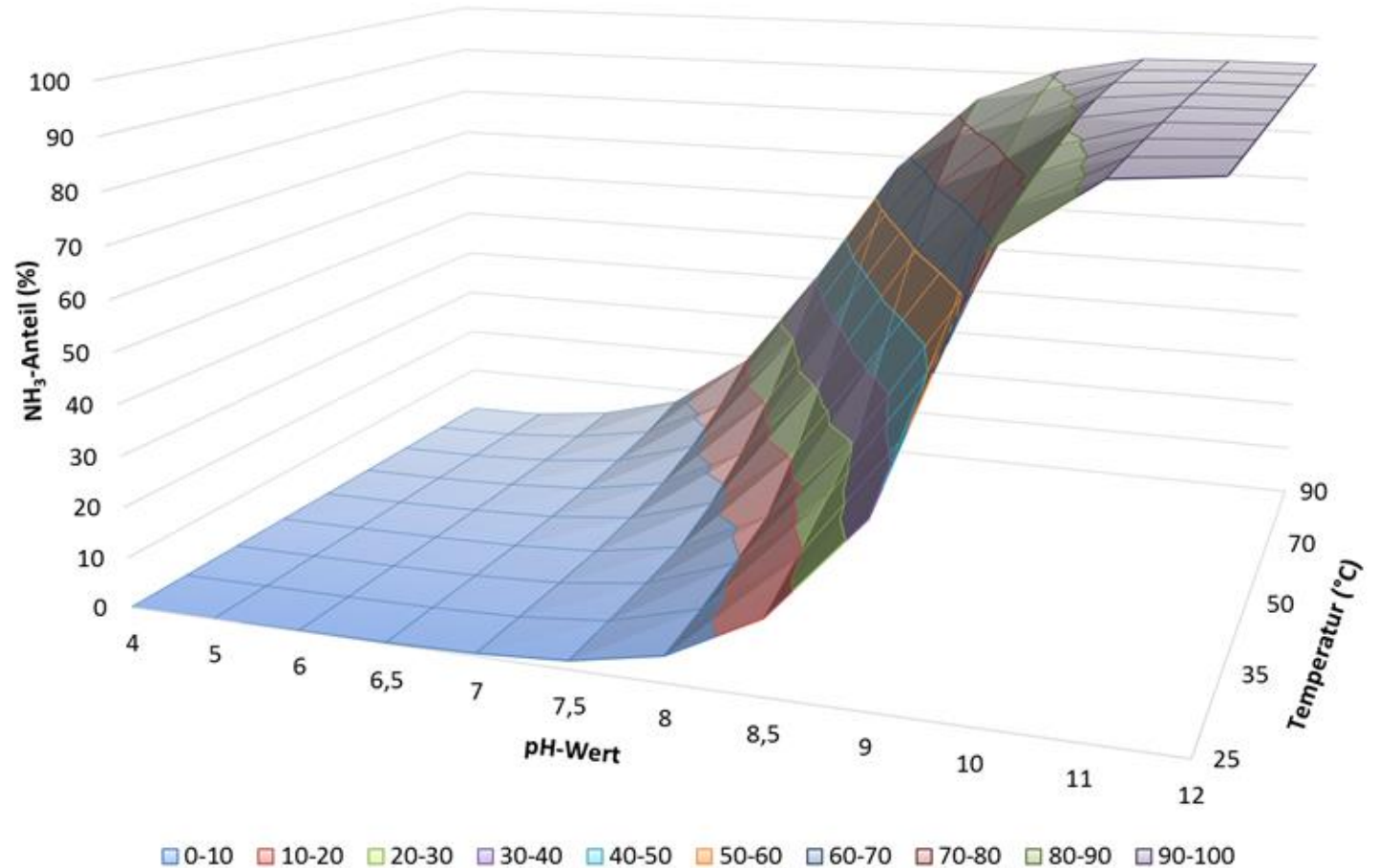
Lösungsansatz

Das Gleichgewicht von NH_4 und NH_3

Ammoniak (flüchtig)



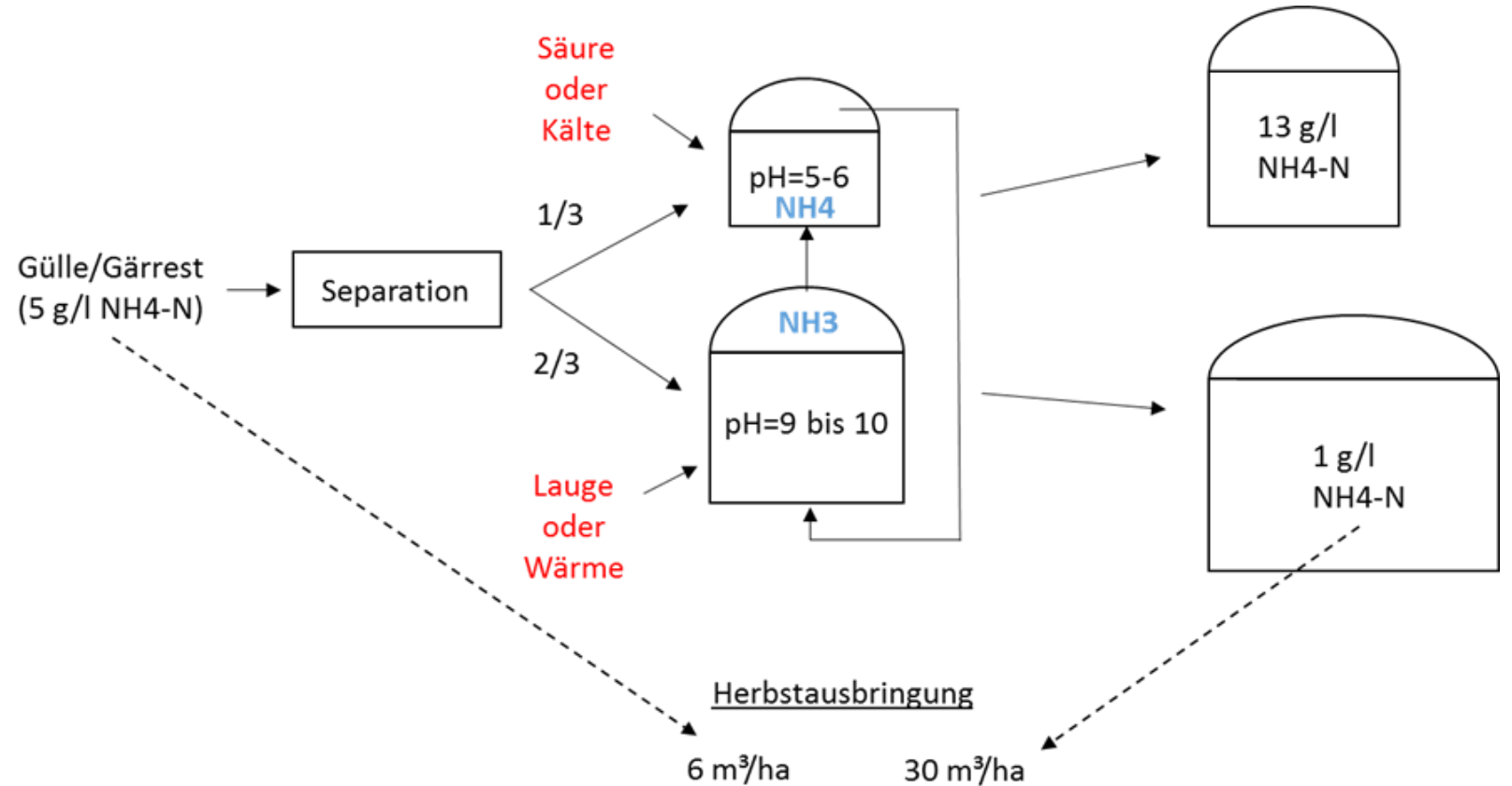
Ammonium (gelöst)



Lösungsansatz

N-Verschiebung durch Kreislaufstrippung

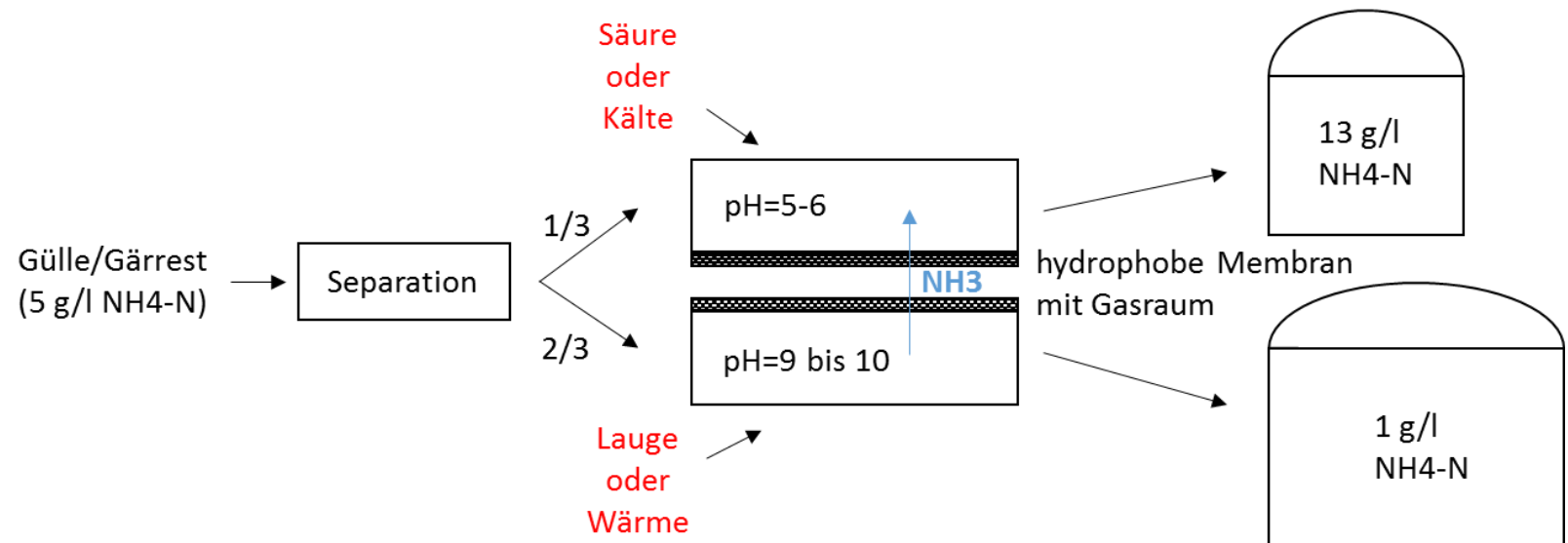
- Splittung der Gärreste
- Variation von pH-Wert und Temperatur
- Übertragung von Ammoniak **mittels Strippgas (im Kreislauf)**
- Erzeugung
 - einer kleineren Menge mit höherem N-Gehalt → Frühjahrdüngung
 - einer größeren Menge mit niedrigem N-Gehalt (insbesondere NH₄) → Herbstausbringung



