

## Masterarbeit

# Aufarbeitung von Gärresten aus industriellen Biogasanlagen

Versuche zur mechanischen Fest-Flüssig-Trennung

erstellt für

**BDI-bioenergy AG**

**Vorgelegt von:**

Matthias Fink  
0835161

**Betreuer/Gutachter:**

PhD. Martin Ernst(BDI)  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner  
Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Ellersdorfer

Leoben, 16.03.2015

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

## **DANKSAGUNG**

Mein Dank gilt dem Unternehmen und den Mitarbeitern der BDI-bioenergy AG, insbesondere meinem Betreuer PhD. Martin Ernst, welcher mir diese Arbeit angeboten und mich während dieser sehr unterstützt hat.

Ebenfalls danke ich meinen Betreuern Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner und Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Ellersdorfer vom Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes für ihre fachliche Unterstützung.

## **Kurzfassung**

### **Aufarbeitung von Gärresten aus industriellen Biogasanlagen Mechanische Fest-Flüssig-Trennung**

Die Aufarbeitung und Entsorgung von Gärresten ist für Betreiber von industriellen Biogasanlagen ein wichtiges Thema, weil große Mengen an Gärresten anfallen und somit hohe Betriebskosten entstehen. Eine Lösung, die Entsorgungskosten zu vermindern, ist die Totalaufbereitung der Gärreste, wodurch einleitfähiges Abwasser und eine nährstoffreiche Düngerfraktion erzeugt werden. Der erste Prozessschritt der Totalaufbereitung ist die Fest-Flüssig-Separation. Um deren Effektivität zu erhöhen, können beispielsweise Verfahren wie Flockung und Fällung eingesetzt werden, welche eine Vergrößerung der Feststoffpartikel im Gärrest bewirken.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen zu den Fest-Flüssig-Trennungseigenschaften von Gärresten aus industriellen Biogasanlagen mit vorhergehenden Flockungs- bzw. Fällungsversuchen im Labor durchgeführt. Ziel ist es, in der Flüssigphase so niedrige Trockensubstanz-Gehalte wie möglich zu erreichen, um die weiteren Prozessschritte der Totalaufbereitung zu ermöglichen. Die Versuche werden mit Gärrestproben aus drei unterschiedlich beschickten Biogasanlagen durchgeführt, von denen die erste vorwiegend Schlachthausabfälle, die zweite Biomüll- und Speisereste und die dritte Biomüll, Fettabscheiderrückstände und Speisereste verwertet. Es wird die Wirkung von Flockungsmitteln aus Polyacrylamid, Flockungsmitteln ohne Polyacrylamid und Polyaluminiumchlorid untersucht.

Die Versuche zeigen, dass die Flockung der Gärreste zwar möglich ist, jedoch nur unter Einsatz von hohen Konzentrationen an Flockungsmitteln. Die Sedimentationsversuche ergeben, dass sich die geflockten Gärreste nicht oder nur schwer absetzen. Filtrationsversuche im Labor zeigten, dass keine ausreichende Trennung möglich ist und die Gärreste trotz Flockung schlechte Filtrationseigenschaften aufweisen. Durch Versuche mit einer Laborzentrifuge konnte ermittelt werden, dass eine weitest gehende Abtrennung der Feststoffe möglich ist, aber die Trockensubstanz nicht unter 0,6% gesenkt werden konnte. Dies liegt vermutlich daran, dass viele Inhaltsstoffe des Gärrestes leicht löslich sind und somit nicht durch Flockungsmittel und durch die Fest-Flüssig-Trennverfahren entfernt werden können.

## **Abstract**

### **Processing of digestate from industrial biogas plants Mechanical solid-liquid-separation**

The processing and disposal of digestate is of great importance for operators of industrial biogas plants due to the fact that huge amounts of digestate are generated causing high operating costs. A possibility to reduce the disposal costs is the total processing of digestate, which generates dischargeable water and concentrated fertilizer. The first step of this process is solid-liquid-separation, which can be optimised by using flocculation and chemical precipitation processes.

The focus of this master thesis is the investigation of the solid-liquid-separation performance of flocculated and coagulated digestate in the laboratory. The objective is to reach the lowest possible dry matter contents in the liquid phase to ensure the feasibility of the subsequent process steps. The specimen are taken from three different biogas plants utilizing mainly slaughterhouse waste, bio waste and food/kitchen residues and a mixture of bio waste, fat and food/kitchen residues. For the experiments polyacrylamide flocculants, non-polyacrylamide flocculants and polyaluminium chloride are used.

The results show that it is possible to flocculate digestate by using a high concentration of flocculants. Sedimentations experiments reveal, that flocculated digestate shows no or only slow sedimentation behavior. Filtration performance of flocculated manure is not predictable and the separation is not successful. Tests with a laboratory centrifuge show, that although most of the solid fraction can be separated, the dry matter content cannot be decreased to under 0.6%. The reason for this might be the fact that digestate components are dissolved in the liquid phase and cannot be effectively removed by flocculants or the solid-liquid-separation process itself.

# Inhaltsverzeichnis

Seite

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>4</b>
1.1	Biogasanlagen- Entsorgung von Gärresten .....	5
1.2	Problemstellung .....	7
1.3	Zielsetzung .....	8
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN ZUR GÄRRESTAUFBEREITUNG .....</b>	<b>9</b>
2.1	Biogasanlagen .....	9
2.1.1	Funktionsprinzip.....	9
2.1.2	Substrate und deren Gärreste.....	12
2.1.2.1	Substrate .....	12
2.1.2.2	Vergärung der Substrate.....	16
2.1.2.3	Gärreste.....	17
2.1.3	Rechtliche Grundlagen der Gärrestentsorgung und -verwertung.....	20
2.1.4	Verfahren der Aufbereitung und Entsorgung .....	21
2.1.5	Angestrebte Verfahrensrouten .....	24
2.2	Theoretische Betrachtung von ausgewählten Aufbereitungsverfahren .....	26
2.2.1	Einsatz von Fällungsmitteln .....	26
2.2.1.1	Schwermetall-Fällung.....	26
2.2.1.2	Phosphat-Fällung .....	28
2.2.1.3	MAP- Fällung .....	28
2.2.1.4	Zusätzliche Effekte von Fällungsmitteln .....	28
2.2.2	Einsatz von Flockungsmitteln.....	30
2.2.2.1	Organische Flockungsmittel .....	31
2.2.2.2	Flockungsmechanismen.....	33
2.2.3	Sedimentation.....	35
2.2.4	Zentrifugieren.....	36
2.2.5	Filtration.....	37
2.2.5.1	Sieb- und Kuchenfiltration .....	38
2.2.5.2	Membranfiltration .....	40
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE DER PROBENANALYSE.....</b>	<b>43</b>
3.1	Probenahme und Probenbeschreibung .....	43
3.2	Charakterisierung der Gärrestproben .....	44
3.3	Gärrest A1 .....	44

3.4	Gärrest B1 .....	45
3.5	Gärrest C1 .....	46
<b>4</b>	<b>SEDIMENTATIONSVERSUCH.....</b>	<b>49</b>
4.1	Versuchsdurchführung.....	49
4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	51
<b>5</b>	<b>FILTRATIONSVERSUCH.....</b>	<b>53</b>
5.1	Versuchsdurchführung.....	53
5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	53
<b>6</b>	<b>ZENTRIFUGATIONSVERSUCHE .....</b>	<b>60</b>
6.1	Versuchsdurchführung.....	60
6.2	Versuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln .....	60
6.2.1	Vorversuche zur Wirksamkeit der Flockungsmittel .....	60
6.2.2	Vergleich unterschiedliche Dosierung .....	63
6.2.3	Versuche bei gleichbleibender Dosierung .....	66
6.2.4	Versuche mit Polymeren verschiedener Ladungsdichte .....	68
6.3	Einfluss von Betriebsparametern .....	69
6.3.1	Temperatur .....	69
6.3.2	pH-Wert .....	70
6.3.3	Einfluss des Zeitpunkts der Probenahme.....	71
6.4	Versuche mit alternativen Flockungsmitteln.....	72
6.4.1	Versuche mit polyacrylamidfreiem Flockungsmittel.....	72
6.4.2	Einsatz von Flockungsmitteln auf Stärkebasis .....	75
6.4.3	Einsatz von anorganischen Fällungsmitteln .....	77
6.5	Reproduzierbarkeit der Flockungsversuche.....	78
6.6	Up-Scale Laborversuche .....	80
6.7	Erweiterte chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung .....	83
<b>7</b>	<b>ABSCHÄTZUNG DER INVESTITIONS- UND BETRIEBSKOSTEN EINER GÄRRESTAUFBEREITUNGSANLAGE.....</b>	<b>86</b>
<b>8</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>90</b>
<b>9</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>92</b>
9.1	Literaturverzeichnis.....	92
9.2	Abkürzungsverzeichnis .....	95
9.3	Tabellen.....	96

---

9.4	Abbildungen.....	97
<b>ANHANG</b>	.....	<b>I</b>



# 1 Einleitung

Mit der Zunahme der Weltbevölkerung und der Erhöhung des Lebensstandards in vielen Regionen der Erde wird der Energieverbrauch der Menschheit laut Zahlen der IEA [1] in den kommenden Jahren weiter steigen. Da der Großteil der Energie aus fossilen Energierohstoffen bereitgestellt wird, ist damit einhergehend ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emissionen und damit ein Fortschreiten des Klimawandels auf unserem Planeten zu erwarten. Um dem entgegenzuwirken, werden erneuerbare und alternative Energiequellen eine immer größer werdende Rolle in der zukünftigen Energieerzeugung und -versorgung einnehmen müssen.

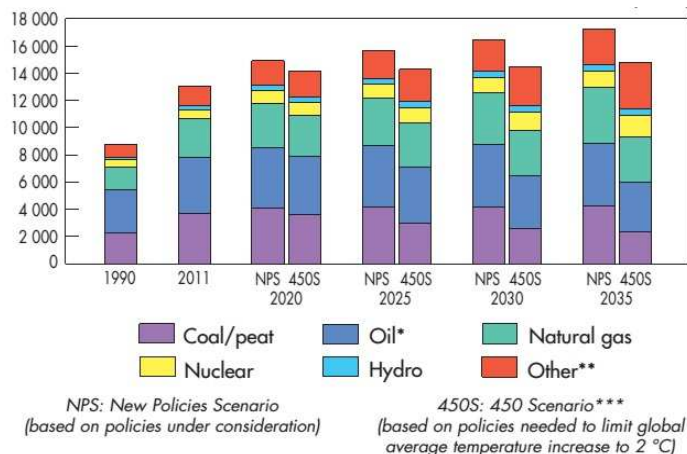


Abbildung 1: Vorhersage des weltweiten Energieverbrauchs aus [1]

Daraus resultierend muss sich der Zuwachs an erneuerbaren Energien, welcher in folgendem Diagramm zu sehen ist, in den nächsten Jahren noch wesentlich erhöhen.

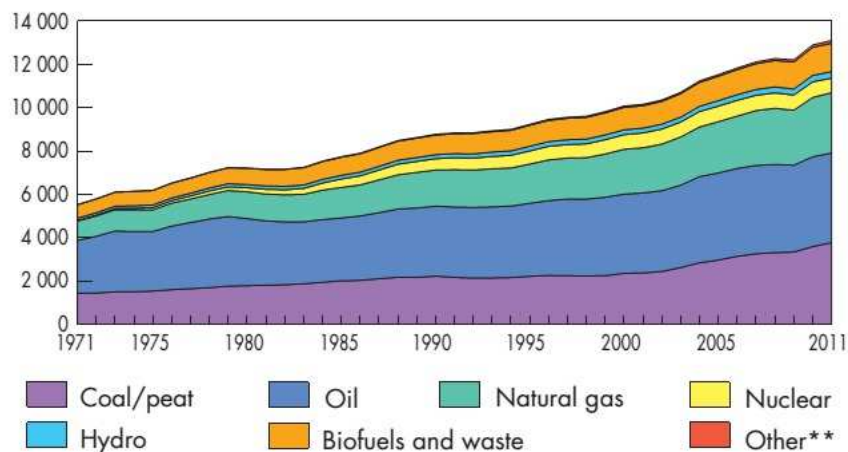


Abbildung 2: Weltweite Primärenergieerzeugung nach Energieträgern aus [1]

Um den größeren Zuwachs erneuerbarer Energiequellen am Energiemarkt erreichen zu können, sind sowohl Ausbau und Förderung von staatlicher Seite notwendig. Die dafür

notwendigen Rahmenbedingungen wurden politisch von der europäischen Union durch die Entscheidungen und Beschlüsse vom 23. April 2009 [2] umgesetzt. Festgelegte Ziele nach der Richtlinie [3] der EU sind, die Treibhausgase bis 2020 um mindestens 20% gegenüber 1990 zu reduzieren, den Energieverbrauch um 20% zu vermindern und den Anteil an erneuerbaren Energien um 20% zu erhöhen. Weitergehende Ziele für die Klima- und Energiepolitik der EU wurden am 23. Oktober 2014 [4] mit der Reduktion von mindestens 40% der Treibhausgasemissionen bis 2030 im Vergleich zu 1990 und den Anteil an Erneuerbaren auf mindestens 27% zu steigern festgelegt.

## 1.1 Biogasanlagen- Entsorgung von Gärresten

Eine dieser erneuerbaren Energiequellen ist Biogas, welches durch Vergärung von biogenen Substraten wie Gülle und Pflanzen aus der Landwirtschaft in Biogasanlagen hergestellt wird. Ebenfalls können Biogasanlagen zur Hygienisierung, Behandlung und Verwertung von biogenen Abfällen der Kommunen und der Industrie eingesetzt werden, wobei als Nebenprodukt elektrische sowie thermische Energie erzeugt wird. Bei der Erzeugung von elektrischem Strom und Wärme durch Verbrennungsmotoren in Biogasanlagen liegt laut Angaben in [5] der elektrische Wirkungsgrad zwischen 30 und 45%, der thermische Wirkungsgrad bei 35-56% und somit der Gesamtwirkungsgrad bei ca. 85%. Des Weiteren besteht die Möglichkeit anstatt das Biogas in elektrischen Strom umzuwandeln, dieses nach Durchlaufen einer entsprechenden Gasreinigungsanlage in das vorhandene Gasleitungsnetz einzuspeisen. Dies bringt den Vorteil, dass einerseits eine Speicherung der Energie möglich ist und andererseits das Gas auch dezentral als Treibstoff für Verbrennungsmotoren benutzt werden kann. Bei anderen erneuerbaren Energiequellen wie der Windkraft ist dies nicht möglich. Biogas hat zwar nach [5] einen geringeren Heizwert ( $5,0 - 7,5\text{kWh/m}^3$ ) als reines Methan ( $10\text{kWh/m}^3$ ), besitzt aber sonst alle Vorteile eines gasförmigen Treib- bzw. Brennstoffes. Andere Vorzüge der Biogasproduktion sind das Einsparen von  $\text{CO}_2$  bzw. von fossilen Energieträgern, eine kontinuierliche Gas- bzw. Stromerzeugung im Vergleich zu Kraftwerken, die mit Wind- oder Sonnenenergie betrieben werden, eine Verminderung der Abhängigkeit von Erdgaslieferungen aus politisch instabilen Regionen und die Nutzung von Methan als Grundbaustein für die chemische Industrie.

Aus diesen und weiteren Gründen wurden und werden zunehmend Biogasanlagen gebaut, was beispielhaft durch Angaben aus dem österreichischen Ökostrombericht 2013 [6] zur Anzahl an Biogasanlagen in Österreich zwischen 2002 und 2012 nachvollzogen werden kann. Der rapide Anstieg zwischen 2002 und 2005 wurde durch das bundesweite Ökostromgesetz [7] und die Ökostromverordnung [8], welche feste Einspeisetarife für Strom aus Biogasanlagen einführt, verursacht. Der Anstieg der neu gebauten Biogasanlagen flacht ab, weil unter anderem 2008 die Wirtschaftskrise Anleger davon abgehalten hat, neue Investitionen zu tätigen.

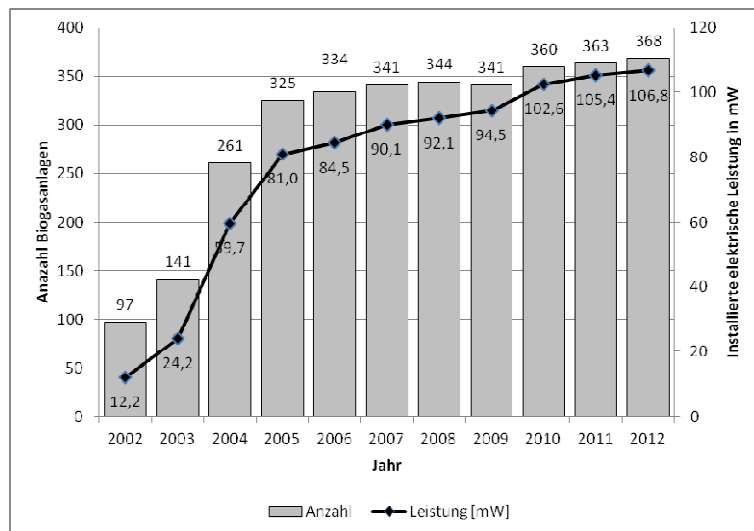


Abbildung 3: Zuwachs an Biogasanlagen in Österreich und deren Leistung nach [6]

Da in Ergänzung zu landwirtschaftlichen Endprodukten auch vermehrt neue Substratquellen wie Energiepflanzen, kommunaler und gewerblicher Bioabfall, Speisereste aus Krankenhäusern und Großküchen, Abfälle der Lebensmittelindustrie, Fettrückstände aus dem Gastgewerbe und Abfälle der Biotreibstoffproduktion erschlossen werden, kann angenommen werden, dass die Anzahl der Biogasanlagen, vor allem von industriellen Anlagen, weiter zunehmen wird.

Beim Betrieb von industriellen Biogasanlagen entstehen große Mengen an Gärresten, wobei es für gewöhnlich nicht möglich ist, diese als Dünger auszubringen, weil zu wenige Anbauflächen in der nahen Umgebung vorhanden sind und damit die Transport- und die Entsorgungskosten wesentlich höher sind als bei kleinen Biogasanlagen. Da es laut den Rechtsvorschriften der Länder nur zu gewissen Zeiten erlaubt ist Dünger auszubringen, der Gärrest aber kontinuierlich anfällt, sind große und teure Lagerbehälter notwendig. Außerdem ist zu beachten, dass manche Substrate hygienisch bedenklich sind oder der entstehende Gärrest den von der Düngemittelverordnung angegebenen Nährstoffgrenzwerten wie Gesamtstickstoff, Phosphat, etc. nicht entspricht. Um diese Probleme zu lösen, soll die Menge der Gärreste wesentlich reduziert oder anderweitig verwertet werden.

Deshalb werden nach [5] entsprechende Aufbereitungs- und Verwertungsmethoden wie zum Beispiel mechanische Separierung, Trocknung, Eindampfung, Verbrennung, Ammonium-Strippung, Phosphatfällung, Stickstoffeliminierung sowie Kompostierung angewandt bzw. sind im Versuchsstadium. Ebenfalls im Versuchsstadium befindlich sind Bioreaktoren, Biomembran-Reaktoren und USAB-Reaktoren, sowie enzymatische Spaltung und Fällung durch spezielle Bakterienkulturen.

## 1.2 Problemstellung

Die in der Industrie entstehenden Gärreste besitzen breit gestreute physikalische sowie chemische Eigenschaften, die aus dem Einsatz von unterschiedlichen Substraten und deren Zusammensetzung sowie der Betriebsweise der Biogasanlagen herrühren. Dieser Umstand erschwert es, Gärreste mit einem standardisierten Verwertungsverfahren zu behandeln und Aussagen über die Anwendbarkeit von Verwertungsverfahren zu treffen.

Deshalb müssen Gärreste derart vorbehandelt werden, dass die für die nachfolgenden Schritte notwendigen physikalischen und chemischen Eigenschaften erreicht werden und geringe Volumen bzw. Massen weiterbehandelt werden. Die Aufbereitung von Gärresten ist ein wichtiges Thema für Biogasanlagenbetreiber, weil die Entsorgungskosten der Gärreste starken Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen nehmen können. Deshalb muss auf die Kosten für die einzelnen Prozessschritte geachtet werden.

Das Unternehmen BDI-bioenergy ist Anbieter von Biogastechnologie und unterhält Forschungstätigkeiten im Bereich der Gärrestaufbereitung. Das von der BDI angestrebte Konzept der Gärrestaufbereitung beinhaltet die Verfahrensschritte der Fällung und Flockung, der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung, der Ultrafiltration sowie der Umkehrosmose.

Das Unternehmen sucht für den ersten Verfahrensschritt der Flockung und Fällung ein geeignetes Flockungsmittel, da Gärreste einen geringen TS-Gehalt aufweisen und kleine Feststoffteilchen enthalten, wodurch sie schwer zu separieren sind. Deshalb werden Gärreste daraufhin untersucht, ob durch die Zugabe von Flockungsmittel die Feststoffteilchen geflockt werden können, um entweder das Filtrieren oder Zentrifugieren zu ermöglichen bzw. die Abtrennungsleistung der gelösten Partikel zu verbessern. Die Ergebnisse der Versuche sollen zeigen, welches Flockungsmittel für den Einsatz in den weiterführenden Up-Scale Versuchen im Technikum des Unternehmens ausgewählt werden soll.

### 1.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aus den mit Flockungs- oder Fällungsmittel vorbehandelten Gärresten durch Fest-Flüssig-Trennung eine möglichst reine Flüssigphase mit niedrigem Trockensubstanzgehalt (möglichst unter 0,6%) herzustellen. Der niedrige Trockensubstanzgehalt wird gefordert, um das Verstopfen einer nachfolgenden Ultrafiltrationsanlage zu vermeiden, welches die Einsatzzeiten der Anlagen verkürzen und somit Betriebskosten erhöhen würde.

Sekundäre Ziele wären die Verringerung des chemischen Sauerstoffbedarfs, der anorganischen Trockensubstanz, des Gesamt-Stickstoff-, des Ammonium-, des Phosphat- und des Kaliumgehaltes der flüssigen Phase.

Deshalb sollen durch Versuche mit unterschiedlichen Gärresten im Labor Flockungsmittel ausgewählt werden, welche diese Ziele bestmöglich erreichen. Bei diesen Versuchen wird die benötigte Dosierung der Flockungsmittel ermittelt und es soll abgeschätzt werden, ob es möglich ist, den behandelten Gärrest zu filtrieren oder zu zentrifugieren. Ebenfalls wird der Einfluss der Änderung der Betriebsparameter der Biogasanlage auf die Flockungsmittel beobachtet.

Folgende Erkenntnisse sollen aus der Datenauswertung der Versuche gewonnen werden:

- Physikalische und chemische Eigenschaften der Gärreste
- Mögliche Klassifizierung der Gärreste
- Wirkung der Flockungs- und Fällungsmittel auf die Gärreste
- Eignung der behandelten Gärreste für die Anwendung von Fest-Flüssig-Trennapparaten bzw. Verfahren

## 2 Grundlagen zur Gärrestauffbereitung

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen, welche notwendig sind, um eine Verfahrensrouten für die Aufbereitung von Gärresten auszuwählen, beschrieben. Dies wären die Funktion der Biogasanlagen, die rechtlichen Rahmenbedingungen, die Ziele der Gärrestauffbereitung und die möglichen Verfahren. Nach der Erläuterung der angestrebten Verfahrensrouten, werden deren Prozessstufen theoretisch betrachtet und deren mögliche Verbesserung der mechanischen Trennleistung analysiert.

### 2.1 Biogasanlagen

Um ein Verfahrensrouten für die Gärrestauffbereitung erstellen zu können, muss man zuerst die Vorgänge in einer Biogasanlage kennen. Deshalb wird im folgenden Kapitel beschrieben, welche Prozesse in einer Biogasanlage ablaufen, welche Substrate eingesetzt werden, wie diese vergärt werden und welche Eigenschaften der Gärreste sich dadurch ergeben. Des Weiteren müssen für die Aufbereitung und Entsorgung von Gärresten Rechtschriften des Gesetzgebers berücksichtigt werden, da diese die Rahmenbedingungen für die eingesetzten Verfahren vorgeben. Zusätzlich dazu werden Ziele, wie die zum Beispiel die Mengenreduktion oder die Schadstoffreduktion, für die Gärrestauffbereitung aufgestellt, welche die angewendeten Verfahren erreichen sollen. Mit diesen Bedingungen wird eine Verfahrensrouten ausgewählt, welche als Grundschema für den von dem Unternehmen BDI angestrebten Aufbereitungsprozess von Gärresten dient. Die mechanischen Trennverfahren und dessen vorgeschaltete Verfahren werden in den weiteren Kapiteln durch Tests im Labor auf deren Wirksamkeit untersucht.

#### 2.1.1 Funktionsprinzip

Die Funktion bzw. Aufgabe einer Biogasanlage umfasst den Abbau organischer Stoffe durch Mikroorganismen zu Biogas, Energie und Gärrückständen. Damit die Biogasanlage ihre Funktion ausüben kann, sind mehrere zusammenschaltete Aggregate, welche schematisch in Abbildung 4 zu sehen sind, notwendig, welche wiederum verschiedenen Operationen, welche in Abbildung 5 illustriert werden, zugeordnet werden können.

Die Substrate werden unabhängig von ihrer Herkunft zuerst mit den notwendigen Zerkleinerungs- und Siebapparaten aufbereitet, mit Wasser vermischt und im Substratlager gespeichert und notwendigenfalls pasteurisiert. Das aufbereitete Substrat wird in das Herzstück der Anlage, den Fermenter, eingebracht. Im Fermenter wird der organische Anteil des Substrates im vierphasigen, anaeroben Gärprozess durch Mikroorganismen bei bestimmten Umgebungsbedingungen zu Biogas umgewandelt. Nach längerer Verweilzeit im Fermenter sinkt die Gasausbeute und ein Teil des Fermenterinhalt wird in das Gärrückstandslager oder den Nachgärbehälter gepumpt. Auch hier wird noch Biogas

aufgefangen. Der abgepumpte Fermenterinhalt wird durch frisches Substrat ersetzt. Das gebildete Gas kann mehreren Verwertungspfaden zugeführt werden, derzeit wird es vorwiegend in Blockheizkraftwerken in Strom und Wärme umgewandelt. Der Gärrest oder Gärrückstand wird in der Gärrestbehandlung, welche Thema dieser Arbeit ist, so aufbereitet, dass eine möglichst kostengünstige Verwertung möglich ist.

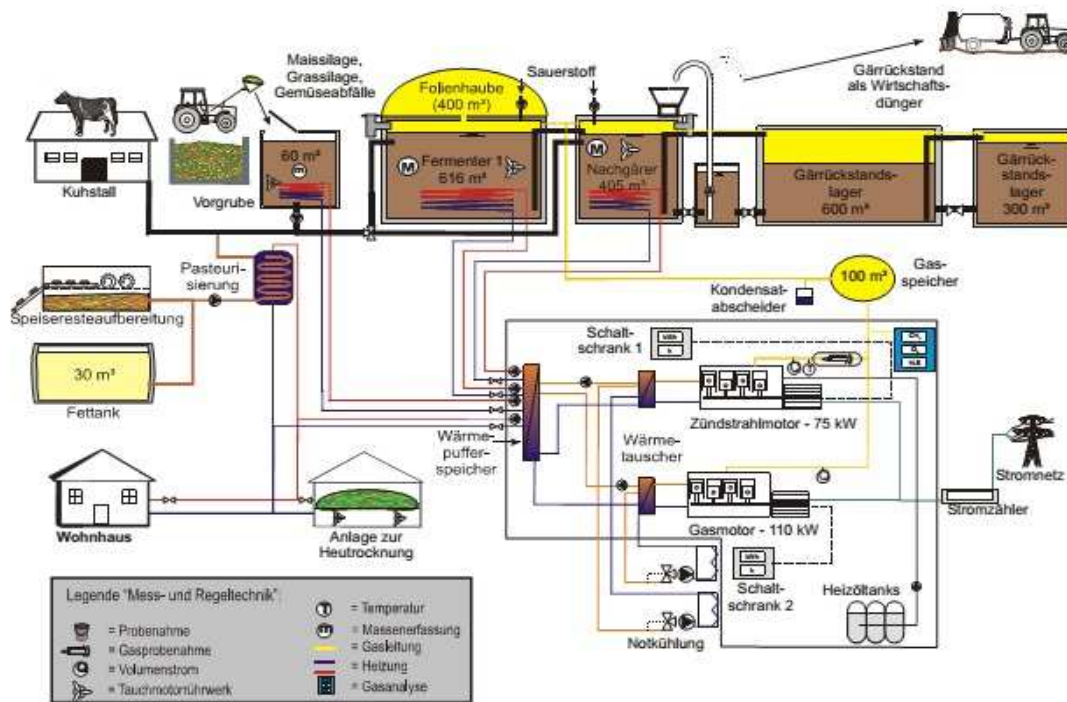


Abbildung 4: Allgemeines Schema einer Biogasanlage mit Biogasverstromung [10]

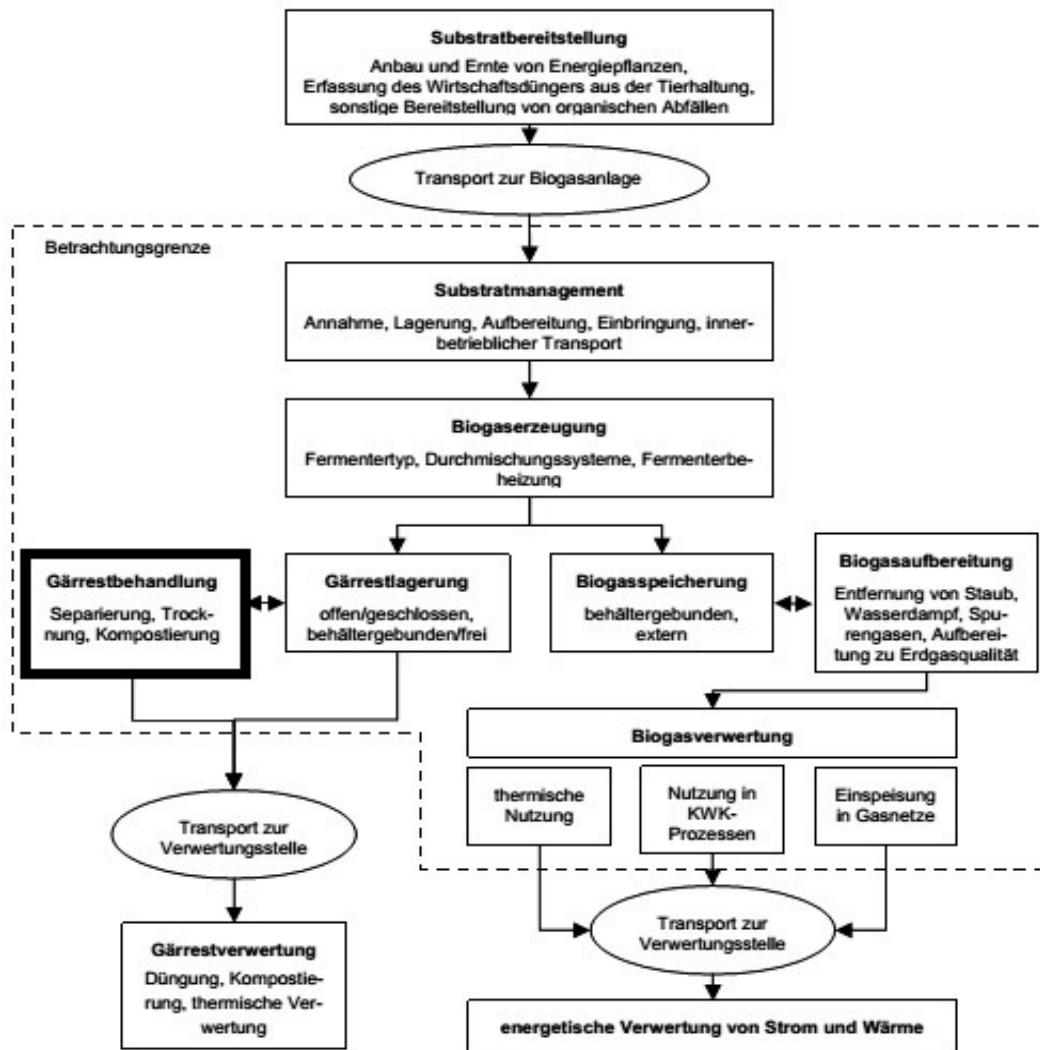


Abbildung 5: Schema der Operationen an einer Biogasanlage [9]

Wie groß die entstehenden Mengen an Biogas und Gärrückstand in Biogasanlagen sein können, werden anhand eines Beispiels aus [10] gezeigt (Abbildung 6).

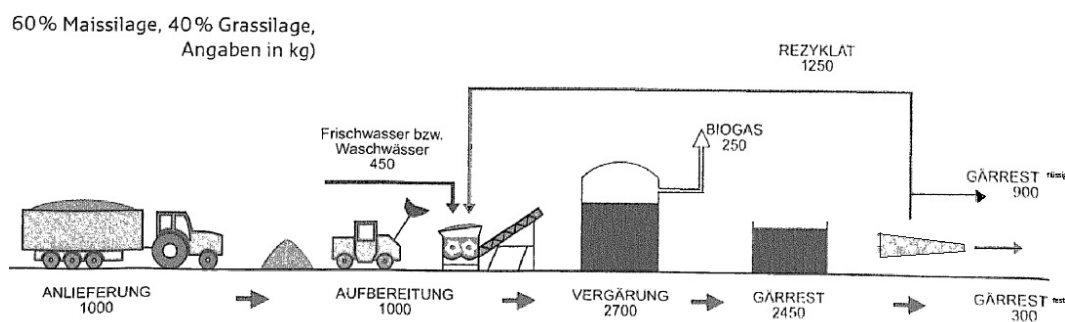


Abbildung 6: Beispielhafte Massenbilanz einer Biogasanlage [10]



Bei einer Substratanlieferung von 1000kg, welches mit 450kg Frischwasser und 1250kg Rezyklat vermischt wird, entstehen 250kg Biogas und 2450kg Gärrest. Diese Bilanz zeigt, dass verglichen zum Einsatzmaterial eine sehr große Menge unaufbereiteten Gärrestes anfällt. Im Vergleich dazu würde bei Installation einer Schneckenfilterpresse insgesamt nur etwa 1200kg zu verwertender Gärrest und 1250kg Rezyklat entstehen, welches Anteile des Frischwassers ersetzen könnte. Das bedeutet, dass der Kauf eines Trennaggregats die Entsorgungskosten für den Gärrest vermindern kann.

Die Gärrestmenge, welche beim Betrieb einer Biogasanlage anfallen wird, kann man daher aus der Substratmenge und der zugegebenen Frischwassermenge abschätzen. Die Ergebnisse aus Untersuchungen an bestehenden Anlagen durchgeführt von [11] (Abbildung 7) ergaben, dass bis Anlagengrößen von 500kW<sub>el</sub> die entstehende, spezifische Gärrestmenge sinkt und danach der Gärrestanfall im Mittel 20m<sup>3</sup> pro Jahr und installierter Leistung beträgt.

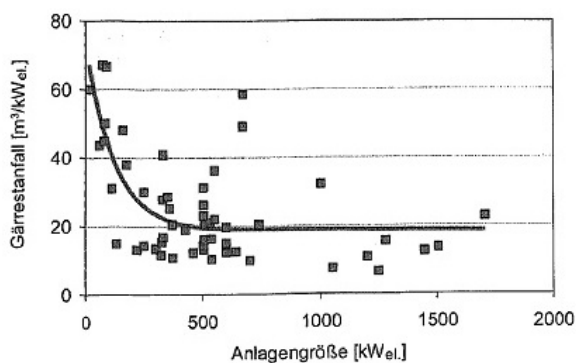


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen Anlagengröße und spezifischem Gärrestanfall; nach [11]

## 2.1.2 Substrate und deren Gärreste

Die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substrate und damit der entstehenden Gärreste einer Biogasanlage ist für die Auswahl geeigneter Verfahren für die Aufbereitung notwendig. Daher werden in den folgenden Kapiteln die Eigenschaften der Substrate, deren Vergärung und die dabei entstehenden Gärreste beschrieben.

### 2.1.2.1 Substrate

Es gibt eine Vielzahl an möglichen Substraten, die in Biogasanlagen umgesetzt werden können. Jedoch haben alle die notwendige Gemeinsamkeit, dass sie Kohlenwasserstoffe enthalten müssen, die von Bakterien zu Methan metabolisiert werden können. Ebenfalls

sollten genug Nährstoffe und Spurenelemente für das Wachstum der Bakterien sowie geringe Mengen an Hemmstoffen in den Substraten einhalten sein. Tiefergehende Informationen zur Biogasbildung und zu den notwendigen Milieubedingungen findet man z.B. in [5], Kapitel 5; [12], Kap. 2; [13], Kap. 1.3 & [14], Kap. 3.

Um die Eignung von Rohstoffen für den Einsatz in der Biogaserzeugung oder die notwendigen Mischungsverhältnisse der Substrate zu ermitteln, müssen diese auf ihren organischen Anteil sowie die Nährstoff- und Hemmstoffgehalte analysiert werden. Die Basisdaten der Substrate sind die Trockensubstanz, die organische Trockensubstanz, der Biogasertrag und der Methangehalt, welche in [12] Kapitel 1.4 ff, in [5] Kapitel 10 und in [13] Kapitel 4.1 aus Analysen zusammengefasst sind. Datensammlungen über die Gehalte von Nährstoffen wie Gesamt-Stickstoff, Ammoniumstickstoff, Phosphat und Kalium, sind in [12] Kapitel 1.6.1, in [5] Kapitel 10 sowie in [13] Kapitel 4.1 enthalten. Gehalte von Hemmstoffen wie Schwermetalle und organische Schadstoffe, sind in [13] Kapitel 4.1 und in [12] Kapitel 1.6.3.1 angegeben.

Die Einteilung der Substrate in physikalisch und chemisch charakteristische Gruppen ist schwierig, weil die Inhaltsstoffe bzw. die Eigenschaften trotz ähnlicher Herkunft sehr unterschiedlich sein und in einer großen Schwankungsbreite vorkommen können. Wie unterschiedlich die Substrateigenschaften sein können, zeigt beispielhaft die Zusammenfassung der Bestandteile und Gaserträge verschiedener Substrate in Abbildung 8 [13].

Untersucht man zum Beispiel das Substrat Maissilage, so ist ersichtlich, dass der mögliche Wertebereich des Trockensubstanzgehaltes um bis zu 15 Prozentpunkte schwanken kann. Bei den Analysedaten von Rindergülle ist eine große mögliche Schwankungsbreite bei den Nährstoffgehalten zu sehen. Vergleicht man diese beiden Biogasrohstoffe miteinander, ist sofort der Unterschied in ihren Eigenschaften zu erkennen. Vergleicht man die Eigenschaften von Substraten aus der gleichen Kategorie, wie z.B. die der Wirtschaftsdünger, so ist ebenfalls ersichtlich, dass deren Basisdaten stark unterschiedlich sein können.