Lösungsansatz

N-Verschiebung durch Membrankontaktor

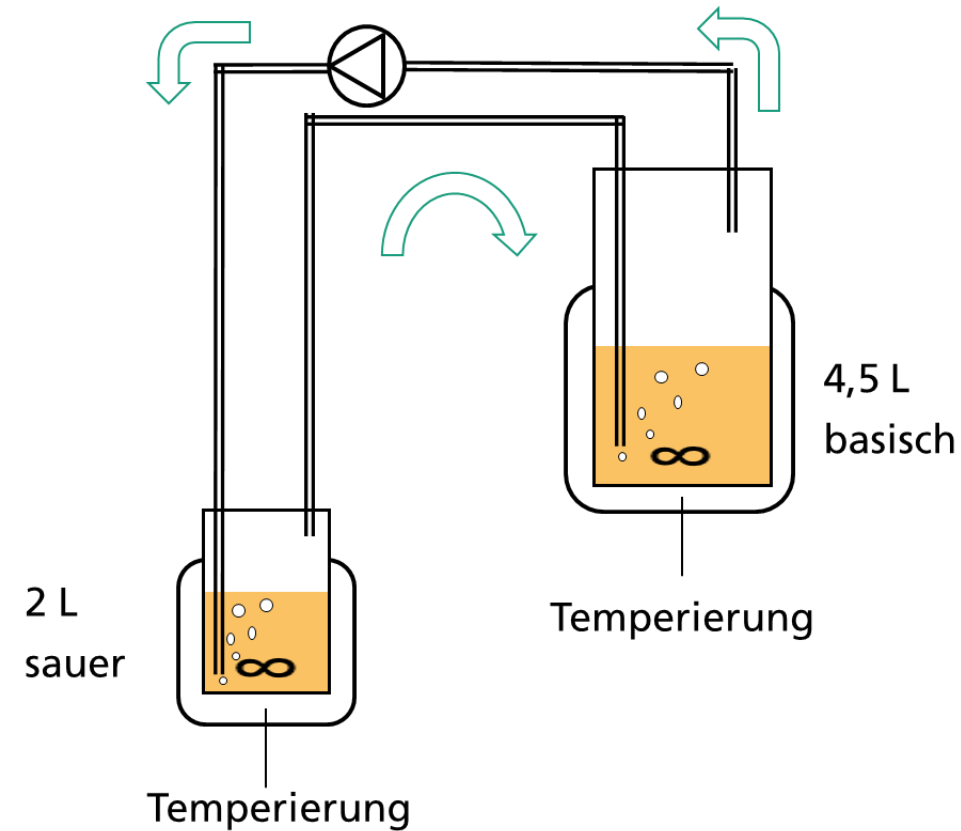
- Alternative Möglichkeit der technischen Umsetzung
- Variation von pH-Wert und Temperatur
- Übertragung von Ammoniak **durch eine hydrophobe Membran**
- Erzeugung
 - einer kleineren Menge mit höherem N-Gehalt → Frühjahrdüngung
 - Einer größeren Menge mit niedrigem N-Gehalt (insbesondere NH₄) → Herbstausbringung



Laborversuche Kreislaufstrippung

Labortechnische Strippanlage

- 2 temperierte und gerührte Glasreaktoren
 - Austragsreaktor (groß)
 - Eintragsreaktor (klein)
- Gasdicht über Gasschläuchen verbunden
- Gasaustausch über Schlauchpumpe (ca. 40 bis 120 Liter pro Stunde)
- Geschlossenes System ohne Emissionen
- Analytik:
 - pH-Wert, el. Leitfähigkeit
 - $\text{NH}_4\text{-N}$
 - Ausgewählte Ionen



Laborversuche Kreislaufstrippung

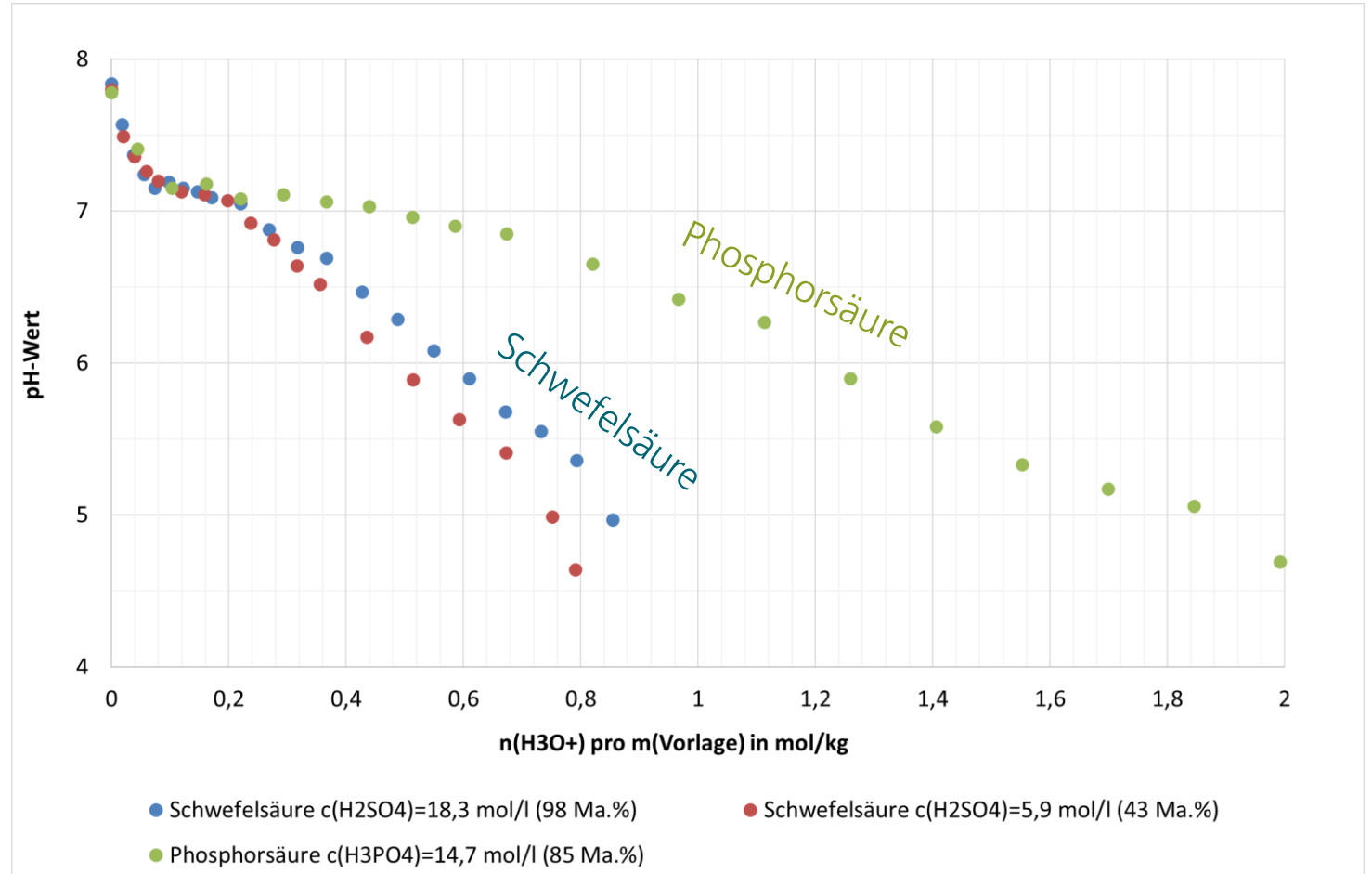
pH-Wert-Einstellung

Welche Säure?

- Schwefelsäure
 - Günstig, Sulfat als Nährstoff (?)
- Phosphorsäure
 - Wichtiger Pflanzennährstoff, aber nicht überall
- Salpetersäure
 - Zusätzlicher Stickstoffeintrag
- Organische Säuren
 - Gute Umweltverträglichkeit
 - Aber biologischer Abbau
 - Und schlechte Dissoziation, teuer

H_2SO_4 (98%ig): 23,3 L/m³

H_3PO_4 (85%ig): 42,5 L/m³



Laborversuche Kreislaufstrippung

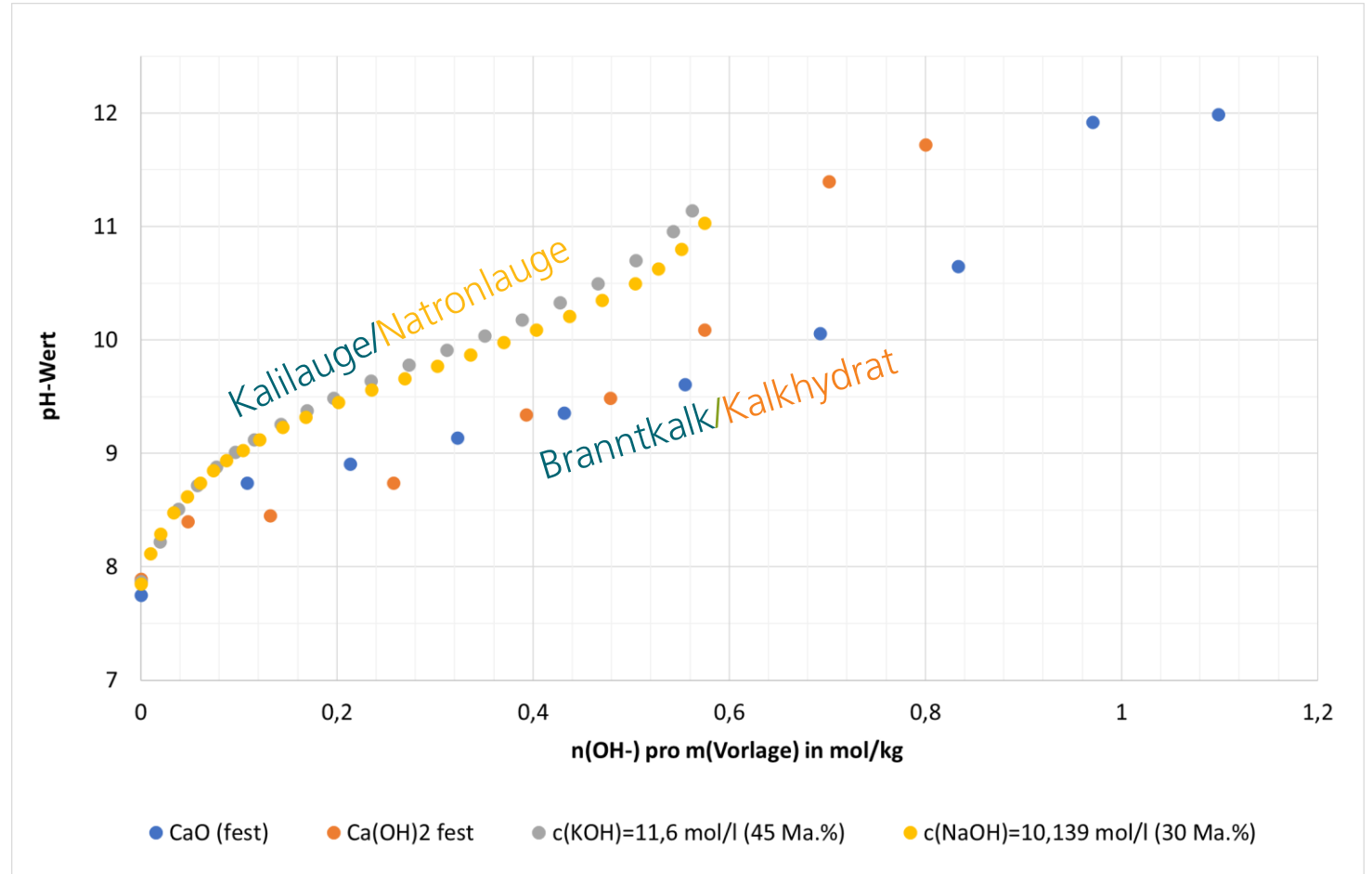
pH-Wert-Einstellung

Welche Base?

- Natriumhydroxid
 - Verfügbar, (Natrium als Nährstoff (??))
- Kaliumhydroxid
 - Wichtiger Makronährstoff
- Calciumhydroxid/Calciumoxid
 - Günstig
 - Pflanzennährstoff
 - Kalkung der Böden gegen Versauerung (Nährstofffixierung?)

Ca(OH)_2 (fest): 31 kg /m³

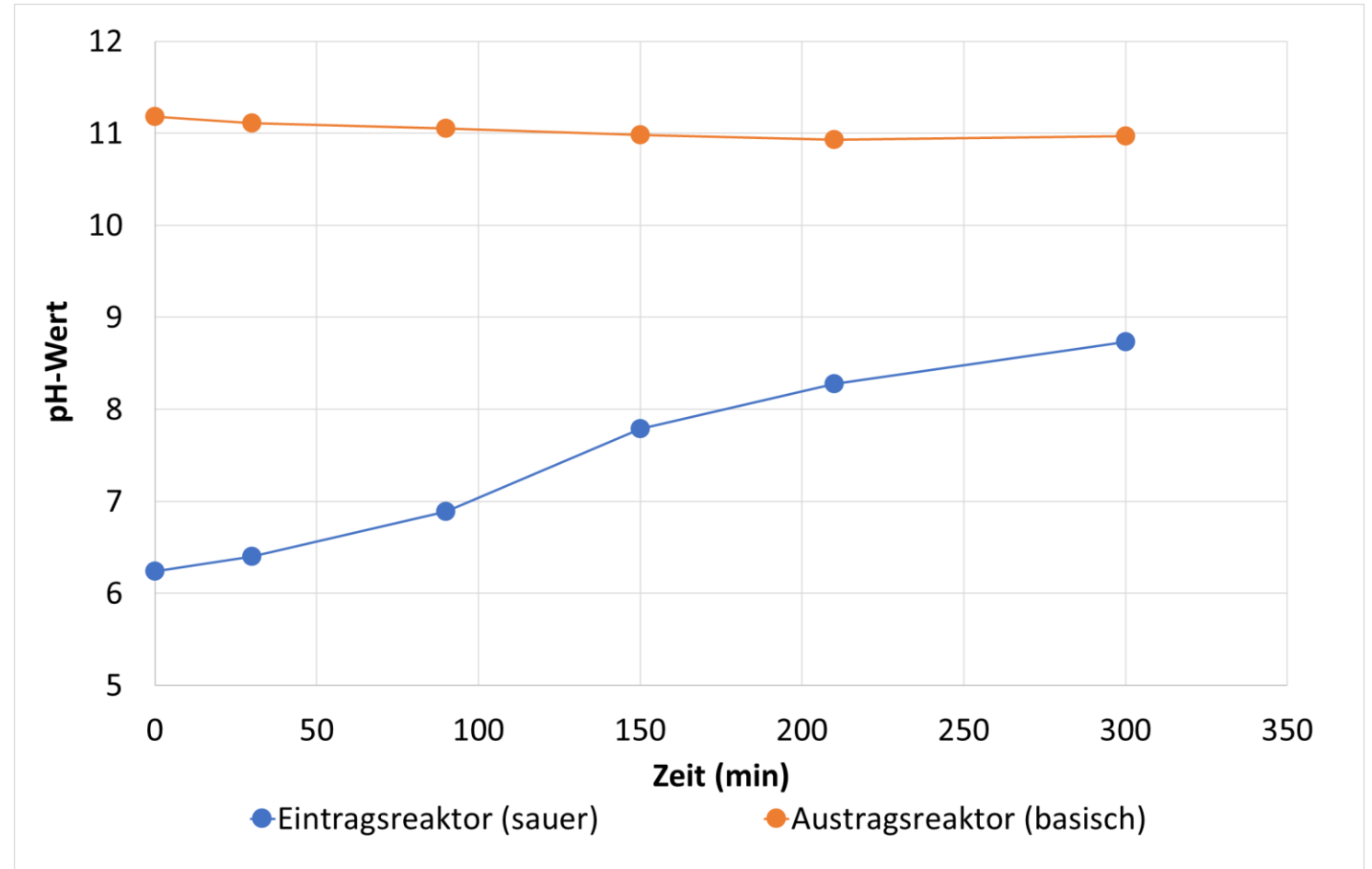
NaOH (50 %ig): 22 L/m³



Laborversuche Kreislaufstrippung

pH-Wert - Entwicklung

- Anstieg des pH-Wertes im kleineren Eintragsreaktor (20°C)
- Abnahme des pH-Wertes im größeren Austragsreaktor (50°C)
- Deutliche Abnahme der Übertragungsrate von NH_3 für pH-Werte > 8
- Insgesamt hier nur ca. 2 % N-Übertragung



Laborversuche Kreislaufstrippung

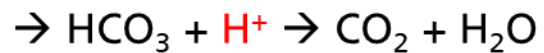
pH-Wert - Entwicklung

NH₃-Anreicherung

Eintrag von NH₃

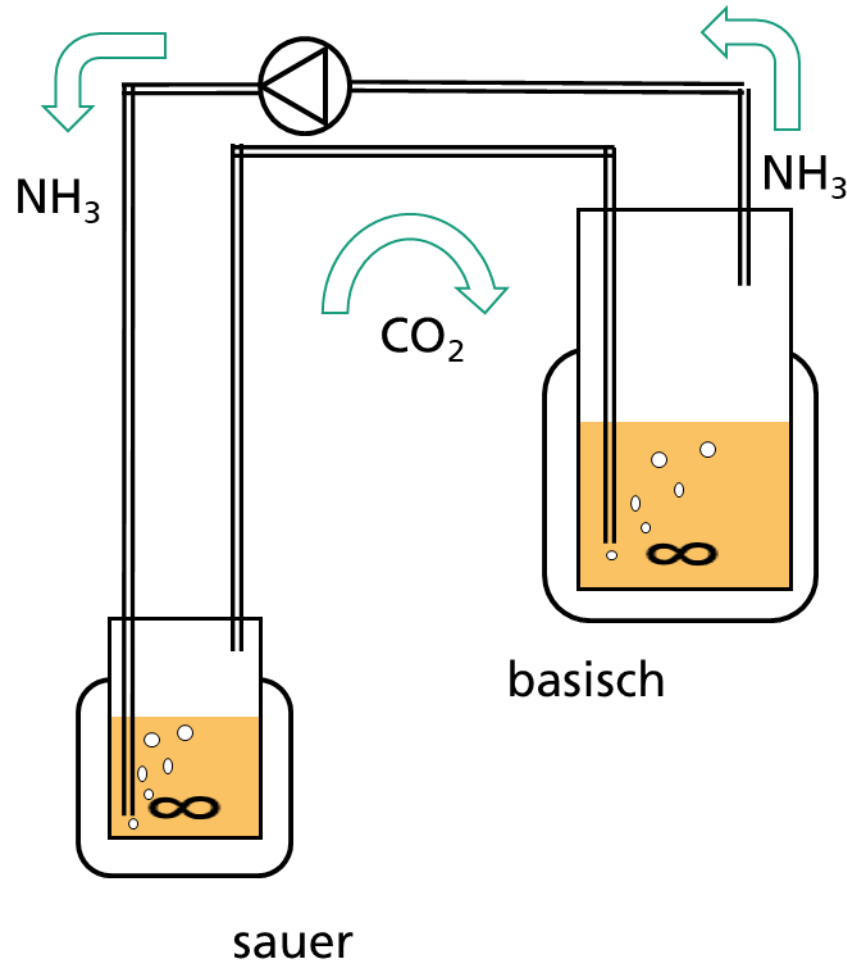


CO₂ wird ausgestrippt (pH < 8,7)



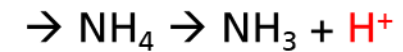
(bis Carbonatpuffer aufgebraucht)

→ H⁺ wird verbraucht → pH steigt

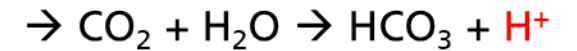


NH₃-Abreicherung

NH₃ wird ausgestrippt (pH > 8)