Substrat	TS	oTS	N	NH <sub>4</sub>	P	Biogasertrag		CH <sub>4</sub> -Gehalt [Vol.-%]
	[%]	[% TS]	[% TS]			[m <sup>3</sup> /t FM]	[m <sup>3</sup> /t oTS]	
<b>Wirtschaftsdünger</b>								
Rindergülle	8-11	75-82	2,6-6,7	1-4	0,5-3,3	20-30	200-500	60
Schweinegülle	ca.7	75-86	6-18	3-17	2-10	20-35	300-700	60-70
Rindermist	ca. 25	68-76	1,1-3,4	0,22-2	1-1,5	40-50	210-300	60
Schweinemist	20-25	75-80	2,6-5,2	0,9-1,8	2,3-2,8	55-65	270-450	60
Hühnermist	ca. 32	63-80	5,4	0,39	n.a.	70-90	250-450	60
<b>Nachwachsende Rohstoffe</b>								
Maissilage	20-35	85-95	1,1-2	0,15-0,3	0,2-0,3	170-200	450-700	50-55
Roggen-GPS	30-35	92-98	4,0	0,57	0,71	170-220	550-680	ca. 55
Zuckerrübe	23	90-95	2,6	0,2	0,4	170-180	800-860	53-54
Masserübe	12	75-85	1,9	0,3-0,4	0,3	75-100	620-850	53-54
Gehaltsrübe	12	75-85	1,9	0,3-0,4	0,4	75-100	620-850	53-54
Rübenblatt	16	75-80	0,2-0,4	n.a.	0,7-0,9	ca. 70	550-600	54-55
Grassilage	25-50	70-95	3,5-6,9	6,9-19,8	0,4-0,8	170-200	550-620	54-55
<b>Substrate der weiterverarbeitenden Agrarindustrie</b>								
Biertreber	20-25	70-80	4-5	n.a.	1,5	105-130	580-750	59-60
Getreideschlempe	6 - 8	83-88	6-10		3,6-6	30-50	430-700	58-65
Kartoffelschlempe	6 - 7	85-95	5-13		0,9	36-42	400-700	58-65
Obstschlempe	2 - 3	ca. 95	n.a.		0,73	10-20	300-650	58-65
Pülpe (frisch)	ca. 13	ca.90	0,5-1	0,04	0,1-0,2	80-90	650-750	52-65
Fruchtwasser	3,7	70-75	4-5	0,8-1	2,5-3	50-56	1500-2000	50-60
Prozesswasser	1,6	65-90	7-8	0,6-0,8	2-2,5	55-65	3000-4500	50-60
Pressschnitzel	22 - 26	ca. 95	n.a.		n.a.	60-75	250-350	70-75
Melasse	80 - 90	85-90	1,5		0,3	290-340	360-490	70-75
Apfeltrester	25-45	85-90	1,1		0,3	145-150	660-680	65-70
Obsttrester	25-45	90-95	1-1,2		0,5-0,6	250-280	590-660	65-70
Rebentrester	40-50	80-90	1,5-3		0,8-1,7	250-270	640-690	65-70
<b>Organische Reststoffe aus Kommunen / Schlachtrückstände</b>								
Biotonne	40-75	50-70	0,5-2,7	0,05-0,2	0,2-0,8	80-120	150-600	58-65
Speisereste und überlagerte Lebensm.	9-37	80-98	0,6-5	0,01-1,1	0,3-1,5	50-480	200-500	45-61
Marktabfälle	5-20	80-90	3-5	n.a.	0,8	45-110	400-600	60-65
Fett aus Fettabscheidern	2-70	75-93	0,1-3,6	0,02-1,5	0,1-0,6	11-450	ca. 700	60-72
Mageninhalt (Schwein)	12-15	75-86	2,5-2,7	n.a.	1,05	20-60	250-450	60-70
Panseninhalt	11-19	80-90	1,3-2,2	0,4-0,7	1,1-1,6	20-60	200-400	58-62
Flotatschlamm	5-24	80-95	3,2-8,9	0,01-0,06	0,9-3	35-280	900-1200	60-72
<b>Grün- und Rasenschnitt</b>								
Grünschnitt	ca. 12	83-92	2-3		1,5-2	150-200	550-680	55-65

Abbildung 8: Zusammenfassung von Eigenschaften unterschiedlicher Substrate [13]

Um trotzdem eine Abgrenzung zu ziehen, werden in dieser Arbeit nach [10] die Biogasanlagen nach der Herkunft ihrer mengenmäßig größten eingesetzten Substrate eingeteilt, wobei die für die Versuche gezogenen Gärrestproben den beiden letztgenannten Kategorien c und d entsprechen sollen.

**a. Landwirtschaftliche Anlagen:**

Als Hauptsubstrat dient Wirtschaftsdünger aus der Nutztierhaltung.

**b. Nachwachsende Rohstoff-Anlagen (NawaRo-Anlagen):**

Diese werden mit eigens angebauten nachwachsenden Rohstoffen wie Silomais, Getreidepflanzen, Rüben, Gräsern und ähnlichen Energiepflanzen betrieben.

**c. Industrielle Anlagen:**

Diese setzen als Substrat Abfälle aus der weiterverarbeitenden Agrarindustrie ein, deren Produkte entweder aus pflanzlichen (z.B. Brauereien, Zuckerindustrie, etc.) oder tierischen Rohstoffen (Schlachthäuser, Fleischer, etc.) hergestellt werden.

**d. Abfallverwertungsanlagen:**

In diesen Anlagen werden organische Reststoffe der Kommunen behandelt (Bioabfall, Abfall der Gastronomie, etc.).

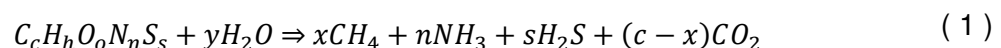
Beim Vergleich der oben genannten Datensammlungen (Abbildung 8) unter Berücksichtigung der Einteilung der Substrate in die vier aufgezählten Anlagentypen ergibt sich, dass der Trockensubstanzgehalt bei allen Substraten eine große Schwankungsbreite zwischen 1 und 70% der Frischmasse aufweisen kann. Der Trockensubstanzgehalt wird vorwiegend dadurch beeinflusst, wie der Rohstoff erzeugt, verarbeitet und gelagert wurde. Alle Substrate weisen einen hohen organischen Trockensubstanzanteil auf, insbesondere sind die  $\text{oTS}$ -Gehalte von Substraten für NawaRo-Anlagen und industrielle Anlagen teilweise über 90% $_{\text{TS}}$  zu erwähnen. Der Gesamt-Stickstoffgehalt ist abhängig von der Menge an stickstoffhaltigen Verbindungen im Substrat wie Proteine, Eiweiße, etc. Daher ist der N-Gehalt bei landwirtschaftlichen und industriellen Anlagen, die tierische Produkte verarbeiten, mit bis zu 10% $_{\text{TS}}$  sehr hoch. N-Gehalte in NawaRo's können mit bis zu 7% $_{\text{TS}}$  ebenfalls hoch sein. Betrachtet man die Stickstoffgehalte in Abbildung 8 sieht man, dass der Stickstoff in landwirtschaftlichen Substraten in hoher Konzentration als Ammonium vorkommt. In industriellen Substraten liegt er in weniger hoher Konzentration als Ammonium vor. Phosphat ist in größeren Mengen in tierischen Abfallprodukten und in Getreideschlempe, sonst aber in kleineren Mengen in den Substraten enthalten. Die in größeren Gehalten vorzufindenden Mineralstoffe sind Kalium mit bis zu 10% $_{\text{TS}}$  bzw. Magnesium mit kleiner als 1% $_{\text{TS}}$ , wobei tierische Rohstoffe höhere Gehalte haben. Bei Schwermetallen liegt der gleiche Sachverhalt

vor, weil Metalle sich in der Nahrungskette in höher stehenden Lebensformen akkumulieren. Insgesamt gesehen machen Schwermetalle jedoch nicht mehr als 0,1%<sub>TS</sub> der Substrate aus. Anzumerken ist jedoch, dass hohe Gehalte an Zink von bis zu 2500 mg/kg TS und an Kupfer von bis zu 1000 mg/kg TS vorkommen können [12].

### 2.1.2.2 Vergärung der Substrate

Bei der Vergärung der Substrate unter Luftabschluss im Fermenter wird nur die leicht abbaubare organische Trockenmasse zu Biogas umgewandelt, was daher zu einem Masseverlust führt. Zum Beispiel verliert nach [12] Gülle 3%, Silage 20 bis 30% oder Getreide 70 bis 80% seiner Trockenmasse. Der Abbaugrad ist neben dem Anteil der leicht abbaubaren organischen Trockenmasse auch von prozessbedingten Parametern wie der Frischwasser- bzw. Rezyklatwasserzugabe, der Temperatur, der Vermischung, der hydraulischen Verweilzeit und der Raumbelastung des Fermenters abhängig.

Die Vergärung der leicht abbaubaren organischen Trockenmasse wie Kohlenstoffverbindungen, Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate etc., erfolgt nach dem Schema des anaeroben Stoffwechsels der Mikroorganismen (Abbildung 9) zu Methan und Kohlendioxid, welche somit die Hauptbestandteile des Biogases bilden. Der organisch gebundene Stickstoff wird durch die anaeroben Bakterien zu Ammoniak bzw. weiter zu Ammonium abgebaut. Daher steigt der Ammoniumgehalt im Gärrest, die Gesamtstickstofffracht bleibt hingegen gleich, weil außer Spuren von Ammoniak praktisch kein Stickstoff in die Gasphase entweicht, sondern in gelöster Form als Ammonium im Gärrest zurückbleibt. Im Gegensatz dazu wird organisch gebundener Schwefel zu gasförmigem Schwefelwasserstoff umgewandelt, welches sich zum Großteil in der Gasphase wiederfindet. Der Abbau des organischen Materials lässt sich durch folgende Summenformel beschreiben [14].



Schwer abbaubare organische Trockenmasse und anorganische Trockenmasse bleiben als Reststoffe im Gärrückstand, da Inhaltsstoffe wie Phosphor, Kalium, Kalzium und Magnesium im biologischen Prozess nicht verändert werden [13]. Ebenfalls sind Schwermetalle und andere Salze vom biologischen Abbau nicht betroffen, können aber durch die Veränderung des pH-Wertes mehr oder weniger gelöst bzw. als andere Verbindungen wie Karbonate, Hydroxide oder Sulfate vorkommen. Insgesamt bleiben die Gesamtfrachten der anorganischen Trockensubstanz gleich, aufgrund der Reduktion der organischen Trockensubstanz steigen deren Konzentrationen im Gärrest allerdings an.

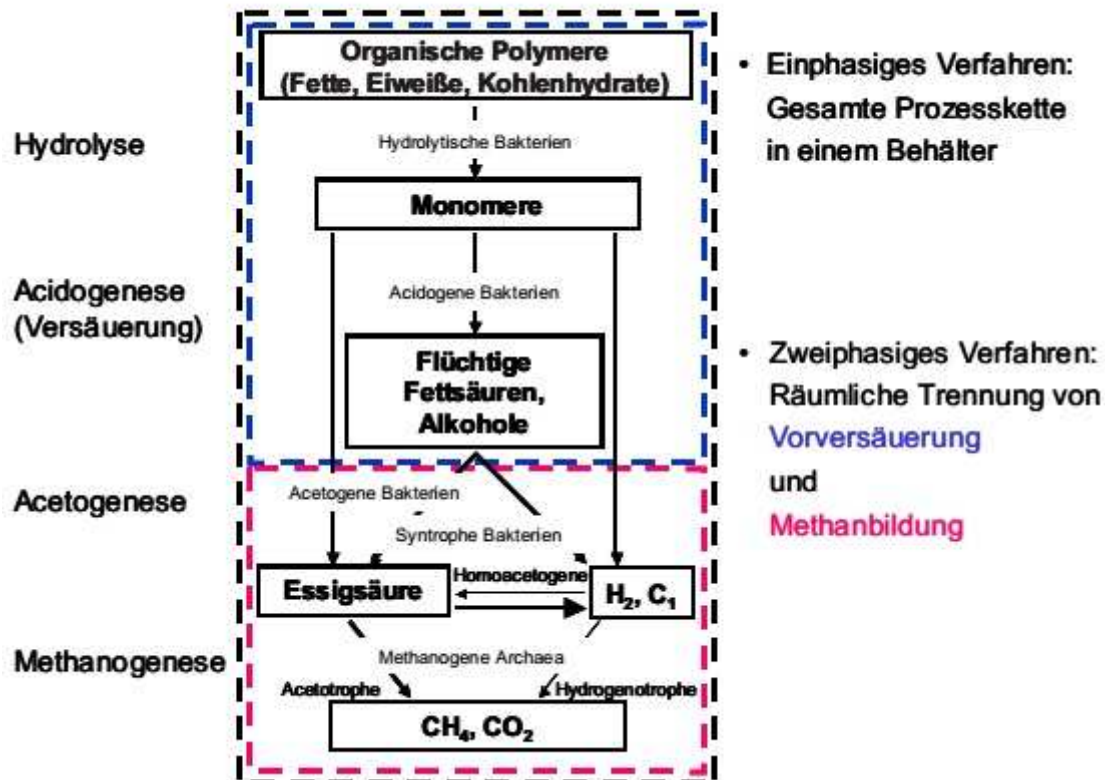


Abbildung 9: Schema des anaeroben Biogasabbaus [12]

### 2.1.2.3 Gärreste

Betrachtet man nun die Zusammenfassung von Analysedaten von Gärresten eingeteilt in die Gruppen NawaRo-Anlagen, industrielle Anlagen und Abfallverwertungsanlagen aus [10] ist erkenntlich, dass der organische Trockensubstanzgehalt und somit auch der Trockenrückstand aller Gärrückstände unter 8 bzw. 10% liegt (Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14). Somit wurden die meisten leicht abbaubaren organischen Stoffe bei der Vergärung zersetzt.

Die Stickstoffgehalte sind etwas höher als die der Ausgangssubstrate was, wie vorher schon erwähnt, am Massenverlust liegt. Sofort bemerkbar ist, dass der Stickstoff fast zur Gänze als Ammonium vorliegt. Dieses bildet mit Ammoniak ein Puffersystem im Gärrest, welches durch folgende Gleichungen beschrieben werden kann [14].



Nach [14] liegt bei pH=13 vorwiegend Ammoniak und bei pH=4 vorwiegend Ammonium vor.

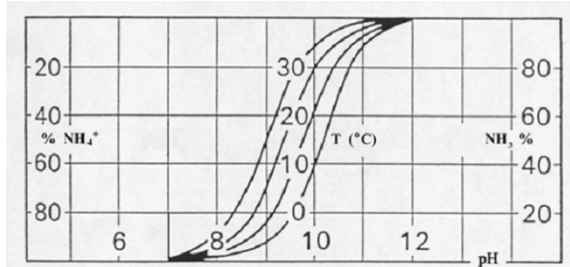


Abbildung 10: Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Werts [15]

Das zweite wichtige Puffersystem in Gärrückständen entsteht durch die  $\text{CO}_2$ -Bildung. Dieses löst sich in der Flüssigkeit und je nach pH-Bereich liegt es entweder als Kohlendioxid im niedrigen Bereich, im mittleren als Hydrogenkarbonat oder im hohen als Karbonat vor, was in Abbildung 11 dargestellt ist.

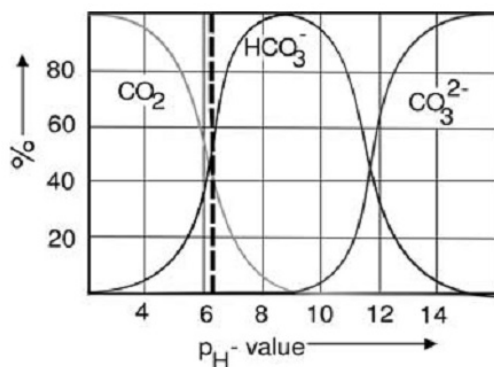


Abbildung 11: Kohlendioxid-Puffergleichgewicht in Abhängigkeit des pH-Werts [14]

Über die Gehalte an Schwermetallen in Gärresten lässt sich aus Daten von [12] Kapitel 1.6.3.1 und [16] sagen, dass diese nicht viel höher sind als die der Ausgangsubstrate. Bei der Datenerhebung von [16] ergibt sich, dass die Elemente Kalzium, Magnesium, Eisen und Kalium in Gehalten größer als 1%, Mangan, Kupfer und Zink mit weniger als 1% und Nickel, Molybdän, Blei und Cadmium im ppm- Bereich vorliegen. Die höheren Konzentrationen sind wieder auf den Trockensubstanzverlust während der Fermentation zurückzuführen.

SUBSTRAT		pH	CSB	TS	oTS	oTS/TS	TN	TN/TS	NH4-N	NH4-N/TS	NH4-N/TN	VFA
		[–]	[kg/t]	[%]	[%]	[%]	[kg/t]	[kg/tTS]	[kg/t]	[kg/tTS]	[%]	[mg/L]
<b>Bandbreite</b>		<b>7–8</b>	<b>50–120</b>	<b>6–9,5</b>	<b>4,5–7,5</b>	<b>70–80</b>	<b>3,5–6,5</b>	<b>40–75</b>	<b>1–4</b>	<b>15–50</b>	<b>30–70</b>	<b>20–3.000</b>
Einzelanlage	I Maissilage, Grassilage, Sonnenblumen, Klee	7,4–7,9 (Ø 7,63) n=49	–	6,2–8,6 (Ø 7,3) n=13	4,8–6,2 (Ø 5,4) n=13	71–78 (Ø 73,8) n=13	3,6–5,2 (Ø 4,3) n=6	55–61 (Ø 58,8) n=6	1,5–2,5 (Ø 2,0) n=6	23–29 (Ø 26,6) n=6	34–49 (Ø 45,3) n=6	160–3.890 (Ø 1.420) n=49
	II Maissilage, Getreidesilage, Maisschrot, landwirtschaftliche Reste	7,2–7,9 (Ø 7,5) n=42	–	7,8–9,0 (Ø 8,5) n=3	5,7–6,7 (Ø 6,2) n=3	70–77 (Ø 73,1) n=3	4,6–6,3 (Ø 5,5) n=4	–	1,3–3,6 (Ø 2,3) n=13	–	40–56 (Ø 46,2) n=4	280–5.730 (Ø 2.060) n=42
	III Maissilage, Grassilage (gesamt)	7,6–8,0 (Ø 7,8) n=54	75–113 (Ø 95,3) n=6	6,6–9,3 (Ø 7,7) n=43	4,8–6,9 (Ø 5,6) n=43	71–75 (Ø 73,2) n=43	3,6–4,9 (Ø 4,2) n=12	44–57 (Ø 51) n=12	1,3–2,4 (Ø 1,7) n=24	17–26 (Ø 20,3) n=23	34–54 (Ø 44,6) n=12	40–200 (Ø 110) n=53
	(flüssiger Gärrest)	s. oben n=4	44–70 (Ø 57,2) n=4	4,5–6,0 (Ø 5,4) n=5	2,9–4,0 (Ø 3,6) n=5	64–68 (Ø 66,5) n=5	3,3–4,0 (Ø 3,7) n=4	63–79 (Ø 69,6) n=4	–	23–42 (Ø 31,3) n=4	–	–
	(fester Gärrest)	s. oben n=4	268–323 (Ø 292,1) n=4	22,0–27,4 (Ø 24,6) n=5	19,5–24,4 (Ø 21,9) n=5	87–90 (Ø 89,0) n=5	4,6–5,7 (Ø 5,2) n=4	19–25 (Ø 22,1) n=4	–	5,4–8,0 (Ø 6,9) n=4	–	–
	Stichproben (15 Anlagen)	NAWARO (2-stufig)	7,5–7,8 (Ø 7,7)	–	6,3–8,8 (Ø 7,4)	4,7–6,4 (Ø 5,5)	71–80 (Ø 74,2)	3,5–5,5 (Ø 4,7)	51–75 (Ø 63,0)	1,5–3,6 (Ø 2,6)	23–47 (Ø 34,4)	42–63 (Ø 53,8)
Stichproben (6 Anlagen)	NAWARO (1-stufig)	7,4–7,7 (Ø 7,6)	–	6,2–9,6 (Ø 7,8)	4,6–7,4 (Ø 5,8)	71–77 (Ø 74,4)	4,4–6,2 (Ø 5,2)	62–70 (Ø 66,9)	2,1–4,2 (Ø 3,1)	32–46 (Ø 39,1)	48–68 (Ø 58,6)	100–1.000 (Ø 480)

Angabe der Messwerte als Quantile Q(0,1) – Q(0,9); Mittelwert (Ø) und Anzahl der Messungen (n)

Abbildung 12: Exemplarische Gärrestzusammensetzung aus NawaRo-Anlagen [10]

SUBSTRAT		pH	CSB	TS	oTS	oTS/TS	TN	TN/TS	NH4-N	NH4-N/TS	NH4-N/TN	VFA
		[–]	[kg/t]	[%]	[%]	[%]	[kg/t]	[kg/tTS]	[kg/t]	[kg/tTS]	[%]	[mg/L]
Einzelanlage	Schlachtabfälle	7,9–8,3 (Ø 8,1) n=107	33–59 (Ø 45,7) n=17	2,2–4,9 (Ø 3,5) n=35	1,6–3,9 (Ø 2,6) n=33	68,4–80,5 (Ø 74,2) n=33	6,4–8,1 (Ø 7,4) n=32	184–336 (Ø 262,5) n=26	5,3–7,7 (Ø 6,6) n=76	151–291 (Ø 210,5) n=34	70–91 (Ø 85,6) n=32	2.780–11.890 (Ø 7.239) n=100
Versuchsanlage	Treber (Brauerei)	7,3–7,5 (Ø 7,4) n=39	92,7 n=1	5,3–5,8 (Ø 5,6) n=12	4,7–5,3 (Ø 5,05) n=12	87,4–92,1 (Ø 90,33) n=12	2,3–3,1 (Ø 2,8) n=18	50–56 (Ø 53,0) n=11	1,9–2,3 (Ø 2,0) n=17	35–42 (Ø 38,0) n=11	69–78 (Ø 73,1) n=14	50–810 (Ø 360) n=36
Versuchsanlage	Dünnschlempe (Bioethanol-erzeugung)	7,7–8,1 (Ø 7,9) n=95	18–31 (Ø 26,1) n=16	1,7–2,8 (Ø 2,2) n=18	0,9–1,6 (Ø 1,2) n=18	52,6–60,1 (Ø 56,1) n=18	3,0–4,3 (Ø 3,7) n=16	132–203 (Ø 177,3) n=16	2,2–2,8 (Ø 2,5) n=16	93–144 (Ø 119,2) n=16	62–74 (Ø 67,5) n=16	0–2680 (Ø 800) n=117

Angabe der Messwerte als Quantile Q(0,1) – Q(0,9); Mittelwert (Ø) und Anzahl der Messungen (n)

Abbildung 13: Exemplarische Gärrestzusammensetzung aus industriellen Anlagen [10]



	SUBSTRAT	pH	CSB	TS	oTS	oTS/TS	TN	TN/TS	NH4-N	NH4-N/TS	NH4-N/TN	VFA
		[–]	[kg/t]	[%]	[%]	[%]	[kg/t]	[kg/tTS]	[kg/t]	[kg/tTS]	[%]	[mg/L]
	Bandbreite	<b>7,3–8,3</b>	<b>15–120</b>	<b>1,5–8,0</b>	<b>1,0–6,0</b>	<b>50–80</b>	<b>1,0–11,0</b>	<b>60–240</b>	<b>0,5–9,0</b>	<b>20–180</b>	<b>30–95</b>	<b>20–5.000</b>
Einzelanlage	I überlagerte Lebensmittel, Blut, Biotonne	8,0–8,3 (Ø 8,2) n=16	–	3,9–4,1 (Ø 4,0) n=6	2,4–2,8 (Ø 2,6) n=6	61–68 (Ø 64,3) n=6	6,4–8,1 (Ø 7,3) n=6	165–183 (Ø 172,6) n=3	5,1–7,2 (Ø 6,4) n=13	127–176 (Ø 151,3) n=5	72–80 (Ø 77,3) n=6	390–2.700 (Ø 1.370) n=16
	II Biomüll, Speisereste	7,3–7,9 (Ø 7,5) n=38	15–31 (Ø 24,2) n=6	1,6–3,3 (Ø 2,2) n=19	1,0–1,7 (Ø 1,3) n=19	54–63 (Ø 59,5) n=19	1,4–2,3 (Ø 1,8) n=18	63–129 (Ø 88,9) n=18	0,6–1,5 (Ø 1,0) n=19	24–89 (Ø 49,2) n=19	34–72 (Ø 53,9) n=18	20–970 (Ø 406) n=27
	III Biomüll, Rüstabfälle, überlagerte Lebensmittel, Küchen- und Speiseabfälle, Flotatfette, Blut	7,8–8,2 (Ø 8,1) n=48	36–73 (Ø 57,1) n=48	5,6–8,1 (Ø 7,2) n=48	3,0–4,5 (Ø 3,9) n=47	52–57 (Ø 54,5) n=47	4,2–6,7 (Ø 5,8) n=48	69–90 (Ø 80,7) n=48	3,1–4,1 (Ø 3,7) n=48	47–57 (Ø 51,7) n=48	40–94 (Ø 65,1) n=48	1.410–4.950 (Ø 2.790) n=48
	IV Rindergülle, Schlachtabfälle, Biomüll, Küchen- und Speisereste, Mais	8,0–8,3 (Ø 8,2) n=11	115,2 n=1	5,7–7,2 (Ø 6,4) n=3	4,1–5,6 (Ø 4,8) n=3	71–78 (Ø 74,5) n=3	8,4–10,8 (Ø 9,6) n=4	191–231 (Ø 211,0) n=2	6,8–8,6 (Ø 7,9) n=5	121–148 (Ø 136,1) n=5	79–83 (Ø 80,6) n=4	9.060–21.180 (Ø 16.050) n=11
Stichproben (9 Anlagen)	biogene Abfälle	7,6–8,1 (Ø 7,8)	–	2,5–4,7 (Ø 3,6)	1,4–2,7 (Ø 2,0)	51–64 (Ø 56,3)	3,0–6,8 (Ø 4,9)	62–195 (Ø 145,6)	1,5–5,6 (Ø 3,7)	26–165 (Ø 111,1)	48–88 (Ø 70,4)	20–1.450 (Ø 610)

Angabe der Messwerte als Quantile Q(0,1) – Q(0,9), Mittelwert (Ø) und Anzahl der Messungen (n)

Abbildung 14: Exemplarische Gärrestzusammensetzung aus Abfallverwertungsanlagen [10]

Die in den Abbildungen 12 bis 14 angeführten Daten sind allerdings nur als Richtwerte zu verstehen, welche selbst bei ähnlichen Ausgangsstoffen stark schwanken können und daher nur zur Vorhersage bzw. Einschätzung der zu erwartenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gärrückstände dienen sollten [13].

### 2.1.3 Rechtliche Grundlagen der Gärrestentsorgung und -verwertung

Für die Entsorgung und Verwertung der Gärrückstände aus oben genannten Biogasanlagenkategorien müssen je nach angewendeten Aufbereitungs- oder Verwertungsverfahren nationale oder europäische Rechtsvorschriften und in diesen befindliche Grenzwerte eingehalten werden. In Österreich werden nach der Richtlinie [17] Gärrückstände in drei Stoffgruppen, je nach ihrer bekannten Herkunft und daher Kenntnis des Belastungspotentials für die Umwelt, eingeteilt.

Die **Stoffgruppe 1**, als Übergriff Biogasgülle genannt, setzt sich aus allen Wirtschaftsdüngern, NawaRo's und Rückständen von landwirtschaftlichen Betrieben zusammen und ist laut Düngemittelgesetz [18] als Gülle einzustufen.

Gärreste der **Gruppe 2** wie Abfälle der Nahrungs-, Genuss- und Futtermittelindustrie sowie Stoffe der **Gruppe 3** aus Küchenabfällen, Bioabfall, tierischen Nebenprodukten und kommunale Garten- und Parkabfälle sind laut Abfallwirtschaftsgesetz 2002 [19] bis zu ihrer Verwertung als Abfall einzustufen und werden insgesamt als Gärrückstand bezeichnet. Eine genauere Auflistung der Stoffe der genannten Gruppen ist in [17] in der Tabelle I zu finden.

Wird der Gärrest auf Ackerflächen ausgebracht, sind Düngebeschränkungen wie z.B. die maximale Stickstofffracht aus dem Wasserrechtsgesetz [20] und die Verordnung aus dem Aktionsprogramm 2012 Schutz von Gewässern über Ausbringungsbeschränkungen und – verbote [21] zu beachten. Für die Gruppen 2 und 3 sind Behandlungs- und Hygieneverordnungen laut Tiernebenprodukte-Verordnung [22] und Tiermaterial-Verordnung [23] einzuhalten. Die Zulassung als Düngemittel regelt [18] und Kategorien von Düngemittel und deren Grenzwerte für Nährstoffe und Schwermetalle legt die Düngemittelverordnung [24] fest.

Bei der Separierung des Gärrestes in eine flüssige und eine feste Phase gelten für die flüssige Phase bei direkter Einleitung die Grenzwerte nach der Abwasseremissionsverordnung [25] oder bei indirekter Einleitung die gleichnamige Verordnung [26]. Werden die festen Stoffe aus der Separierung kompostiert, gelten die Qualitätsanforderungen aus der Kompostverordnung [27] und müssen dementsprechend gekennzeichnet werden. Wird der Gärrest einer Verbrennung zugeführt, treten die Abfallverbrennungsverordnung [28] und die Industrieemissionsverordnung [29] und für die Entsorgung der Asche die Verbringungsverordnung [30] in Kraft.

#### **2.1.4 Verfahren der Aufbereitung und Entsorgung**

Wie im Kapitel „Rechtliche Grundlagen der Gärrestentsorgung und -verwertung“ dargelegt, sind Gärrückstände der Stoffgruppe 2 und 3 so lange Abfall, bis sie einer zulässigen Verwendung oder Verwertung zugeführt werden [19]. Es wird angenommen, dass in Zukunft immer mehr Biogasanlagen gebaut werden, die vor allem mit Substraten aus diesen Stoffgruppen und mit höheren Leistungen betrieben werden. Als Resultat ergibt sich, dass größere Mengen an Gärresten erzeugt werden, die wegen ihrer hohen Nährstoffgehalte und hygienischen Bedenklichkeit aufbereitet werden müssen.

Normalerweise ist das Ausbringen des Gärrestes auf Ackerland das Standardverfahren zur Entsorgung, jedoch stößt dieses Verfahren bei großen Mengen auf Probleme, weil nicht immer genug Fläche im Einzugsgebiet der Anlagen vorhanden ist. Zum Beispiel ergibt sich bei einer 500kW<sub>el</sub> Biogasanlage, die 10.000t Gärrest pro Jahr mit einem Stickstoffgehalt von 5kgN/t erzeugt und dem Ausbringungsgrenzwert von 175kgN/ha/a für Stickstoff nach [20] eine notwendige Ackerfläche von 285ha. Ein weiteres Problem bei großen Biogasanlagen ist, dass diese zur Deckung des Substratbedarfs meist nicht regional produzierte Substrate zukaufen müssen, was bei einer Ausbringung des Gärrestes auf die umgebenden Ackerflächen deren Nährstoffhaushalt verändern würde. Deshalb müssen die Gärrückstände auf weiter entfernte Felder aufgebracht werden. Nach [31] übersteigen die Kosten für Transport und Ausbringung von Gärresten den Erlös aus dem Düngerverkauf bereits ab einem Transportweg von 5-10km. Außerdem wird für Biogasanlagen eine Lagerkapazität für mindestens 6 Monate vorgeschlagen, da ein Ausbringungsverbot nach [24] in den Monaten November, Dezember und Jänner und bei gefrorenen Böden besteht.

Insgesamt gesehen wachsen die entstehenden Kosten für die Lagerung, den Transport und die Ausbringung von Gärrückständen proportional mit der Substratmenge und Leistung der Biogasanlage.

Um der Entsorgungsproblematik entgegen zu wirken, werden physikalische, chemische, thermische, biologische und kombinierte Verfahren zur Gärrestaufbereitung eingesetzt, die folgende Ziele verfolgen (verändert nach [5]):

- Verminderung von Lagerungs-, Transport- und Ausbringungskosten
  - Reduzierung der zu lagernden Stoffe
  - Reduzierung der auszubringenden Mengen
  - Reduzierung von zu entsorgenden Abfällen
- Abtrennung von Nährstoffen
  - Nährstoffentlastung der Flüssigphase
  - Erzeugung von leicht transportfähigen, festen Produkten (Dünger oder Kompost)
- Reduzierung von Umweltbelastungen
  - Schadstoffe wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$
  - geruchsintensive Komponenten wie organische Säuren
  - Krankheitskeime
- Einhaltung von Vorschriften und Grenzwerten aus Rechtsakten der Länder

Um diese Ziele erreichen zu können, werden Konzepte verschiedener Kombinationen der Verfahren erstellt bzw. erprobt. Grundsätzlich wird zwischen Teilaufbereitung und Vollaufbereitung der Gärreste unterschieden. Bei der Teilaufbereitung wird der Gärrest in eine flüssige Phase, welche nicht weiter behandelt wird, und eine feste Phase, die zu einem Düngemittel verarbeitet wird, getrennt. Bei der Vollaufbereitung wird die flüssige Phase derart weiterbehandelt, dass aus ihr ein einleitfähiges Abwasser und ein Düngemittelkonzentrat entstehen.

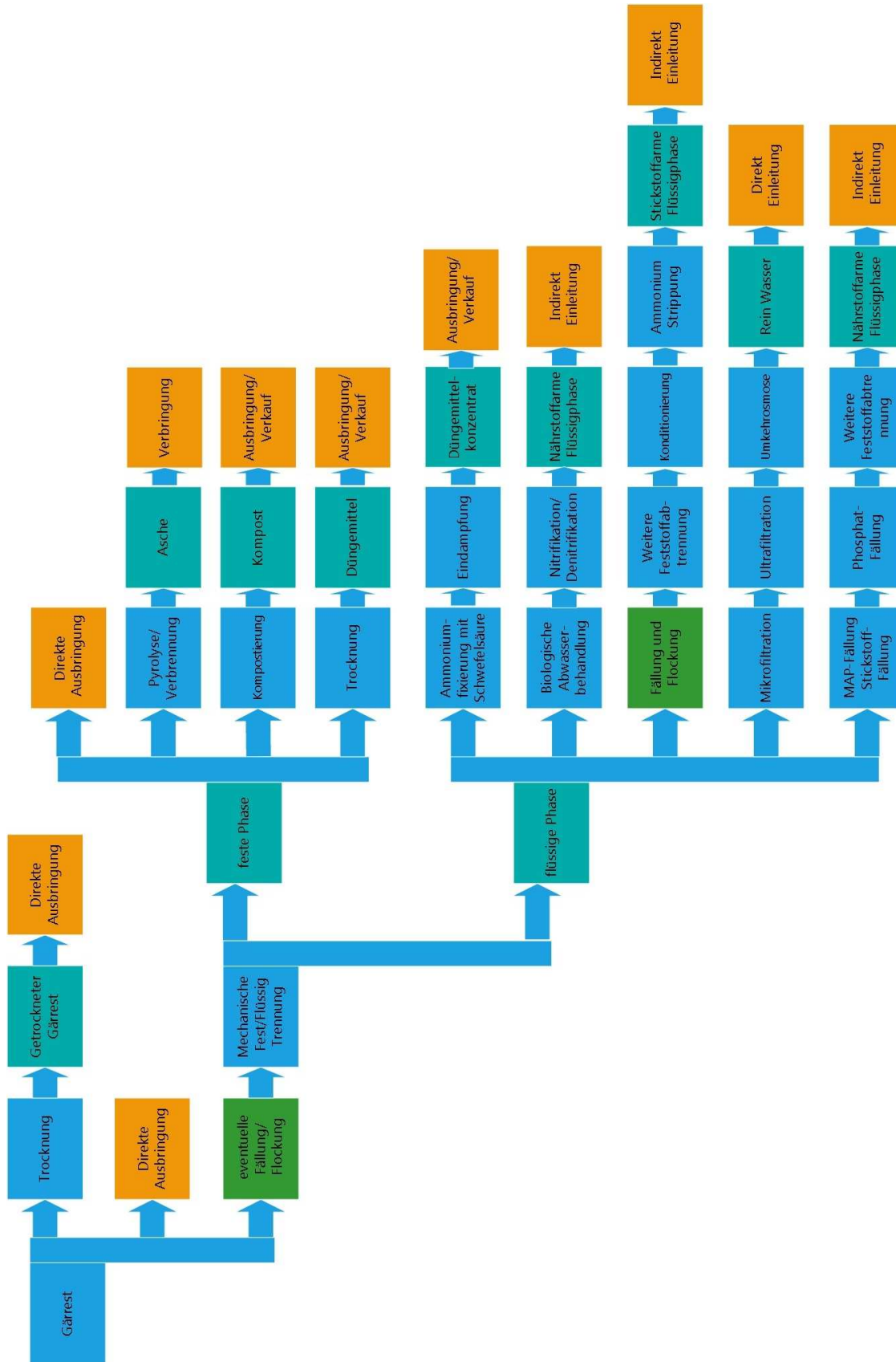


Abbildung 15: Überblick über Gärrestaufbereitungsverfahren; verändert nach [10]

### 2.1.5 Angestrebte Verfahrensrout

Die von dem Unternehmen BDI-bioenergy AG angestrebte Kombination von Aufbereitungsverfahren, zu sehen in Abbildung 16, zählt zu den Vollaufbereitungskonzepten der Gärrestaufbereitung. Durch die Vollaufbereitung des Gärrestes verspricht man sich, dass bei großen industriellen Anlagen und Abfallverwertungsanlagen eine wesentliche Kostenersparnis bei Lagerung, Transport und Ausbringung erreicht werden kann.

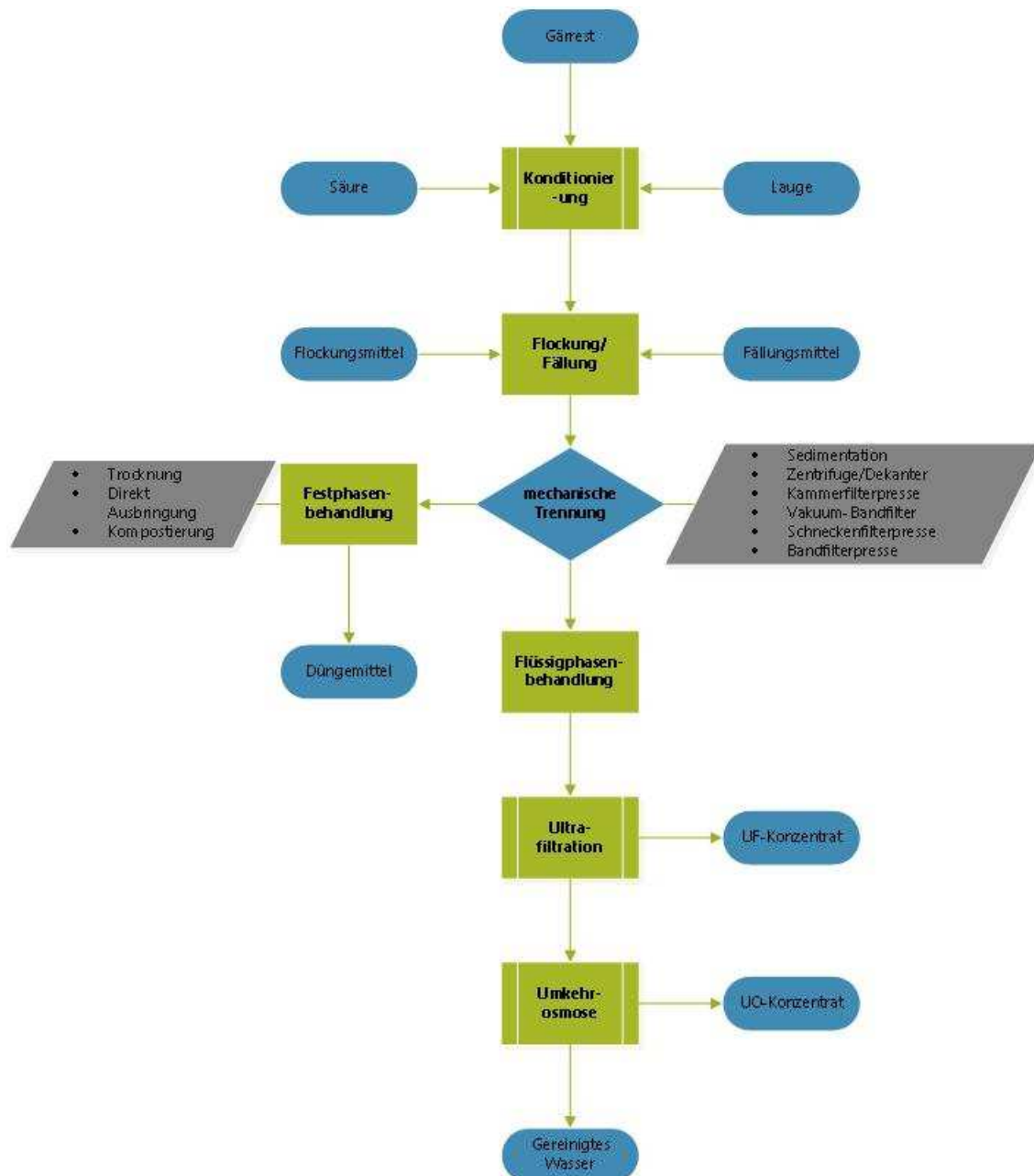


Abbildung 16: Schema der von der BDI angestrebten Verfahrensrout zur Vollaufbereitung von Gärresten

Das Verfahren der Flockung und Fällung soll die fein dispergierten Feststoffpartikel des Gärrestes durch Beeinflussung ihrer Oberflächenladung so verändern, dass sie sich gegenseitig anziehen und somit Koagulate bilden, welche leichter in einer nachfolgenden mechanischen Trennung entfernt werden können. Außerdem können sich in Lösung befindliche Metallionen oder auch Ammonium und Phosphat durch Anwendung von Fällungsmitteln in schwer lösliche Produkte überführen lassen, welche mechanisch abgeschieden werden können. Für diesen Schritt ist möglicherweise eine vorhergehende Konditionierung des Gärrestes notwendig, weil Flockung und Fällung nur in bestimmten pH-Wert-Bereichen funktionieren.