Eintrag von CO₂

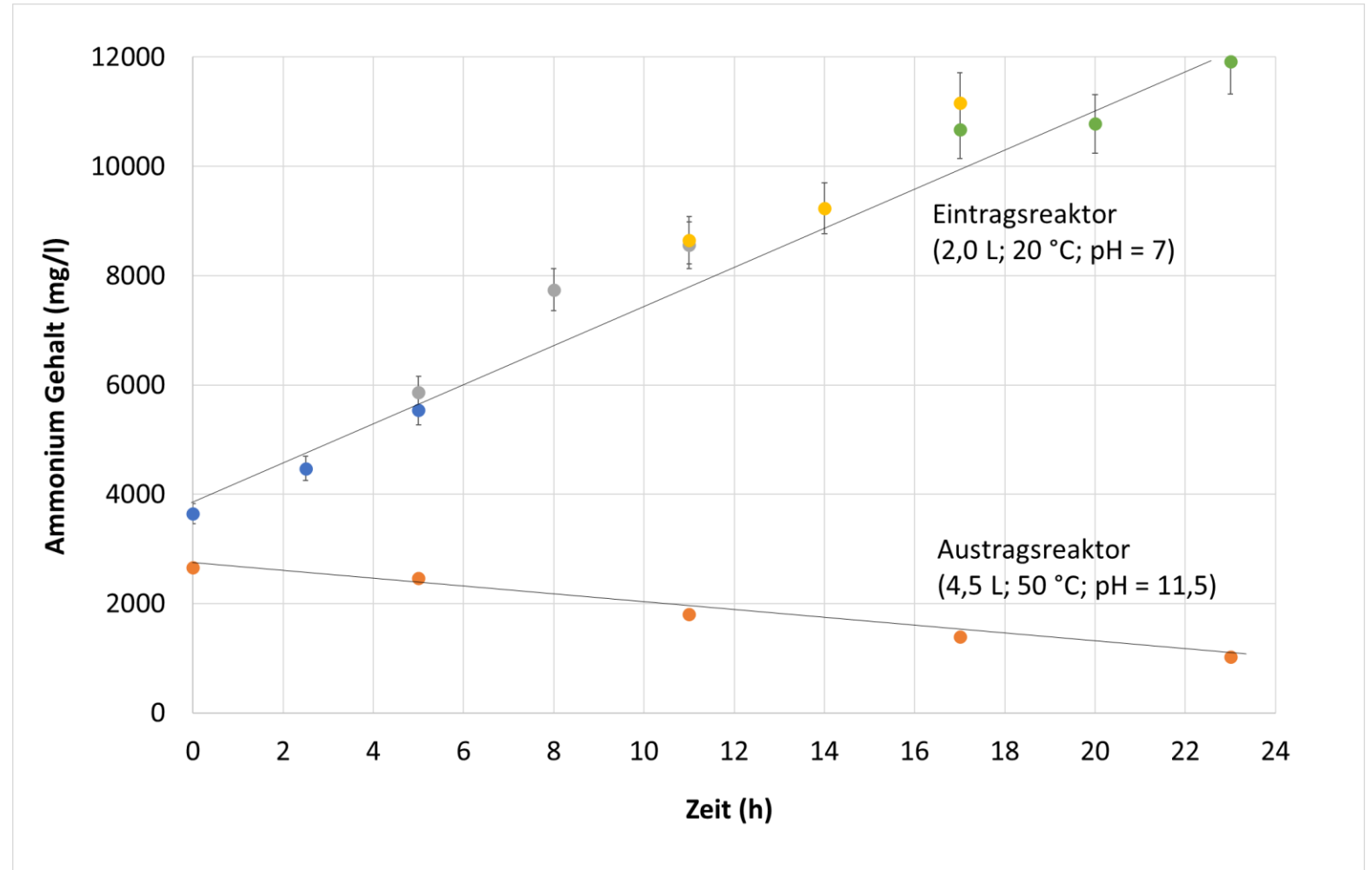


→ H⁺ wird frei → pH sinkt

Laborversuche Kreislaufstrippung

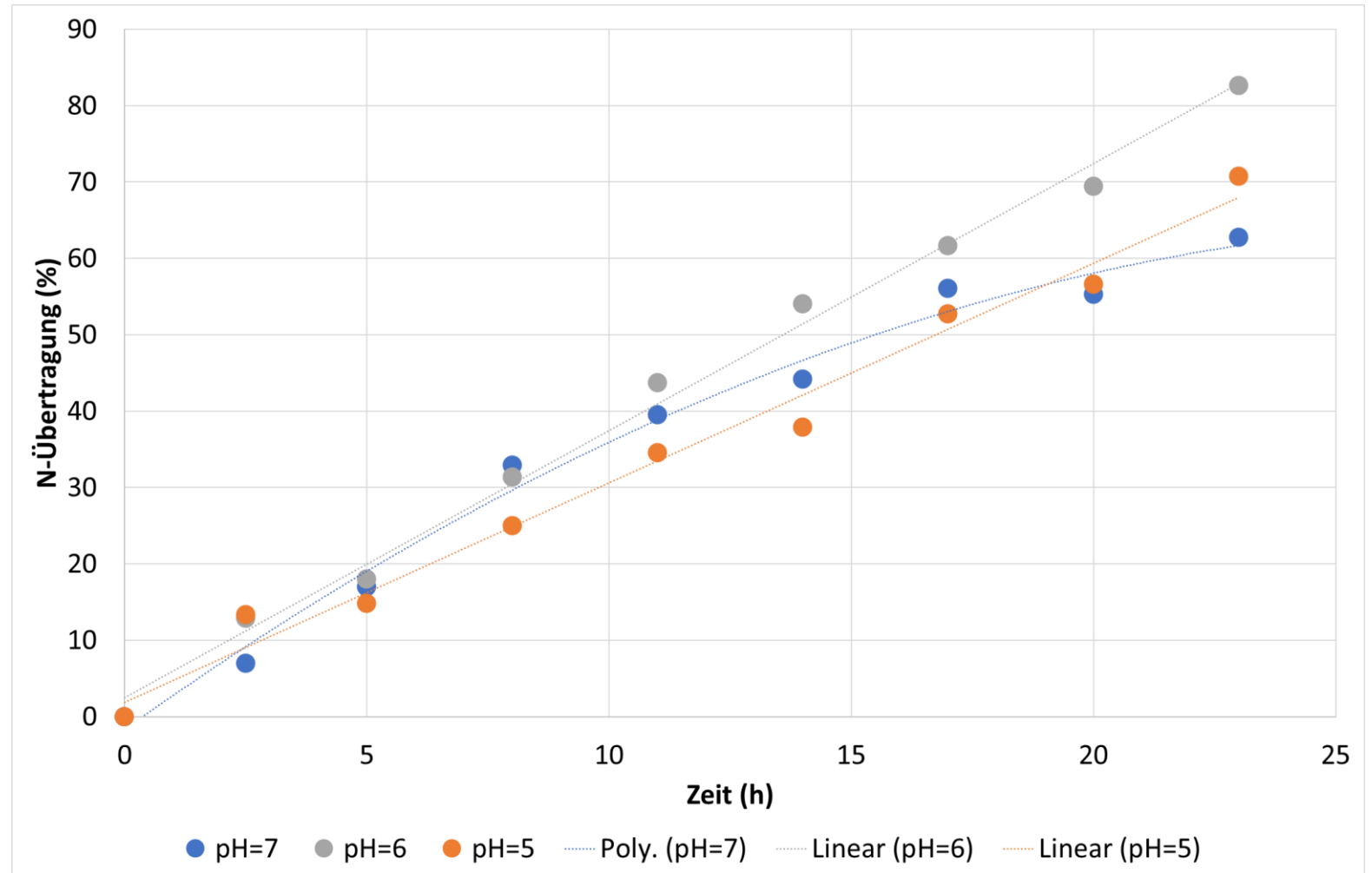
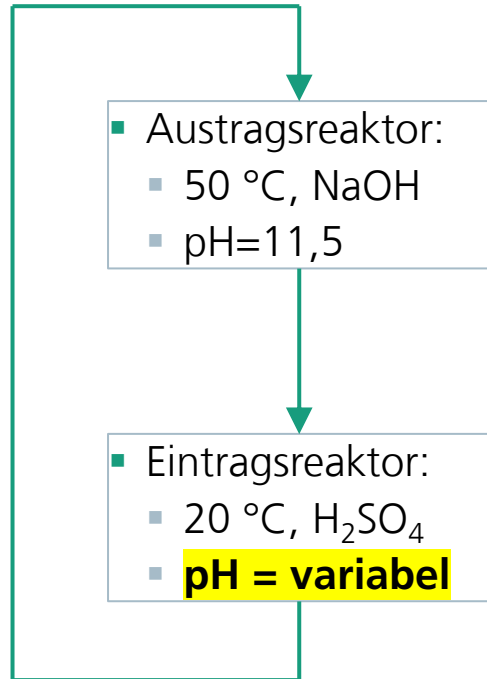
Entwicklung der NH_4 -Gehalte

- Regelmäßige Zugabe von:
 - H_2SO_4 im Eintragsreaktor (hier $\text{pH} = 7$)
 - Ca. 30 % vor und 70 % während der Stripplung
 - NaOH im Austragsreaktor
 - Ca. 55 % vor und 45 % während der Stripplung
- Kontinuierlicher Übertrag von NH_3 realisiert



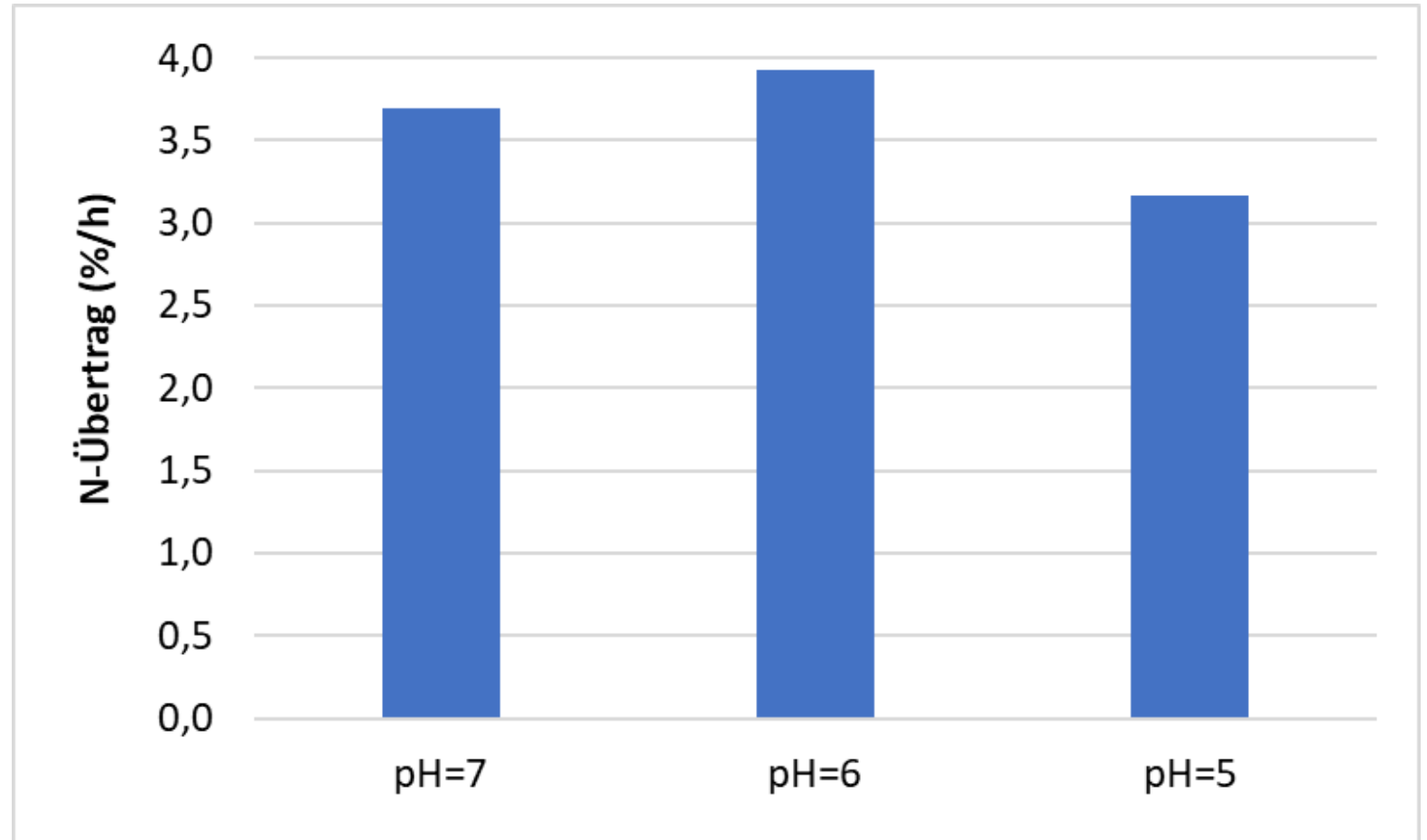
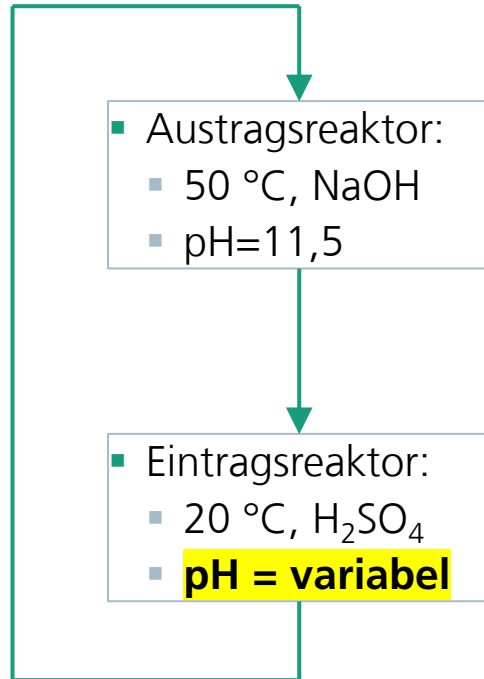
Laborversuche Kreislaufstrippung