Nach der Koagulation folgt eine mechanische Fest-Flüssig-Trennung, für welche mehrere Apparate zur Auswahl stehen. Eine Einschränkung möglicher Apparate, die sich für die Separation eines geflockten Gärrückstands eignen, ist schwierig, weil noch wenige Erfahrungswerte zur Verfügung stehen und sich die Eigenschaften des Gärrückstands wegen seiner schwankenden Eigenschaften schwer einschätzen lassen.

Nach einer mechanischen Separation kann die feste Phase entweder getrocknet, kompostiert oder direkt auf das Feld ausgebracht werden. Der Feststoff hat einen hohen Nährstoffgehalt, weshalb er gut als (Langzeit-)Dünger eingesetzt werden kann. Außerdem vermindern sich die Transportkosten, wenn er getrocknet wurde.

Die flüssige Phase soll durch die Verfahren der Ultrafiltration und der Umkehrosmose so aufbereitet werden, dass ein einleitfähiges Abwasser oder ein Rezyklat für die Substratanmischung erzeugt wird. Die Nährstoffe können zum größten Teil in der Ultrafiltration abgetrennt werden, daher weist das Konzentrat einen hohen Düngerwert auf. Es kann entweder zu Düngerkonzentrat eingedickt oder mit der festen Phase vermischt und getrocknet werden. Das Konzentrat aus der Umkehrosmose hingegen weist eine hohe Salzfracht auf, weswegen sie als Düngemittel nicht geeignet ist und daher anderweitig entsorgt werden muss.

Die angestrebte Verfahrensrouten ist noch nicht Standard in der Aufbereitung von Gärresten, da zurzeit noch nicht viele Erfahrungen mit möglichen Apparaten und unterschiedlichen Gärresten vorhanden sind. Daher ist es Ziel dieser Arbeit, Erfahrungen vor allem im Bereich der Flockung und Fällung und der nachfolgenden, mechanischen Abtrennung zu gewinnen.

## 2.2 Theoretische Betrachtung von ausgewählten Aufbereitungsverfahren

Im vorliegenden Kapitel erfolgt eine theoretische Betrachtung ausgewählter Aufbereitungsverfahren, welche Bestandteile der im Kapitel 2.1.5 angeführten und von BDI angestrebten Verfahrensrouten zur Gärrestvollaufbereitung sind. Die Verfahren der Flockung, Fällung, Sedimentation, Zentrifugation und Filtration werden hinsichtlich ihrer Eignung zur Verbesserung der Feststoffabscheidung betrachtet, welche im Weiteren durch Tests im Labor untersucht wird. Eine effektive mechanische Feststoffabscheidung ist, wie im vorherigen Kapitel beschrieben notwendig, um die Ultrafiltrations- und die Umkehrosmosestufe zu entlasten bzw. das Verstopfen dieser zu verhindern.

### 2.2.1 Einsatz von Fällungsmitteln

Die Fällung ist ein gängiges Verfahren zur Entfernung von gelösten Metall- oder anderen Ionen in der Trink- und Abwasserreinigung. Allgemein ist unter Fällung die Bildung einer unlöslichen, festen Phase aus zwei oder mehreren gelösten, ionischen Komponenten zu verstehen [32]. Die unlöslichen Fällungsprodukte können durch Sedimentieren, Zentrifugieren oder Filtrieren aus der Flüssigphase abgeschieden werden. In der Gärrestaufbereitung kann das Verfahren zur Bildung von Flockungskeimen, Reduzierung der Oberflächenladung der sich abstoßenden Partikel und zur gezielten Fällung von Schwermetallen, Phosphor und Ammonium eingesetzt werden.

#### 2.2.1.1 Schwermetall-Fällung

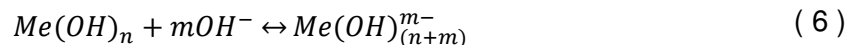
Viele Schwermetalle bzw. Metalle können schwer lösliche Verbindungen wie Hydroxide, Karbonate oder Phosphate bilden. Zum Beispiel bilden die Metalle Cadmium, Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Nickel und Chrom schwer lösliche Hydroxide [33]. Die Bildung des Hydroxids ist durch das Löslichkeitsgleichgewicht bestimmt.



$$K_L = [Me^{n+}] * [OH^-]^n \quad (5)$$

Der Fällungsprozess, bei dem das unlösliche Hydroxid gebildet wird, ist daher die Umkehrungsreaktion des Lösungsprozesses. Die Reaktion ist sehr stark pH-Wert abhängig, da die Hydroxid-Ionen-Konzentration unmittelbar mit der Wasserstoff-Ionen-Konzentration über das Ionenprodukt des Wassers zusammenhängt. Das heißt, je höher der pH-Wert, desto mehr Metallhydroxid wird gebildet. Allerdings gibt es auch Metalle, welche aufgrund

ihres amphoteren Charakters bei einer zu hohen Hydroxid-Ionen-Konzentration leicht lösliche Hydroxokomplexe bilden.



$$K_K = \frac{[Me(OH)_{(n+m)}^{m-}]}{[OH^-]^m} \quad (7)$$

Bildet man die beiden oben angeführten Löslichkeitsgleichgewichte in Abhängigkeit des pH-Wertes in einem Diagramm ab, ergibt sich zwischen ihnen der Bereich der Hydroxid-Fällung. Aus Abbildung 17 ist ersichtlich, dass eine gewisse Übersättigung bzw. Konzentration des Metalls in der Lösung eintreten muss, bis es zur Ausfällung des zu entfernenden Metalls kommt. Damit diese erreicht wird, werden Salze wie Chloride oder Sulfate, welche eine hohe Löslichkeit aufweisen, hinzugegeben. Da die Löslichkeit der Salze temperaturabhängig ist, muss diese ebenfalls bei der Ermittlung der Übersättigungskonzentration bedacht werden. Zusätzlich dazu wird die Lösungs- und die Fällungsreaktion beeinflusst, wenn vorhandene höher molekulare Wasserinhaltsstoffe (Huminsäuren, Farbstoffe, etc.) mit dem Fällmittel stabile Komplexe bilden [34].

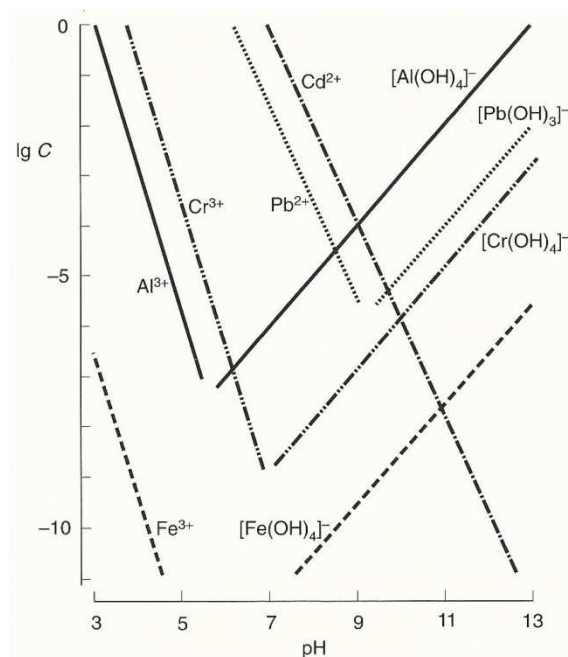


Abbildung 17: pH-abhängige Löslichkeitsgleichgewichte verschiedener Metalle [33]

Als Fällungsmittel werden vorwiegend Eisen(III)-Sulfid, Eisen(III)-Chlorid, Eisen(III)-Chlorid-Sulfat, Aluminium(III)-Sulfat, Aluminium(III)-Chlorid, Polyaluminiumchlorid und Kalzium(II)-Hydroxid eingesetzt [35].



### 2.2.1.2 Phosphat-Fällung

Die Phosphat-Fällung, eine Sonderform der Fällung, beruht zwar ebenfalls auf den gleichen Mechanismen wie die Metallfällung, das Ziel des Verfahrens liegt aber in der Reduktion von gelöstem Phosphat. Nach [35] beruht die chemische Phosphorelimination auf der Fällung von Phosphaten durch Eisen-, Aluminium- oder Kalziumsalzen.



Da Phosphat ein wesentlicher Nährstoff für Pflanzen ist, wird dieser als Hauptbestandteil von Düngemitteln benötigt. Durch das Fällungsverfahren wird versucht, diesen in die feste Phase zu überführen, welche in weiterer Folge zu einem Düngemittel weiterverarbeitet wird. Aus Mangel an großen Vorkommen von natürlichen Phosphatquellen für die Kunstdüngerproduktion wird die Rückgewinnung dieses Nährstoffs in Zukunft immer wichtiger.

### 2.2.1.3 MAP- Fällung

Eine weitere Sonderform der Fällung ist die Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) Fällung, bei der entweder Ammonium oder Phosphat gezielt aus dem Abwasser entfernt werden kann. Ammonium, Magnesium und Phosphat reagieren dabei miteinander zu schwerlöslichem  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , auch Struvit genannt. Als Fällungsmittel können lösliche Magnesium- und Triphosphat-Verbindungen sowie Magnesiumoxid eingesetzt werden. [36]



Das Ammonium-Ion ist ebenfalls wie Phosphat ein wichtiger Bestandteil von Düngern, da Bakterien im Boden dieses in das für die Feldfrüchte verwertbare Nitrat umwandeln. Außerdem muss für eine Vollaufbereitung des Gärrestes der Ammoniumgehalt in der Flüssigphase stark gesenkt werden, da die Grenzwerte bzw. notwendigen Einleitwerte für Kanalisation und biologische Kläranlagen erreicht werden müssen.

### 2.2.1.4 Zusätzliche Effekte von Fällungsmitteln

Der Einsatz von Fällungsmittel kann auf den Gärrest noch die weiteren Effekte der Bildung von Koagula und der Flockenbildung haben, wodurch Fällungsmittel unter bestimmten Umständen eine Flokkulation auslösen können. Die größeren Partikel lassen sich wesentlich

effektiver durch mechanische Trennverfahren abscheiden oder entwässern als die unbehandelten Partikel.

Der Vorgang lässt sich durch den Umstand beschreiben, dass die fein dispergierten Partikel im Gärrest, welche ähnliche Oberflächenladungen aufweisen, aufgrund der elektrostatischen Kräfte in Schwebe verharren. Deswegen bilden sie eine stabile Suspension oder auch Kolloid. Durch den Zusatz von Fällungsmittel bilden sich je nach pH-Wert Hydroxide oder Hydroxokomplexe, welche zur Destabilisierung der Suspension führen können.

Als Beispiel dafür dient hier die Fällung mit  $\text{Fe}^{3+}$ , veranschaulicht in Abbildung 18 [32].

Das Eisen(III)-Ion reagiert mit Phosphat zu Eisenphosphat, welches schwer löslich ist und somit als Suspensa in der Lösung auftritt. Ebenso kann schwerlösliches Eisen(III)-Hydroxid entstehen, welches sich an der Oberfläche der Suspensa anlagert und somit deren Oberflächenladung vermindert. Durch die Verminderung der abstoßenden Kräfte wird die Suspension destabilisiert und die Feststoffe lassen sich leichter abscheiden. Es kann auch vorkommen, dass positiv geladene Eisen-Hydroxid-Verbindungen entstehen, welche mit den negativ geladenen Suspensa zu größeren Komplexen reagieren und durch Zusammenstöße Flocken bilden.

Es ist jedoch darauf zu achten, dass bei erhöhter Konzentration des Flockungsmittels eine Ladungsumkehr und damit eine Restabilisierung der Kolloide stattfinden kann.

Zusammengefasst gibt es drei mögliche Reaktionen, die bei der Zugabe von Fällungsmitteln parallel ablaufen können, wobei der Übergang zur Flockung und damit die Unterscheidung zwischen Fällungs- und Flockungsmittel fließend sein kann:

- **Fällung**  
...ist die Bildung eines unlöslichen Niederschlages aus gelösten Komponenten.
- **Koagulation**  
...ist die Verminderung der abstoßenden Kräfte der Partikel, wodurch Koagula durch die Anlagerung von Fällungsprodukten gebildet werden.
- **Flockung**  
...ist die Bildung von Flocken aus dispergierten Partikeln, welche durch den Einsatz von Flockungsmittel agglomeriert werden.

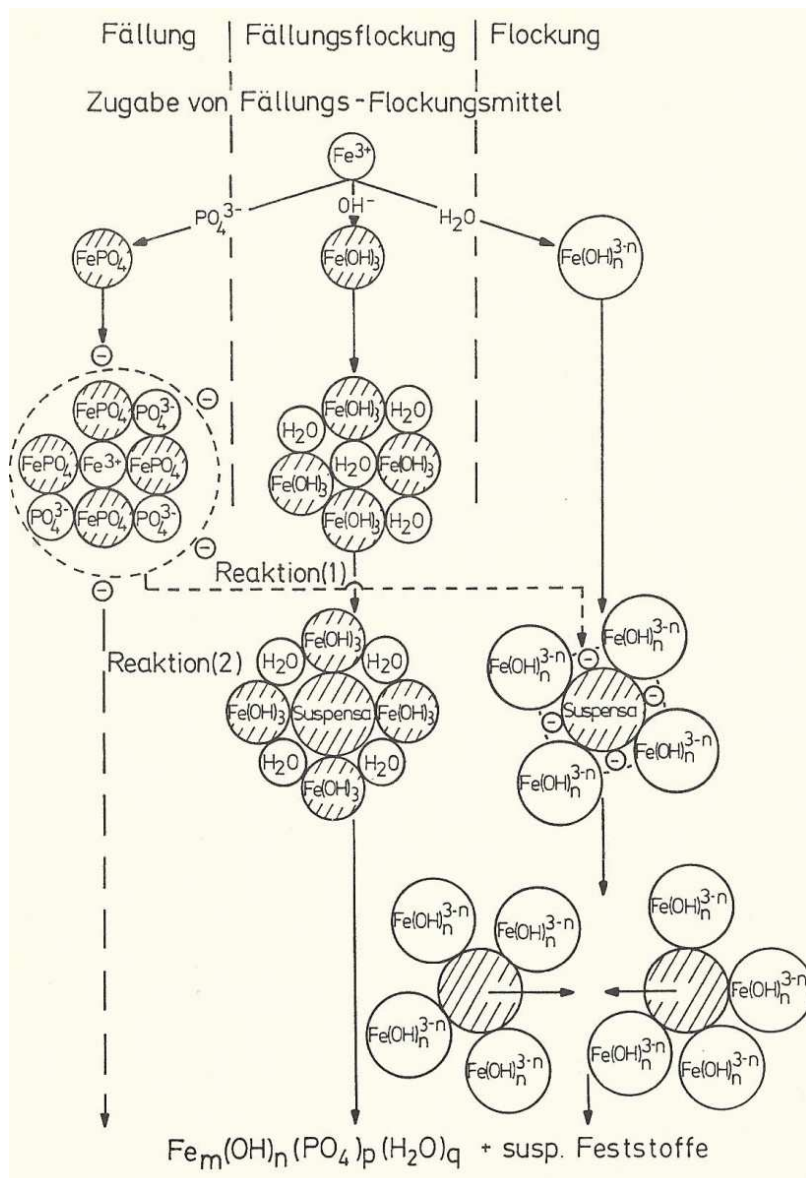


Abbildung 18: Mögliche Reaktionswege bei der Zugabe von Fällungsmitteln [32]

## 2.2.2 Einsatz von Flockungsmitteln

Die Flockung ist ebenfalls ein gängiges Verfahren der Trink- und Abwasserreinigung, welches wie vorher schon erwähnt durch den Zusatz von Chemikalien aus kleinen Partikeln größere und daher leichter abscheidbare Flocken bildet. Außerdem werden Flockungsmittel zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften von Suspensionen bzw. Schlämmen und zur Entfernung von Trübungen in der Nahrungsmittel-, Papier-, Metall- und Pharmaindustrie eingesetzt. Diese Aufgaben soll der Einsatz von Flockungsmitteln in der Gärrestaufbereitung ebenfalls erfüllen.

Zum Einsatz kommen anorganische Flockungsmittel wie Polyaluminiumchlorid oder Eisen(III)chloride und organische Flockungsmittel wie Polyacrylamid. Der gesamte Prozess der Flockung beginnt meist mit der Zugabe von anorganischen Flockungsmitteln, welche die feinst verteilten Suspensa wie vorhin beschrieben, in Mikroflocken umwandeln [32]. Danach

werden aus den Mikroflocken durch die Zugabe von organischen Flockungsmitteln Makroflocken geformt.

### 2.2.2.1 Organische Flockungsmittel

Die organischen Flockungsmittel sind langkettige Polymere, welche in der Haupt- oder Nebenkette eine ionische Gruppe tragen, deren Ladung durch niedermolekulare Gegenionen kompensiert wird und die für die Agglomeration der Einzelpartikel zu Flocken verantwortlich sind.

Grundsätzlich lassen sie sich nach den verwendeten Ausgangsrohstoffen in zwei Hauptkategorien, die synthetisch hergestellten Flockungsmittel und die Flockungsmittel auf Basis natürlicher Materialien, einteilen. Zu der Gruppe der synthetisch hergestellten Flockungsmittel zählen Polymere wie Polyacrylamid, Polyacrylat oder Polyamin. Beispiele sind in Abbildung 19 zu sehen. Die Basis für aus natürlichen Rohstoffen hergestellte Flockungsmittel sind Cellulose-, Chitin- und im Besonderen Stärke-Moleküle, wobei ein Beispiel eines Flockungsmittels auf Stärkebasis in Abbildung 20 zu sehen ist.

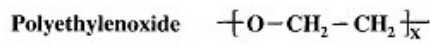
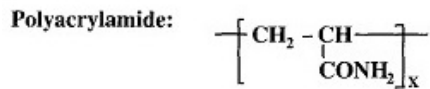
Je nachdem, welche ionische Gruppe bei der Herstellung dem Polymer hinzugefügt wurde, werden diese nach deren Ladung in anionische, kationische oder nichtionische Flockungsmittel unterteilt. Durch die Anzahl der im Polymer eingefügten ionischen Gruppen ist es außerdem möglich, die Ladungsdichte bzw. den Substitutionsgrad zu bestimmen.

Tabelle 1: Einteilung organischer Flockungsmittel nach deren Ladungsdichte [37]

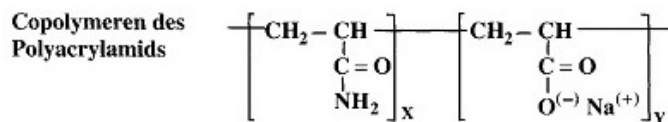
Kategorie	Ladungsanteil (mol-%)	Molmasse (g/mol)
<b>Hoch</b>	40-100	$>10^6$
<b>Mittel</b>	ca. 20	$10^5-10^6$
<b>Niedrig</b>	$< 10$	$10^4-10^5$

Das besondere an den ionischen Gruppen ist, dass sie unter den zu flockenden Partikeln Verbindungen über Wasserstoffbrückenbindungen ( $-OH$  und  $-NH_2$ ), elektrostatische Adsorption ( $-COO^-$  und  $NH_3^+$ ) sowie Chemiesorption (z.B. Ca-Mineraie mit  $-COOH$  Gruppen) ausbilden können [38]. Weitere Eigenschaften der Polymere, die durch die Herstellung beeinflussbar sind, sind das Molekulargewicht sowie deren Form, welche lineare oder vernetzt sein kann.

nichtionische



anionische:



kationische:

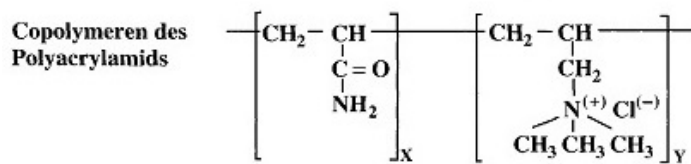
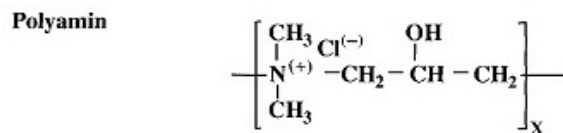


Abbildung 19: Beispiele für einige synthetische Flockungsmittel auf Polymerbasis [38]

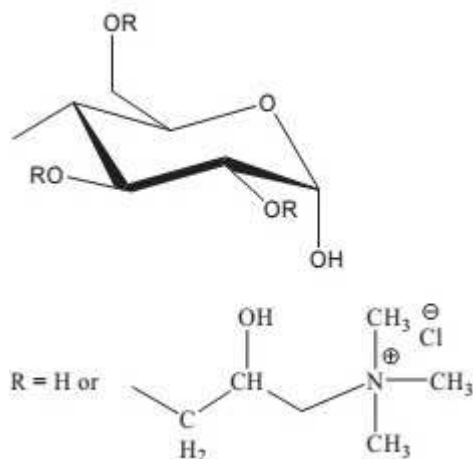


Abbildung 20: Basisstruktur eines Stärke-Flockungsmittels [39]

### 2.2.2.2 Flockungsmechanismen

Die Wirkung der Flockungsmittel lässt sich durch zwei Mechanismen beschreiben (Abbildung 21) [37]:

- Brückenbildung** durch adsorbierte langkettige Polymere hineinragend in den Lösungsraum
- Ladungsneutralisation** durch Adsorption gegengleich geladener Flockungsmittel auf der Oberfläche der Partikel

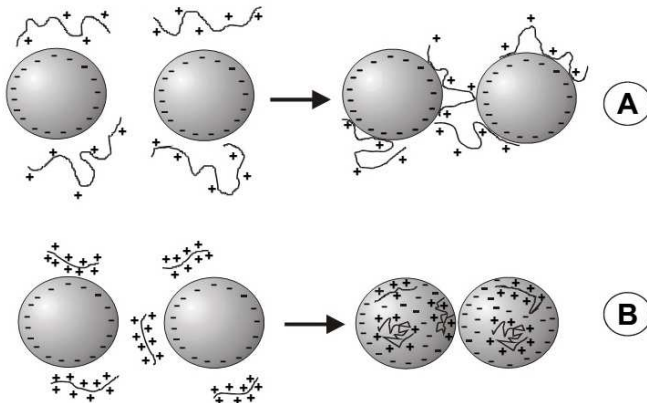


Abbildung 21: Schematische Darstellung von Flockungsmechanismen [37]

Bei der Brückenbildung adsorbiert zum Beispiel das positiv geladene Polymer an ein negativ geladenes Partikel so, dass dessen Ende bzw. die Schlaufen des Polymers frei in den Lösungsmittelraum ragen. Kollidieren nun zwei Partikel, so verankert sich das freie Ende des Polymers an einer leeren negativ geladenen Stelle an der Oberfläche des anderen Partikels und bildet, wie in Abbildung 21 A dargestellt, eine Brücke. Die Bindung zwischen den beiden Partikeln ist umso stärker je mehr Brücken gebildet werden. Das heißt, je größer die Konzentration an Flockungsmittel ist, desto größer ist die Bindungskraft. Jedoch kann es bei zu hohen Konzentrationen wieder zur Destabilisierung der Flocken kommen, weil die Oberflächen der Partikel keine freien Plätze zur Adsorption mehr aufweisen. Veranschaulicht wird dieser Vorgang in Abbildung 22.

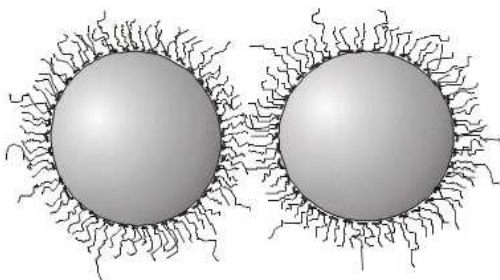


Abbildung 22: Destabilisierung durch Flockungsmittelüberschuss [37]

Bei der Ladungsneutralisation adsorbieren die Flockungsmittel entweder als Knäuel oder in flächiger Form an der Oberfläche und erzeugen somit positive Bereiche. Treffen nun zwei Partikel so aufeinander, dass sich ein positiver und ein negativer Bereich gegenüberstehen, werden die Partikel angezogen und bilden, wie in Abbildung 21 zu sehen, ein Agglomerat. Bei zu hoher Konzentration an Polymeren kommt es zu einem vollständigen Ladungswechsel der Mikrofloken und somit wieder zur Destabilisierung der Floken. Die Destabilisierung bei höheren Konzentrationen an Flockungsmittel ist bei Flockungsversuchen durch einen Wiederanstieg der Trübung, wie in Abbildung 23 gezeigt, wahrzunehmen bzw. zu messen.

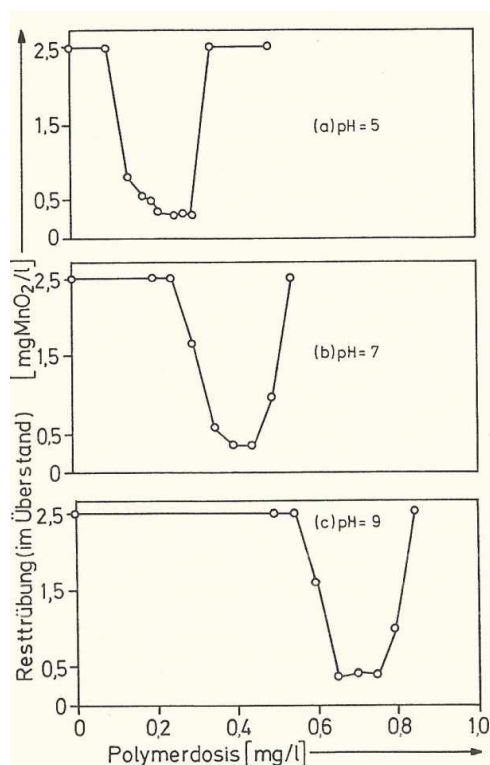


Abbildung 23: Wirkungsbereich von polymeren Flockungsmitteln in Abhängigkeit der Konzentration und des pH-Werts gemessen anhand der Resttrübung im Überstand [39]

Die Ladung der Partikel ist für die Flockungsmittelauswahl und deren Konzentration zur Bestimmung der notwendigen Dosis des jeweiligen Flockungsmittels entscheidend. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert die Oberflächenladung der Partikel beeinflusst (zu sehen in Abbildung 23) und höhere molare Massen bessere Abscheidegrade erreichen [32]. Generell haben die durch Flockung gebildeten Systeme einen hohen Anteil an eingeschlossenem Wasser, was die Abtrennung durch Sedimentation erschwert und große Drücke für die Entwässerung notwendig macht.

### 2.2.3 Sedimentation

Der Prozess der Sedimentation oder das Absetzen wird in der Industrie, aber vor allem in der Abwasserreinigung zur Klärung von Trüben und Suspensionen sowie zum Eindicken von Schlämmen angewendet. Die Abscheidung der gelösten Partikel aus der Flüssigphase erfolgt durch eine von der Schwerkraft verursachte Bewegung von Teilchen, welche eine höherer Dichte als das umgebende Fluid besitzen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$v_s = \frac{\dot{V}_F}{A_S} = k_\psi \cdot k_s \cdot \frac{(\rho_P - \rho_F) \cdot d_P^2 \cdot g}{18 \cdot \eta} \quad (10)$$

Wie zu sehen ist, ist die Absetzgeschwindigkeit  $v_s$  vom Quadrat des Partikeldurchmessers  $d_P$  abhängig. Das bedeutet, dass sich ein durch Flockung um das Doppelte vergrößertes Teilchen viermal so schnell aus der Suspension abscheiden würde. Hierdurch erkennt man den Vorteil der Flockung und Fällung für dieses Verfahren. Reine Koagulation würde jedoch nur den Schwarmbedingungsfaktor  $k_s$ , welcher nicht so großen Einfluss auf die Absetzgeschwindigkeit hat wie der Durchmesser, verändern. Eine weitere Steigerung der Abscheidungs geschwindigkeit lässt sich durch die Erhöhung der Partikeldichte aufgrund der Adsorption von Polymeren mit hohem Molekulargewicht erreichen.

Ein Standardapparat der Sedimentation ist der Rundeindicker mit Krähwerk, welcher in Abbildung 24 skizziert ist. Die zu klärende Flüssigkeit wird in der Mitte mit geringer Geschwindigkeit zugeführt und fließt radial nach außen. Während dieser Bewegung setzen sich die gelösten Partikel an der etwas schrägen Grundfläche ab und werden durch den langsam laufenden Kräharm in die in der Mitte am Boden eingelassene Abzugsmulde geschoben. Die Klare wird über eine Überlaufwehr abgezogen. Der Vorteil dieser Apparatur ist, dass sie sehr einfach konstruiert und billig ist. Jedoch ist die Größe der abzuscheidenden Partikel durch die Schwerkraft und die Fläche limitiert. Daher ist in der Klare meist noch ein gewisser Anteil an sehr kleinen Feststoffpartikeln zu finden, welcher für die weitere Gärrestaufbereitung störend wirken könnte. Ein weiterer Nachteil ist, dass der entstehende, eingedickte Schlamm einen hohen Wassergehalt aufweist, was eine weitere mechanische Entwässerung unbedingt notwendig macht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz eines Sedimentationsapparates die Menge an Gärrest vermindern kann, welche sonst mechanisch separiert werden müsste. Dies ist allerdings nur unter der Bedingung möglich, dass sich der Gärrest überhaupt sedimentieren lässt.



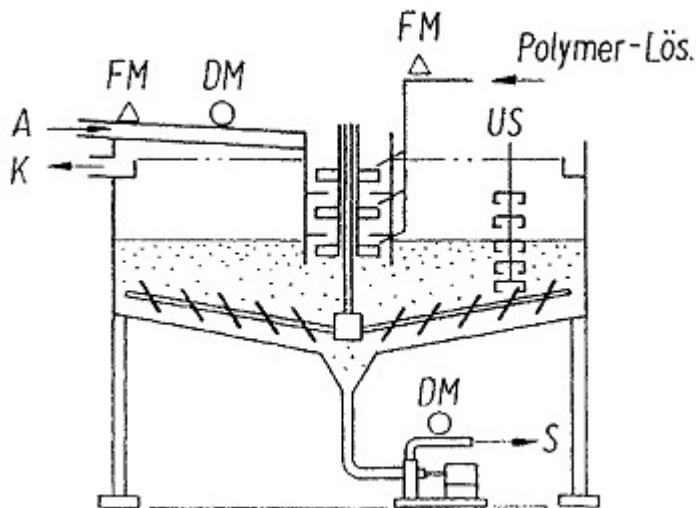


Abbildung 24: Rundeindicker mit Flockungsmittelzugabe [38]

### 2.2.4 Zentrifugieren

Zentrifugen werden für die Abtrennung von feinen Partikeln in der Mineralstoff-, der chemischen und der pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Außerdem sind sie bewährte Apparate in der Klärschlammbehandlung. Zur Trennung der Feststoffpartikel und der Flüssigphase nutzen sie durch Rotation erzeugte Zentrifugalkräfte. Diese können ein Vielfaches der Gravitationskraft betragen und daher zu höheren Absetzgeschwindigkeiten bei gleichen Partikeldurchmessern im Vergleich zur Sedimentation führen.

$$v_Z = k_\psi \cdot k_s \cdot \frac{(\rho_P - \rho_F) \cdot d_P^2 \cdot \omega^2 \cdot r}{18 \cdot \eta} \quad (11)$$

Je höher die Zentrifugalkräfte bzw. die Winkelgeschwindigkeit ist, desto feinere Partikel können abgetrennt werden. Die eine Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit auslösenden Mechanismen der Flockung behalten auch für das Zentrifugieren ihre Gültigkeit.

Ein in der Abwasserreinigung häufig eingesetzter Apparat ist die Vollmantel-Schnecken-zentrifuge, auch Dekanter, genannt, welche in Abbildung 25 zu sehen ist. Sie besteht aus einem horizontal gelagerten Vollmantel und einer innenliegenden Schnecke, welche beide mit gering unterschiedlichen Drehzahlen zueinander rotieren. Dadurch wird die innen zugeführte Suspension in Rotation versetzt und bildet einen Suspensionsring an der Manteloberfläche. In diesem Ring werden die Feststoffteilchen wegen ihrer größeren Dichte nach außen gedrückt. Darüber entsteht ein klares Zentrifugat. Die sich langsamer drehende

Schnecke fördert die Feststoffpartikel in die konische Entwässerungszone und zum Austrag. Das Zentrifugat fließt über einen Überlaufring ab.

Da Zentrifugen auch sehr kleine Partikel aus der flüssigen Phase abtrennen können, sind sie für die Totalaufbereitung von Gärresten eine gute Wahl. Jedoch unterliegen die Flocken bei kontinuierlichen Zentrifugen sowohl einer radialen als auch einer axialen Beanspruchung, was zur Zerkleinerung der Flocken führen kann. Außerdem reagieren Zentrifugen auf Veränderungen in den Betriebsparametern, wie zum Beispiel dem Trockensubstanzgehalt, empfindlich.

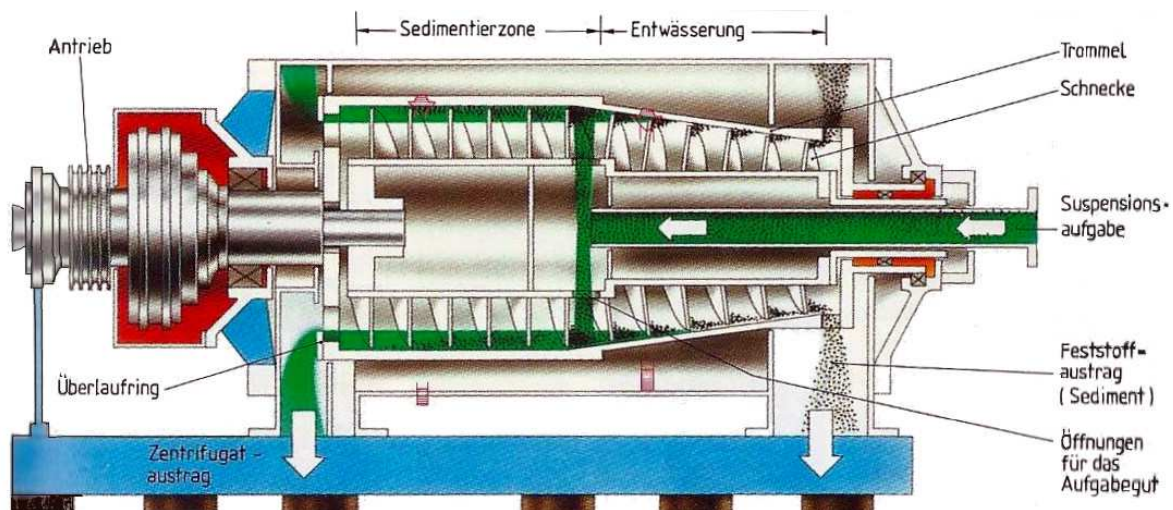


Abbildung 25: Querschnitt durch einen Dekanter [40]

### 2.2.5 Filtration

Filterapparate werden in sehr vielen industriellen Bereichen eingesetzt, da es eine breite Variationspalette von Apparaten für verschiedene Entwässerungsaufgaben gibt. Grundlegender Mechanismus der Filtration ist, dass Feststoffteilchen durch wasserdurchlässige Filtermittel, Filterschichten oder semipermeable Membrane, deren Poren kleiner sind als die Teilchendurchmesser, zurückgehalten werden. Um die flüssige Phase durch den Filter führen zu können, muss eine Druckdifferenz zwischen der Ober- und Unterseite des Filters vorhanden sein. Die Druckdifferenz kann entweder durch Anlegen eines Vakuums bzw. Überdrucks, durch Versetzung der Suspension in Rotation oder durch mechanisches Pressen erzeugt werden. Daher können Filterapparate nach der erzeugenden Kraft der Druckdifferenz in Druckfilter, Vakuumfilter, Filterzentrifugen und Pressfilter eingeteilt werden. Diese Einteilung gibt jedoch keine Auskunft über die abscheidbare Partikelgröße, weshalb die Filtrationsverfahren wie in Abbildung 26 dargestellt, auch nach der Porengröße der Filtermittel eingeteilt werden können.

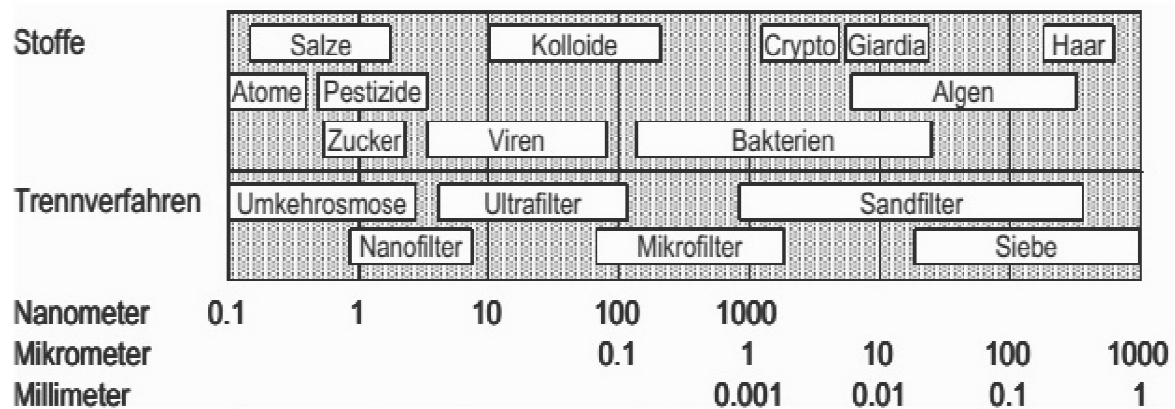


Abbildung 26: Einteilung der Filtrationsverfahren nach der abscheidbaren Partikelgröße [35]

Zu sehen ist, dass für Teilchen bis ca. 0,01 Millimeter Durchmesser hauptsächlich Siebe als Filtermittel angewendet werden können. Zur Erreichung der Abtrennung kleinerer Teilchen sind Membranen, welche in den Verfahren der Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose eingesetzt werden, notwendig.

### 2.2.5.1 Sieb- und Kuchenfiltration

Filterapparate, die entweder durch feine Siebe oder durch einen sich aufbauenden Filterkuchen die Feststoffteilchen zurückhalten, werden sehr häufig in der Nahrungsmittelindustrie, der Abwasserbehandlung oder wenn organische Stoffe entwässert werden sollen, eingesetzt. Daher sollten sie auch für die Entwässerung von Gärresten geeignet sein. Der Filtrationsvorgang wird im Allgemeinen durch folgende Gleichung beschrieben.

$$v_f(t) = \frac{dV_F}{dt \cdot A_F} = \frac{\Delta p}{\eta(R_K(t) + R_M)} \quad (12)$$

Diese besagt, dass für den Filtrationsvorgang eine Druckdifferenz  $\Delta p$  vorhanden sein muss, welche größer als der Widerstand des Filtermittels  $R_M$  und der des Filterkuchens  $R_K$  ist. Beim Voranschreiten des Filtrationsvorgangs nimmt die Höhe des Filterkuchens und somit sein hydraulischer Widerstand zu. Um eine konstante Filtrationsgeschwindigkeit  $v_f$  aufrecht zu erhalten, ist ein steigender Druck notwendig. Der Filterkuchenwiderstand hängt wesentlich von der Größe bzw. den Eigenschaften der abzuschneidenden Teilchen ab, wohingegen der Filtermittelwiderstand vorwiegend von der Porengröße des Filtermittels abhängig ist.