pH-Wert im Eintragsreaktor



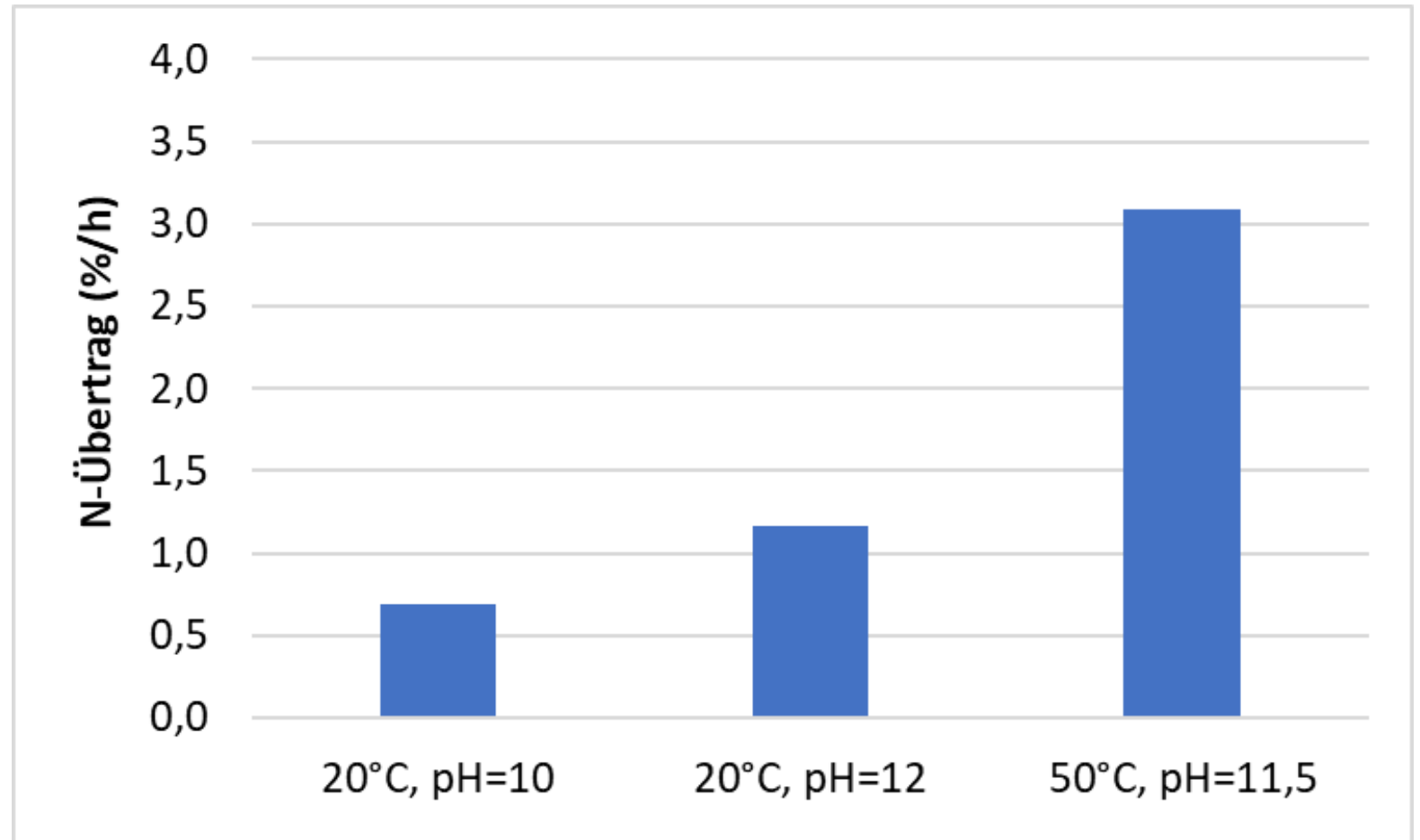
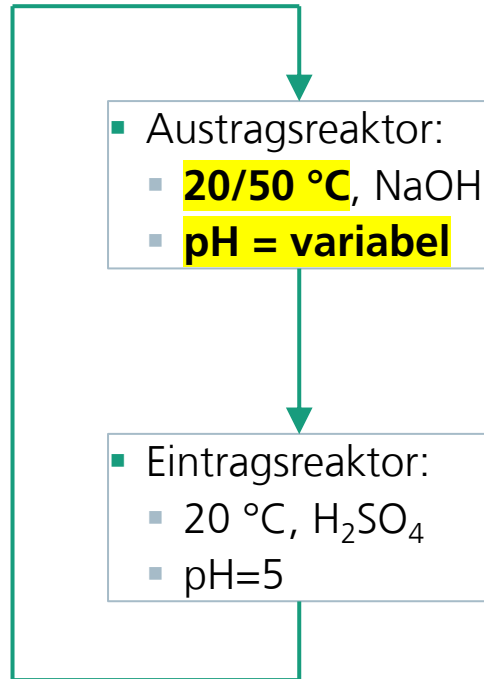
Laborversuche Kreislaufstrippung

pH-Wert im Eintragsreaktor



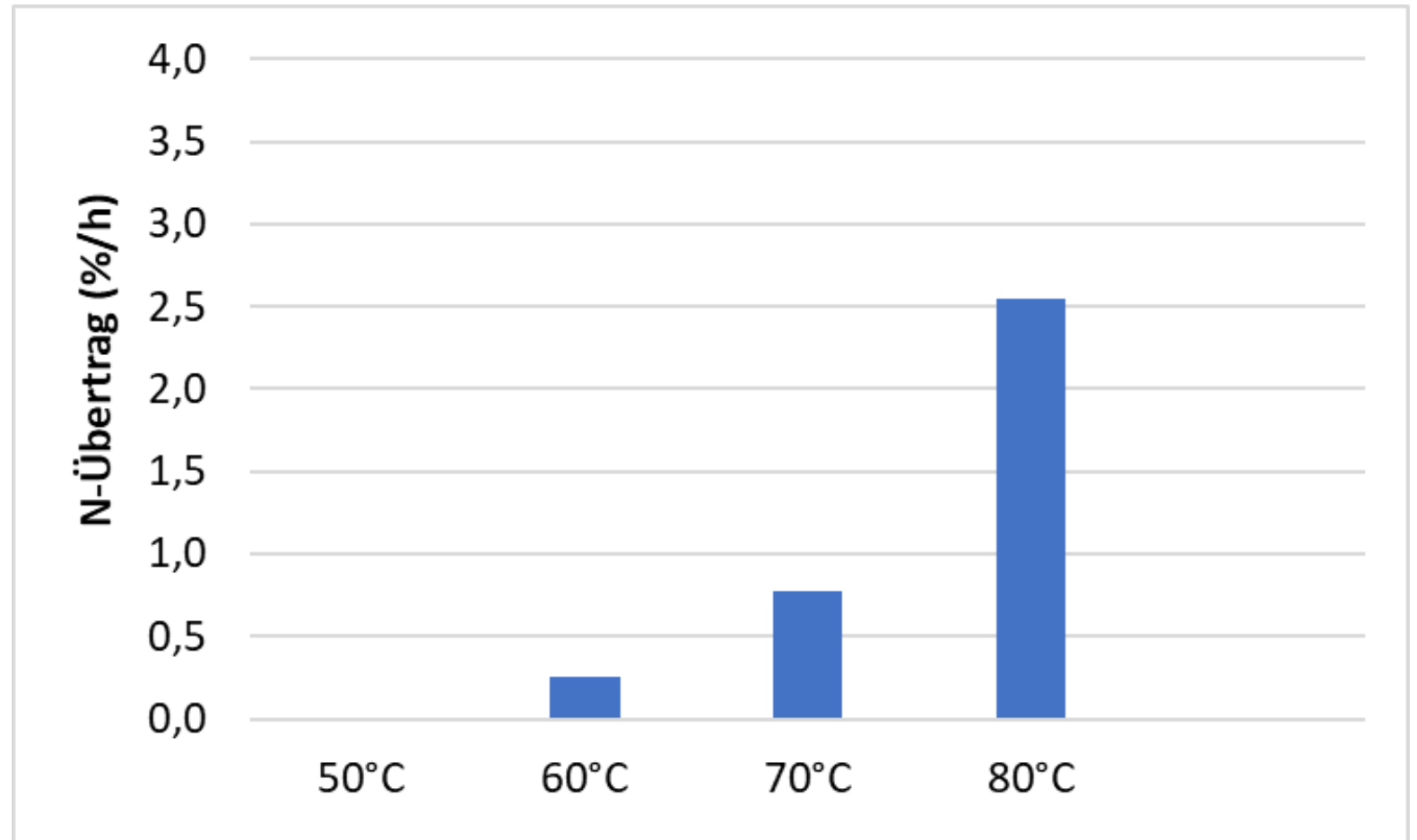
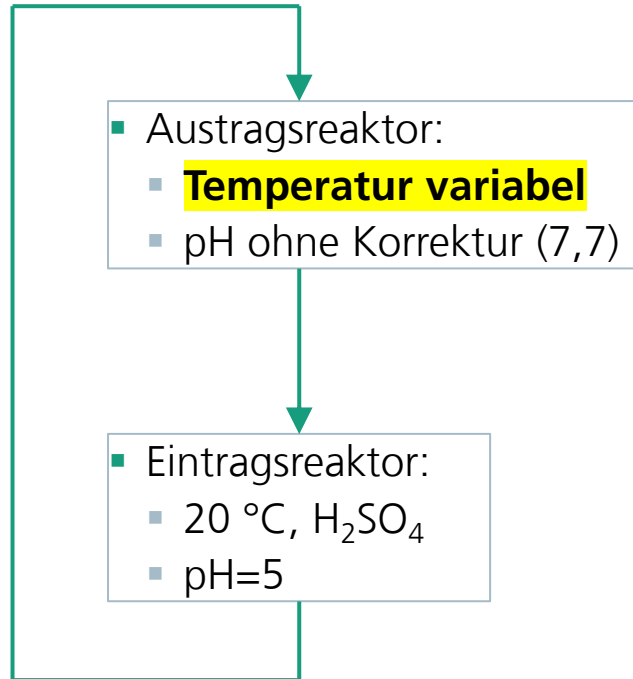
Laborversuche Kreislaufstrippung