Für die mechanische Separation von Gärresten eignen sich Schneckenfilterpressen (Abbildung 27) und Bandfilterpressen (Abbildung 28). Diese besitzen Filterbänder oder Siebe

mit Porenöffnungen in der Größenordnung von bis zu 0,1mm. Durch eine vorhergehende Flockung des Gärrestes sollte es möglich sein, auch wesentlich feinere Partikel mit diesen Apparaten abzuscheiden. Weitere vorteilhafte Effekte, die die Flockung der Gärreste für die Filtration mit sich bringen könnte, sind eine Verbesserung der Filterkuchenbildung und der Entwässerbarkeit.

Als Beispiel für die Entwässerung des geflockten Gärrestes soll hier der Einsatz einer Siebbandpresse nach Abbildung 28 genannt werden. Dabei wird der Gärrest auf die erste Zone, die Seihzone, aufgebracht, wo er auf dem Filterband verteilt wird und durch die Schwerkraft eine Vorentwässerung stattfindet. Danach wird der Gärückstand zwischen das tragende und das pressende Filterband geführt. In der Keilzone wird durch Verengen des Abstands zwischen den Bändern langsam Druck aufgebaut, bis durch zwei große Umlenkrollen der Höchstdruck ausgeübt wird. Darauf folgend wird in der Scherzone, in der die Bänder scharf umgelenkt werden, der Filterkuchen umgeschichtet und damit entwässert. Abschließend wird der Kuchen von einem Schabemesser vom Filterband abgehoben. Der so erzeugte Filterkuchen sollte daher einen sehr geringen Wasseranteil aufweisen, was für die weitere Behandlung der Festphase in der Trocknung oder Kompostierung von Vorteil ist.

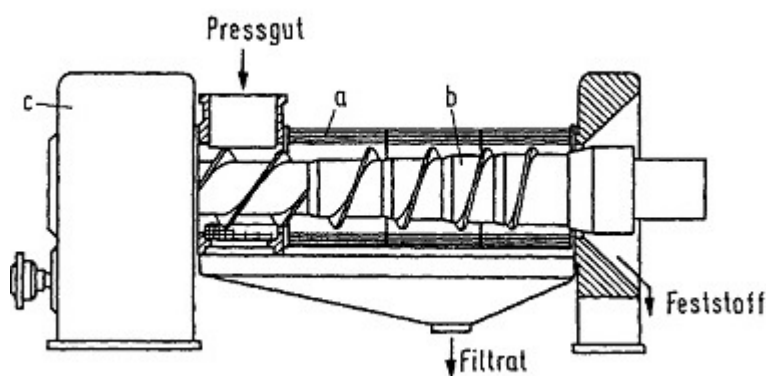


Abbildung 27: Schneckenfilterpresse [38]

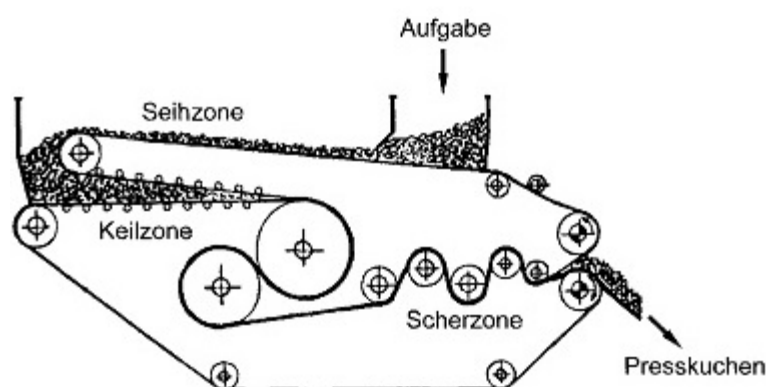


Abbildung 28: Bandfilterpresse aus [38]

### 2.2.5.2 Membranfiltration

Wie vorhergehend erwähnt gibt es Filtrationsverfahren wie die Umkehrosmose und die Ultrafiltration, deren Rückhaltemittel eine sehr feinporige, semipermeable Membran ist. Diese lässt bei der Umkehrosmose nur Stoffe bestimmten Molekulargewichts oder bei der Ultrafiltration mit bestimmter Größe durch. Beide Verfahren werden in der chemischen Industrie, der pharmazeutischen Industrie und der Lebensmittelindustrie sowie in der Trink- und Abwasserbehandlung eingesetzt, um hochreine Flüssigkeiten zu erzeugen. Dies geschieht bei beiden durch Aufbringen einer Druckdifferenz, welche entgegen dem osmotischen Druck das Lösungsmittel aus der höher konzentrierten Phase durch die Membran in eine niedriger konzentrierte Phase drückt. Dadurch entsteht eine konzentrierte (ev. feststoffbeladene) Flüssigkeit, das Retentat, und eine reine Flüssigkeit, die Permeat genannt wird.

$$\pi = \frac{R \cdot T}{M_i} \cdot c_i \quad (13)$$

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\eta \cdot R_{M,tot}} \quad (14)$$

Vergleicht man die Filtergleichung für die Kuchenfiltration mit der der Membranverfahren, so ist zu sehen, dass die Druckdifferenz um den Betrag des osmotischen Druckes  $\pi$ , welcher von der Konzentration der gelösten Stoffe  $c_i$  abhängig ist, verringert ist. Außerdem sind die Filterwiderstände der Membranen  $R_{M,tot}$  wegen der geringen Porengröße um ein Vielfaches höher als bei der Siebfiltration. Um daher sehr feine Partikel, welche in der Flüssigphase bei der Totalgärrestaufbereitung noch vorhanden sind, in einer vernünftigen Filtrationszeit abscheiden zu können, benötigt man hohe Druckdifferenzen, welche für die genannten Verfahren in Abbildung 29 angegeben sind. Diese Verfahren brauchen sehr viel Energie, da die notwendige Druckdifferenz sehr hoch ist.

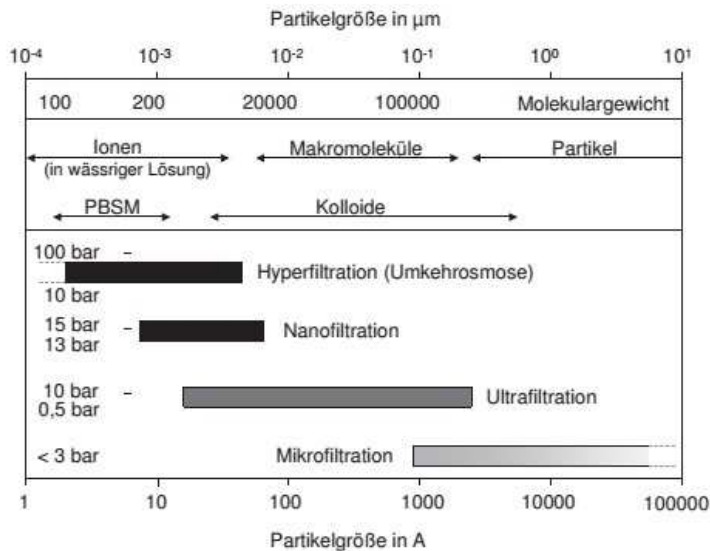


Abbildung 29: Einteilung der Membranverfahren nach Partikelgröße und Druckdifferenz [34]

Eine vorherige Abscheidung von größeren Feststoffpartikeln und eine Verringerung der Konzentration sind vor dem Einsatz eines Membranverfahren unbedingt notwendig, da diese ansonsten zu einem Verstopfen der Membranen und/oder zu sehr großen Filterwiderständen führen würden.

Im angestrebten Prozess (Abbildung 16) soll eine Ultrafiltrationsstufe Makromoleküle aus der Flüssigphase entfernen, welche nicht durch die Filtration abgeschieden werden können. Dies sind Stoffe wie Huminsäuren, Farbstoffe, Kolloide, Ammonium, Fette und Säuren, welche im Retentat konzentriert werden. In Abbildung 30 ist ein Beispiel für einen Ultrafiltrationsapparat zu sehen.

Die nachgeschaltete Umkehrosiose soll hingegen die restlichen gelösten Salze und die restlichen sehr feinen Partikel entfernen, um alle geforderten Einleitkriterien für die Abwasserreinigung zu erfüllen.

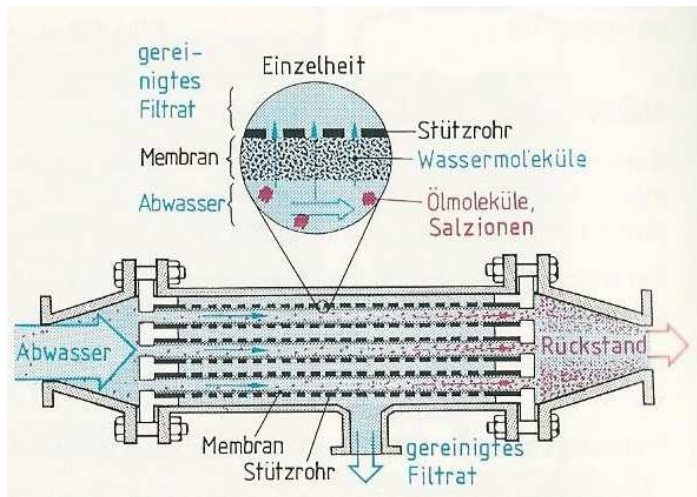


Abbildung 30: Ultrafiltrationsapparat [40]

Aus der theoretischen Betrachtung ergibt sich nun, dass alle in diesem Kapitel genannten Verfahren zusammen die Ziele der Totalgärrestaufbereitung aus Kapitel 2.1.4 erfüllen können. Eine Bedingung für die Funktionalität des angestrebten Prozesses (Abbildung 16) ist jedoch, dass die mechanische Fest-Flüssig-Trennung mit ihren vorgeschalteten Verfahren eine Flüssigphase erzeugen, welche so geringe Feststoffgehalte aufweist, dass die Ultrafiltration und die Umkehrosmose ohne Stillstandzeiten wegen Verstopfung der Membrane auskommen. Deshalb werden im folgenden Kapitel mit drei verschiedenen Gärrestproben Versuche durchgeführt, welche zeigen sollen, ob es mit vorheriger Flockung bzw. Fällung und nachgeschalteter Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation möglich ist TS-Gehalte in der Flüssigphase unter 0,6% zu erreichen.

### 3 Ergebnisse der Probenanalyse

Auf den folgenden Seiten wird am Beispiel von drei verschiedenen Proben, welche für die folgenden Versuche benutzt wurden, gezeigt, wie unterschiedlich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gärreste sein können. Außerdem werden die Ergebnisse der Proben mit Werten aus der Literatur (Abbildung 13 und Abbildung 14) verglichen.

#### 3.1 Probenahme und Probenbeschreibung

Für die Durchführung der Versuche wurden Stichproben aus drei unterschiedlichen Biogasanlagen entnommen. Die Probe A wurde aus einer Biogasanlage gezogen, die als Substrate kommunale Bioabfälle und Speisereste vergärt, Probe B aus einer Bioabfall, Speisereste, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie und Fettabscheiderrückstände verwertenden Anlage und Probe C aus einer vorwiegend Schlachtrückstand fermentierenden Anlage. Die Gärrestproben werden in folgender Tabelle für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten in Kategorien eingeteilt. .

Tabelle 2 Bezeichnung und Einteilung der gezogenen Proben

Proben- bezeichnung	Entnahme- zeitpunkt	Substrate	Kategorie
<b>A</b>	1. 16.07.2014 2. 24.07.2014	kommunale Bioabfälle und Speisereste	Abfallverwertungs- anlagen
<b>B</b>	1. 16.07.2014 2. 24.07.2014 3. 10.09.2014	Bioabfall, Speisereste, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie und Fettabscheider- rückstände	Abfallverwertungs- anlagen
<b>C</b>	1. 14.07.2014	Schlachthaus- rückstand	industrielle Anlagen

Die genommenen Proben wurden aus den Gärrestlagern bzw. den Zuleitungen entnommen und bis zum Versand an das Analyselabor im Kühlraum gelagert. Die Probenahmeprotokolle, welche den genauen Entnahmeort und weitere Informationen enthalten, sind im Anhang zu finden. Die Probenanalysen wurden vom Institut für Umweltbiotechnologie des interuniversitärem Department für Agrarbiotechnologie, IFA-Tulln, durchgeführt. (Messergebnisse siehe Anhang)



## 3.2 Charakterisierung der Gärrestproben

Die gezogenen Proben wurden auf chemische und physikalische Parameter wie pH-Wert(DIN 12 176), chemischer Sauerstoffbedarf CSB(DIN 38409-41), Trockensubstanz TS(DIN 38 414-Teil 2), organische Trockensubstanz oTS(DIN 38 414-Teil 3), Gesamt-Stickstoff nach Kjeldahl TKN(DIN EN 25663) und Ammoniumstickstoff  $\text{NH}_4\text{-N}$ (DIN 38 406-Teil 5) getestet, um deren Zusammensetzung zu ermitteln und diese mit anderen Gärrückständen vergleichen zu können.

Da angenommen wird, dass Ionen die Wirkung der Flockungsmittel beeinflussen, wurden Summenparameter wie die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert, sowie die in großer Konzentration vorkommenden Anionen(IC Ionen Chromatographie) (Chlorid, Sulfat und Phosphat) und Kationen(ICP-OES; Inductive coupled plasma-optical emission spectrometry) (Kalzium, Magnesium, Kalium, und Natrium) gemessen.

Des Weiteren geben die Gehalte von Ammonium, Phosphat und Kalium über den Nährstoffgehalt der Gärreste Auskunft.

Zur Überwachung der Prozessstabilität der Anlagen dient der FOS\_TAC Wert(Methode: 2 Punkt Titration (pH 4,9 und pH 4,37), Metrohm 721 Net Titrino), welcher der Quotient der Menge an flüchtigen Fettsäuren und der Menge an gelöstem Kohlendioxid ist. Dieser Wert wurde gemessen, um etwaige Prozessinstabilitäten bei späteren Messungen erkennen zu können.

Des Weiteren wurde das Profil der freien flüchtigen Fettsäuren (Methode: HPLC-System: Hewlett Packard Serie 1100, Detektor HP Brechungsindexdetektor (RI HP 1047A), HPLC Säule: Merck Polyspher (OA KC 300-7,8; 140020)) ermittelt, welches einerseits Aufschluss über den Fortschritt der Vergärung gibt und andererseits den Gehalt der gelösten organischen Stoffe im Gärrest widerspiegelt.

Eine genauere Erläuterung der Parameter und Messmethoden sind im Anhang zu finden.

## 3.3 Gärrest A1

Beim Vergleich der Analyse des Gärrestes A1 (Abbildung 31) und der Messwerte in Kapitel 2.1.2.3 zeigt sich, dass die Messwerte der Probe A in die angegebenen Wertebereiche der Kategorie II Biomüll und Speisereste der Abfallverwertungsanlagen passen. Auffallend ist, dass eine geringe TS und oTS vorliegt, was bedeutet, dass weitgehend alle organischen Stoffe abgebaut wurden. Außerdem weist der Gärrest erhöhte Chlorid- und Natrium-Werte auf, welche sich durch den Kochsalzanteil in Speiseresten erklären lassen. Zu bemerken sind hohe Gehalte an Kalzium- und Kalium, welche nicht so hoch angenommen wurden. Ebenfalls wurde eine hohe Konzentration an Sulfat analysiert. Der Anteil an FOS ist als eher gering einzustufen.

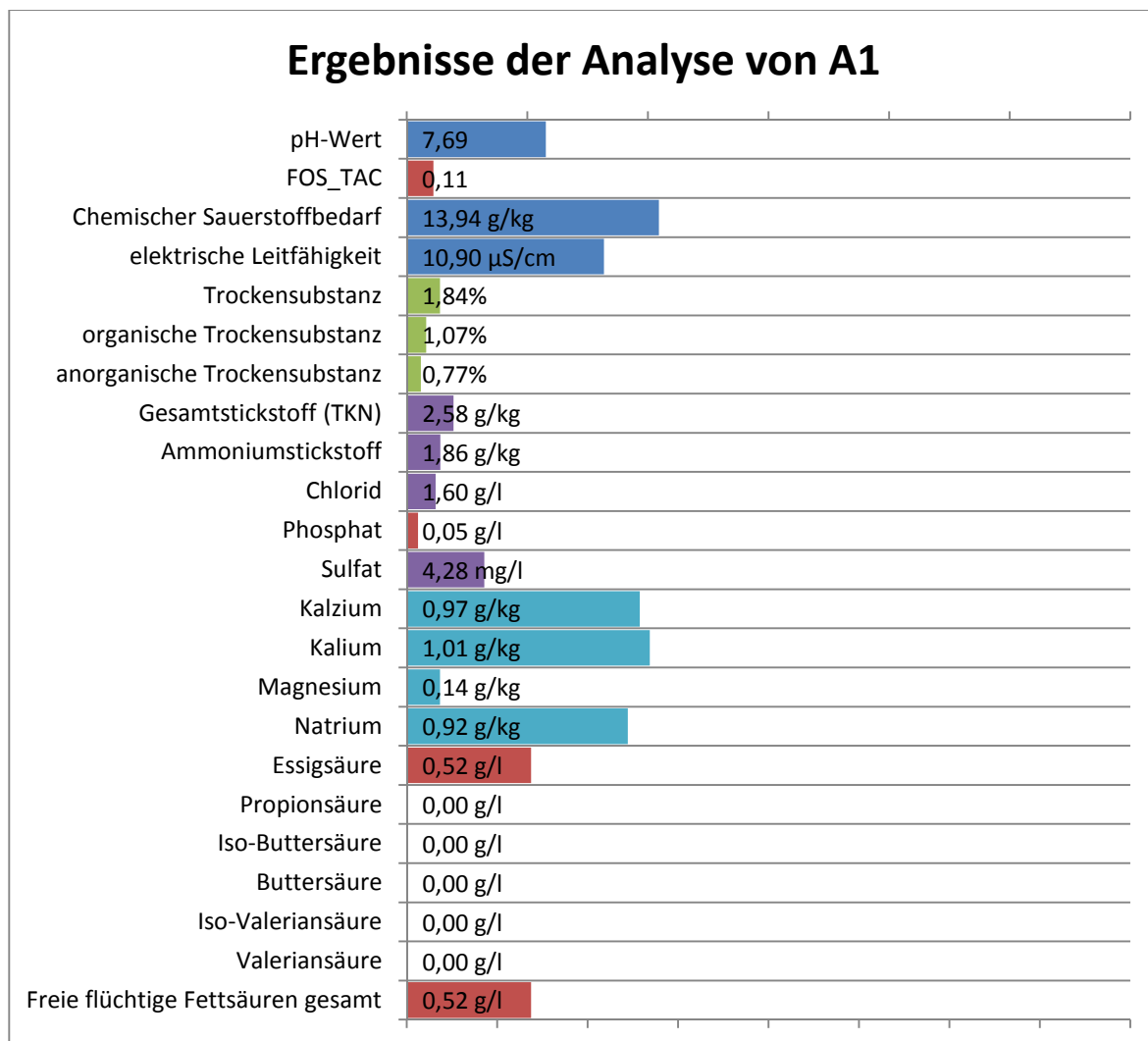


Abbildung 31: Analyse Gärrest A1

### 3.4 Gärrest B1

Die Analyse der Gärrestprobe B1 (Abbildung 32) lässt sich bei Gegenüberstellung mit den Gärrestanalysen in die Abfallverwertungsanlagen Kategorie III einordnen. Auffallend ist ein sehr hoher CSB, was auf einen hohen Gehalt an oxidierbaren Verbindungen im Gärrest hinweist. Ebenfalls sind die Gehalte an Stickstoff, Ammonium und Sulfat sehr hoch. Hohe Konzentrationen von Kalium und Kalzium sowie Chlorid und Natrium wurden gemessen. Letztere lassen sich wiederum durch den Einsatz von Speiseresten und Lebensmittelrückständen erklären (Kochsalz). Der hohe Wert an Essigsäure lässt auf eine nicht vollständige Ausgärung des Gärrestes schließen und deckt sich daher mit den hohen gemessenen CSB-Werten.

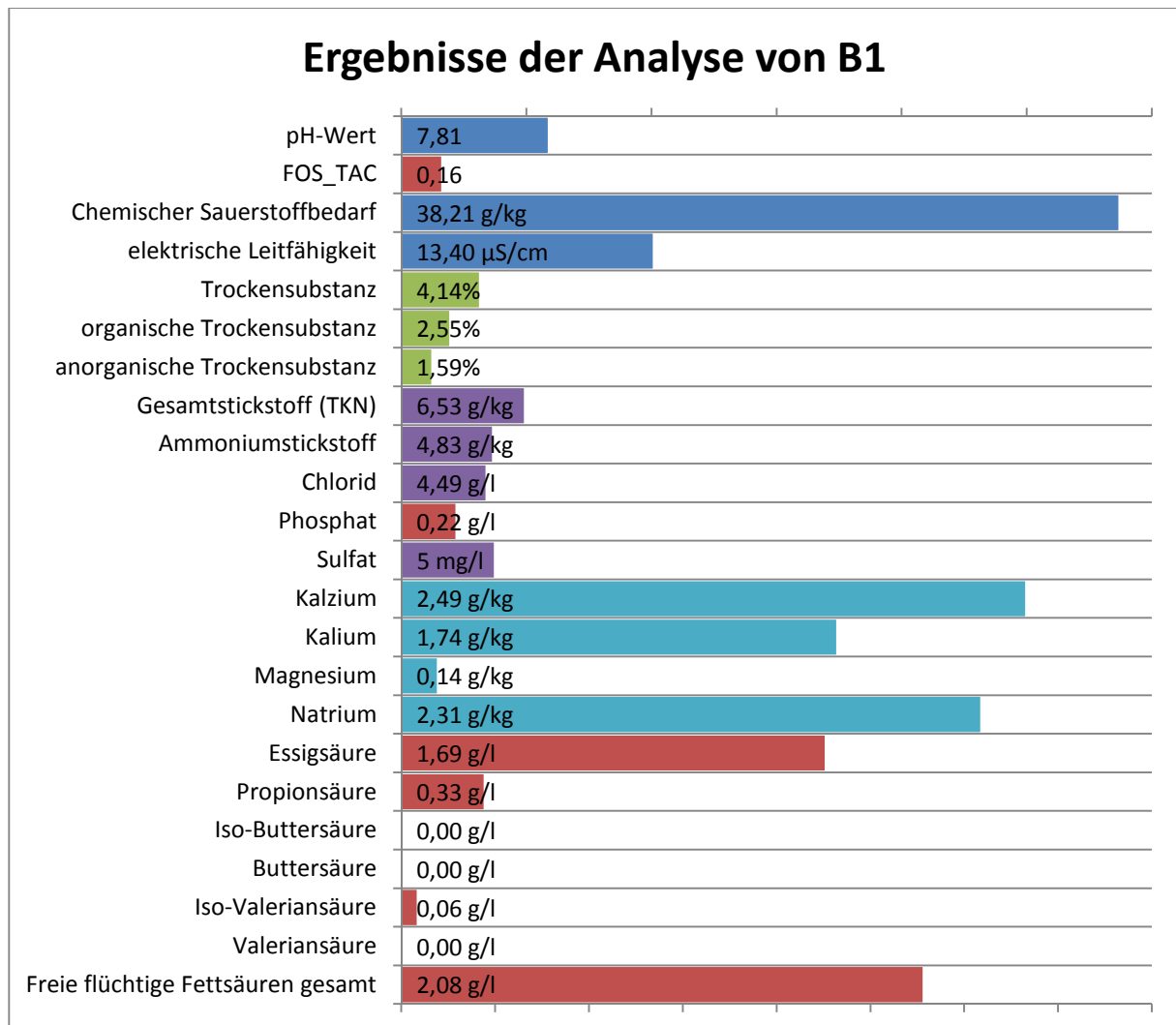


Abbildung 32: Analyse Gärrest B1

### 3.5 Gärrest C1

Der Gärrest C1 (Messergebnisse Abbildung 33) passt beim Vergleich in die Kategorie der industriellen Anlagen mit Schlachtabfällen als Substrat. Dieser weist mittlere CSB und TS-Gehalte auf, allerdings sind sehr hohe Werte an Stickstoff, Ammonium und Schwefel zu verzeichnen. Dies erklärt sich dadurch, dass das Substrat viel Eiweiß und Protein enthält und deren Abbau zu einem hohen Stickstoffgehalt im Gärrest führt. Ebenfalls können in dieser Probe hohe Konzentrationen an Kalium, Kalzium und Natrium nachgewiesen werden. Der Anteil an FOS ist sehr gering.

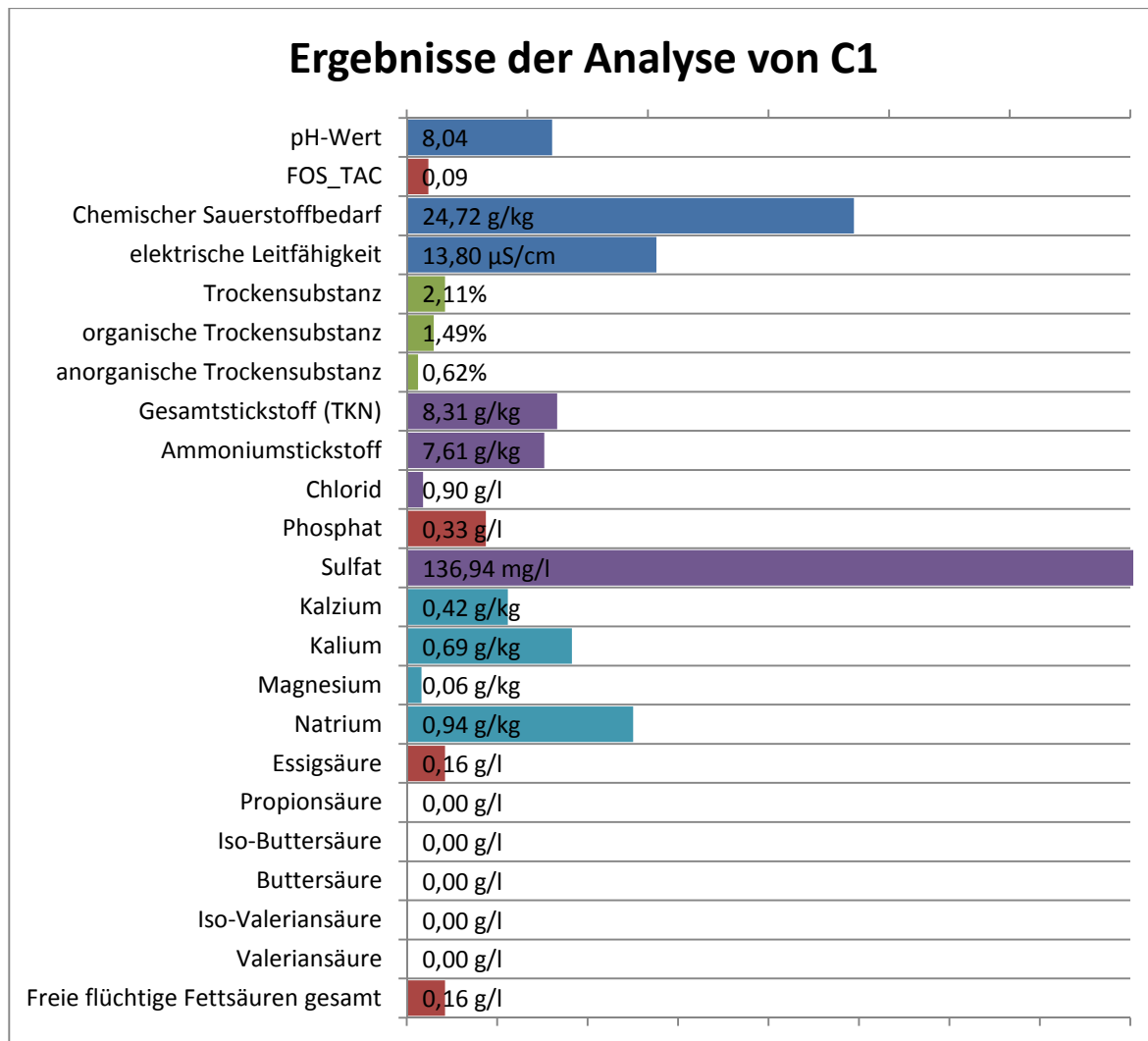


Abbildung 33: Analyse Gärrest C1

Vergleicht man die Proben untereinander, sind deutlich unterschiedliche Werte wie zum Beispiel bei CSB und Stickstoff festzustellen, welche die bereits oben erwähnte, hohe Bandbreite der Eigenschaften von Gärresten unterstreichen. Auffallend ist, dass alle drei Proben, obwohl hohe Ionenkonzentrationen vorliegen, doch tendenziell einheitliche pH-Werte um 8 aufweisen. Anscheinend wird die Wirkung der Ionen durch die Puffersysteme von Ammoniak und Kohlendioxid abgefedert. Betrachtet man die TS-Werte der Proben, so ist der Wert von B1 höher als der von Probe A1 oder C1. Dieser Wert ist sehr stark von der Betriebsweise der Anlage abhängig. Alle drei Proben haben gemeinsam, dass der Anteil der anorganischen Trockensubstanz fast die Hälfte der TS ausmacht und der Stickstoff fast zur Gänze als Ammonium vorliegt. Bei den Abfallverwertungsanlagen (Gärreste A1 und B1) liegt generell ein hoher Sulfat-Gehalt vor, jedoch wesentlich mehr bei der Schlachthausrückstandsanlage. Hohe Phosphatwerte sind ebenfalls bei dieser Anlage zu messen. Die Gehalte der gemessenen Erdalkali- und Alkalimetalle sind ebenfalls sehr unterschiedlich. Kalzium und Kalium stammen vermutlich, genauso wie NaCl (Kochsalz), aus

Speiseresten bzw. Lebensmittelrückständen. Deren Gehalte sind im Vergleich bei Probe B1 am höchsten.

Betrachtet man die Messwerte der organischen Säuren ist ersichtlich, dass Essigsäure in jedem Gärrest vorhanden ist. Dies begründet sich, wie im Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, dadurch, dass Essigsäure ein Endprodukt des anaeroben Abbaus ist. Bei Gärrest B1 ist Propionsäure und iso-Valeriansäure zu finden, welche Zwischenprodukte des anaeroben Abbaus sind. Dies zeigt, dass der Gärrest noch nicht ganz ausgegärt war. Ebenfalls zu sehen ist das an den hohen Werten der gesamten freien flüchtigen Fettsäuren und des CSB.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die chemischen und physikalischen Parameter sehr von den eingesetzten Substraten und der Betriebsweise der Anlagen abhängig sind. Daher ist eine vorhergehende Analyse des Gärrestes, um eine Aussage über die notwendigen Verfahren der totalen Gärrestaufbereitung treffen zu können, unbedingt notwendig.

## 4 Sedimentationsversuch

Ein Sedimentationsversuch oder auch „Jar-Test“ dient zum Nachstellen des Flockungs- bzw. Fällungsvorganges und des Einsatzes von Sedimentationsapparaten bei der Gärrestaufbereitung. Die Versuche sollen zeigen, ob die Gärrestproben durch Behandlung mit konventionellen Flockungsmitteln geflockt werden können sowie ob der Einsatz eines Sedimentationsaggregates effektiv ist. Außerdem kann über die Beobachtung der Flockengröße abgeschätzt werden, ob das Flockungsmittel geeignete Flocken für eine spätere mechanische Trennung erzeugt. Des Weiteren lässt sich durch Beobachten des Setzungsverhaltens beurteilen, ob eine Sedimentationsstufe sinnvoll ist und ob die Flocken voluminöse bzw. wasserreiche Schlämme bilden. Wenn keine Trennung zu beobachten ist, bedeutet dies, dass sich Partikel wegen ihrer Ladung oder zu geringem Gewicht in Schwebelage halten bzw. stark dispergiert auftreten. Um diese trotzdem abzutrennen müssen andere bzw. weiterführende Verfahren wie Zentrifugieren oder Filtrieren eingesetzt werden.

### 4.1 Versuchsdurchführung

Für die Durchführung des Versuches muss, für die bessere Anwendbarkeit, zuerst eine 0,5%ige Stammlösung hergestellt werden. Diese besitzt eine niedrigere Viskosität als das verkaufsfähige Polymer und ist deswegen leichter dosierbar. Außerdem ist sie bei kühler Lagerung ohne nennenswerten Wirksamkeitsverlust etwa 1 Wochen haltbar. Hergestellt wird diese durch eine Verdünnung von 1/100 des Flockungsmittels mit destilliertem Wasser (Bsp.: 1g Flockungsmittel auf 99g H<sub>2</sub>O). Die Verdünnung wird so lange gerührt bis sich das Emulsionspolymer im Wasser vollständig aufgelöst hat. Das vollständige Auflösen des Polymers ist durch den raschen Anstieg der Viskosität der Lösung bemerkbar.

Für den Flockungsversuch werden ca. 100g der vorher auf 40°C temperierten Probe in ein 250ml Schott-Glas eingewogen und mit der gewünschten Dosierung des Flockungsmittels so lange durch schütteln des Glases vermischt bis optisch merkbar Flocken entstehen. Dabei erfolgt die Flockenbildung sehr schnell. Die für die Versuche eingesetzten Flockungsmittel gehören alle zu den Typen der kationischen flüssigen Emulsionspolymere und sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 3: Flockungsmittelbezeichnungen

Nr. FM_	Anbieter	Produkt	Typ	Form	Ladung	molekular Gewicht
1	bioMonta n	Fillfloc ECDW 544 2D	mit Polyacryl- amid	vernetzt	hoch(40)	hoch
2	ACAT	FlocStar 2279L	mit Polyacryl- amid	linear	mittel(-)	hoch
3	HeGo biotec	Superfloc SD 2065	mit Polyacryl- amid	quervernetzt	mittel(35)	hoch
4	HeGo biotec	Superfloc SD 2083	mit Polyacryl- amid	quervernetzt	hoch(50)	hoch
5	HeGo biotec	Superfloc C 2250	mit Polyacryl- amid	linear	mittel(28)	hoch
6	HeGo biotec	Superfloc C 2260	mit Polyacryl- amid	linear	hoch(40)	hoch
7	ACAT	F 2357L	mit Polyacryl- amid	quervernetzt	hoch(60)	hoch
20	Donau Chemie	LC125S	mit Polyacryl- amid	quervernetzt	sehr hoch(90)	hoch
21	Donau Chemie	LC123S	mit Polyacryl- amid	quervernetzt	sehr hoch(80)	hoch
22	Donau Chemie	LC124S	mit Polyacryl- amid	quervernetzt	sehr hoch(70)	hoch
25	ACAT	FlocStar 423L	Polyacryl- amid frei	vernetzt	hoch(60)	mittel
34	Emsland group	Emfloc 28V0131 KC 750	Stärke	-	hoch(Subs.gra d 1)	-
35	Emsland group	Emfloc 28V0141 KCG 750	Stärke	-	hoch(Subs.gra d 1)	-

Für die Bestimmung des Absetzverhaltens lässt man die Probe nach Zugabe des Flockungsmittels für 20 Minuten sedimentieren. In Zeitabständen von 5 Minuten wird das Flockenvolumen der Phasengrenze zwischen geklärter Flüssigkeit und Absetzschlamm anhand der Volumenskala des Glases abgelesen. Die erreichte Absetzgeschwindigkeit erhält man durch die Division der Steigung, die aus der Auftragung des Flockenvolumens gegen die Zeit ausgelesen wird, durch die Grundfläche der Flasche. Ebenfalls kann die maximale Verdichtung der Flocken, nachdem keine Veränderung der Absetzhöhe mehr festzustellen ist, ermittelt werden. Ebenfalls werden Flockengröße, Färbung der Trübung, angenommene Filtrierbarkeit und Dekantierbarkeit protokolliert.

Alle Flockungs- und Sedimentationsversuche verlaufen nach diesem Schema, welches genauer im Anhang beschrieben wird.



Abbildung 34: Beispielhafte Durchführung eines Jar-Tests

Es wurden mit allen Polymeren und allen Gärrestproben Versuche zur Ermittlung der Dosierung bei der die Flockung eintritt sowie Versuche mit gleicher Flockungsmitteldosierung durchgeführt. Da nicht alle Proben eine Phasentrennung zeigten und somit keine Bestimmung der TS möglich war, wurden die Proben zentrifugiert. Die Auswertung dieser Versuche ist im Kapitel 6.2.1 zu finden, da es sich um Zentrifugationsversuche handelt. Im folgenden Kapitel sind nun die Ergebnisse der Sedimentationstests der drei Proben zusammengefasst und der beste Versuch der Probe A als Beispiel angegeben.

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Gärreste B und C bilden bei jeder Dosierung Flocken, die sehr klein und instabil sind. Die Beobachtung der Flocken und der Abschätzung der Separierbarkeit durch Filtrieren oder Zentrifugieren erweist sich als schwer, da die Proben eine starke Färbung aufweisen. Bei den Sedimentationsversuchen zeigten die Gärreste kein Absetzverhalten, daher kommen für diese Gärreste zur Abtrennung nur Zentrifugieren oder Filterapparate in Frage.

Jedoch wurde beim Gärrest A beobachtet, dass es auch ohne Zugabe von Flockungsmitteln zu einer Abtrennung der Feststoffteilchen kommt. Bei Zugabe von Flockungsmitteln wurde die Sedimentation, was in Abbildung 35 zu sehen ist, wesentlich beschleunigt, was aufgrund der großen gebildeten Flocken geschieht. Die Sedimentationsgeschwindigkeit beträgt daher bei einer Grundfläche der Flasche von  $38,48\text{cm}^2$  ohne Flockungsmittel  $1,55\text{cm/h}$  und mit Flockungsmittel  $4,88\text{cm/h}$ . Außerdem ist zu sehen, dass das Flockenvolumen nach 15 Minuten konstant auf 70% des Ausgangsvolumens zurückgeht, was keinem guten Trenngrad bzw. Eindickung entspricht. Es liegt daher nahe, dass trotz Zusatzes von Flockungsmitteln sich zwar große Flocken bilden, diese aber immer noch zu leicht sind, um sich abzusetzen.



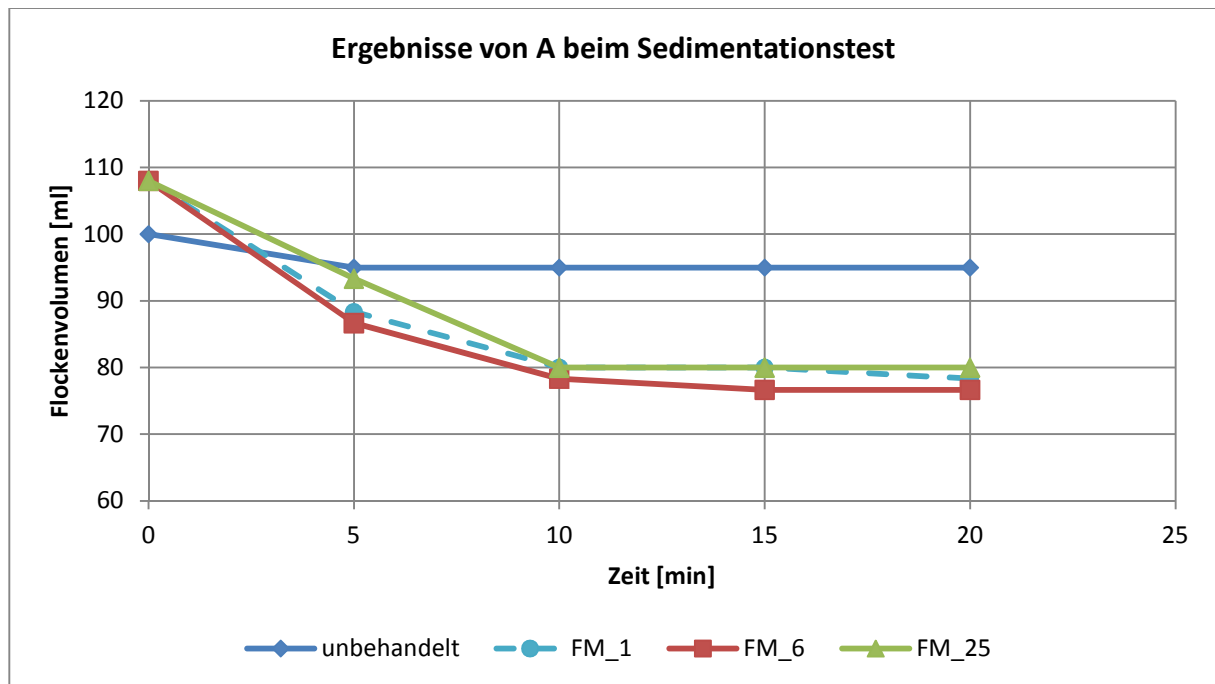


Abbildung 35: Auszug aus den Ergebnissen der Sedimentationsversuche für Gärrest A

Die Flockungs- und Sedimentationsversuche ergeben, dass der Gärrest A große Flocken bildet und ein Absetzverhalten zeigt. Jedoch wird keine gute Trennung der Fest- und Flüssigphase durch Sedimentation erreicht, da das Flockenvolumen 80% des Volumens einnimmt. Daher wäre eine Sedimentationsstufe nicht sinnvoll. Jedoch legt das Ergebnis nahe, dass sich wegen der höheren Kräfte durch Zentrifugieren ein besserer Trenngrad ergibt. Die Proben B und C bilden kleine Flocken, welche dispergiert vorliegen. Es wird angenommen, dass sehr starke Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln vorhanden sind. Nach Beobachtung dieser Gärreste fand keine Absetzung statt, daher sind die Filtration und Zentrifugation die einzigen möglichen mechanischen Trennverfahren. Da sich aber sehr kleine und instabile Flocken bilden, wird vermutet, dass die Filtration schwer möglich sein wird. Um diese Annahmen zu untersuchen werden folgend Filtrations- und Zentrifugationsversuche durchgeführt.

## 5 Filtrationsversuch

Der Filtrationsversuch wurde durchgeführt, um die Separation durch Vakuumbandfilter und Filterpressen bei geringem Druck zu simulieren. Die Ergebnisse sollen zeigen, ob die geflockten Gärreste sich durch handelsübliche Siebbänder filtrieren lassen, die gebildeten Filterkuchen stabil sind und welche Trennwirkung dadurch erreicht werden kann.

### 5.1 Versuchsdurchführung

Für den Versuch wurde ein Büchnertrichter mit Saugflasche, auf dem ein Filterband Nr. 5156 von GKD dicht aufgelegt wurde, benutzt. Vorher wurde die Gärrestprobe mit der gewünschten Dosierung geflockt und dann auf die Apparatur aufgegeben. Durch Anlegen eines Vakuums wurde der Gärrest durch den Filter gedrückt und so lange filtriert bis die ganze Probe gefiltert wurde. Falls dies nicht möglich war wurde nach 15 Minuten die Filtration abgebrochen. Die Menge sowie die Klarheit des gewonnenen Filtrats wurden protokolliert. Danach wurden die Trockensubstanz(EN 12880:2000 (ISO 11465) und die organische Trockensubstanz(EN 12879:2000) des Filtrats analysiert sowie der Filterkuchen nach seinem Aufbau und Aussehen qualitativ beurteilt.

Es wurden mit allen Polymeren und allen Gärrestproben Versuche mit gleicher Flockungsmitteldosierung durchgeführt (siehe Tabelle 4). Im folgenden Kapitel sind nun die besten Versuche der drei Proben exemplarisch zusammengefasst.

### 5.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei den Versuchen mit der Probe A1 ergab sich, dass die gebildeten Flocken qualitativ gut bis mäßig zu filtrieren waren. Bei der Analyse von TS und oTS, dargestellt in Abbildung 36, ergab sich, dass eine Filtration ohne vorherige Flockung keine wesentliche Reduzierung der Trockensubstanz im Filtrat mit sich bringt, weshalb keine Filtrationswirkung nachgewiesen werden konnte. Erst durch den Einsatz von Flockungsmitteln ist eine Reduktion der TS-Gehalt im Filtrat zu erkennen. So konnte beim Einsatz des Flockungsmittels 6 der geringste TS-Wert von 0,59% im Filtrat erreicht werden. Die anderen getesteten Flockungsmittel weisen höhere TS-Gehalte auf, was auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die Flocken teilweise durch den Filter gezogen wurden und im Filtrat vorhanden waren. Betrachtet man die gemessenen Filtratmengen (Abbildung 37), ist zu erkennen, dass der Großteil des Gärrestes in das Filtrat übergeht. Zusammen mit niedrigen TS-Werten ergibt sich, dass ein Filterkuchen mit geringem Wasseranteil gebildet wird. Filterkuchen mit einem größeren Anteil an eingeschlossene Wasser ergeben die Versuche mit FM\_1 und FM\_7 ersichtlich an den niedrigeren Prozentanteilen beim Durchsatz. Als bestes Flockungsmittel erweist sich FM\_6, da sowohl die TS-Reduktion und Filtratmenge sehr hoch sind und keine Flocken im Filtrat waren. Die Betrachtung des Filterkuchens, zu sehen in Abbildung 38, bestätigt, dass ein

entwässerbarer Kuchen bildet. Als schlechtestes Flockungsmittel ergibt sich FM\_4, da es den höchsten TS-Gehalt im Filtrat aufweist und eine große Filtratmenge. Das bedeutete, dass die Flocken fast ungehindert durch das Filter treten konnten.

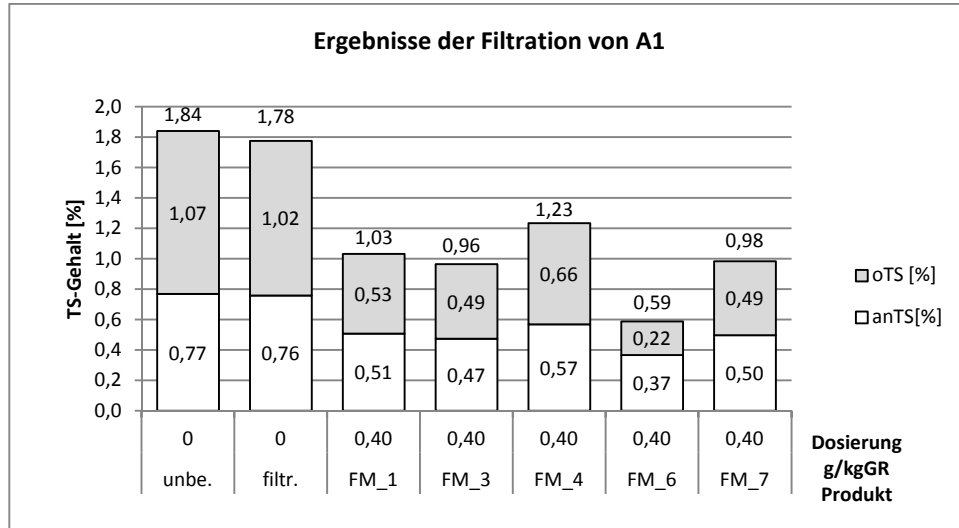


Abbildung 36: TS-Gehalte im Filtrat nach Filtration der Gärrestprobe A1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel

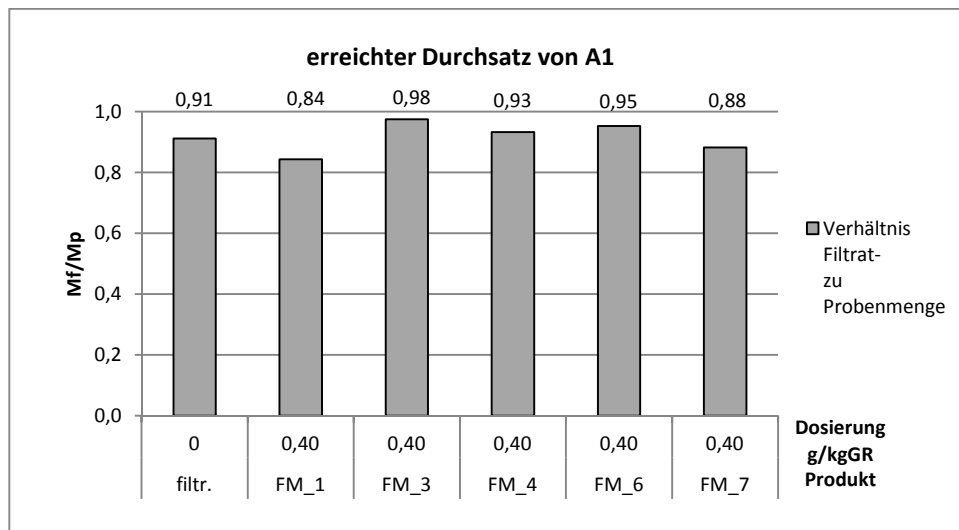


Abbildung 37: Verhältnis Filtratvolumen zu Probenvolumen im Zuge der Filtration der Gärrestprobe A1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel



Abbildung 38: Foto eines im Zuge der Filtration der Gärrestprobe A1 mit FM\_6 erzeugten Filterkuchens

Die Analyse der TS und oTS-Gehalte des Gärrestes B1 in Abbildung 39 ergab, dass diese allein durch die Filtration selbst (ohne Flockungsmittel) um etwa ein Drittel verringert wurden, aber immer noch hohe Werte vorliegen. Außerdem ergaben die Versuche mit unterschiedlichen Polymeren sehr unterschiedliche Werte. Bei Filtration des unbehandelten Gärrestes wurde eine Reduktion der TS gemessen, da größere Partikel, welche durch das Sieb abgeschieden wurden, in der Probe B1 vorhanden waren. Beim Vergleich der erreichten Filtratmengen in Abbildung 40 kann man sich durch den unterschiedlichen Durchsatz erklären, warum die TS so unterschiedlich ist. Die Ursache der stark schwankenden Durchsätze bei FM\_1 und FM\_4 war das Verstopfen des Filters durch die Flocken. Bei der Flockung von B1 entstehen, wie schon in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde, sehr kleine instabile Flocken, welche durch den bei der Filtration angelegten Druck wieder in kleine Teilchen aufgetrennt werden und durch den Filter gesaugt werden. Daher bildet sich ein instabiler feuchter Filterkuchen, welcher in Abbildung 41 zu sehen ist. Bei Wiederholung der Versuche ergaben sich verschiedene Werte, da immer wieder der Filter verstopfte. Daher waren die Versuche nicht reproduzierbar.

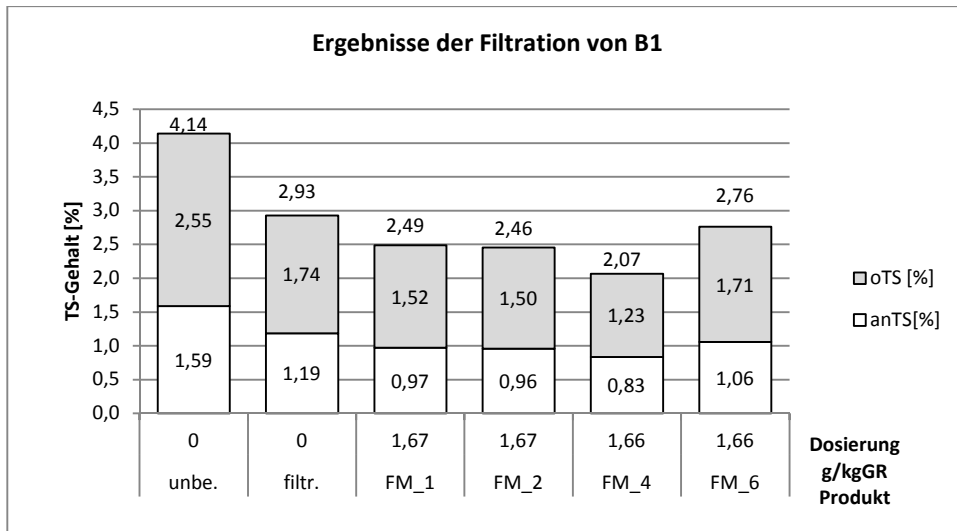


Abbildung 39: TS-Gehalte im Filtrat nach Filtration der Gärrestprobe B1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel

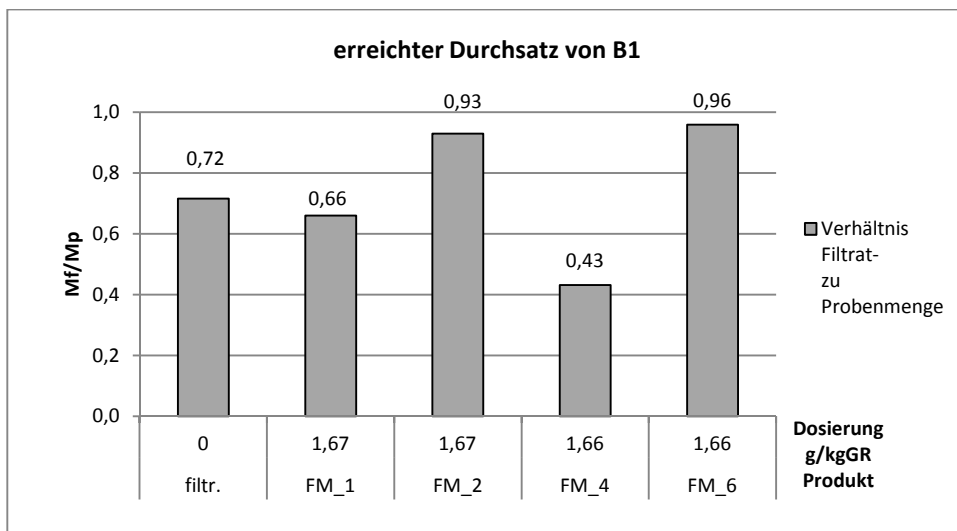


Abbildung 40: Verhältnis Filtratvolumen zu Probenvolumen im Zuge der Filtration der Gärrestprobe B1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel



Abbildung 41: Foto eines im Zuge der Filtration der Gärrestprobe B1 mit FM\_6 erzeugten Filterkuchens

Beim Filtrieren der Probe C1 ergab sich nach Abbildung 42, dass Filtrieren keine Wirkung auf den unbehandelten Gärrest zeigt. Das liegt daran, dass der Gärrest viel zu feine Partikel enthält. Mit Flockungsmitteln erzielte man niedrige TS-Werte um 0,7%. Auffallend ist noch, dass alle anTS-Werte bei 0,3% liegen. Die niedrigen TS-Gehalte sind auf den guten Kuchenaufbau, zu sehen in Abbildung 44, zurückzuführen. Dieser führte auch zu einer guten Filterleistung, welche bei den erreichten Durchsätzen in Abbildung 43 zu sehen ist. Ausnahme ist die Filtration ohne Flockungsmittel, weil bei dieser der Filter verstopfte.

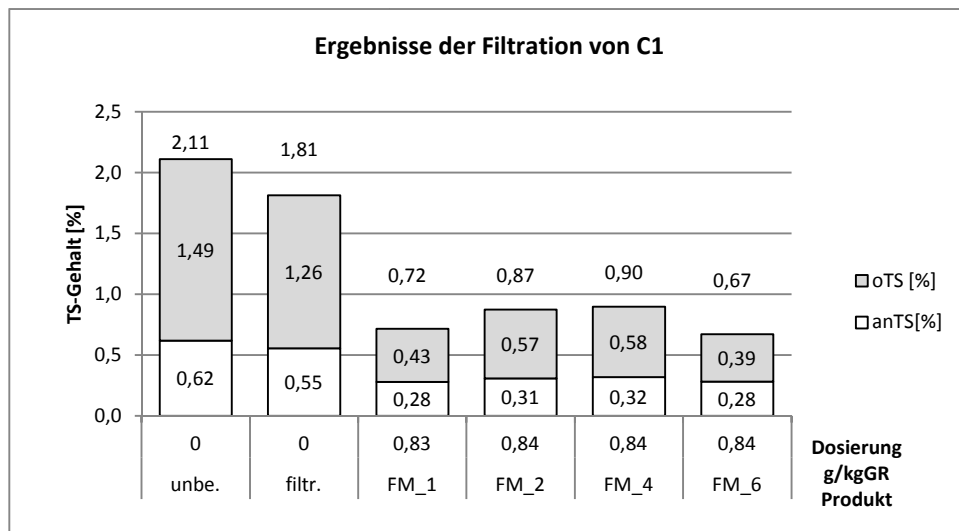


Abbildung 42: TS-Gehalte im Filtrat nach Filtration der Gärrestprobe C1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel

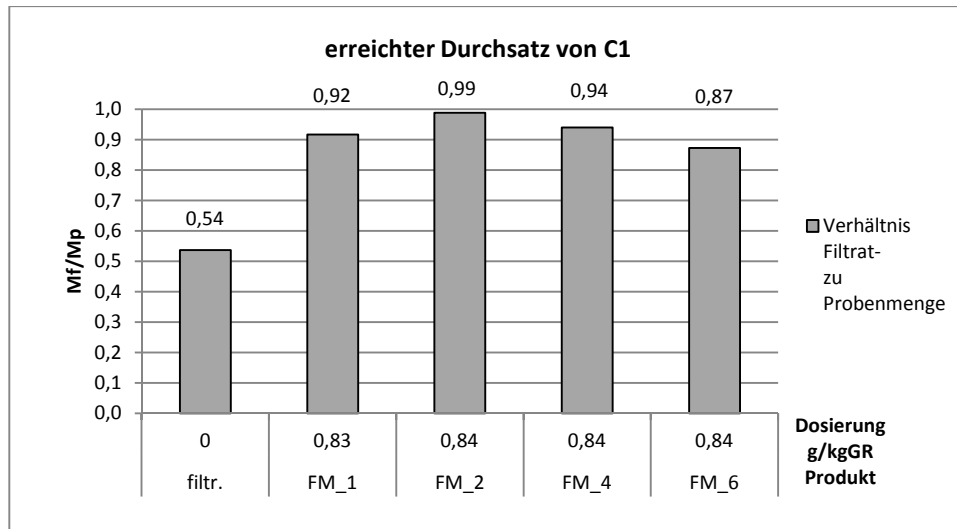


Abbildung 43: Verhältnis Filtratvolumen zu Probenvolumen im Zuge der Filtration der Gärrestprobe C1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel



Abbildung 44: Foto eines im Zuge der Filtration der Gärrestprobe C1 mit FM\_6 erzeugten Filterkuchens

Aus den Filtrationsversuchen lässt sich ableiten, dass die Filtration von geflockten Gärresten sich als schwierig und schwer vorhersehbar erweist, da die Durchmesser der Partikel sehr klein sind. Außerdem bilden sich, wie im Kapitel 4.2 erwähnt, Flocken mit viel Zwischenraumwasser. Dies führt dazu, dass die Flocken einen instabilen Filterkuchen bilden und dadurch eine nicht konstante Filterwirkung entsteht. Weitere Ursachen der Probleme beim Filtrieren können der Versuchsaufbau oder das verwendete Sieb gewesen sein. Zusätzliches Problem beim Filtrieren von organischem Material ist, dass dieses sich leicht verformen lässt und in sich selbst Wasser speichert. Trotzdem erreichte man gute Ergebnisse mit dem Flockungsmittel 6 bei der Probe A1 und der Probe C1, jedoch nicht mit der Probe B1. Weitere Versuche mit dem Gärrest B1 zeigen, dass diese nicht reproduzierbar waren und deshalb die gemessenen Werte keine Aussagekraft besitzen.

Da die Filtration nicht bei allen Gärresten erfolgreich war, vor allem da die Einsatzmöglichkeiten stark vom jeweiligen Gärrest abhängig sind, wird angenommen, dass die Filtration nicht gut geeignet ist um Gärreste aufzubereiten. Aus diesem Grund wird in weiteren Versuchen das Verfahren der Zentrifugation auf dessen Eignung zur Fest-Flüssig-Trennung untersucht.



## 6 Zentrifugationsversuche

Im Rahmen der nachfolgenden Versuche soll die Fest-Flüssig-Trennung eines zuvor geflockten Gärrestes durch eine Sedimentationszentrifuge oder einen Dekanter ohne Scherwirkung nachgestellt werden. Es sollen Daten über die entstehende Mengenverteilung und über die Abtrennung der Trockensubstanz aus der flüssigen Phase gewonnen werden. Da die Zentrifugationsversuche schneller und besser auswertbare Ergebnisse liefern als die Jar-Tests, wurden diese auch zur Ermittlung der Dosierung möglicher Flockungsmittel, des Ladungsoptimums und zur Quantifizierung des Einflusses von veränderten Betriebsparametern auf das Flockungsergebnis herangezogen. Des Weiteren wurden Versuche mit alternativen Flockungsmitteln wie polyacrylamidfreien Flockungsmitteln, Flockungsmitteln auf Stärkebasis oder Polyaluminiumchlorid durchgeführt. Die Versuche mit den vielversprechendsten Ergebnissen wurden wiederholt und in einem größeren Maßstab realisiert.

### 6.1 Versuchsdurchführung

Die Durchführung der Versuche erfolgt mit Proben von jeweils 50ml eines vorher geflockten Gärrestes, welche eine Minute lang mit 3500g in der Laborzentrifuge geschleudert werden. Danach wird das Zentrifugat ab dekantiert, gewogen sowie die Trockensubstanz(EN 12880:2000; ISO 11465) und organische Trockensubstanz(EN 12879:2000) ermittelt.

### 6.2 Versuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln

Um ein Flockungsmittel für die Aufgabe der Gärrestflockung auswählen zu können, muss zuerst dessen Wirksamkeit auf diesen untersucht werden. Um diese zu ermitteln müssen zuerst Vorversuche durchgeführt werden, die zeigen ob sich Flocken durch Zugabe des Flockungsmittels bilden lassen. Dafür wird so lange Flockungsmittel zu dosiert, bis sich merkbar Flocken bilden. Da es die Färbung der Proben erschwert den Zeitpunkt der einsetzenden Flockenbildung zu erkennen und um eine Überdosierung der Flockungsmittel auszuschließen werden Versuche mit konstanter Dosierung gemacht. Desweiteren werden Tests mit dem gleichen Flockungsmittel durchgeführt, um den Einfluss der Dosierung auf die Wirkung der Flockungsmittel zu ermitteln. Abschließend wird der Einfluss der Ladungsdichte der verschiedenen Polymere beobachtet.

#### 6.2.1 Vorversuche zur Wirksamkeit der Flockungsmittel

Durch diese Versuche sollten die Wirksamkeit der Flockungsmittel und die grundlegende Dosiermengen ermittelt werden. Dafür wurde zu den Gärrestproben so lange Flockungsmittel

zugegeben und mit dem Gärrest gemischt, bis sich optisch merkbar Flocken ausbildeten. Durch die ermittelten Trockensubstanzgehalte des Zentrifugats und die eingesetzte Dosierung wurden diejenigen Flockungsmittel ausgewählt, welche für weitere Versuche verwendet werden sollten.

Die Vorversuche abgebildet in Abbildung 45 ergaben, dass durch Zentrifugation der ungeflockten Gärrestprobe A1 (siehe Abbildung 72 im Anhang) schon eine deutliche Reduktion des TS-Gehalts im Zentrifugat erreichbar ist (von 1,84 auf 0,86 %). Bei Flockungsmittelleinsatz sind die Messergebnisse nur um wenige Zehntelprozentpunkte niedriger und liegen generell in einem kleinen Streubereich zwischen 0,58 und 0,76 % TS. Die Dosiermengen konzentrieren sich bei einer Zugabemenge von 0,4g/kg GR, wobei bei FM 4 und FM 5 höhere Dosiermengen für eine ausreichende Flockung notwendig zu sein scheinen.

Bei den Versuchen mit der Probe B1 (siehe Abbildung 73 im Anhang) wurde eine Reduktion der TS um ca. 1% durch zentrifugieren ermittelt. Durch Zugabe von Flockungsmittel reduziert sich die TS um nochmals 1% und die Flockenbildung der meisten Flockungsmittel setzt bei einer Dosierung von 1,6g/kg GR ein. Die somit möglichen Werte liegen im Bereich um 1,5 % TS und damit höher als bei A1. Dementsprechend ist eine höhere Flockungsmittelmenge im Vergleich zu A1 notwendig.

Die Versuche mit C1 ergaben, dass Zentrifugation auf den Gärrest keine große Wirkung zeigt und dass erst durch Flockungsmittelzusatz eine deutliche TS-Reduktion möglich ist. Geringste TS-Werte von 0,55% wurden beim Gärrest C1 (siehe Abbildung 74 im Anhang) mit jedoch ähnlich hohem Flockungsmittelleinsatz (1,6g/kg GR) wie bei B1 gemessen.

Bei der Auswertung aller Daten ergibt sich, dass die Flockungsmittel 1, 4 und 6 mit einer Ladung von 40 bis 50% sowie 2 die besten Flockungseigenschaften vorweisen. Daher werden die Flockungsmittel FM\_1, FM\_2, FM\_4 und vor allem FM\_6 für weitere Versuche ausgewählt.

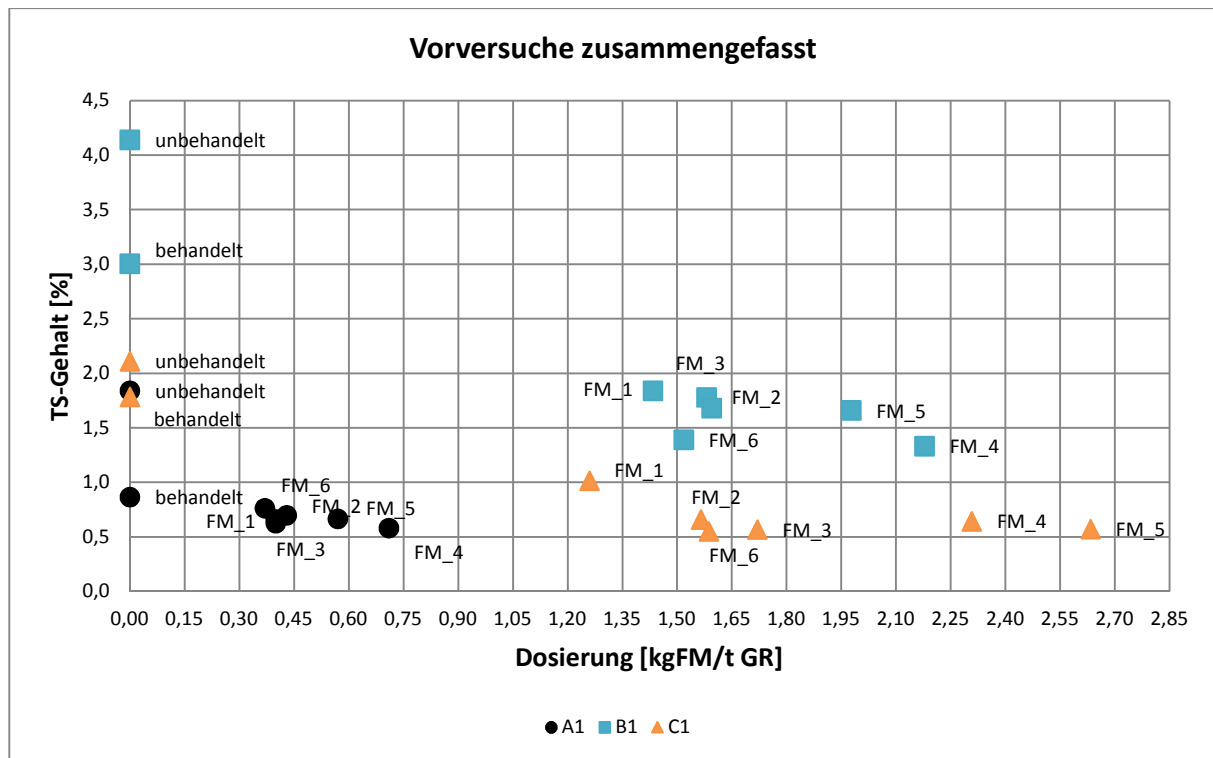


Abbildung 45 Zusammenfassung der TS-Gehalte der unbehandelten Gärreste und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln

Die weiteren Versuche mit konstanter Dosierung wurden mit folgenden Werten durchgeführt:

Tabelle 4: Dosierung nach den Vorversuchen

Probe	Dosierung [kg/t GR]	Dosierung [kg/t TS]
A	0,4	20
B	1,6	40
C	0,8	40

Für den Gärrest C wurde die gleiche Dosierung, bezogen auf die TS, wie für B gewählt, weil angenommen wurde, dass sich diese Gärreste beim Flocken ähnlich verhalten und da sonst die Dosierung pro Tonne TS sehr hoch gewesen wäre.

## 6.2.2 Vergleich unterschiedliche Dosierung

Um die Wirkung der eingesetzten Mengen an Flockungsmitteln auf den Gärrest zu ermitteln, wurden Versuche mit unterschiedlicher Dosierung durchgeführt. Als Beispiel dafür dienen die Ergebnisse des Gärrestes B1 in Abbildung 46, welche zeigten, dass bei allen angewendeten Flockungsmitteln erst beim Erreichen einer Dosierung von 1,6g/kg GR eine merkbare Flockenbildung einsetzt und damit die TS stark reduziert wird. Die Ursache der Reduzierung ist, dass die Größe und das Gewicht der Flocken erst ab dieser Dosierung stark zunehmen.

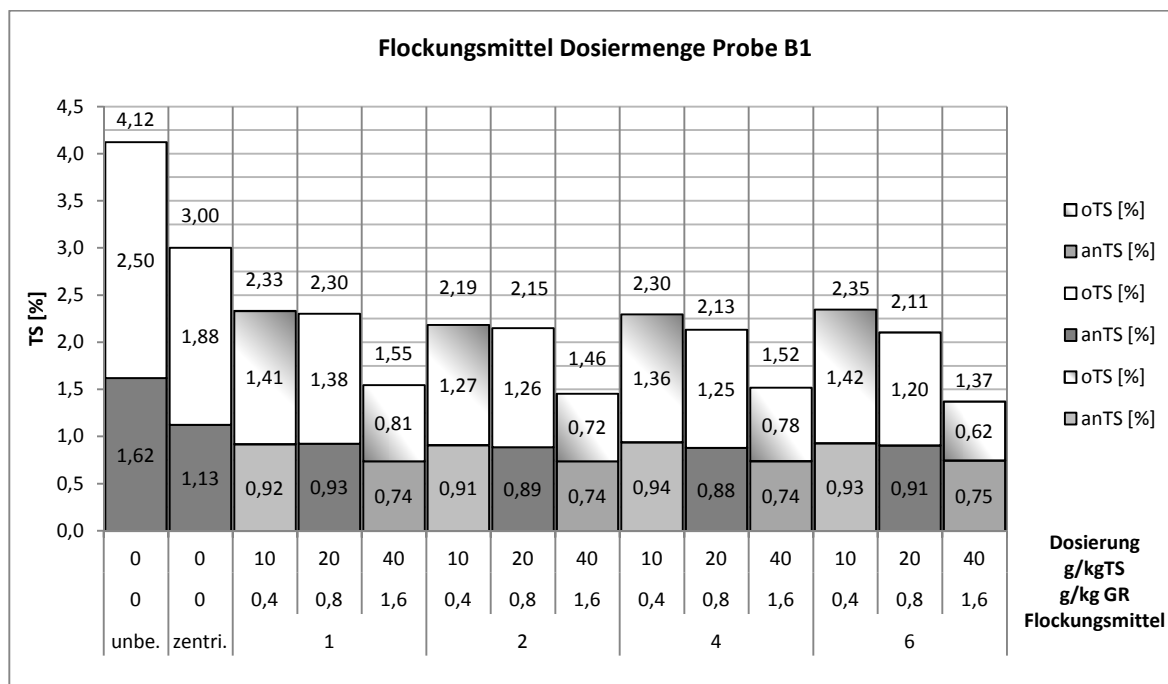


Abbildung 46: Einfluss der Dosiermenge unterschiedlicher Flockungsmittel auf den TS-Gehalt des Zentrifugats für Gärrest B1 (Auszug aus den Gesamtergebnissen)

Um zu ermitteln, bei welcher Konzentration eine Destabilisierung der Gärrestflocken eintritt, wurde der Gärrest A2 mit dem Flockungsmittel Nr.6 mit steigender Dosierung geflockt und zentrifugiert. Der Gärrest A2 wurde für diesen Versuch gewählt, weil schon eine niedrige Konzentration an Flockungsmittel zu einer Flockung führt und daher angenommen wurde, dass die Destabilisierung bereits mit geringen Konzentrationen erreicht werden kann. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 47 abgebildet. Zunächst ist der Einfluss des Zentrifugierens auf den Gärrest zu sehen, welcher schon eine wesentliche Reduktion der Trockensubstanz mit sich bringt. Der nächste Punkt, der auffallend ist, liegt bei der Dosierung von 0,37g/kg GR. Hier wird die Flockenbildung ausgelöst, was durch den deutlich abnehmenden TS-Gehalt im Vergleich zur vorherigen Dosierung (0,20 g/kg GR) bemerkbar ist. Bei zunehmender Polymerzugabe sinkt der TS-Wert kontinuierlich langsam weiter ab.

Die Unregelmäßigkeiten bei 0,40, 0,65 und 0,76 g/kg GR entstehen aufgrund von Messungenauigkeiten. Auffallend ist, dass der Wert für anTS nahezu konstant bei 0,4% liegt. Desweiteren ist keine Destabilisierung im betrachteten Dosiermengenbereich zu erkennen, da sogar bei 4,48 g/kg GR der TS-Gehalt niedrig bleibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es eine bestimmte Konzentration an Flockungsmittel für jeden Gärrest gibt, bei der die Flockung eintritt. Bei weiterer Flockungsmittelzugabe wird die TS in der Flüssigphase weiter reduziert, aber nicht mehr im großen Ausmaß. Eine Restabilisierung der Flocken, wie in Abbildung 23 zu sehen, konnte nicht nachgewiesen werden.

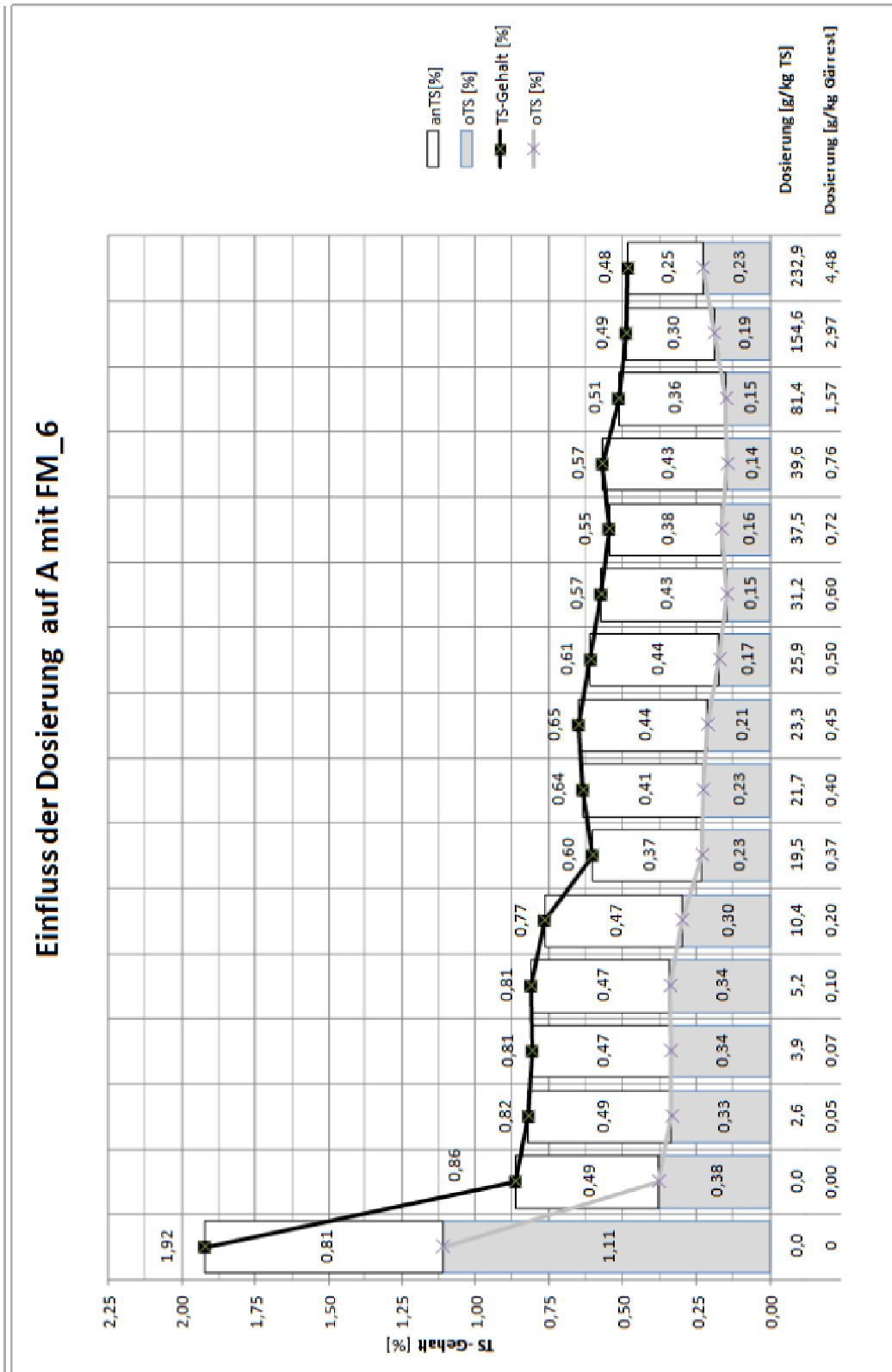


Abbildung 47: Einfluss der Dosierung auf A2

### 6.2.3 Versuche bei gleichbleibender Dosierung

Versuche mit gleichbleibender Dosierung der Flockungsmittel wurden gemacht, um die Wirkung der Flockungsmittel untereinander besser vergleichen zu können.

An den Ergebnissen von A1 in Abbildung 48 kann man sehen, dass die Wirkung der Flockungsmittel annähernd gleich war. Die TS-Werte streuen um 0,65% und die anTS um 0,4%. Die TS wird um 2/3 reduziert. Anzumerken ist, dass die oTS stärker als die anTS abnimmt, wenn man den unbehandelten und den geflockten Gärrest betrachtet. Vergleicht man den ungeflockten, zentrifugierten Gärrest mit einem geflockten, fällt auf, dass das Flockungsmittel keinen großen Einfluss auf die anTS hat.

Die Messergebnisse der Versuche mit der Probe B1, zusammengefasst in Abbildung 49, ergeben, dass eine Flockung mit dem Polymer Nr.6 den niedrigsten TS-Gehalt ergibt. Auch ist hier wieder zu sehen, dass die anTS den gleichen Wert aufweist, jedoch durch die Flockungsmittel eine Abnahme zu sehen ist. Insgesamt nimmt die TS um 66% ab.

Die in Abbildung 50 abgebildeten Werte der Versuche mit der Probe C1 zeigen, dass die Flockungsmittel 1 und 6 die niedrigsten TS-Gehalte in der Flüssigphase ergeben. Eine anTS von 0,3% wird bei allen eingesetzten Flockungsmitteln gemessen. Auch bei diesem Gärrest wird die oTS stärker reduziert als die anTS, was zusammen eine Reduktion der TS auf 1/3 ergibt.