pH-Wert und Temperatur im Austragsreaktor



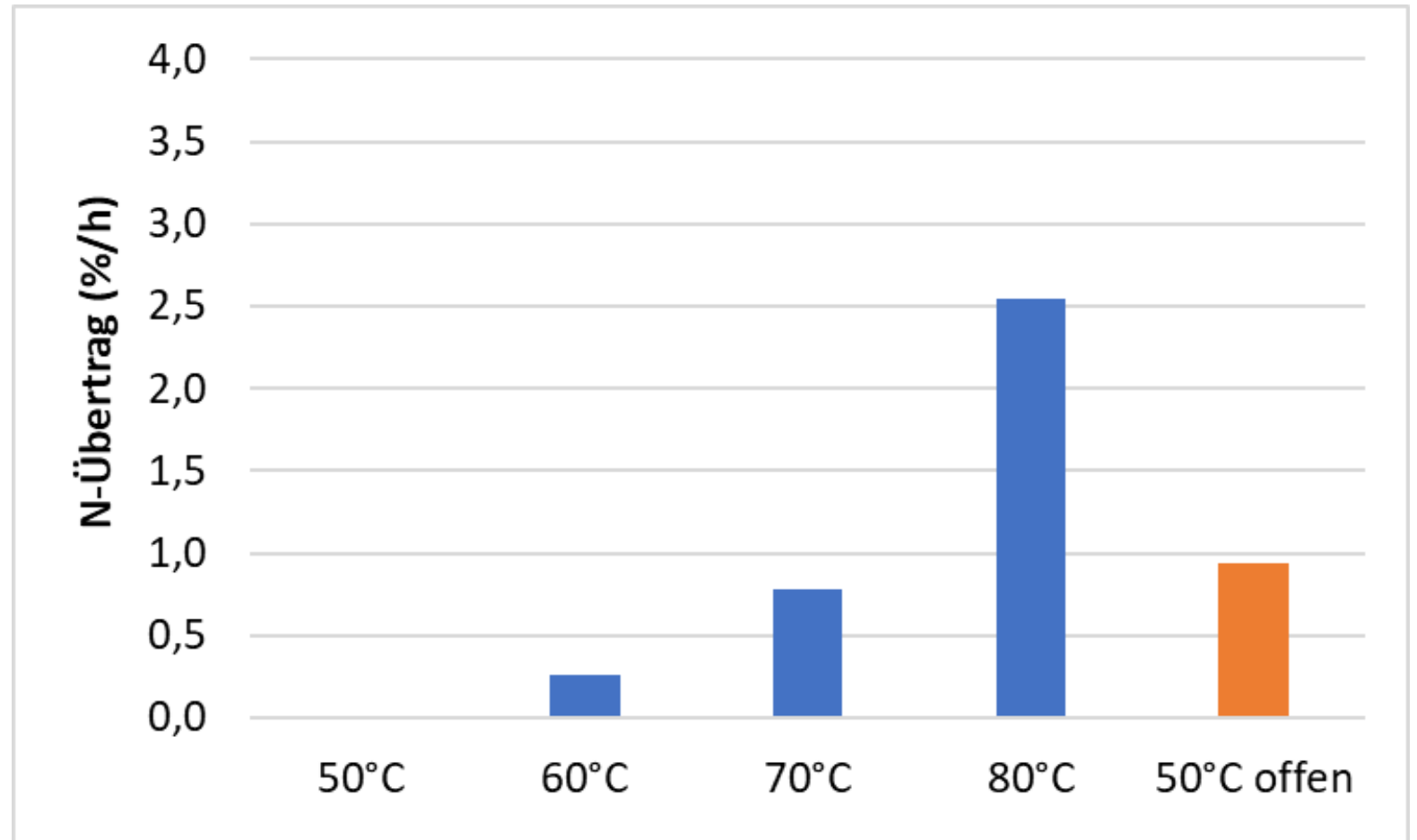
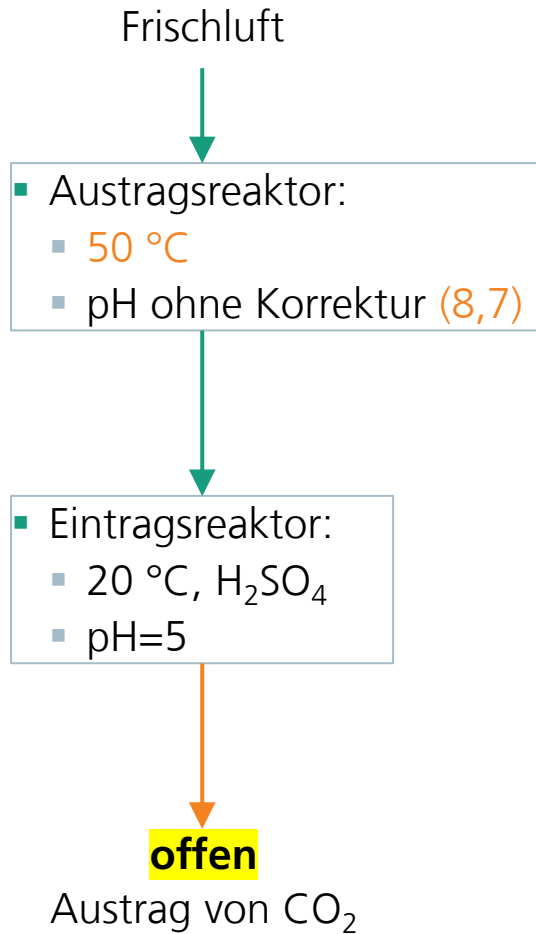
Laborversuche Kreislaufstrippung

Temperatur im Austragsreaktor



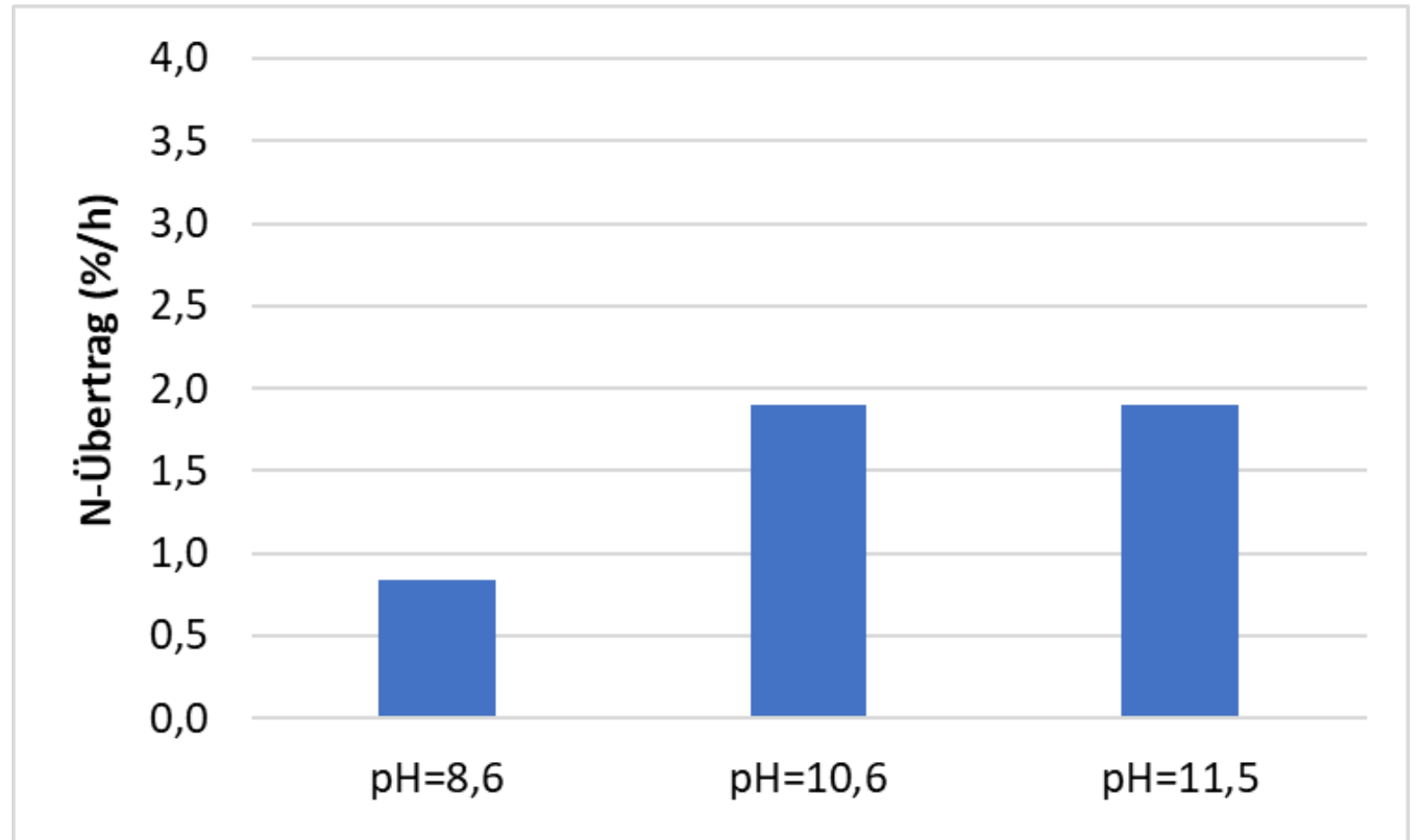
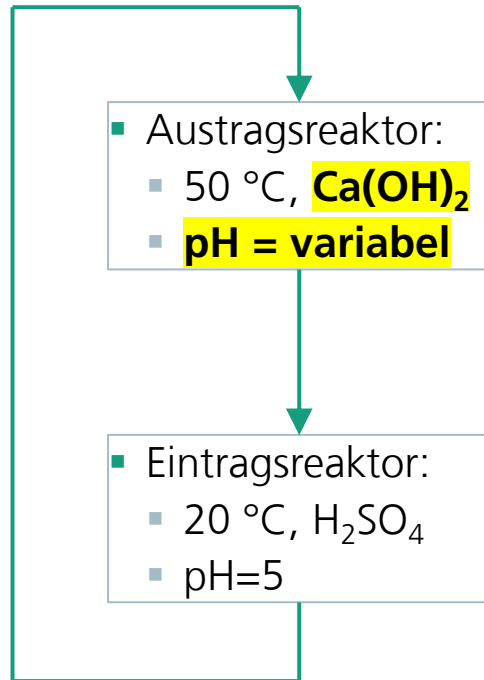
Laborversuche Kreislaufstrippung

Temperatur im Austragsreaktor



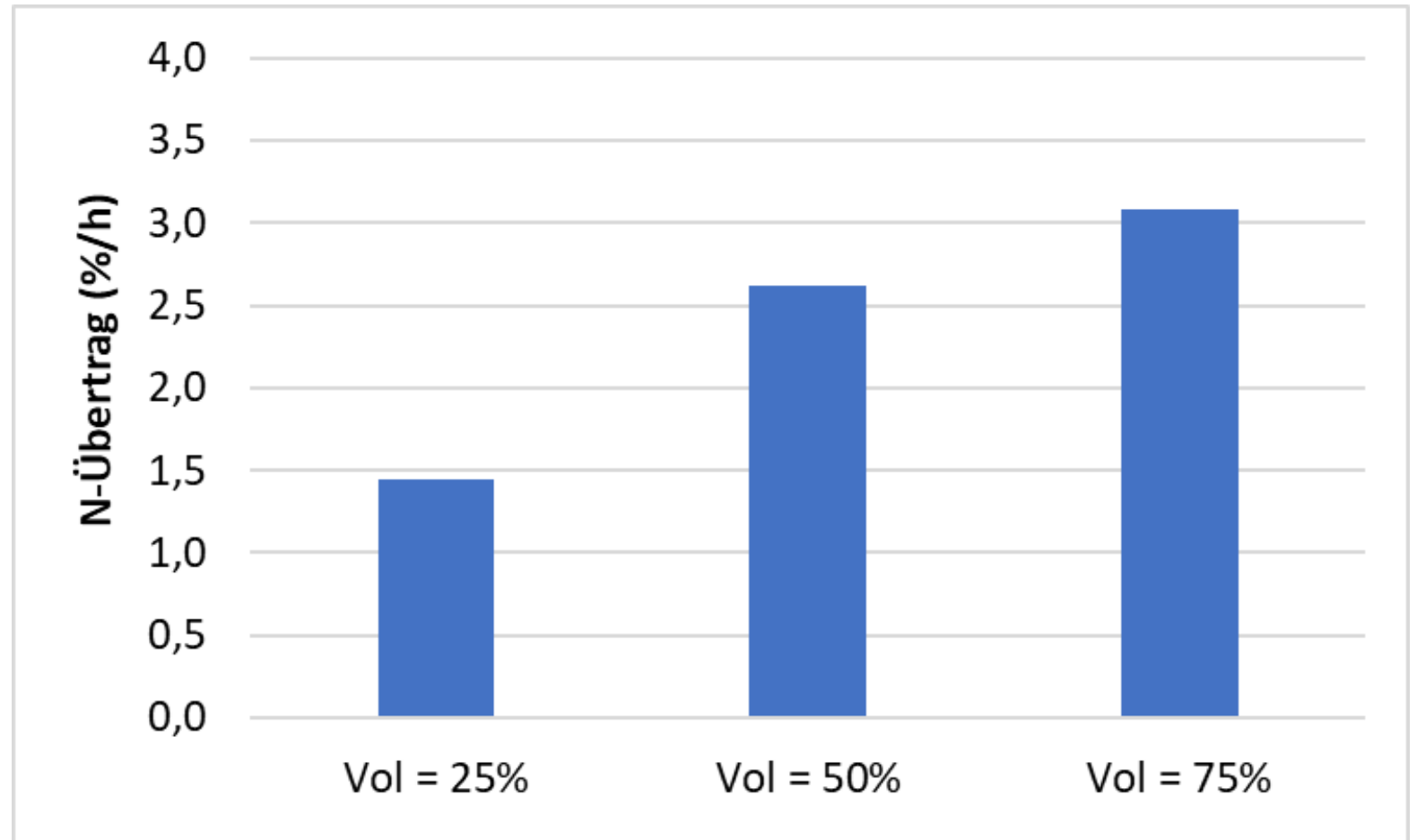
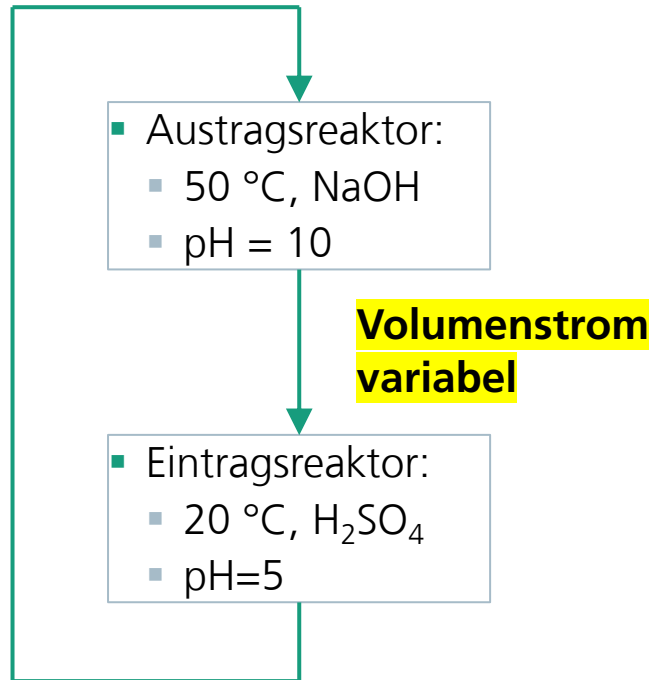
Laborversuche Kreislaufstrippung

Einsatz von Ca(OH)_2



Laborversuche Kreislaufstrippung

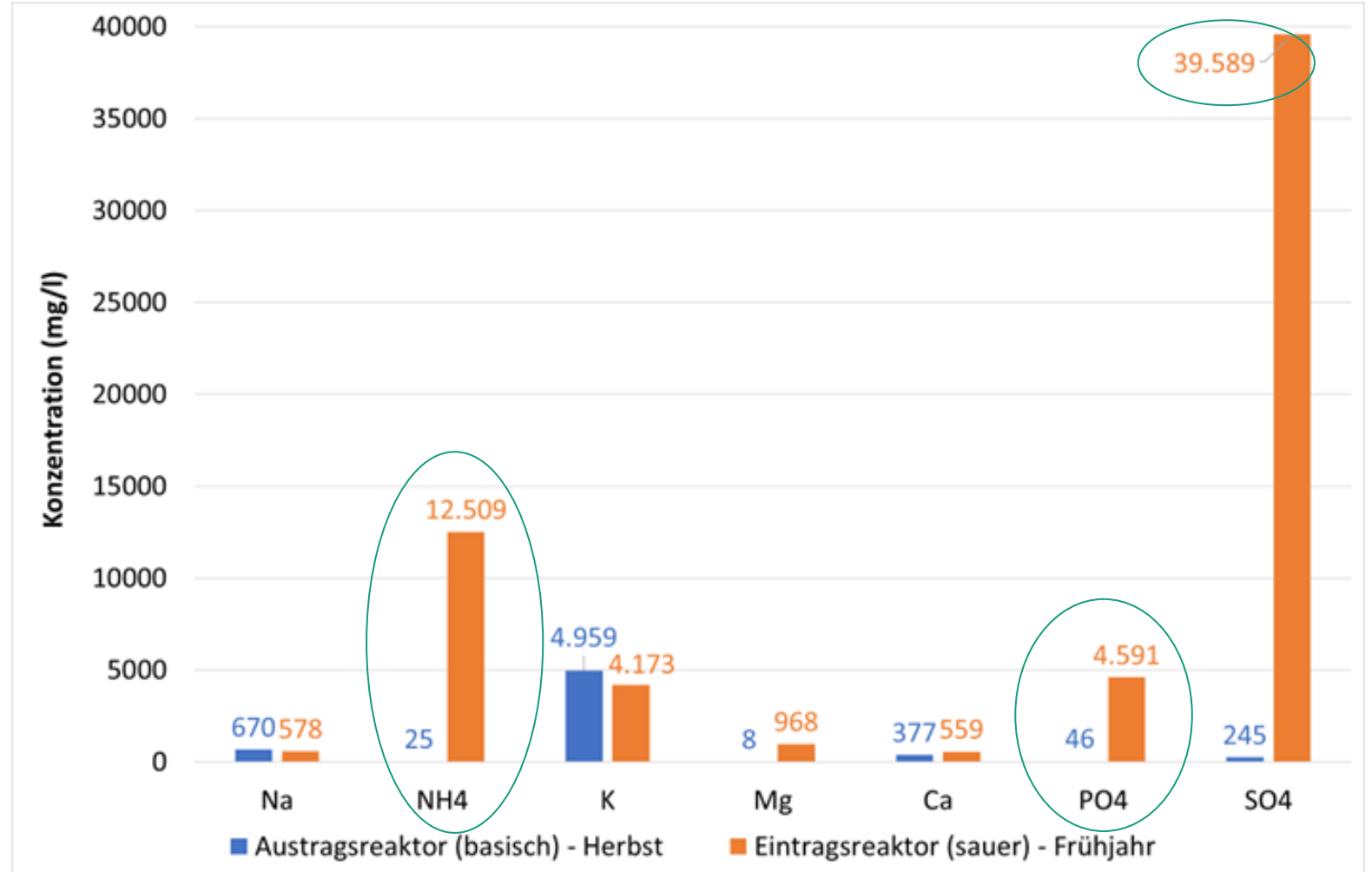
Variation des Volumenstromes



Laborversuche Kreislaufstrippung

Gärresteigenschaften

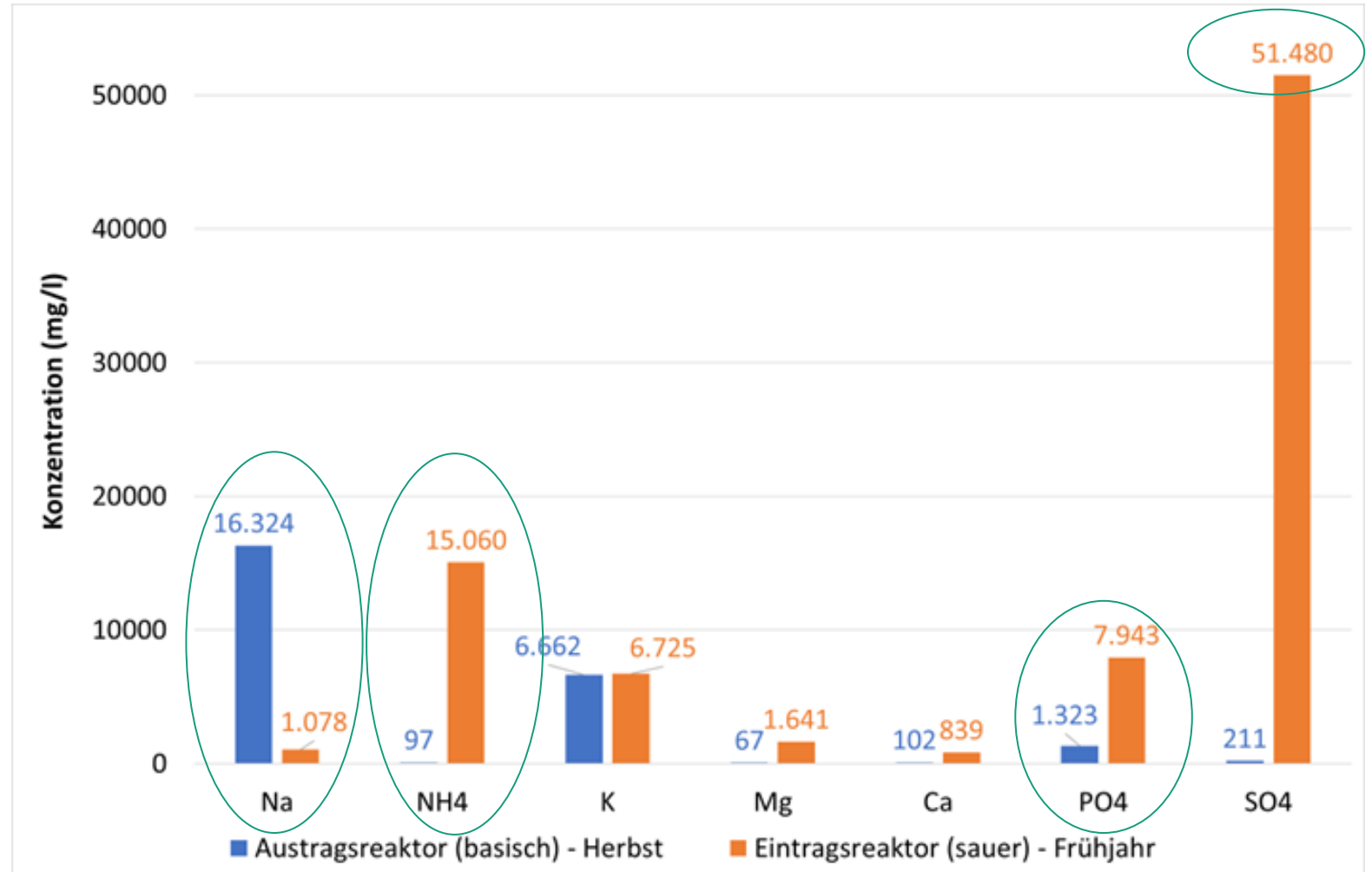
- Austragsreaktor:
 - 22 kg/m³ **Ca(OH)₂**
 - 50 °C, pH = 11,5
- Eintragsreaktor:
 - 30 L/m³ H₂SO₄ (98%)
 - 20 °C, pH=5
- N, P - Gesamtgehalte:
 - Herbst
 - 1,8 g/l N_{ges}
 - 3,2 g/l P_{ges}
 - Frühjahr
 - 11,9 g/l N_{ges}
 - 4,9 g/l P_{ges}



Laborversuche Kreislaufstrippung

Gärresteigenschaften

- Austragsreaktor:
 - 27 L/m³ **NaOH (50%)**
 - 50 °C, pH = 10
- Eintragsreaktor:
 - 41 L/m³ H₂SO₄ (98%)
 - 20 °C, pH=5
- N, P - Gesamtgehalte:
 - Herbst
 - 3,6 g/l N_{ges}
 - 6,7 g/l P_{ges}
 - Frühjahr
 - 14,9 g/l N_{ges}
 - 7,4 g/l P_{ges}