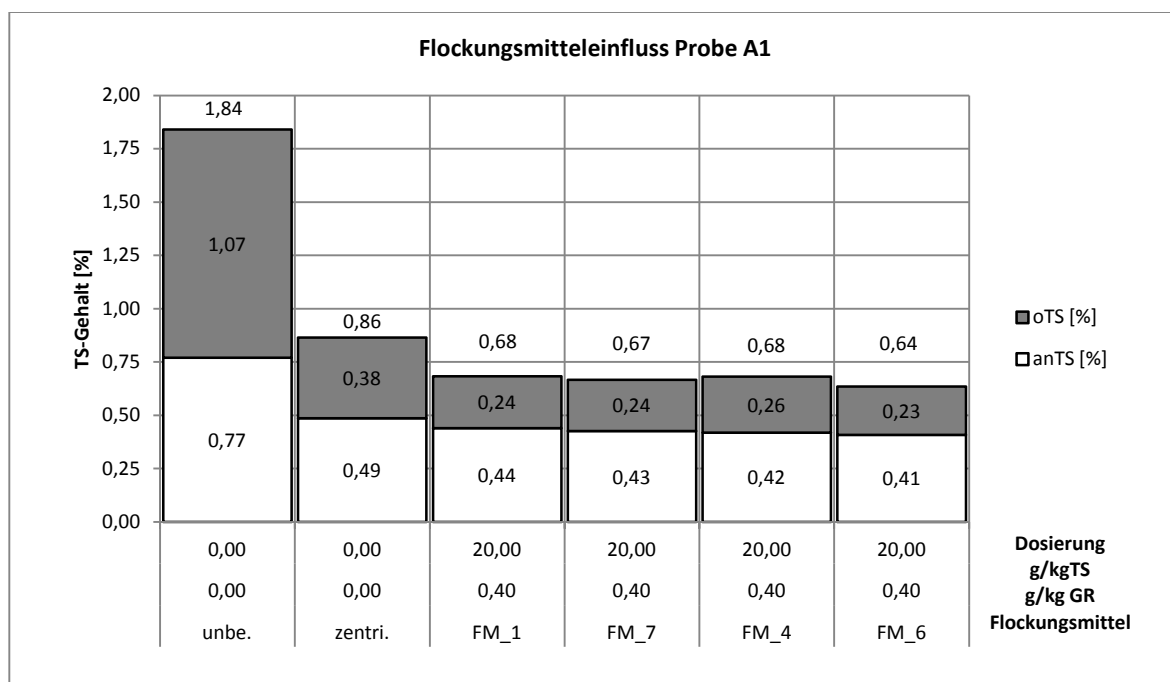


Abbildung 48: Einfluss der Art des Flockungsmittels auf den TS-Gehalt im Zentrifugat bei gleicher Flockungsmitteldosierung auf Gärrest A1\*

\*Bei Probe A wurde in Abstimmung mit dem Firmenpartner Flockungsmittel Nr.7 anstatt Nr.2 ausprobiert.

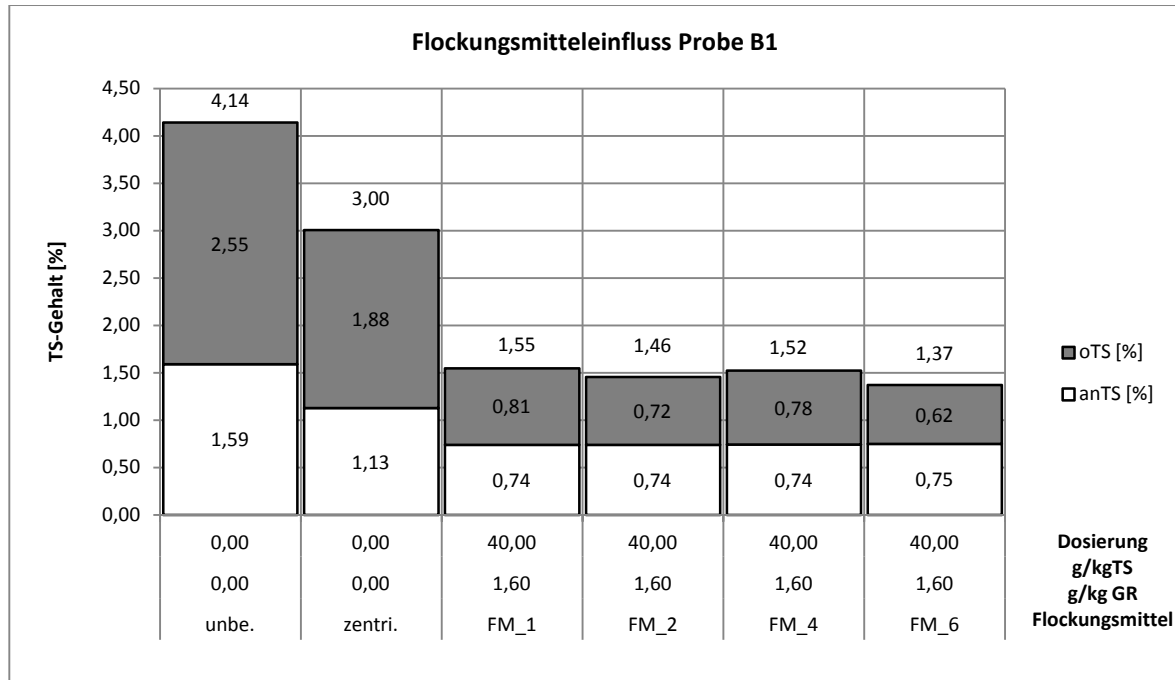


Abbildung 49: Einfluss der Art des Flockungsmittels auf den TS-Gehalt im Zentrifugat bei gleicher Flockungsmitteldosierung auf Gärrest B1

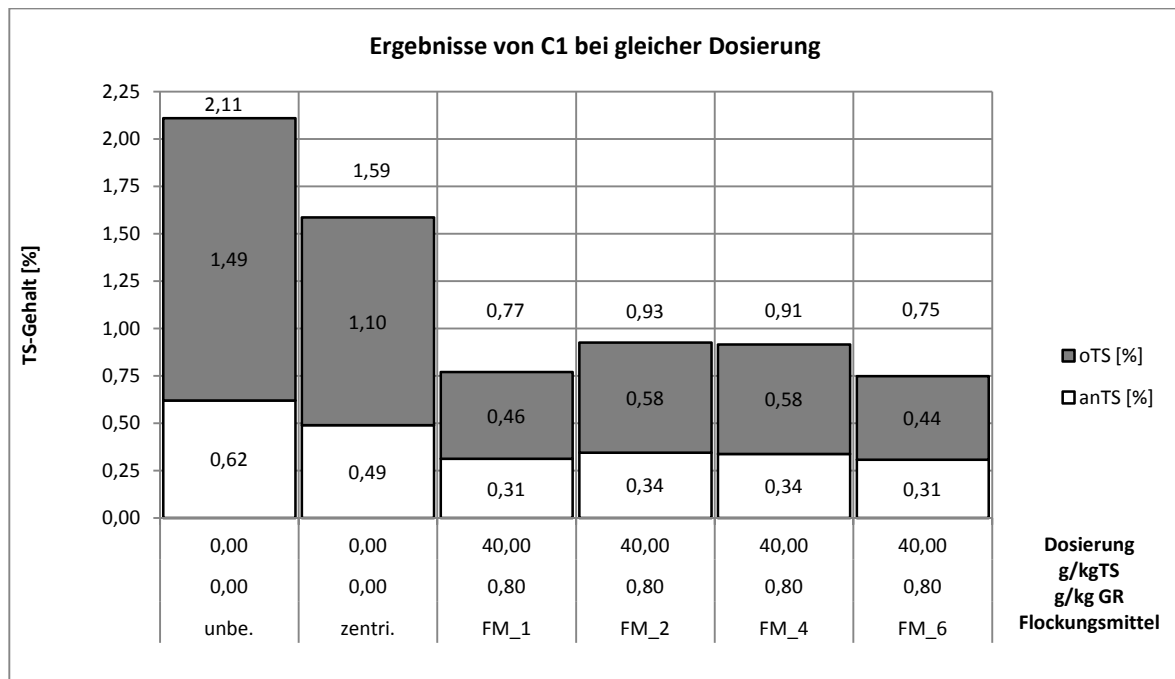


Abbildung 50: Einfluss der Art des Flockungsmittels auf den TS-Gehalt im Zentrifugat bei gleicher Flockungsmitteldosierung auf Gärrest C1



Das Ergebnis dieser Versuche ist, dass bei gleicher Dosierung der Flockungsmittel nur geringe Unterschiede bei der TS-Analyse gemessen wurden. Das bedeutet, dass alle Flockungsmittel ähnliche Wirkung auf den Gärrest besitzen.

### 6.2.4 Versuche mit Polymeren verschiedener Ladungsdichte

Um das Ladungsoptimum für die Gärreste zu ermitteln, wurden Versuche mit einer Reihe von Polymeren mit verschiedenen Ladungsdichten bei gleicher Dosierung durchgeführt. Für diese Versuchsreihe und die folgenden wurde der Gärrest B ausgewählt, da dieser grundsätzlich schwer zu flocken war und deshalb mehr Informationen gesammelt werden sollten.

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass ein TS-Minimum mit dem Flockungsmittel Nr.6 mit einer Ladungsdichte von 40% und dem Flockungsmittel Nr.7 mit 60% erreicht wurde. Obwohl Nr. 1 und Nr. 25 gleiche Ladung wie die vorher genannten aufweisen, ergeben sich schlechtere Werte. Dies lässt sich auf die unterschiedliche chemische Struktur der Flockungsmittel zurückführen. Jedoch ist tendenziell erkennbar, dass sich geringere TS-Werte mit Flockungsmitteln höherer Ladung ergeben. Es lässt sich aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Ladung und dem erreichten Trockensubstanzgehalt erkennen.

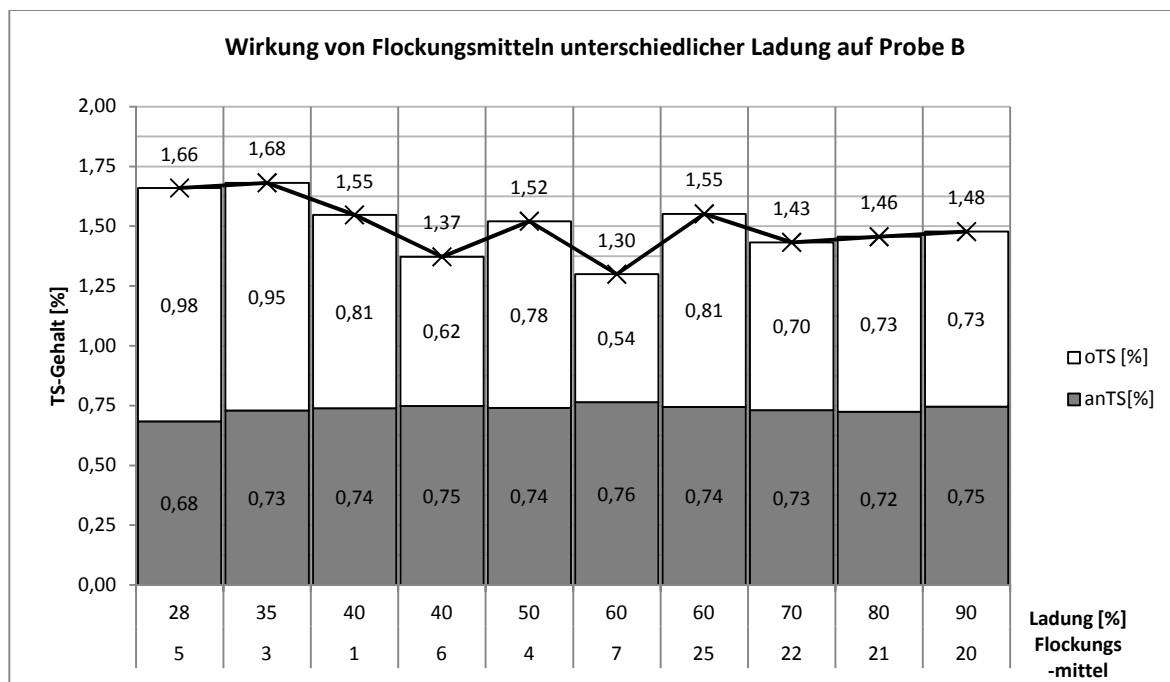


Abbildung 51: Einfluss der Polymer-Ladung auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B (TS-Gehalt im Zentrifugat)

## 6.3 Einfluss von Betriebsparametern

Da sich die Betriebsparameter an Biogasanlagen stetig ändern können, wurden Laborversuche mit verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde Gärrest aus Anlage B verwendet. Des Weiteren wurden aus Anlage B zu unterschiedlichen Zeitpunkten (siehe Tabelle 2) Gärrestproben gezogen und hinsichtlich ihrer TS-Gehalte bzw. Wirksamkeit von Flockungsmitteln getestet. Einerseits sollte dadurch der Einfluss betrieblicher Veränderungen auf die Gärrestzusammensetzung quantifiziert werden, andererseits sollte die Wirksamkeit der Flockungsmittel auf die zeitlichen Veränderungen in der Gärrestzusammensetzung einer definierten Anlage getestet werden.

### 6.3.1 Temperatur

Der Gärrest kann, je nachdem, wo er der Biogasanlage entnommen oder wie er vorher behandelt wurde, unterschiedliche Temperatur haben. Daher wurde die Gärrestprobe vor der Versuchsdurchführung (Flockungsmittelzugabe und Zentrifugation) gekühlt oder erwärmt. Für die Versuche wurde die Probe B2 benutzt. Die Ergebnisse der Versuche in Form des TS-Gehaltes des Zentrifugats sind in Abbildung 52 dargestellt.

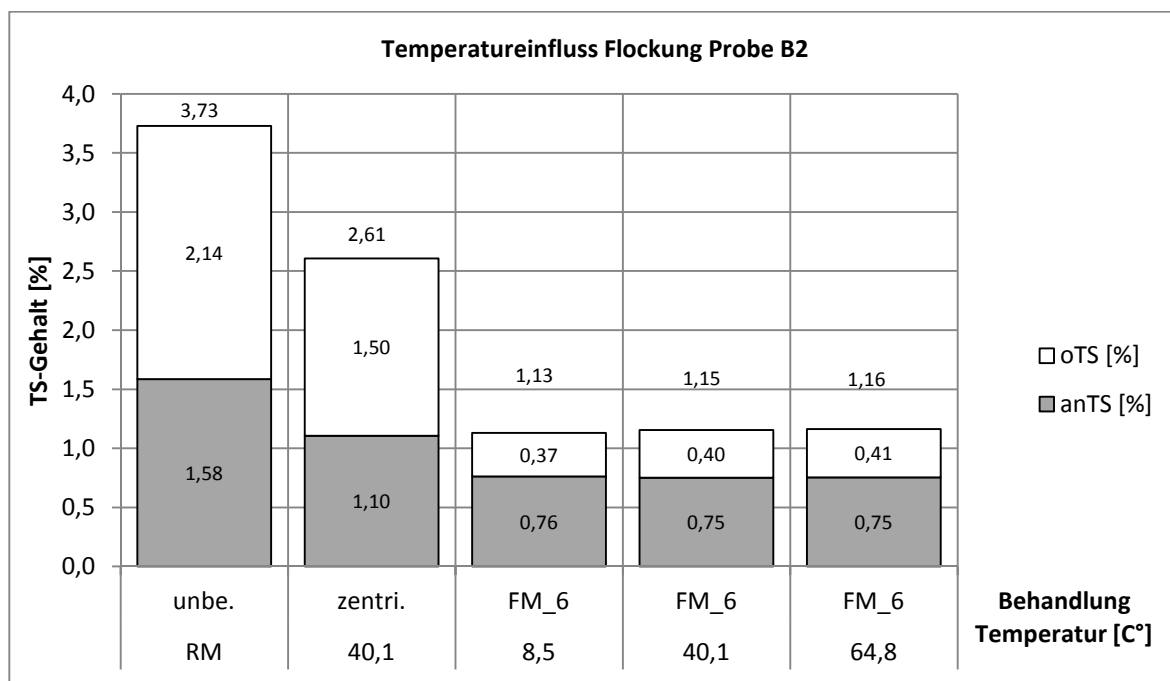


Abbildung 52: Einfluss der Temperatur der Gärrestprobe B2 auf das Flockungsergebnis

Es ergibt sich, dass sich beim Einsatz des gleichen Flockungsmittels FM\_6 und gleicher Dosierung (1,66g/kg GR) kein Einfluss der Temperatur auf die Wirkung des Flockungsmittels feststellen lässt.

### 6.3.2 pH-Wert

Da sich neben der Temperatur auch der pH-Wert des Gärrestes während des Betriebes ändern kann und die Flockungsmittel üblicherweise in einem bestimmten pH-Bereich ihre optimale Wirkung entfalten, wird der Einfluss des pH-Wertes auf das Flockungsergebnis ermittelt. Dafür wurden ca. 50g des Gärrestes entweder mit 23%iger Schwefelsäure angesäuert oder mit 10%iger Natronlauge in höhere pH-Bereiche gehoben. Dies geschah so lange, bis der gewünschte pH-Wert erreicht wurde. Gemessen wurde der pH-Wert mit dem pH-Messgerät Orion 2 Star pH. Danach wurde Flockungsmittel Nr.6 mit einer Dosierung von 0,4g/kg GR hinzugegeben, die geflockte Probe zentrifugiert und die Trockensubstanz ermittelt.

Zu beachten ist, dass durch die Zugabe von Natronlauge mehr Natrium gelöst wird, was zu einer Zunahme der anTS und somit der TS führt. Bei niedrigen pH-Werten und somit großer Schwefelsäurezugabe gehen die Alkali-, Erdalkali-, Erd- und Metallionen in Lösung, weshalb sich hier auch die TS erhöht. Deshalb subtrahiert man die zugegebenen Mengen an Schwefelsäure bzw. Natronlauge womit sich die Werte in Abbildung 53 ergeben. Die geringsten TS -Gehalte liegen laut diesen bei niedrigeren pH-Werten. Bei Werten zwischen 8 und 9,5 wird ein annähernd gleicher TS-Gehalt gemessen, was bedeutet, dass bei diesen pH-Werten keine Wirkung vorliegt. Es wurde außerdem beobachtet, dass sich bei einem pH von 10,6 keine Flocken mehr ausbildeten, daher ist der niedrige TS-Wert nicht erklärbar.

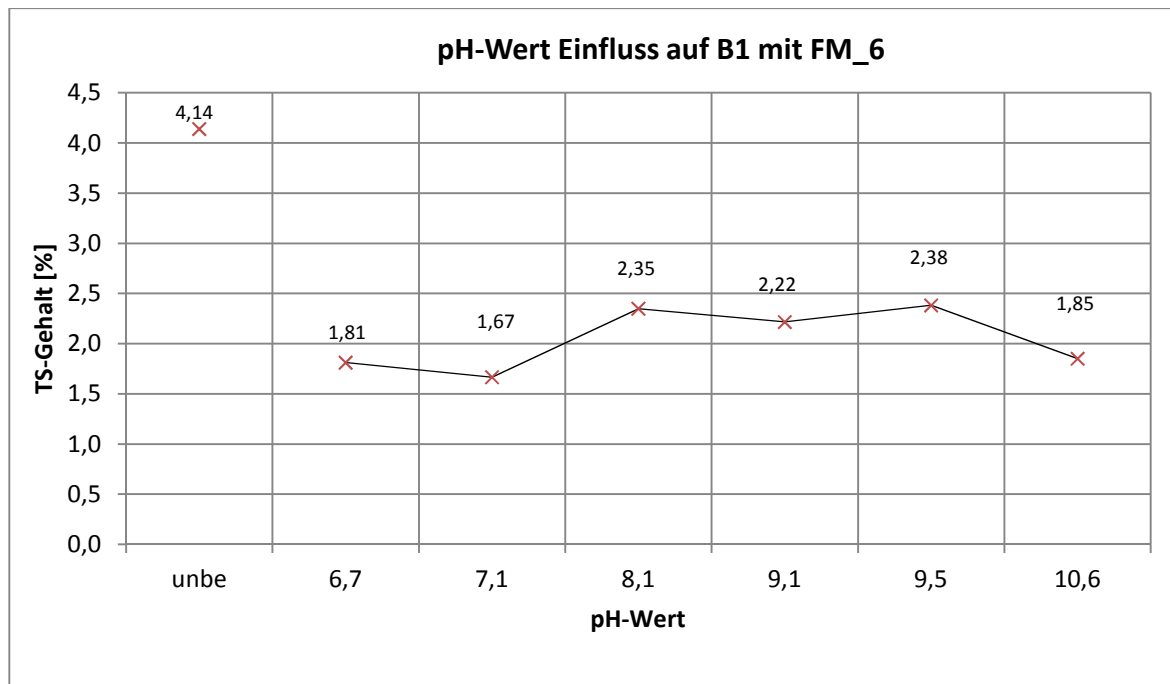


Abbildung 53: Einfluss des pH-Wertes auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B1

### 6.3.3 Einfluss des Zeitpunkts der Probenahme

Die Wirkung der Flockungsmittel FM\_1, FM\_2 und FM\_6 auf die zu verschiedenen Zeitpunkten gezogenen Proben aus der Biogasanlage B wurde analysiert, um die kontinuierliche Anwendbarkeit dieser bei gleichbleibender Dosierung (1,66g/kg GR) festzustellen sowie Zufallstreffer bei nur einer Probe auszuschließen.

Die Ergebnisse in Abbildung 54 zeigen, dass die Proben B1, B2 und B3 (Zeitpunkte siehe Tabelle 2) in Abhängigkeit des Zeitpunktes der Probenahme unterschiedliche, kontinuierlich abnehmende Trockensubstanzgehalte aufweisen. Beim Vergleich der drei unbehandelten Ausgangsproben untereinander ist zu sehen, dass diese in etwa den gleichen anTS-Gehalt aufweisen, der TS-Wert jedoch um fast ein Prozent zurückgeht. Das bedeutet, dass sich im betrachteten Zeitraum von zwei Monaten im Betrieb nur der oTS-Anteil veränderte. Die weiteren Ergebnisse zeigen, dass durch Zentrifugieren und/oder Flockungsmiteinsatz bei jeder Probe eine Reduktion der TS bzw. oTS erfolgt. Setzt man die ermittelten TS-Werte im Verhältnis zu den Ausgangskonzentrationen, so sinken die erreichbaren TS-Gehalte im Zentrifugat anteilmäßig äquivalent ab. Der Trend abnehmender TS-Werte zeigt sich bei allen angewendeten Flockungsmitteln.

Daher ergeben die Untersuchungen der sich während des Betriebes veränderten Gärreste, dass die Trockensubstanzreduktion oder Abtrennung sich nicht verändert und alle angewendeten Flockungsmittel trotzdem die gleiche Wirkung auf die Gärückstände haben und somit kontinuierlich einsetzbar sind.

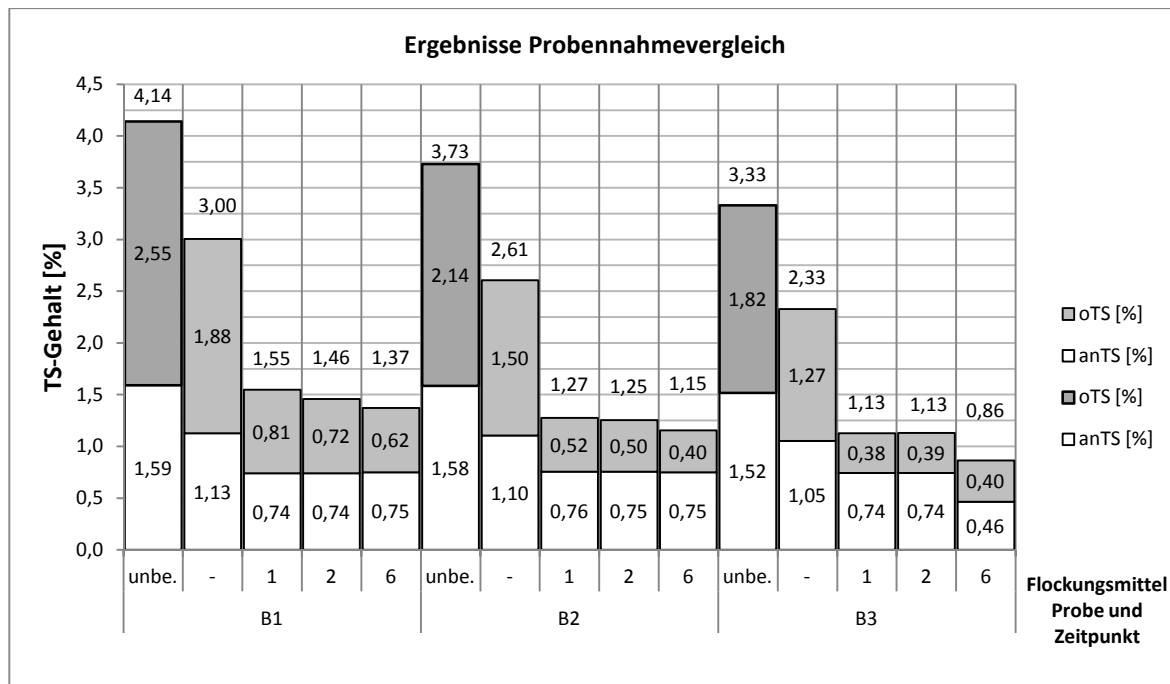


Abbildung 54: Einfluss des Zeitpunkts der Probenahme auf das Flockungsergebnis von Gärrest B

## 6.4 Versuche mit alternativen Flockungsmitteln

Da Polyacrylamide in Verdacht stehen, toxische Eigenschaften zu besitzen und sich nur schwer abbauen lassen, liegen für den Einsatz im Trinkwasserbereich Verbote in vielen Ländern vor. Zwar gibt es bis jetzt für den Bereich der Düngemittelproduktion noch Sonderregelungen, jedoch ist nicht sicher, wie lange diese noch gültig sein werden. Um daher zukünftigen Verboten der Anwendung von Polyacrylamid vorzubeugen, wurde im Zuge von Versuchen die Wirkung von polyacrylamidfreien Flockungsmitteln auf den Gärrest untersucht. Des Weiteren werden auch Flockungsmittel auf Stärkebasis getestet. Den Abschluss des Kapitels bilden Versuche mit (anorganischen) Fällungsmitteln, welche wesentlich günstiger sind als Polymere und sich daher für einen möglichen Einsatz im Bereich der Gärrestflockung anbieten würden.

### 6.4.1 Versuche mit polyacrylamidfreiem Flockungsmittel

Die Versuche mit den polyacrylamidfreiem Flockungsmitteln wurden nach gleichem Schema (siehe Kapitel 5.1) durchgeführt wie die vorhergehenden Versuche, da dieses Polymer ähnliches Verhalten aufweist wie die Polyacrylamide. Dessen Ergebnisse werden mit den vorher ermittelten Werten der ausgewählten Flockungsmittel bei gleicher Dosierung verglichen, um zu ermitteln, ob die Wirkung vergleichbar ist und somit die anderen Flockungsmittel ersetzbar sind.

Die Ergebnisse beim Einsatz eines neuen, polyacrylamidfreien Flockungsmittels (FM\_25) zeigen, dass bei Probe A (Abbildung 55) und C (Abbildung 57) bei gleicher Dosierung die gleiche Trennwirkung wie mit Polyacrylamiden erreicht wird. Die mögliche TS bei den Versuchen mit B (Abbildung 57) liegt im Bereich der Polyacrylamide, nur das Flockungsmittel Nr.6 weist geringfügig geringere Werte auf.

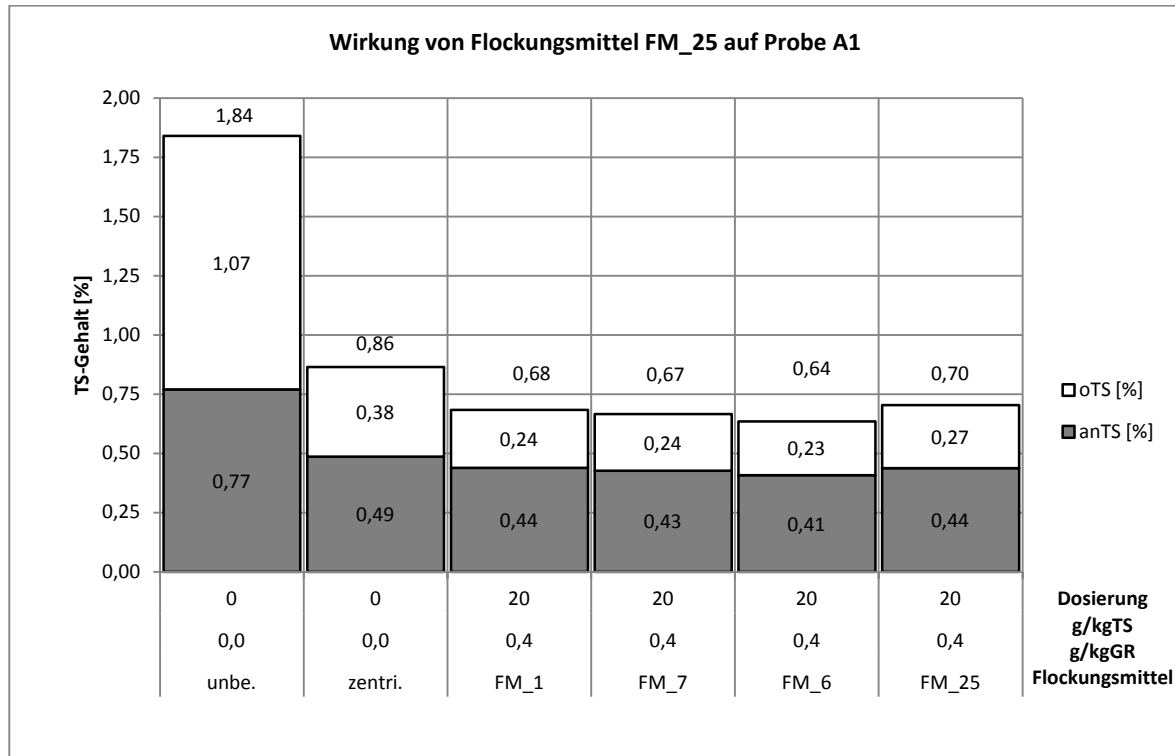


Abbildung 55: Flockungsergebnis von polyacrylamidfreiem Flockungsmittel auf Gärrest A1 im Vergleich zu gemessenen Werten

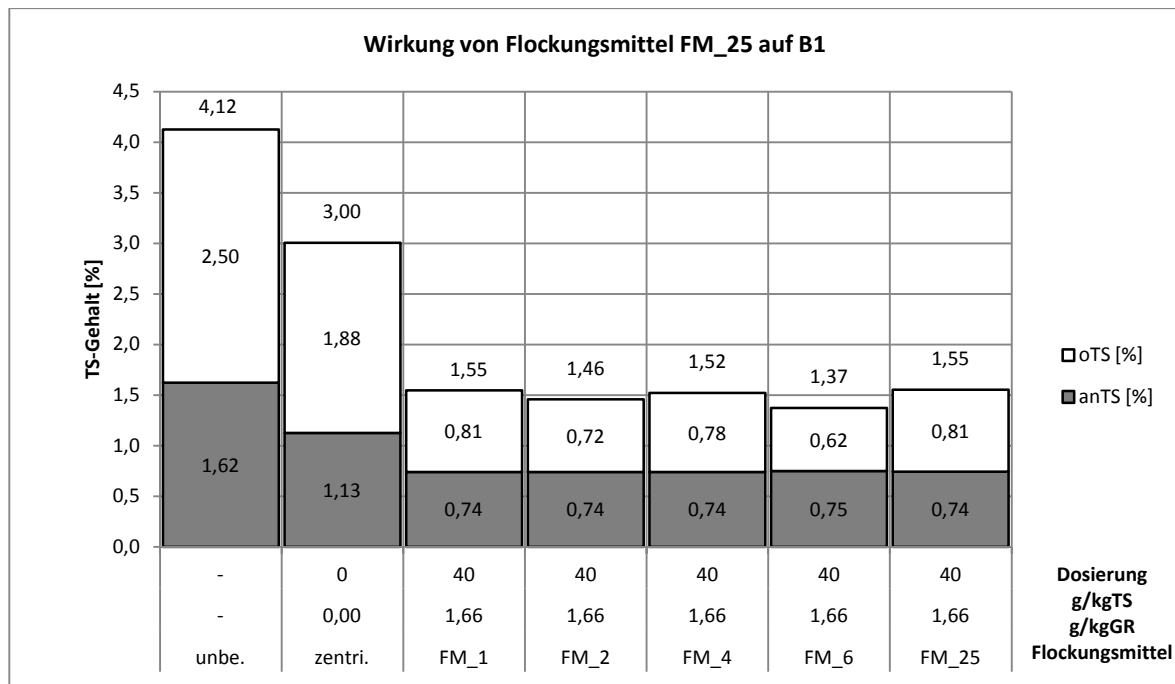


Abbildung 56: Flockungsergebnis von polyacrylamidfreiem Flockungsmittel auf Gärrest B1 im Vergleich zu gemessenen Werten

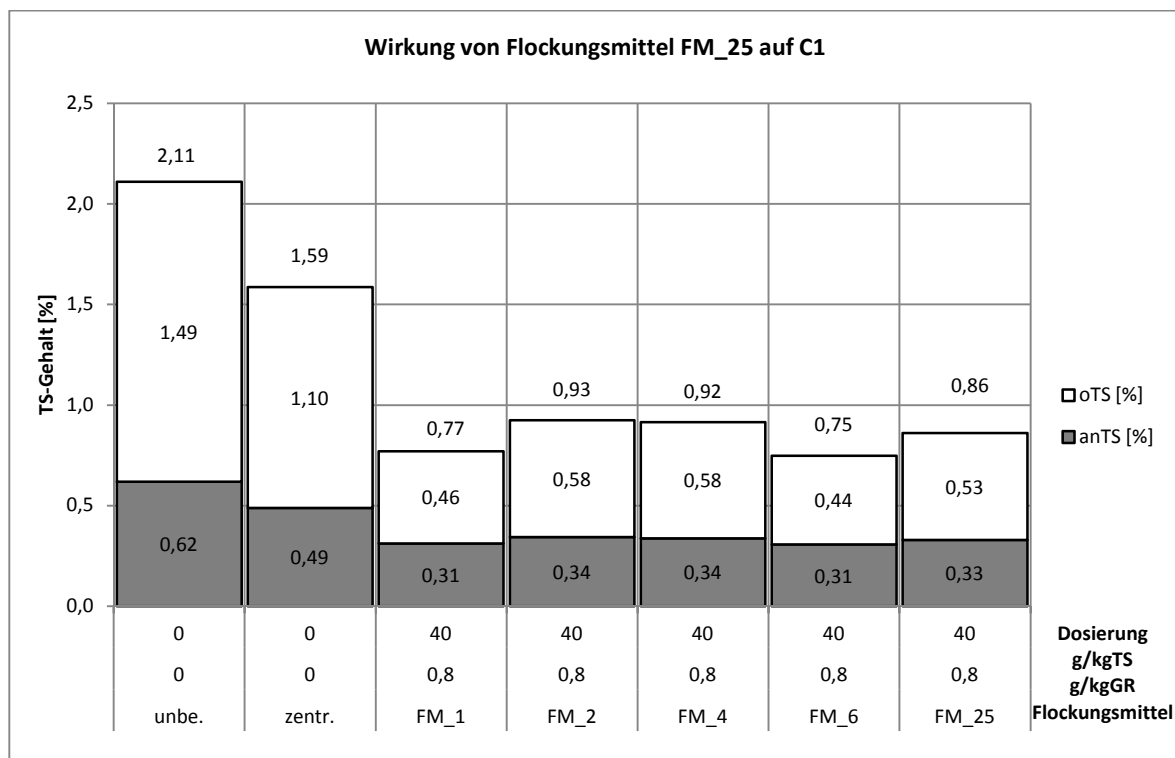


Abbildung 57: Flockungsergebnis von polyacrylamidfreiem Flockungsmittel auf Gärrest C1 im Vergleich zu gemessenen Werten

Bei der Anwendung des Polyacrylamid freien Flockungsmittels ergab sich, dass dieses bei Verbot von Polyacrylamid jenes definitiv ersetzen kann, weil kein Unterschied bei der Wirkung auf den Gärrest ermittelt werden konnte.

#### **6.4.2 Einsatz von Flockungsmitteln auf Stärkebasis**

Diese Flockungsmittel(FM\_34 und FM\_35) werden im Gegensatz zu den vorherigen eingesetzten Flockungsmitteln aus natürlicher Stärke hergestellt, weshalb sie auch als geeignete Alternative zu Polyacrylamid gelten. Sie besitzen laut Hersteller, aber eine geringere Flockungswirkung, da nicht so hohen Substitutionsgrade bzw. Ladungsdichten besitzen(siehe Kapitel 2.2.2.1). Um die fehlende Ladungsdichte auszugleichen wurden die Stärkeflockungsmittel in Verhältnis 1 zu 10 mit destilliertem Wasser verdünnt, wodurch sich eine höhere Konzentration in der Stammlösung ergibt. Nach der Mischung ist die Viskosität der Lösung viel geringer als bei den vorherigen Flockungsmitteln, was den Vorteil bringt, dass diese leichter dosierbar sind. Die Tests wurden nach gleicher Versuchsanleitung, wie im Kapitel 6.1, durchgeführt. Da die Wirkung der Stärkeflockungsmittel eine andere ist, wurde hier aber so lange Flockungsmittel zu dosiert bis sich merkbar Flocken bildeten. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Konzentrationen.

Die Trockensubstanzergebnisse der Versuche mit A und C, zu sehen in den Abbildung 58 und Abbildung 60, sind im vergleichbaren Bereich, jedoch ist die Dosierung um ein Wesentliches höher und die gebildeten Flocken sind kleiner. Bei B (Abbildung 60) jedoch sind diese Flockungsmittel nur bei enorm hohen Konzentrationen anwendbar, wobei wieder sehr kleine Flocken entstehen und die TS-Gehalte wesentlich höher sind.



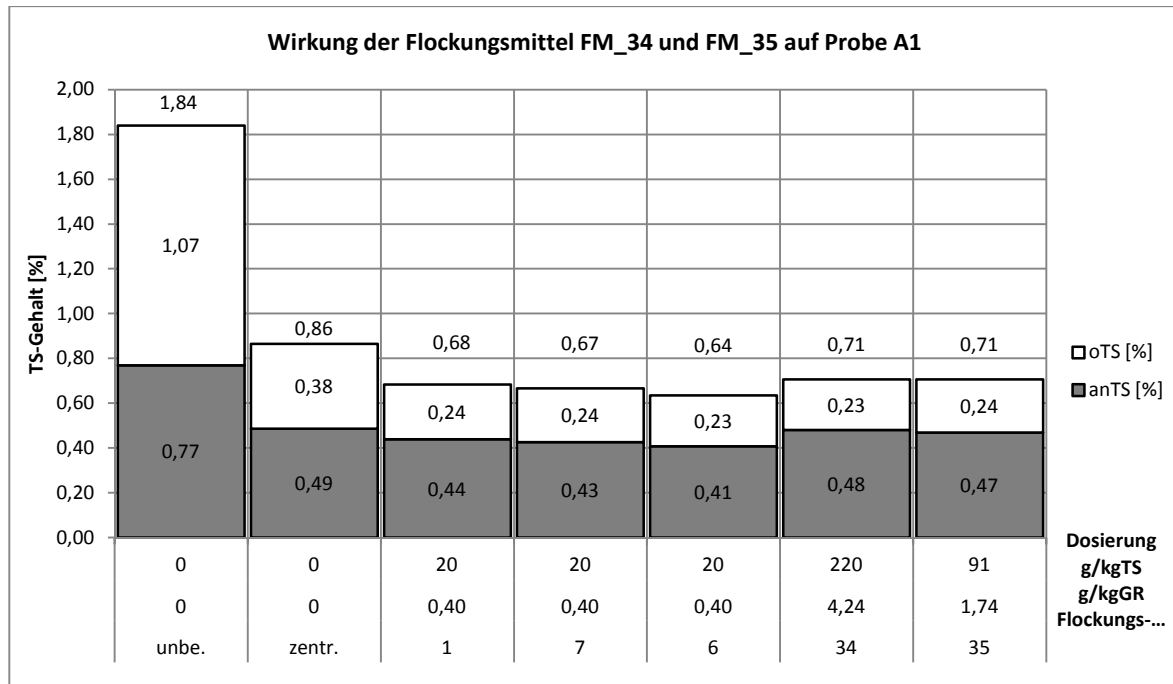


Abbildung 58: Wirkung von Flockungsmitteln auf Stärkebasis auf das Flockungsergebnis bei Gärrest A1

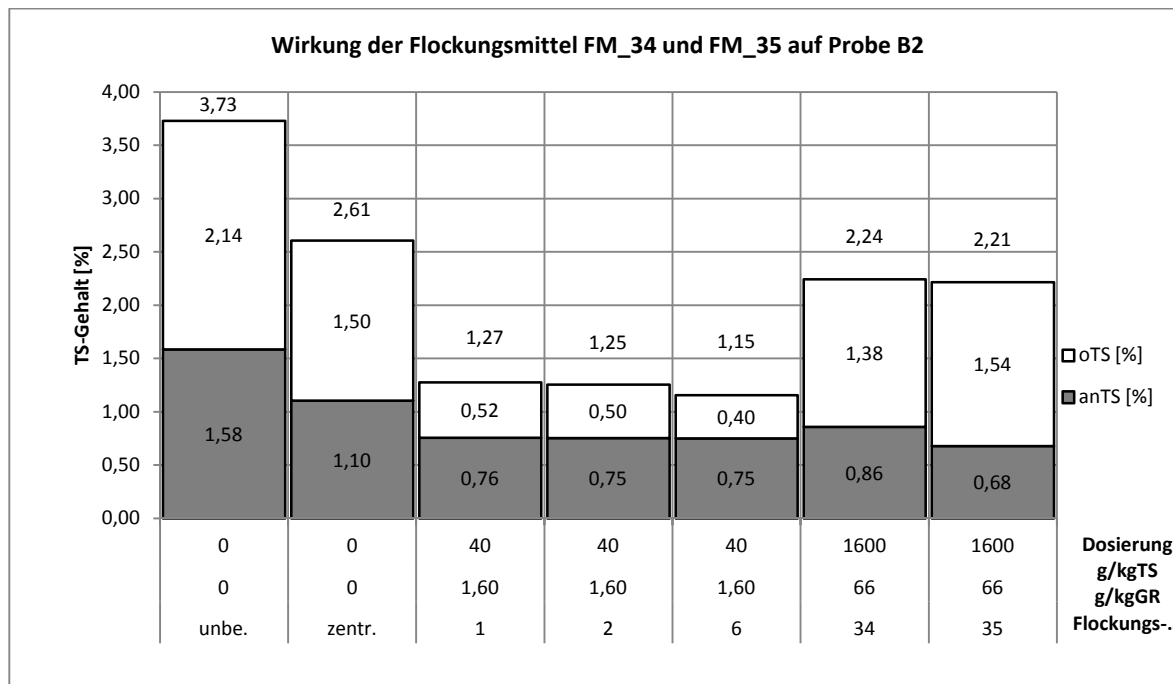


Abbildung 59: Wirkung von Flockungsmitteln auf Stärkebasis auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B2

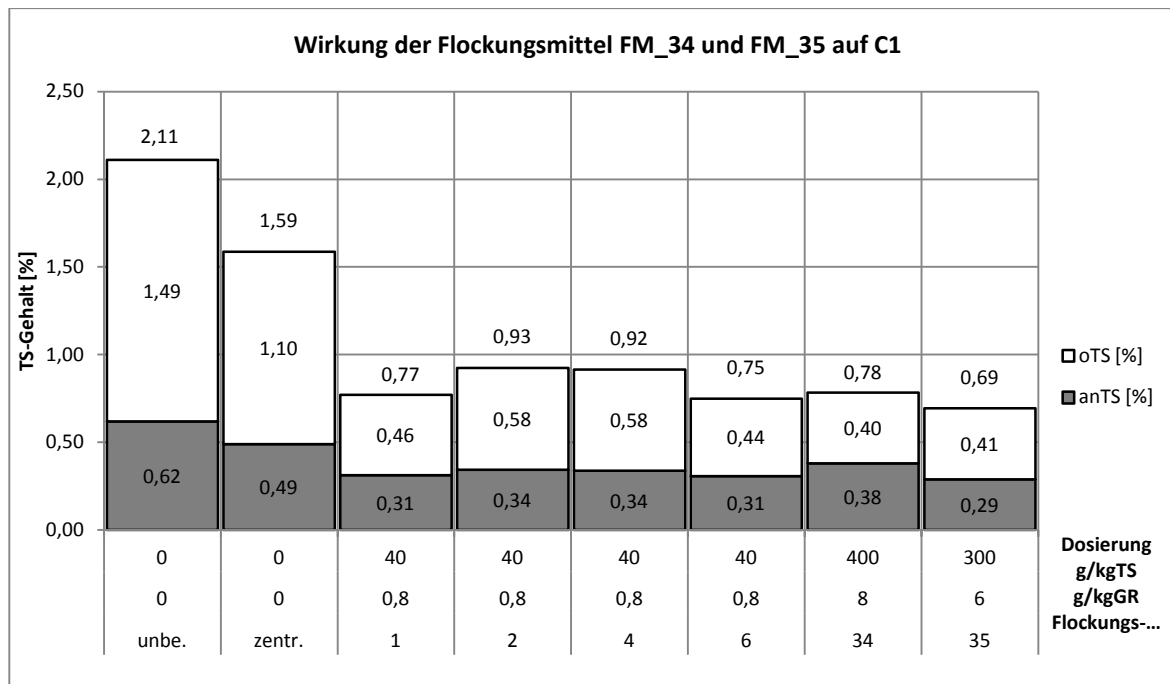


Abbildung 60: Wirkung von Flockungsmitteln auf Stärkebasis auf das Flockungsergebnis bei Gärrest C1

Aus den Ergebnissen lässt sich die Aussage treffen, dass die auf Stärke basierenden Flockungsmittel nicht die konventionellen Flockungsmittel ersetzen können, da sehr hohe Dosierungen notwendig sind. Jedoch war die Wirkung auf alle Proben gegeben. Eventuell könnten sie bei einer Dualflockung eingesetzt werden, weil ihr Preis (ca. 1,25€/kg FM) viel geringer als der von Polyacrylamid (ca. 3,5€/kg FM) ist.

### 6.4.3 Einsatz von anorganischen Fällungsmitteln

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, kann der Zusatz von Fällungsmitteln unter bestimmten Umständen (Destabilisierung von Kolloiden durch pH-abhängige Bildung von Hydroxiden oder Hydroxokomplexen) eine Flockung auslösen. Um diese mögliche Flockungswirkung im Labor nachzustellen bzw. notwendige Dosiermengen abschätzen zu können, wurden für Gärrest B2 Flockungsversuche mit Polyacrylamid (FM\_1) und Zusatz von Fällungsmittel durchgeführt. Dafür wurde das Polyaluminiumchlorid(FM\_44) verwendet. Es wurden Versuche mit ausschließlichem Einsatz von Polyaluminiumchlorid, ausschließlichem Einsatz vom Polymer FM\_1 und mit kombiniertem Einsatz beider durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 dargestellt.

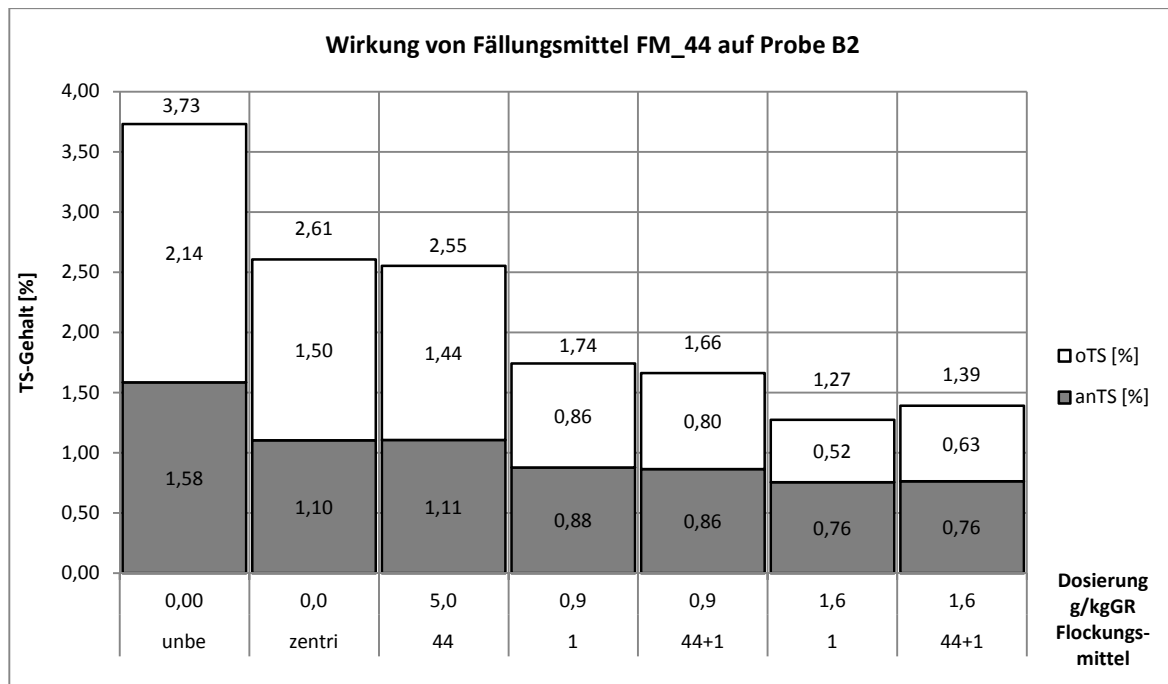


Abbildung 61: Wirkung von Fällungsmittel auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B2

Als Ergebnis zeigt sich, dass reines Polyaluminiumchlorid bei einer zugesetzten Menge von 5 g/kg Gärrest keine Wirkung auf das Flockungsergebnis hat. Diese Konzentration entspricht der empfohlenen Einsatzmenge des Herstellers. Beim Vergleich der Werte von reinem Polyaluminiumchlorid und einer Dualflockung durch kombinierten Einsatz von Flockungsmittel Nr.1 und Nr. 44 ist nicht ersichtlich, dass die Abtrennung durch den Zusatz von Fällungsmittel verbessert wird. Betrachtet man die Ergebnisse der Probenanalyse in Kapitel 3.4, ist wegen der niedrigen Schwermetallgehalte eine Flockung der Gärreste nicht unbedingt notwendig. Nur die Kupfer- und Zink-Konzentrationen könnten die Grenzwerte der Düngemittelverordnung überschreiten. Die Elemente Natrium, Kalzium, Magnesium und Kalium, welche einen Großteil der anorganischen Trockensubstanz darstellen, bilden keine schwer löslichen Salze, weshalb sie nicht ausgefällt werden können. Daher ist eine Fällung nicht unbedingt anzuraten.

## 6.5 Reproduzierbarkeit der Flockungsversuche

Die Ergebnisse aus den vorhergehenden Messungen wurden teilweise wiederholt, um deren Reproduzierbarkeit zu beweisen. Dabei wurden jeweils die wirkungsvollsten Flockungsmittel und Dosierungen verwendet. Das Flockungsmittel Nr.1 wurde für die Proben A und C, für die Probe B wurde Nr.25 ausgewählt. Als Dosierung wurden die in Kapitel 6.2.1 ausgewählten Werte, welche in Tabelle 4 zusammengefasst sind, übernommen. Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit wurden drei Versuche pro Probe durchgeführt und analysiert. Aus den

Messwerten dieser wurde der Mittelwert für weitere Vergleiche gebildet. Als Beispiel folgen die Ergebnisse der Probe B3( die Ergebnisse der Probe A2 und C1 befinden sich im Anhang)

Die ermittelte Massenbilanzen in Abbildung 62 zeigen, dass durch die Flockungsmittelzugabe die Menge an Sediment von ca. 12% auf ca. 19% steigt. Nach drei Wiederholungen liegen die Messergebnisse im annähernd gleichen Bereich. Dasselbe gilt auch für die gemessenen TS-Gehalte in Abbildung 63. Für die TS der Sedimente (Abbildung 64) ergeben sich weniger konstante Werte. Berechnet man jedoch die Massenbilanz für die Trockensubstanz ergibt sich bei jedem Versuch annähernd gleiche Menge an abgeschiedener Trockensubstanz und die unterschiedlichen Gehalte des Sediments sind auf eingeschlossenes Wasser zurückzuführen.

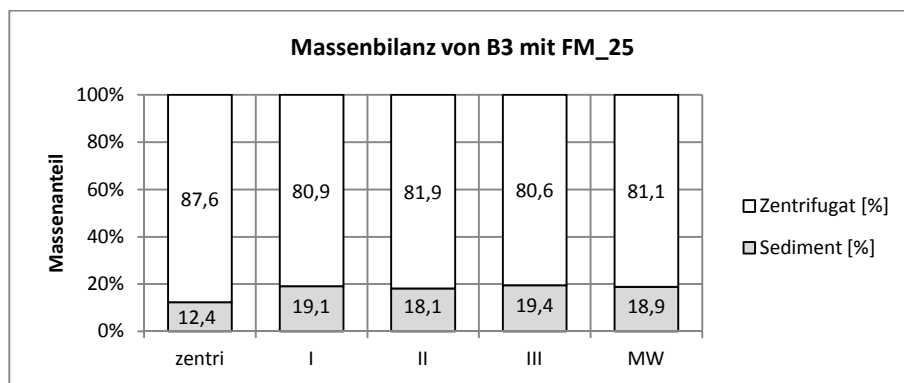


Abbildung 62: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Massenbilanz für Gärrest B3

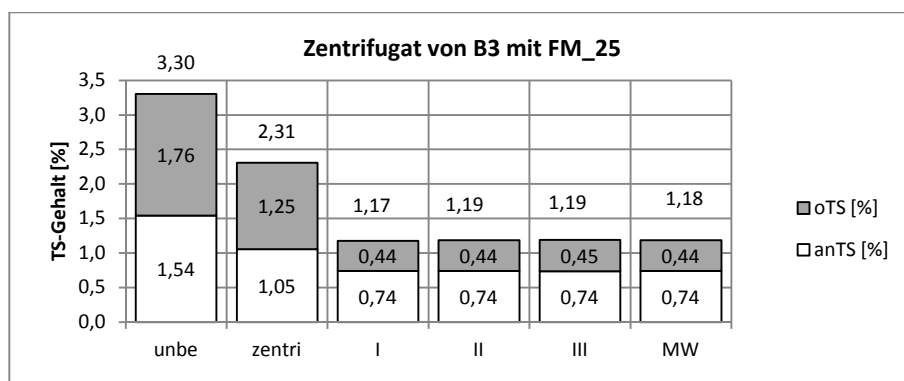


Abbildung 63: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Zentrifugat von Gärrest B3

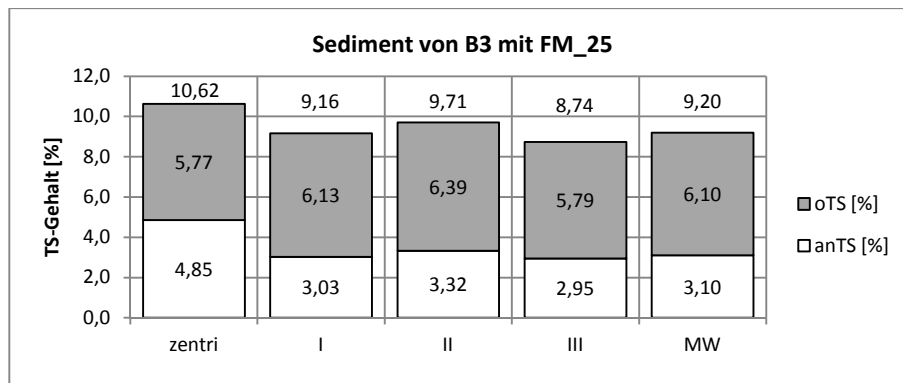


Abbildung 64: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Sediment von Gärrest B3

Tabelle 5: Zusammenfassung der Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Reproduzierbarkeit der Flockungsversuche

Probe	FM	Dosierung [g/kg GR]	Dosierung [g/kg TS]	Zentrifugat [% <sub>m</sub> ]	Sediment [% <sub>m</sub> ]	Zentrifugat TS [%]	Sediment TS [%]
A2	1	0,4	20	85,5	14,5	0,63	9,06
B3	25	1,6	40	81,1	18,9	1,18	9,20
C1	1	0,8	40	86,8	13,2	0,93	8,28

Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse, dass eine Reproduzierbarkeit der Versuche innerhalb gewisser Bandbreiten gegeben ist. Die sich ergebenden Massenbilanzen zeigen, dass bei der Separation der größte Anteil der Probe (ca. 80-85%) als Zentrifugat anfällt. Die Zentrifugate weisen TS-Gehalte unter 1,2% auf. Die Unterschiede der Sedimentgehalte erklären sich aus dem unterschiedlichen Wassergehalt. Dieser ist an den TS-Gehalten der Sedimente abzulesen. Aus diesen ist ebenso zu ermitteln, dass das gebildete Sediment nur geringe TS-Gehalte zwischen 9,3% und 8,2% aufweist, was eine Entwässerungsstufe für eine Festphasenaufbereitung notwendig machen würde.

### 6.6 Up-Scale Laborversuche

Des Weiteren wurden mit den besten Flockungsmitteln Versuche mit einer Probenmenge von 1000g anstatt von 100g gemacht, da man die Übertragbarkeit der Versuchsparameter auf größere Maßstäbe abschätzen wollte. Der Versuchsablauf war analog zu den vorherigen Versuchen, nur wurden 2l Flaschen und eine größerer Zentrifuge benutzt. Als Beispiel folgen die Ergebnisse der Probe B3( die Ergebnisse der Probe A2 und C1 befinden sich im Anhang)

Die Auswertung der Analyse (Abbildung 66) zeigt, dass im größeren Versuch gleiche TS-Gehalte im Zentrifugat von 1,17% und somit gleiche Abscheidungsleistungen erreicht wurden. Die abweichenden Werte bei den Massenbilanzen (Abbildung 65) und der TS-Bestimmung des Sediments (Abbildung 67) lassen sich wieder auf den Umstand zurückführen, dass mehr oder weniger Flüssigkeit zwischen den Feststoffteilchen eingeschlossen wurde. Die Menge an abgeschiedenen Feststoffen verändert sich durch die Maßstabsveränderung nicht.

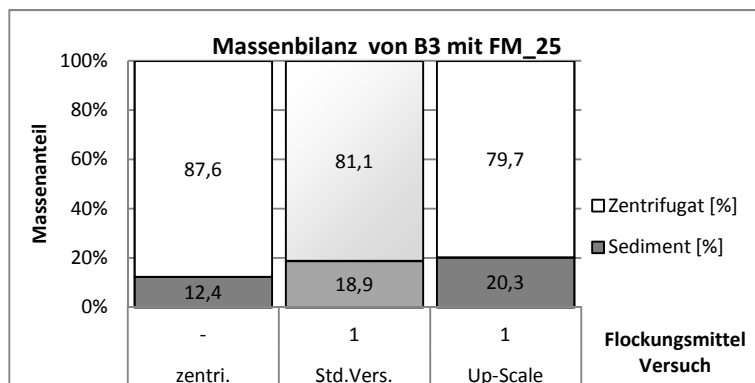


Abbildung 65: Messungen der Massenbilanz zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest B3

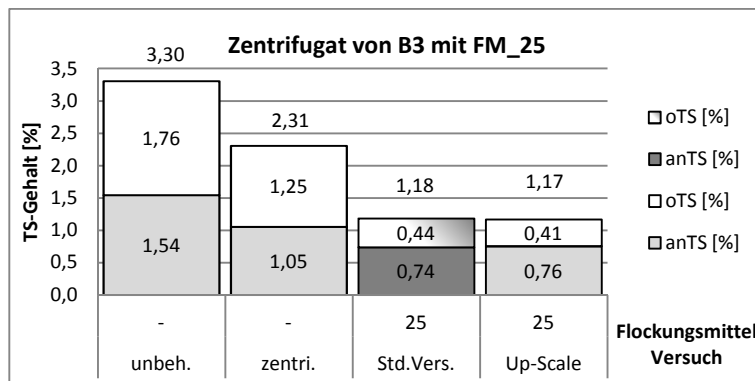


Abbildung 66: Messungen der TS-Gehalte im Zentrifugat zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest B3

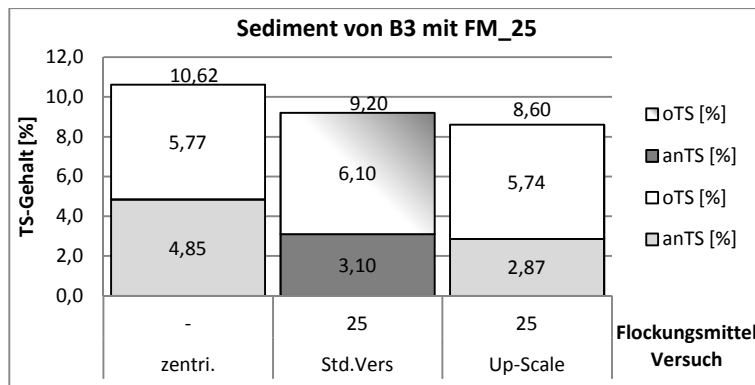


Abbildung 67: Messungen der TS-Gehalte im Sediment zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest B3

Abschließend sind in folgender Tabelle 6 die Messergebnisse aller Proben aufgelistet.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zu den Up-Scale Versuchen

Probe	FM	Dosierung [g/kg GR]	Dosierung [g/kg TS]	Zentrifugat [% <sub>m</sub> ]	Sediment [% <sub>m</sub> ]	Zentrifugat TS [%]	Sediment TS [%]
<b>A2</b>	1	0,4	20	87,8	12,2	0,63	9,82
<b>B3</b>	25	1,6	40	79,7	20,3	1,17	8,60
<b>C1</b>	1	0,8	40	85,5	14,5	0,91	7,62

Die Messwerte der Up-Scale Versuche in Tabelle 6 verglichen mit den Werten der Reproduzierbarkeitsversuche aus Tabelle 5 ergeben, dass es bei allen Proben möglich war den Versuchsmaßstab zu vergrößern und gleichwertige Ergebnisse zu erreichen. Im folgenden Kapitel wird nun mit den Messergebnissen der Zentrifugate der Up-Scale-Versuche die Mengenverteilung der Parameter bestimmt.

## 6.7 Erweiterte chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung

Um die Auswirkung der Flockung und des Zentrifugierens auf ausgewählte, chemische Parameter des Gärrestes zu ermitteln, wurden die Zentrifugate der vorhergehenden Up-Scale-Versuche (Kapitel 6.6) vom gleichen Labor mit denselben Messmethoden analysiert (siehe Kapitel 3). Mit den Messergebnissen der vorherigen Analysen (Kapitel 3.3 ff), den Ergebnissen der Aufteilung der Massen in Zentrifugat und Sediment aus den Up-Scale Versuchen und den Messanalysen der Zentrifugate (Ergebnisse siehe Anhang) wurden Massenbilanzen für alle Parameter berechnet, welche die folgenden Verteilungen (Abbildung 68 bis Abbildung 70) ergeben.

Die Analyseergebnisse der Up-Scale-Versuche zeigen, dass sich die Probenmenge durch die Separation in eine flüssige Phase (Zentrifugat) zu 80-88%<sub>m</sub> und in eine feste Phase (Sediment) zu 20-12%<sub>m</sub> aufteilt. Dabei reduziert sich die Trockensubstanz um maximal 69% (Abbildung 68). Der organische Trockensubstanzanteil wird Großteils in das Sediment überführt, jedoch wird fast die Hälfte der anorganischen Trockensubstanz nicht durch die Fällung und das Zentrifugieren beeinflusst. Aus den Messergebnissen der Alkalimetalle Natrium und Kalium geht hervor, dass diese im Zentrifugat verbleiben. Dies lässt sich auf ihre gute Löslichkeit zurückführen. Ebenfalls finden sich die Chloridionen im Zentrifugat, weil sie mit den Alkali- und Erdalkalimetallen leicht lösliche Salze bilden. Die Phosphationen im Gärrest B3 und C1 liegen ebenfalls im Zentrifugat vor, jedoch bei A2 zum größten Teil im Sediment. Betrachtet man die Erdalkalimetalle, ist ersichtlich, dass Magnesium nicht vollständig aus der flüssigen Phase entfernt wird und Kalzium vorwiegend im Sediment abgeschieden wird. Die Verteilung beider ist abhängig vom Löslichkeitsgleichgewicht ihrer Salze und dem pH-Wert. Die Sulfatanalyse zeigt keinen klaren Trend bei der Aufteilung. Die TKN-Analyse zeigt, dass die flüssige Phase einen hohen Stickstoffanteil aufweist. Dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass Ammonium, weil es ein kleines leicht lösliches Molekül ist, nicht abgetrennt werden kann. Insgesamt ergibt sich, dass durch die Aufbereitung des Gärrestes durch Flockung und Fest-Flüssig-Trennung mittels einer Zentrifuge die chemische Belastung der flüssigen Phase, ausgedrückt durch den chemischen Sauerstoffbedarf, um ca. 50% reduziert wird, aber immer noch hohe Anteile an Verunreinigungen vorhanden sind.



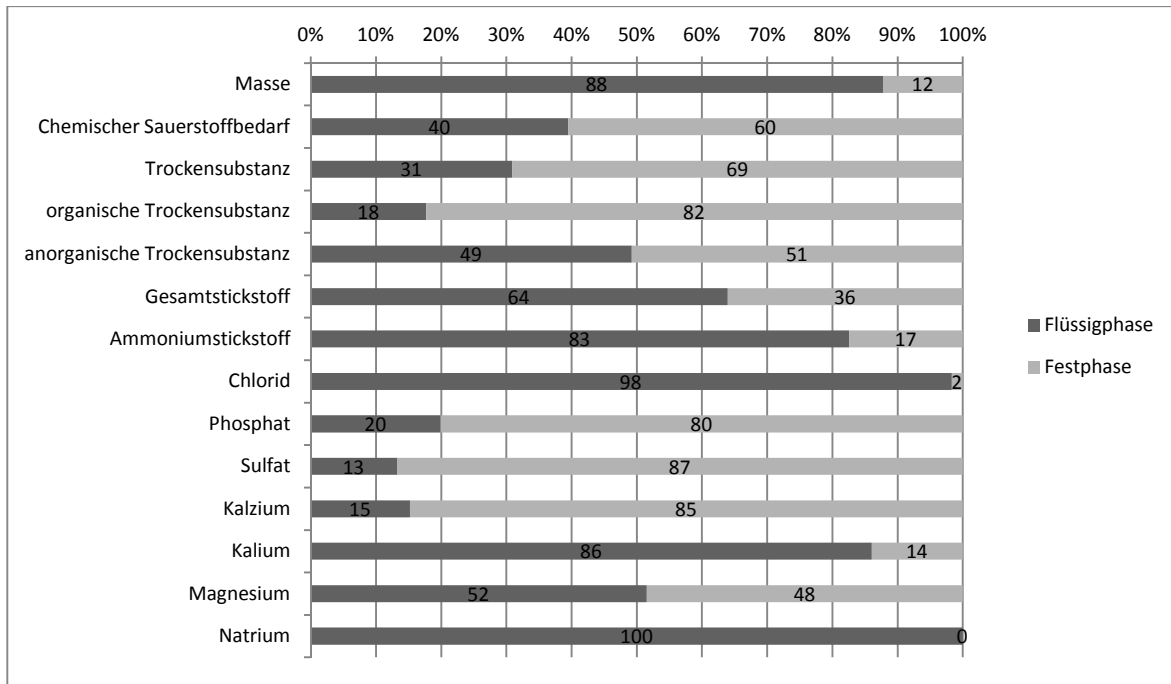


Abbildung 68: Chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung von Gärrest A2

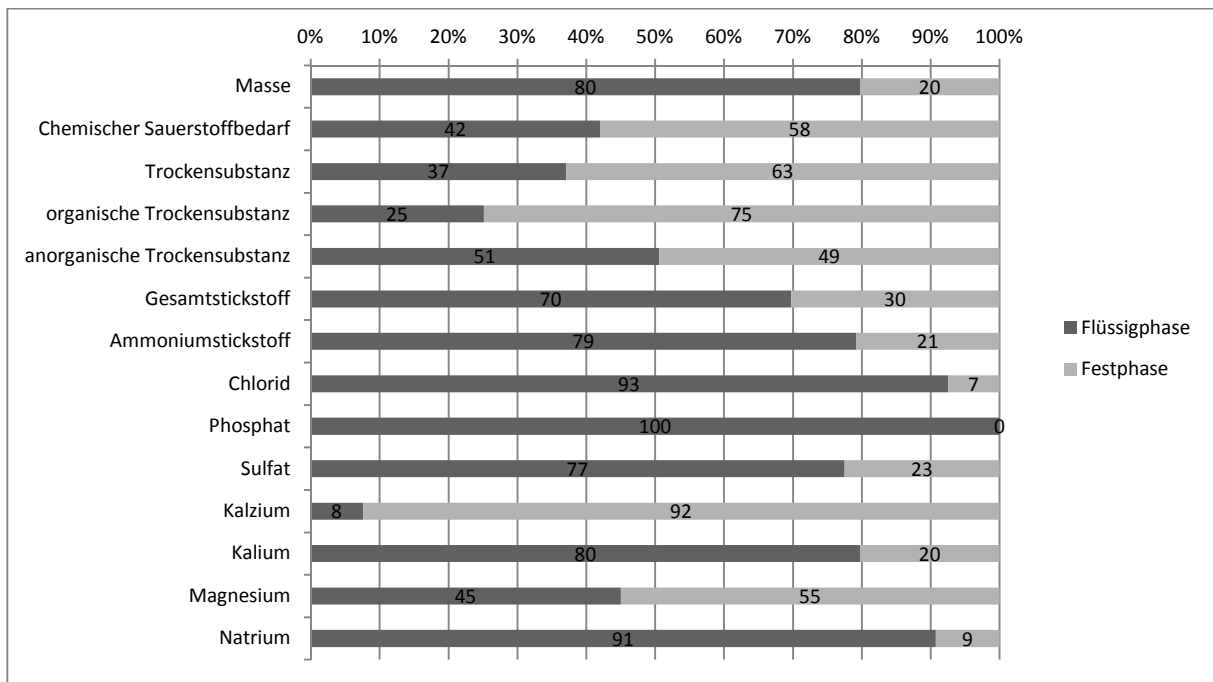


Abbildung 69: Chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung von Gärrest B3

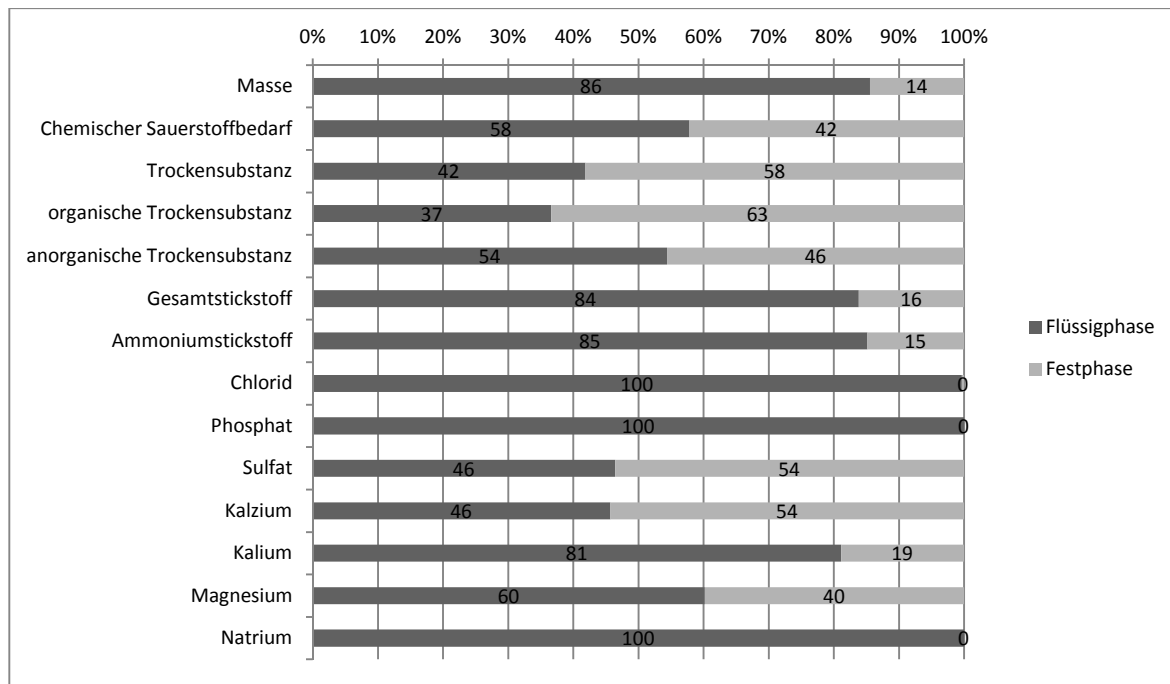


Abbildung 70: Chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung von Gärrest C1

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Flockung und die mechanische Fest-Flüssig-Trennung der Großteil der Trockenmasse (ca. 60-70%), abgesehen von den leicht löslichen Bestandteilen, abgetrennt wurde. Das Hauptziel einen Trockensubstanzgehalt von unter 0,6% in der Flüssigphase zu erreichen war nicht möglich. Es lässt sich aber keine Aussage treffen, ob die erreichten Werte für die Ultrafiltration und Umkehrosmose gering genug sind. Dies muss durch weitere Tests ermittelt werden. Die sekundären Ziele, die Verringerung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ca. 50%), der anorganischen Trockensubstanz (ca. 50%), des Gesamt-Stickstoff- und des Ammoniumgehaltes der flüssigen Phase (ca. 15-20%), konnten erfüllt werden. Jedoch konnte der Phosphat- und der Kaliumgehalt nicht verringert werden. Daher fällt es auf jeden Fall den Verfahren der Ultrafiltration und Umkehrosmose zu die restlichen Gehalte an Ammonium, Chlorid, Natrium und Kalium sowie die leicht lösliche Trockensubstanz aus der Flüssigphase abzutrennen, da diese nicht von der Vorbehandlung beeinflusst werden.

## 7 Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten einer Gärrestaufbereitungsanlage

Als Grundlage für die Kostenberechnung wird eine Biomüll und Speisereste verwertende Biogasanlage mit einer elektrischen Leistung von 1MW, welche eine Gärrestmenge von 30.000t/a produziert, herangezogen. Die Anlage zur Gärrestaufbereitung soll dem Schema in Abbildung 71 folgend aufgebaut sein. In der Aufbereitungsanlage wird der Gärrest geflockt und durch einen Dekanter entwässert. Das eingesetzte Flockungsmittel, welches zu 50% Polymere enthält, wird im Verhältnis 1 zu 100 mit Wasser verdünnt. Die Dosierung des Polymers entspricht der im Labor ermittelten Dosierung von 0,4kg reinem Polymer pro Tonne Gärrest. Bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr fallen pro Stunde 3,75m<sup>3</sup> Gärrest an, welche mit 300l/h Polymeremulsion gemischt werden. Der Dekanter trennt die 4,05m<sup>3</sup>/h geflockten Gärrest, mit einem angenommenen Abscheidegrad von 12%, in eine flüssige Phase mit 3,564 m<sup>3</sup>/h und eine feste Phase mit 486l/h. Diese beiden Ströme können nach folgenden Varianten entsorgt werden:

- Variante 1: Ausbringung der Flüssigphase und Trocknung und Kompostierung der Festphase.
- Variante 2: Abnahme der Flüssigphase durch eine Kläranlage und Ausbringung der Festphase.

Die Variante 2 entspricht der Entsorgung nach der Totalaufbereitung des Gärrestes, welche für Biogasanlagen ohne zugehörige Ausbringungsflächen notwendig ist. Dies ist der Fall bei Biogasanlagen, welche Biomüll, Speisereste, Schlachthausrückstände und landwirtschaftliche Produktionsabfälle verwerten.

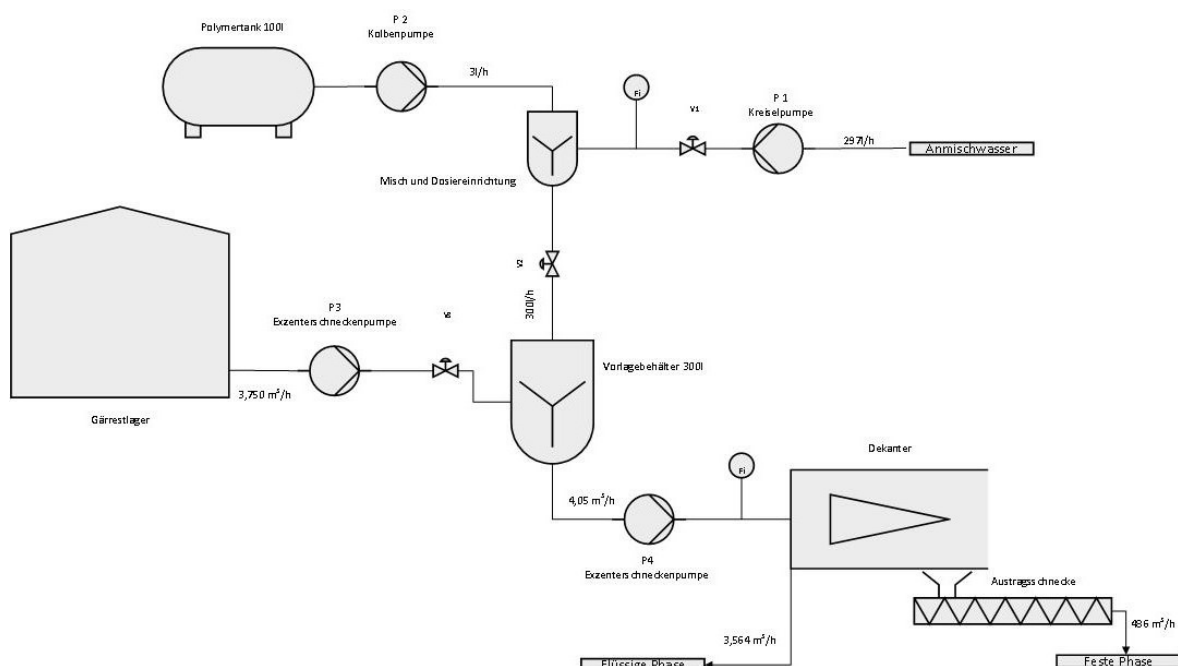


Abbildung 71: Anlagenschema der Kostenberechnung

Tabelle 7: Investitionskosten der Beispielanlage

<b>Investitionskosten</b>	
<b>Gebäude</b>	
Gärrestlager (6 Monate Lagerung)	750.000 €
Feststofflager	160.000 €
Anlagenhalle (inkl. Installation, Brandschutz, etc.)	55.000 €
Summe	965.000 €
Zinssatz	4,0%
Abschreibungsdauer	25 Jahre
Annuität Gebäude	61.772 €/Jahr
<b>Anlagen</b>	
Dekanter	456.000 €
Peripherie (Verrohrung, Pumpen, Instrumente, etc.)	333.000 €
Summe	789.000 €
Zinssatz	4,0%
Abschreibungsdauer	10 Jahre
Annuität Anlagen	97.277 €/Jahr
<b>Annuität gesamt</b>	<b>159.048 €/Jahr</b>
<b>Betriebskosten</b>	
Reparaturen (3% der Anlagenkosten)	23.670 €/Jahr
Stromverbrauch (0,10€/kWh)	24.080 €/Jahr
Flockungsmittel (3kg/h á 3,5€/kg)	84.000 €/Jahr
Wasser (297l/h á 2,4€/m <sup>3</sup> )	5.692 €/Jahr
Zusätzliches Personal (5h/d á 20€/h)	32.040 €/Jahr
<b>Betriebskosten gesamt</b>	<b>169.482 €/Jahr</b>
<b>Summe der Kosten</b>	<b>328.530 €/Jahr</b>
<b>Kosten pro m<sup>3</sup> Gärrest</b>	<b>10,95 €/m<sup>3</sup>GR</b>
<b>Kosten pro erzeugter kWhel</b>	<b>0,041 €/kWh</b>

Tabelle 8: Ausbringungskosten der Variante 1

<b>Investitionskosten+ Betriebskosten</b>	328.530	€/Jahr
<b>Ausbringungskosten</b>		
Flüssig-Gärrestentsorgung (Ausbringung 5,5€/t)	156.816	€/Jahr
Fest-Gärrestverwertung (Trocknung 8€/t)	30.326	€/Jahr
<b>Ausbringungskosten gesamt</b>	<b>187.142</b>	<b>€/Jahr</b>
<b>Summe der Kosten</b>	<b>515.672</b>	<b>€/Jahr</b>
<b>Kosten pro m<sup>3</sup> Gärrest</b>	<b>17,19</b>	<b>€/m<sup>3</sup>GR</b>
<b>Kosten pro erzeugter kWhel</b>	<b>0,064</b>	<b>€/kWh</b>

Tabelle 9: Ausbringungskosten der Variante 2

<b>Investitionskosten+ Betriebskosten</b>	<b>328.530 €/Jahr</b>
<b>Ausbringungskosten</b>	
Flüssig-Gärrestentsorgung (Abnahme durch Kläranlage 4,4€/t) <sup>1</sup>	125.453 €/Jahr
Fest-Gärrestverwertung (Ausbringung 4€/t) <sup>2</sup>	15.552 €/Jahr
<b>Ausbringungskosten gesamt</b>	<b>141.005 €/Jahr</b>
<b>Summe der Kosten</b>	<b>469.534 €/Jahr</b>
<b>Kosten pro m<sup>3</sup> Gärrest</b>	<b>15,65 €/m<sup>3</sup>GR</b>
<b>Kosten pro erzeugter kWhel</b>	<b>0,059 €/kWh</b>

<sup>1</sup> aus [12] Kap. 1.7; S.30; Tab.11 Gemüseabfälle mit Zuschlag für geringe Ausbringungsdistanz

<sup>2</sup> aus [5] Vergleich spezifischer Kosten der Gärrestaufbereitung

\*Alle anderen Werte sind Erfahrungswerten der BDI bzw. Richtangebote

Vergleicht man die Kosten, ist ersichtlich, dass die Investitions- und Betriebskosten den größeren Teil der Kosten für die Aufbereitungsanlage darstellen. Dabei zeigt sich, dass ein großer Teil der Betriebskosten durch den Einsatz von Flockungsmittel verursacht wird. Würde der Dekanter alleine eingesetzt werden, führt dies zu keiner Ausbringungskostensparnis, da beide Ströme zu beinahe gleichen Kosten entsorgt werden müssten. Eine Kostenreduzierung kann nur dann erfolgen, wenn einer der beiden Ströme bzw. ein Teilstrom in ein Wertprodukt überführt wird, was durch weitere Aufbereitung erfolgt. Dies ist zum Beispiel, wie in Variante 1, durch Herstellung eines Düngemittels durch Trocknung oder Kompostierung der festen Phase möglich. Jedoch beträgt der Anteil der festen Phase nach der Trennung durch den Dekanter nur 12% des Gärrestes und führt daher nur unwesentlich zu einer Reduzierung der notwendigen Ausbringungsfläche und somit der Ausbringungskosten. Deshalb ist es zielführender durch Aufbereitung die Belastung der flüssigen Phase zu senken. Dadurch ist es möglich diese teilweise in den Gärprozess zurückzuführen, was zu einer Einsparung des notwendigen Anmischwassers führt. Ebenfalls ist es unter Voraussetzung der Belastungssenkung möglich, die flüssige Phase, wie in Variante 2 angenommen, in einer Kläranlage bei geringeren Preisen zu entsorgen. Dadurch muss nur mehr der feste Gärückstand auf eine wesentlich kleinere Fläche und somit mit geringeren Transportkosten aufgebracht werden. Diesen Vorteil kann man an den kleineren Gesamtkosten der Variante 2 erkennen.

In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass die angeführte Berechnung nur der Veranschaulichung dient. Die angegebenen Kosten sind als Richtwerte zu verstehen, welche je nach Anbieter und Wirtschaftslage stark variieren können. Jedenfalls zeigt sich, die Wahl der Entsorgungsvariante wesentlichen Einfluss auf die Kosten nimmt und daher in einem integrierten Konzept unbedingt berücksichtigt werden muss.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das größte Potential für eine Reduktion der Kosten im Rahmen der Gärrestaufbereitung in einer Verringerung der Menge der zu entsorgenden/auszubringenden Flüssigphase liegt. Da diese den Großteil des Gärrestes ausmacht (ca. 97%), kann eine hohe Kostenersparnis erzielt werden, wenn diese oder ein Teilstrom so aufbereitet wird, dass sie billiger oder möglicherweise kostenneutral entsorgt bzw. möglichst weitgehend betriebsintern als Prozesswasser verwendet werden kann. Durch die Kreislaufführung der Flüssigphase kann die Gärrestmenge gering gehalten und nur so viel Anmischwasser zugeführt werden, dass die für den Betrieb des Fermenters notwendige Flüssigkeitsmenge erreicht wird.

## 8 Zusammenfassung

Da aufgrund des notwendigen Ausbaus erneuerbarer Energiequellen davon ausgegangen werden kann, dass die Zahl der Biogasanlagen in Zukunft weiter steigen wird, kann ein Mangel an Ausbringungsflächen für die Entsorgung der Gärreste entstehen. Dies würde zu wesentlich höheren Betriebskosten der Anlagen führen. Eine Lösung für das Problem ist das vom Unternehmen BDI angestrebte Totalaufbereitungsverfahren (siehe Abbildung 16). Der erste Prozessschritt des Verfahrens ist die Flockung des Gärrestes sowie die mechanische Fest-Flüssig-Trennung. Danach wird die Flüssigphase durch Ultrafiltration und Umkehrosiose zu einem einleitfähigen Abwasser aufbereitet. Aus der Festphase wird ein Dünger erzeugt. Um die Funktion des Verfahrens sicher zu stellen, soll die mechanische Fest-Flüssig-Trennung mit ihren vorgeschalteten Verfahren zur Entlastung der Ultrafiltration eine Flüssigphase mit weniger als 0,6% TS bereitstellen. Aus diesem Grund ist es Ziel dieser Arbeit, die Wirkung von Flockung bzw. Fällung mit nachgeschalteter Sedimentation, Filtration oder Zentrifugation an verschiedenen Gärrestproben (A, B und C) zu untersuchen.

Die Flockungsversuche ergeben, dass durch Zusatz von organischen Flockungsmitteln die Gärreste geflockt werden konnten. Dies geschah beim Gärrest A mit einer Dosierung von 0,4 g/kg GR, bei Gärrest B mit 1,66g/kg GR und bei Gärrest C mit 0,8 g/kg GR.

Die Sedimentationsversuche ergeben, dass keine effiziente Trennung der Fest- und Flüssigphase erreicht werden konnte. Daher ist nur der Einsatz der Filtration oder der Zentrifugation für die mechanische Fest-Flüssig-Trennung möglich.

Aus den Filtrationsversuchen lässt sich ableiten, dass die Filtration der betrachteten Gärreste sich als schwierig erweist. Das kann daran liegen, dass die gebildeten Flocken zu klein für die Siebmaschenweite sind und sich das organische Material leicht verformen lässt. Die Versuche mit dem Gärrest B zeigen, dass diese wegen des schlechten Filterkuchenaufbaus nicht reproduzierbar durchführbar waren.

Die Auswertung der Zentrifugationsversuche ergab, dass diese am besten für die mechanische Fest-Flüssig-Trennung geeignet sind, da eine Trennung ohne Probleme möglich war. Die Trockensubstanzanalysen ergaben für die Probe A 0,63%, für B 1,17% und für C 0,91% bei Anwendung oben genannter Dosierungen.

Die Veränderung der Betriebsparameter ergab, dass die Temperatur wenig Einfluss auf die Flockung nimmt, aber der pH-Wert mäßigen Einfluss auf die erreichbare TS ausübt. Die kontinuierliche Anwendbarkeit von Flockungsmitteln auf den Gärrest B konnte nachgewiesen werden.

Untersuchungen mit Polyacrylamid freien Flockungsmitteln ergaben, dass dieses bei einem Verbot von Polyacrylamid jenes definitiv ersetzen kann. Die auf Stärke basierenden Flockungsmittel können dies jedoch nicht, da sehr hohe Dosierungen notwendig sind. Der zusätzliche Einsatz von Polyaluminiumchlorid zeigte keine Verbesserung der Flockung.

Weitere Versuche mit dem Gärrest B ergaben, dass die Reproduzierbarkeit der besten Ergebnisse gegeben ist. Außerdem war es möglich den Versuch im 10-mal größeren Maßstab mit gleichem Ergebnis durchzuführen.

Das Ziel, die Trockensubstanz auf 0,6% zu reduzieren, konnte im Rahmen der durchgeführten Laborversuche nicht erreicht werden, da Erdalkali-, Alkali-, sowie organische Moleküle in hoher Konzentration gelöst vorkommen und deswegen nicht vom Flockungsmittel abgetrennt werden konnten. Diese Möglichkeit wurde bei der vorhergehenden Zielsetzung nicht beachtet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es sich ohne vorherige Flockungstests nicht sagen lässt, ob ein Gärrest beim Einsatz von Flockungsmitteln überhaupt Flocken bildet, welche eine nachfolgende, mechanische Trennung erlauben. Die chemischen Analysen des Gärrestes können nur Aufschluss darüber geben, ob mehr oder weniger Flockungsmittel notwendig ist, aber nicht wie viel, da sehr viele Parameter eine Rolle bei der Wirkung der Flockenbildung spielen. Hohe Ausgangs-Trockensubstanzgehalte und kleine Partikelgrößen im Gärrest verursachen höhere Flockungsmittelverbräuche, weil die Flockungsmittel eine breitere Ladungsdichte ausgleichen müssen. Auch höhere Gehalte an Ionen wie Ammonium, Chlor, Natrium, Kalium und Kalzium führen zu einem höheren Flockungsmittelbedarf, da diese Ionen sehr wahrscheinlich die Wirkung der funktionellen Gruppen der Polymere beeinflussen.

Jedoch ist fragwürdig, ob der mit hohen Betriebskosten von ca. 170.000€/Jahr verbundene Einsatz von Flockungsmitteln, welche durch die hohen notwendigen Dosierungen entstehen, im Verhältnis zum Aufwand gerechtfertigt ist.



## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Literaturverzeichnis

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Key World Energy Statistics 2014*. URL <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2014.html> – Überprüfungsdatum 2014-11-27
- [2] EUROPÄISCHE UNION: ENTSCHEIDUNG Nr. 406/2009/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 über die Anstrengungen der Mitgliedstaaten zur Reduktion ihrer Treibhausgasemissionen mit Blick auf die Erfüllung der Verpflichtungen der Gemeinschaft zur Reduktion der Treibhausgasemissionen bis 2020 (in Kraft getr. am 23. 4. 2009). In: *Amtsblatt der Europäischen Union*, 2009
- [3] EUROPÄISCHE UNION: RICHTLINIE NR. 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG. In: *Amtsblatt der Europäischen Union*, 2009
- [4] EUROPÄISCHE UNION: *Mitteilung SN79/14 : Conclusions on 2030 Climate and Energy Policy Framework*. 23. Oktober 2014
- [5] DÖHLER, Helmut: *Faustzahlen Biogas*. 2. Aufl. Darmstadt : KTBL, 2009
- [6] ENERGIE-CONTROL AUSTRIA: *Ökostrombericht*. URL <http://www.e-control.at/de/publikationen/oeko-energie-und-energie-effizienz/berichte/oekostrombericht> – Überprüfungsdatum 2014-11-27
- [7] BGBl. I 11/2012: *Bundesgesetz über die Förderung der Elektrizitätserzeugung aus erneuerbaren Energieträgern (Ökostromgesetz 2012)* (idF v. 4. 11. 2014)
- [8] BGBl. II 285/2014: *Verordnung vom 11. November 2014 über die Änderung der Ökostrom-Einspeisetarifverordnung 2012* (idF v. 1. 1. 2015)
- [9] DEUTSCHES BIOMASSEFORSCHUNGSZENTRUM GEMEINNÜTZIGE GMBH, LEIPZIG: *Stand der Technik beim Bau und Betrieb von Biogasanlagen : Bestandsaufnahme 2008*. Dessau-Roßlau : Umweltbundesamt, 2009
- [10] FUCHS, Werner ; DROSG, Bernhard: *Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs- und Verwertungskonzepten*. Wien : Univ. für Bodenkultur, 2010
- [11] A K, HERMANN A, TAUBE: Biogaserzeugung in Schleswig-Holstein-Monitoring des Substratanbaus und der Gärrestverwertung. In: *Bauernblatt*, S. 21–24
- [12] BAYER. LANDESAMT FÜR UMWELT (Hrsg.): *Biogashandbuch Bayern – Materialienband*. Augsburg, 2014
- [13] *Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung*. 3. Aufl. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2006

- [14] DEUBLEIN, Dieter ; STEINHAUSER, Angelika: *Biogas from waste and renewable resources : An introduction*. Weinheim [Germany] : Wiley-VCH, 2008
- [15] SCHREINER, A.: *chemische Untersuchung natürlicher Fleißgewässer*. Trier, 1997
- [16] ZIRKLER, Doreen ; PETERS, Andre ; KAUPENJOHANN, Martin: *Elemental composition of biogas residues: Variability and alteration during anaerobic digestion*. In: *Biomass and Bioenergy* 67 (2014), S. 89–98. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953414002153>
- [17] PFUNDTNER E.: *Richtlinie: Der Sachgerechte Einsatz von Biogasgülle und Gärrückständen im Acker- und Grünland*. 2. Aufl. Wien : Fachbeirat für Bodenfruchtbarkeit und Bodenschutz beim Bundesministerium für Land- und, 2007
- [18] BGBl. 513/1994: *Bundesgesetz vom 12.07.1994 über den Verkehr mit Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelgesetz 1994)*
- [19] BGBl. 102/2002: *Bundesgesetz vom 16. Juli 2002 über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002)*
- [20] BGBl. I 215/1959: *Bundesgesetz vom 16. Oktober 1959 betreffend das Wasserrecht (Wasserrechtsgesetz 1959)* (idF v. BGBl. I Nr. 54/2014)
- [21] VERORDNUNG DES BUNDESMINISTERS FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT: *Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen* (idF v. 2012)
- [22] EUROPÄISCHEN UNION: VERORDNUNG Nr. 1069/2009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 21. Oktober 2009 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte. Verordnung über tierische Nebenprodukte. In: *Amtsblatt der Europäischen Union L300/1*, 2009
- [23] BGBl. II NR. 484/2008: *Verordnung der Bundesministerin für Gesundheit, Familie und Jugend vom 15. Dezember 2014 über nähere Bestimmungen zum Umgang mit tierischen Nebenprodukten*
- [24] BGBl. 100/2004: *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft vom 27. Februar 2004 über die Bestimmungen zur Durchführung des Düngemittelgesetzes 1994*
- [25] BGBl. 186/1996: *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft vom 19. April 1996 über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen*
- [26] BGBl. 222/1998: *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft vom 10. Juli 1998 betreffend Abwassereinleitungen in wasserrechtlich bewilligte Kanalisationen*
- [27] BGBl. 292/2001: *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft vom 14. August 2001 über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen*

- [28] BGBl. 389/2002: *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit vom 25. Oktober 2002 über die Verbrennung von Abfällen*
- [29] EUROPÄISCHEN UNION: RICHTLINIE Nr. 2010/75/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 24. November 2010 über Industrieemissionen. In: *Amtsblatt der Europäischen Union L334/17*.
- [30] EUROPÄISCHEN UNION: VERORDNUNG Nr.1013/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 14. Juni 2006 über die Verbringung von Abfällen. In: *Amtsblatt der Europäischen Union L190/1, 2006*
- [31] DÖHLER, H. UND P. SCHLIEBNER: Verfahren und Wirtschaftlichkeit der Gärrestaufbereitung. In: Hrsg. (KTBL) (Hrsg.): *Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern*, S. 199–212
- [32] HAHN, Hermann H.: *Wassertechnologie : Fällung · Flockung · Separation*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1987
- [33] BLIEFERT, Claus: *Umweltchemie*. 3. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2002
- [34] FÖRSTNER, Ulrich: *Umweltschutztechnik*. 8., neu bearb. Aufl. Berlin : Springer, 2012
- [35] GUJER, Willi: *Siedlungswasserwirtschaft : Mit 84 Tabellen*. 3., bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007
- [36] SUSANNE FACH: *Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus Schlachthofabwasser*. Weimar : BAUHAUS-UNIVERSITÄT WEIMAR, 2005
- [37] KRENTZ, Dirk-Oliver: *Untersuchung des Flockungsverhaltens von Polyelektrolyten an technischen Trüben und Modellsuspensionen*. [S.l. : s.n.], 2001
- [38] SCHUBERT, Heinrich: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003
- [39] SCHWARZ, S. ; JAEGER, W. ; PETZOLD, G. ; BRATSKAYA, S. ; HEINZE, T. ; LIEBERT, T. ; KRENTZ, O. ; KULICKE, W.-M. ; PAULKE, B.-R.: *Fest/Flüssig-Trennung mit synthetischen und natürlichen Polymeren*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78 (2006), Nr. 8, S. 1093–1099
- [40] IGNATOWITZ, Eckhard: *Chemietechnik*. 7. Aufl., 1. Dr. Haan-Gruiten : Verl. Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer, 2003 (Europa-Fachbuchreihe für Chemieberufe)

## 9.2 Abkürzungsverzeichnis

$v_s$	Sinkgeschwindigkeit
$\dot{V}_F$	Volumenstrom
$A_S$	Sedimentationsfläche
$k_\psi$	Partikel Korrekturfaktor
$k_s$	Schwarmbedingungsfaktor
$\rho_P$	Partikeldichte
$\rho_F$	Fluiddichte
$\eta$	Fluidviskosität
$d_P$	Partikeldurchmesser
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
a	Jahr
etc	et cetera
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$r$	Radius
$v_f$	Filtrationsgeschwindigkeit
$V_F$	Filtrationsvolumen
$A_F$	Filterfläche
$\Delta p$	Druckdifferenz
$R_K$	Kuchenwiderstand
$R_M$	Filtermittelwiderstand
$\pi$	osmotische Druck
R	ideale Gaskonstante

T	Temperatur
$M_i$	Molekulargewicht des Stoffes i
$c_i$	Konzentration des Stoffes i
$J$	Durchflussrate
$R_{M,tot}$	gesamter Membranwiderstand
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
TS	Trockensubstanz
oTS	organische Trockensubstanz
anTS	anorganische Trockensubstanz
TKN	Gesamt-Stickstoff
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff
FOS	freie organische Säuren
TAC	totaler anorganischer Kohlenstoff
$M_f$	Filtratmenge
$M_p$	Menge der geflockten Probe
FM	Flockungsmittel

### 9.3 Tabellen

Tabelle 1: Einteilung organischer Flockungsmittel nach deren Ladungsdichte [37].....	31
Tabelle 2 Bezeichnung und Einteilung der gezogenen Proben.....	43
Tabelle 3: Flockungsmittelbezeichnungen.....	50
Tabelle 4: Dosierung nach den Vorversuchen.....	62
Tabelle 5: Zusammenfassung der Mittelwerte der Versuchsergebnisse zur Reproduzierbarkeit der Flockungsversuche .....	80
Tabelle 6: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zu den Up-Scale Versuchen .....	82
Tabelle 7: Investitionskosten der Beispielanlage .....	87
Tabelle 8: Ausbringungskosten der Variante 1 .....	87
Tabelle 9: Ausbringungskosten der Variante 2 .....	88

## 9.4 Abbildungen

Abbildung 1: Vorhersage des weltweiten Energieverbrauchs aus [1].....	4
Abbildung 2: Weltweite Primärenergieerzeugung nach Energieträgern aus [1].....	4
Abbildung 3: Zuwachs an Biogasanlagen in Österreich und deren Leistung nach [6] .....	6
Abbildung 4: Allgemeines Schema einer Biogasanlage mit Biogasverstromung [10].....	10
Abbildung 5: Schema der Operationen an einer Biogasanlage [9].....	11
Abbildung 6: Beispielhafte Massenbilanz einer Biogasanlage [10] .....	11
Abbildung 7: Zusammenhang zwischen Anlagengröße und spezifischem Gärrestanfall; nach [11].....	12
Abbildung 8: Zusammenfassung von Eigenschaften unterschiedlicher Substrate [13].....	14
Abbildung 9: Schema des anaeroben Biogasabbaus [12].....	17
Abbildung 10: Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Werts [15].....	18
Abbildung 11: Kohlendioxid-Puffergleichgewicht in Abhängigkeit des pH-Werts [14].....	18
Abbildung 12: Exemplarische Gärrestzusammensetzung aus NawaRo-Anlagen [10].....	19
Abbildung 13: Exemplarische Gärrestzusammensetzung aus industriellen Anlagen [10].....	19
Abbildung 14: Exemplarische Gärrestzusammensetzung aus Abfallverwertungsanlagen [10] .....	20
Abbildung 15: Überblick über Gärrestaufbereitungsverfahren; verändert nach [10] .....	23
Abbildung 16: Schema der von der BDI angestrebten Verfahrensrouten zur Vollaufbereitung von Gärresten .....	24
Abbildung 17: pH-abhängige Löslichkeitsgleichgewichte verschiedener Metalle [33] .....	27
Abbildung 18: Mögliche Reaktionswege bei der Zugabe von Fällungsmitteln [32] .....	30
Abbildung 19: Beispiele für einige synthetische Flockungsmittel auf Polymerbasis [38] .....	32
Abbildung 20: Basisstruktur eines Stärke-Flockungsmittels [39].....	32
Abbildung 21: Schematische Darstellung von Flockungsmechanismen [37].....	33
Abbildung 22: Destabilisierung durch Flockungsmittelüberschuss [37].....	33
Abbildung 23: Wirkungsbereich von polymeren Flockungsmitteln in Abhängigkeit der Konzentration und des pH-Werts gemessen anhand der Resttrübung im Überstand [39] .....	34
Abbildung 24: Rundeindicker mit Flockungsmittelzugabe [38] .....	36
Abbildung 25: Querschnitt durch einen Dekanter [40].....	37

Abbildung 26: Einteilung der Filtrationsverfahren nach der abscheidbaren Partikelgröße [35] .....	38
Abbildung 27: Schneckenfilterpresse [38].....	39
Abbildung 28: Bandfilterpresse aus [38] .....	39
Abbildung 29: Einteilung der Membranverfahren nach Partikelgröße und Druckdifferenz [34] .....	41
Abbildung 30: Ultrafiltrationsapparat [40].....	42
Abbildung 31: Analyse Gärrest A1 .....	45
Abbildung 32: Analyse Gärrest B1 .....	46
Abbildung 33: Analyse Gärrest C1 .....	47
Abbildung 34: Beispielhafte Durchführung eines Jar-Tests.....	51
Abbildung 35: Auszug aus den Ergebnissen der Sedimentationsversuche für Gärrest A.....	52
Abbildung 36: TS-Gehalte im Filtrat nach Filtration der Gärrestprobe A1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel.....	54
Abbildung 37: Verhältnis Filtratvolumen zu Probenvolumen im Zuge der Filtration der Gärrestprobe A1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel .....	54
Abbildung 38: Foto eines im Zuge der Filtration der Gärrestprobe A1 mit FM_6 erzeugten Filterkuchens.....	55
Abbildung 39: TS-Gehalte im Filtrat nach Filtration der Gärrestprobe B1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel.....	56
Abbildung 40: Verhältnis Filtratvolumen zu Probenvolumen im Zuge der Filtration der Gärrestprobe B1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel .....	56
Abbildung 41: Foto eines im Zuge der Filtration der Gärrestprobe B1 mit FM_6 erzeugten Filterkuchens.....	57
Abbildung 42: TS-Gehalte im Filtrat nach Filtration der Gärrestprobe C1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel.....	57
Abbildung 43: Verhältnis Filtratvolumen zu Probenvolumen im Zuge der Filtration der Gärrestprobe C1 beim Einsatz unterschiedlicher Flockungsmittel .....	58
Abbildung 44: Foto eines im Zuge der Filtration der Gärrestprobe C1 mit FM_6 erzeugten Filterkuchens.....	58
Abbildung 45 Zusammenfassung der TS-Gehalte der unbehandelten Gärreste und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln .....	62
Abbildung 46: Einfluss der Dosiermenge unterschiedlicher Flockungsmittel auf den TS- Gehalt des Zentrifugats für Gärrest B1 (Auszug aus den Gesamtergebnissen).....	63

Abbildung 47: Einfluss der Dosierung auf A2.....	65
Abbildung 48: Einfluss der Art des Flockungsmittels auf den TS-Gehalt im Zentrifugat bei gleicher Flockungsmitteldosierung auf Gärrest A1* .....	66
Abbildung 49: Einfluss der Art des Flockungsmittels auf den TS-Gehalt im Zentrifugat bei gleicher Flockungsmitteldosierung auf Gärrest B1.....	67
Abbildung 50: Einfluss der Art des Flockungsmittels auf den TS-Gehalt im Zentrifugat bei gleicher Flockungsmitteldosierung auf Gärrest C1 .....	67
Abbildung 51: Einfluss der Polymer-Ladung auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B (TS-Gehalt im Zentrifugat).....	68
Abbildung 52: Einfluss der Temperatur der Gärrestprobe B2 auf das Flockungsergebnis ....	69
Abbildung 53: Einfluss des pH-Wertes auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B1.....	71
Abbildung 54: Einfluss des Zeitpunkts der Probenahme auf das Flockungsergebnis von Gärrest B.....	72
Abbildung 55: Flockungsergebnis von polyacrylamidfreiem Flockungsmittel auf Gärrest A1 im Vergleich zu gemessenen Werten.....	73
Abbildung 56: Flockungsergebnis von polyacrylamidfreiem Flockungsmittel auf Gärrest B1 im Vergleich zu gemessenen Werten.....	74
Abbildung 57: Flockungsergebnis von polyacrylamidfreiem Flockungsmittel auf Gärrest C1 im Vergleich zu gemessenen Werten .....	74
Abbildung 58: Wirkung von Flockungsmitteln auf Stärkebasis auf das Flockungsergebnis bei Gärrest A1 .....	76
Abbildung 59: Wirkung von Flockungsmitteln auf Stärkebasis auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B2.....	76
Abbildung 60: Wirkung von Flockungsmitteln auf Stärkebasis auf das Flockungsergebnis bei Gärrest C1 .....	77
Abbildung 61: Wirkung von Fällungsmittel auf das Flockungsergebnis bei Gärrest B2 .....	78
Abbildung 62: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Massenbilanz für Gärrest B3.....	79
Abbildung 63: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Zentrifugat von Gärrest B3 .....	79
Abbildung 64: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Sediment von Gärrest B3 .....	80
Abbildung 65: Messungen der Massenbilanz zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest B3 ...	81
Abbildung 66: Messungen der TS-Gehalte im Zentrifugat zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest B3.....	81



Abbildung 67: Messungen der TS-Gehalte im Sediment zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest B3.....	82
Abbildung 68: Chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung von Gärrest A2.....	84
Abbildung 69: Chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung von Gärrest B3.....	84
Abbildung 70: Chemische Analyse der Flüssig- und Festphase nach der Flockung von Gärrest C1 .....	85
Abbildung 71: Anlagenschema der Kostenberechnung .....	86
Abbildung 72: TS-Gehalte des unbehandelten Gärrestes und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln an Gärrest A1 .....	IX
Abbildung 73: TS-Gehalte des unbehandelten Gärrestes und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln an Gärrest B1 .....	IX
Abbildung 74: TS-Gehalte des unbehandelten Gärrestes und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln an Gärrest C1.....	X
Abbildung 75: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Massenbilanz für Gärrest A2.....	X
Abbildung 76: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Zentrifugat von Gärrest A2 .....	XI
Abbildung 77: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Sediment von Gärrest A2 .....	XI
Abbildung 78: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Massenbilanz für Gärrest C1 .....	XI
Abbildung 79: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Zentrifugat von Gärrest C1 .....	XII
Abbildung 80: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Sediment von Gärrest C1 .....	XII
Abbildung 81: Messungen der Massenbilanz zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest A2 ..	XII
Abbildung 82: Messungen der TS-Gehalte im Zentrifugat zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest A2.....	XIII
Abbildung 83: Messungen der TS-Gehalte im Sediment zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest A2.....	XIII
Abbildung 84: Messungen der Massenbilanz zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest C1 .	XIII
Abbildung 85: Messungen der TS-Gehalte im Zentrifugat zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest C1 .....	XIV
Abbildung 86: Messungen der TS-Gehalte im Sediment zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest C1 .....	XIV

## Anhang

- Probennahmeprotokolle(Auf CD zu finden)
- Probenanalysen des Instituts für Umweltbiologie
- Messparametererklärung(Auf CD zu finden)
- Liste der Flockungsmittel
- Versuchsanleitungen(Auf CD zu finden)
- Ergebnisse der Vorversuche A, B und C
- Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsversuche A und C
- Ergebnisse der Up-Scale-Versuche A und C
- Versuchsprotokolle und Fotos(Auf CD zu finden)



## Universität für Bodenkultur Wien

Interuniversitäres Department für Agrarbiotechnologie, IFA-Tulln  
Konrad-Lorenz-Str. 20 – A-3430 Tulln – Austria

### Institut für Umweltbiotechnologie

Tel. +43 2272 66280-502 – Fax +43 2272 66280-503 – mail: officecut@boku.ac.at  
Leiter: Univ.Prof. DI Dr. Georg M. GÜBITZ



Wolfgang Gabauer  
Tel: +43 2272 66280 DW 514  
wolfgang.gabauer@boku.ac.at

An die  
BDI - BioEnergy International AG  
Parking 18  
8074 Grambach/Graz

Tulln, 03.10.2014

### Untersuchung von Gärresten: 63-A1, 63-B1, 63-C1

Sehr geehrter Herr Fink,

die Untersuchung der Gärrest-Proben 63-A1, 63-B1 und 63-C1 (Proben vom 23.07.14) ergab folgendes vorläufiges Resultat:

Parameter	Einheit	63-A1 140463 23.07.14	63-B1 140464 23.07.14	63-C1 140465 23.07.14
pH-Wert		7,69	7,81	8,04
FOS_TAC		0,11	0,16	0,09
Chlorid	[mg/l]	1.598	4.491	896
Phosphat	[mg/l]	46	216	328
Sulfat	[mg/l]	4,28	4,94	136,94
elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]	10,9	13,4	13,8
Wasserhärte **	[°dH]	166,9	381,6	72,6
Trockensubstanz	[ % ]	1,84	4,14	2,11
organische Trockensubstanz	[ % ]	1,07	2,55	1,49
Gesamtstickstoff (TKN)	[g/kg]	2,58	6,53	8,31
Ammoniumstickstoff	[g/kg]	1,86	4,83	7,61
Chemischer Sauerstoffbedarf	[g/kg]	13,94	38,21	24,72
Essigsäure	[mg/l]	515	1.692	159
Propionsäure	[mg/l]	0*	329	0*
Iso-Buttersäure	[mg/l]	0*	0*	0*
Buttersäure	[mg/l]	0*	0*	0*
Iso-Valeriansäure	[mg/l]	0*	62	0*
Valeriansäure	[mg/l]	0*	0*	0*
Freie flüchtige Fettsäuren gesamt	[mg/l]	515	2.083	159

\*kleiner Bestimmungsgrenze

\*\*berechnet aus der Konzentration von Kalzium und Magnesium



Institut für Umweltbiotechnologie

Proben Nr.: 140463, 63-A1				
Element			Frisch- substanz	Trocken- substanz
Kalzium	Ca	[mg/kg]	966	52.483
Kalium	K	[mg/kg]	1.008	54.805
Magnesium	Mg	[mg/kg]	138	7.490
Natrium	Na	[mg/kg]	917	49.829
Trockensubstanz	TS	%	1,84	
Organ. Trockensubstanz	OTS	%	1,07	

Proben Nr.: 140464, 63-B1				
Element			Frisch- substanz	Trocken- substanz
Kalzium	Ca	[mg/kg]	2.493	60.222
Kalium	K	[mg/kg]	1.738	41.975
Magnesium	Mg	[mg/kg]	142	3.419
Natrium	Na	[mg/kg]	2.314	55.896
Trockensubstanz	TS	%	4,14	
Organ. Trockensubstanz	OTS	%	2,55	

Proben Nr.: 140465, 63-C1				
Element			Frisch- substanz	Trocken- substanz
Kalzium	Ca	[mg/kg]	419	19.841
Kalium	K	[mg/kg]	685	32.483
Magnesium	Mg	[mg/kg]	61	2.877
Natrium	Na	[mg/kg]	939	44.512
Trockensubstanz	TS	%	2,11	
Organ. Trockensubstanz	OTS	%	1,49	



## Universität für Bodenkultur Wien

Interuniversitäres Department für Agrarbiotechnologie, IFA-Tulln  
Konrad-Lorenz-Str. 20 – A-3430 Tulln – Austria

### Institut für Umweltbiotechnologie

Tel. +43 2272 66280-502 – Fax +43 2272 66280-503 – mail: officeut@boku.ac.at  
Leiter: Univ.Prof. DI Dr. Georg M. GÜBITZ



Wolfgang Gabauer  
Tel: +43 2272 66280 DW 514  
wolfgang.gabauer@boku.ac.at

An die  
BDI - BioEnergy International AG  
Parkring 18  
8074 Grambach/Graz

Tulln, 06.11.2014

### Untersuchung von Gärrest: A14-69 B3

Sehr geehrter Herr Fink,

die Untersuchung der Gärrest-Probe A14-69 B3 (Probe vom 11.09.14) ergab folgendes vorläufiges Resultat:

Parameter	Einheit	A14-69 B3 140708 11.09.14
pH-Wert		7,81
FOS_TAC		0,06
Chlorid	[mg/l]	4.178
Phosphat	[mg/l]	369
Sulfat	[mg/l]	2,63
Trockensubstanz	[ % ]	3,26
organische Trockensubstanz	[ % ]	1,73
Gesamtstickstoff (TKN)	[g/kg]	6,69
Ammoniumstickstoff	[g/kg]	5,30
Chemischer Sauerstoffbedarf	[g/kg]	26,54
Essigsäure	[mg/l]	95
Propionsäure	[mg/l]	0*
Iso-Buttersäure	[mg/l]	139
Buttersäure	[mg/l]	0*
Iso-Valeriansäure	[mg/l]	0*
Valeriansäure	[mg/l]	0*
<i>Freie flüchtige Fettsäuren gesamt</i>	[mg/l]	234

\*kleiner Bestimmungsgrenze



Institut für Umweltbiotechnologie

Proben Nr.: 140708, A14-69 B3				
Element			Frisch- substanz	Trocken- substanz
Kalzium	Ca	[mg/kg]	1.926	59.079
Kalium	K	[mg/kg]	1.745	53.531
Magnesium	Mg	[mg/kg]	73	2.247
Natrium	Na	[mg/kg]	2.311	70.875
Trockensubstanz	TS	%	3,26	
Organ. Trockensubstanz	OTS	%	1,73	

Für etwaige Fragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen

Wolfgang Gabauer

Julia Stiel



## Universität für Bodenkultur Wien

Interuniversitäres Department für Agrarbiotechnologie, IFA-Tulln  
Konrad-Lorenz-Str. 20 – A-3430 Tulln – Austria

### Institut für Umweltbiotechnologie

Tel. +43 2272 66280-502 – Fax +43 2272 66280-503 – mail: officecut@boku.ac.at  
Leiter: Univ.Prof. DI Dr. Georg M. GÜBITZ



Wolfgang Gabauer  
Tel: +43 2272 66280 DW 514  
wolfgang.gabauer@boku.ac.at

An die  
BDI - BioEnergy International AG  
Parking 18  
8074 Grambach/Graz

Tulln, 12.01.2015

### Untersuchung von Gärresten

Sehr geehrter Herr Fink,

die Untersuchung der Gärrest-Proben AA14-84 A2, AA14-85 B3 und AA14-86 C1  
(Proben vom 19.11.14) ergab folgendes Resultat:

Parameter	Einheit	AA14-84 A2	AA14-85 B3	AA14-86 C1
		140982 19.11.14	140983 19.11.14	140984 19.1.14
pH-Wert		7,83	8,07	8,26
FOS_TAC		0,24	0,16	0,19
Chlorid	[mg/l]	1.657	3.646	119
Phosphat	[mg/l]	9,67	349	329
Sulfat	[mg/l]	0,60	5,40	64,07
elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]	16,5	33,7	38,5
Wasserhärte **	[° dH]	39,0	26,4	35,5
Trockensubstanz	[ % ]	0,60	1,14	0,89
organische Trockensubstanz	[ % ]	0,20	0,41	0,55
Gesamtstickstoff (TKN)	[g/kg]	1,74	4,40	7,02
Ammoniumstickstoff	[g/kg]	1,62	3,96	6,53
Chemischer Sauerstoffbedarf	[g/kg]	5,81	10,52	14,41
Essigsäure	[mg/l]	636	247	336
Propionsäure	[mg/l]	44	16	32
Iso-Buttersäure	[mg/l]	25	0*	0*
Buttersäure	[mg/l]	0*	89	0*
Iso-Valeriansäure	[mg/l]	47	42	53
Valeriansäure	[mg/l]	0*	0*	0*
Freie flüchtige Fettsäuren gesamt	[mg/l]	752	394	421

\*kleiner Bestimmungsgrenze

\*\*berechnet aus der Konzentration von Kalzium und Magnesium

-wird nachgeliefert



Institut für Umweltbiotechnologie

Element			AA14-84 A2 140982 19.11.14	AA14-85 B3 140983 19.11.14	AA14-86 C1 140984 19.1.14
Kalzium	Ca	[mg/kg]	155	138	193
Kalium	K	[mg/kg]	915	1.312	560
Magnesium	Mg	[mg/kg]	75	31	37
Natrium	Na	[mg/kg]	1.030	1.978	953

Ergebnisse bezogen auf Frischmasse

Für etwaige Fragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen

Wolfgang Gabauer



Nr. FM	Anbieter	Produkt	Typ	Ladungsart	Aggregatzust.	Bindung	Ladung	Ladung %	MF-Gewicht	Dichte kg/m <sup>3</sup>	viskosität cps
1	bioMontan	Filifloc ECDW 544 2D	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	vernetzt	hoch	40	hoch	1,12	500
2	ACAT	FloStar 2279L	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	linear	mittel		hoch	1,1	50-800
3	HeGo biotec	Superfloc SD 2065	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	quervernetzt	mittel	35	hoch	1,01-1,05	1000-35000
4	HeGo biotec	Superfloc SD 2088	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	quervernetzt	hoch	50	hoch	1,01-1,05	500-2500
5	HeGo biotec	Superfloc C 2250	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	linear	mittel	28	hoch	1,02-1,06	500-3500
6	HeGo biotec	Superfloc C 2260	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	linear	hoch	40	hoch	1,02-1,06	2000-4000
7	ACAT	F 2957L	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	quervernetzt	hoch	60	hoch		
8	ACAT	F 216 L	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	linear	hoch	60	mittel		
9	ACAT	Z8160	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	fest	linear					
10	ACAT	F 263 P	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	fest	linear	mittel	35			
11	ACAT	F 2088 P	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	fest	linear	mittel	35			
12	ACAT	F 2281 P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	fest	linear	mittel	5			
13	ACAT	F 2262P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	fest	linear	mittel	0			
14	ACAT	F 2271L	Polymer mit Polyacrylamid	neutral	fest	linear	mittel	0			
15	ACAT	F 2288P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	flüssig	linear	hoch	30	hoch		
16	ACAT	F 2264P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	fest	linear	hoch	35			
17	ACAT	F 2292P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	fest	linear	mittel	35			
18	ACAT	F 2316P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	fest	linear	hoch	10			
19	ACAT