Laborversuche Kreislaufstrippung

Düngereigenschaften

▪ Gärrest unbehandelt

- pH: leicht basisch
- 7 – 8 % N_{ges} bezogen auf Feststoff
- 50 % NH_4 -N bezogen auf N_{ges}

- NH_3 -Verluste bei Ausbringung (Herbst und Frühjahr)
- laut DüV > 1,5 % als wesentlicher Nähstoffgehalt
- laut DüV > 10 % als wesentlicher Gehalt an verfügbarem Stickstoff

▪ Herbstdünger (entfrachtet)

- pH: Basisch (ggf. mit Ca-Anteilen)
- 2,5 % N_{ges} bezogen auf Feststoff
- 1 – 2 % NH_4 -N bezogen auf N_{ges}
- Phosphat eher gebunden

- Ersatz für Kalkung von Ackerflächen?
- wesentlicher Nähstoffgehalt, aber deutlich weniger → 2-3 fache Ausbringmenge
- kaum verfügbarer Stickstoff → keine NH_3 -Verluste
- geringe Phosphorverluste

▪ Frühjahrdünger (konzentriert)

- pH: sauer
- 9 -10 % N_{ges} bezogen auf Feststoff
- 80 % NH_4 -N bezogen auf N_{ges}
- Phosphat eher gelöst

- keine NH_3 -Verluste
- wesentlicher Nähstoffgehalt
- hohe Pflanzenwirksamkeit
- gute P-Verfügbarkeit

Upscaling/Lagerbewirtschaftung

Randbedingungen

- Gärrestmenge: 20.000 m³/a → 54,8 m³/d → 2,28 m³/h
- Vorhandenes Lagervolumen (6 Monate): 10.000 m³

- Szenario 1
 - Lager 1: 6700 m³
 - Lager 2: 3300 m³
- Szenario 2
 - Lager 1: 9000 m³
 - Lager 2: 1000 m³

- Ausbringung:
 - Im Frühjahr: Ausbringung von 10 % bis 33 % der Jahresmenge an Gärrest (angesäuert, hoch konzentriert + unbehandelt)
 - Im Herbst: Ausbringung von 50 % bis 70 % der Jahresmenge an Gärrest (basisch mit sehr geringem Stickstoffgehalt)
 - Unbehandelte Gärreste von 17 % bis 20 % der Jahresmenge von März bis Juli ausgebracht

Upscaling/Lagerbewirtschaftung

Lagerbewirtschaftung

Szenario 1

	Gärrest-Anfall mit original N-Gehalt	Füllstand Lager 1 (3300 m ³)	Füllstand Lager 2 (6700 m ³)	Aus-bringung (original)	Aus-bringung (sauer)	Aus-bringung (basisch)
	m ³	m ³	m ³	m ³	m ³	m ³
Jan	1699	3300	3342	Sperrzeit		
Feb	1534	3300	4877	-	-	-
Mrz	1699	1650	6700	1519	3300	
Apr	1644	0	6700			
Mai	1699	1601 ←	6700	3440		
Jun	1644	1601 ←	6700			
Jul	1699	1601 ←	6700			
Aug	1699	1601 ←	6700			
Sep	1644 →	1601 ←	6700			11741
Okt	1699 →	1601	0			
Nov	1644	1601	1644	Sperrzeit		
Dez	1699	1601	3342	Sperrzeit		

← ... N-Shift Übertragung von Reaktor zu Reaktor

→ ... N-Shift Übertragung vom frischen GR direkt vor Ausbringung

Szenario 2

	Gärrest-Anfall mit original N-Gehalt	Füllstand Lager 1 (1000 m ³)	Füllstand Lager 2 (9000 m ³)	Aus-bringung (original)	Aus-bringung (sauer)	Aus-bringung (basisch)
	m ³	m ³	m ³	m ³	m ³	m ³
Jan	1699	1000	5041	Sperrzeit		
Feb	1534	1000	6575	-	-	-
Mrz	1699	500	8274	918	1000	
Apr	1644	0	9000			
Mai	1699	1000 ←	9000	4041		
Jun	1644	1000 ←	9000			
Jul	1699	1000 ←	9000			
Aug	1699	1000 ←	9000			
Sep	1644 →	1000 ←	9000			14041
Okt	1699 →	1000	0			
Nov	1644	1000	1644	Sperrzeit		
Dez	1699	1000	3342	Sperrzeit		

Kosten

Varianten - Jahresbilanz

	Variante 1	Variante 2	Einheit
Gärrestmenge basisch	11741	14041	m ³
Gärrestmenge sauer	3300	1000	m ³
NH4 Start	3	5	g/l
NH4 Ende	0,5	0,5	g/l
NH4-Fracht-Reduktion	29353	63185	kg NH4
Behandlungsdauer	8	5	Monate
NH4-Übertragungsrate	5,10	17,55	kg _{NH4} /h
Volumenstrom	612	2106	m ³ /h
Gebläse-Leistung	22	37	kW
Invest (Anlage geschätzt)	100.000	100.000	EUR
Abschreibung (12 a, 3 %)	10.046	10.046	EUR/a
Stromkosten 2xGebläse	50.688	53.280	EUR/a
Schwefelsäure	11.454	19.551	EUR/a
Natronlauge	46.964	115.137	EUR/a
Wärme	61.289	51.306	EUR/a

Kosten

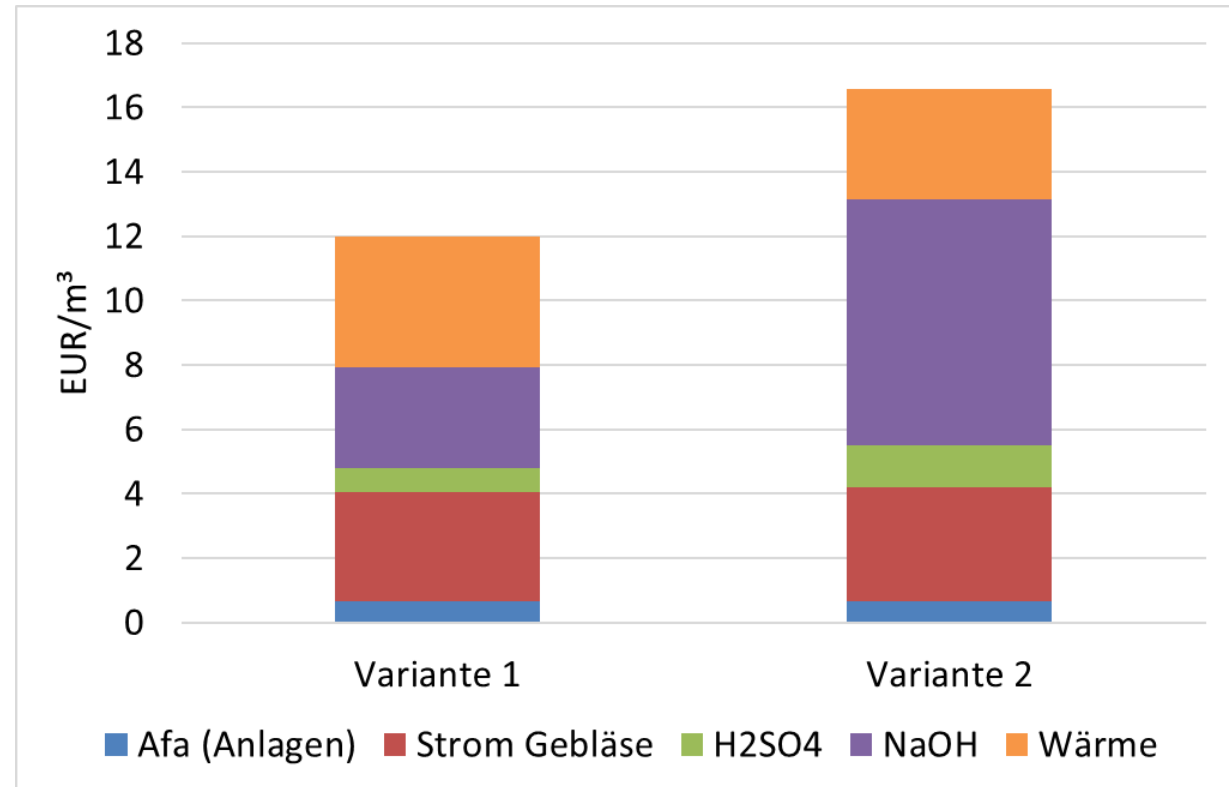
Einsparpotenziale

Kostentreiber bzw. Sparpotenzial

- Stromverbrauch Gebläse
 - Senkung durch Nutzung EE-Eigenstrom → Anlage kann sehr flexibel betrieben werden
- NaOH
 - Senkung durch Einsatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder ähnliche Produkte
- Wärme
 - Senkung durch Nutzung von Abwärme

Weniger kostenrelevant

- Afa Technik
 - Einsatz innovativer Technik
- Schwefelsäure
 - Kostenentwicklung unklar



Beispiel für kostengünstigere Variante

(10 ct/kWh eigener EE-Strom, 0 ct/kWh Wärme (Abwärme), 50% Chemikalienkosten, da Kalkung und Ansäuerung auch ohne N-Shift angewendet wird)

	Variante 1	Variante 2	Einheit
spezifische Kosten	4,3	6,9	EUR/m³ behandelter GR (basisch + sauer)

Zusammenfassung/Ausblick

Zusammenfassung

- Übertrag von NH_3 von Gärrest zu Gärrest ist gut möglich
- Erhaltene Teilströme besitzen potenziell Vorteile für Herbst- und Frühjahrdüngung
 - Weniger NH_3 -Verluste, weniger PO_4 -Verluste, weniger notwendige Lager
 - mehr Düngewirkung und höhere Nährstoffkonzentration im Frühjahr
- Grundlegende Zusammenhänge von Temperatur, pH-Wert und Strippintensität sind bekannt
- Bedeutung der Begleitstoffe aus Säuren oder Basen ist weiter zu untersuchen bzw. diskutieren
- Verfahrenskosten sind von konkreten Auslegungsvarianten und Rahmenbedingungen abhängig (Vergleichbar mit anderen Verf.)

Ausblick

- Für potenzielle praktische Umsetzung stehen u.a. folgende Varianten zur Auswahl
 - Geschlossene Variante mit Säure- und Baseinsatz → Wahl der Chemikalien! (Vorzug: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$)
 - Geschlossene Variante mit $T_{\text{Austrag}} > 70 - 80 \text{ °C}$ (ohne Einsatz von Basen) → Für Betriebe mit viel Abwärme
 - Offene Variante (für CO_2 -Austrag) mit $T_{\text{Austrag}} = 50 \text{ °C}$ (ohne Einsatz von Basen) → Abluftbehandlung?
 - Separates Vorbehandlungsverfahren (im Durchlauf) oder Strippung in den Endlagern
- Verfahren könnte ein integrierter Baustein für ein nachhaltiges Nährstoffmanagement sein
- Für eine technische Realisierung und Verfahrensoptimierung sind Anlagenbauer gefragt



Kontakt

Björn Schwarz
AG Biomassekonversion und Nährstoffrecycling
Tel. +49 351 2553-7745
bjoern.schwarz@ikts.fraunhofer.de

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages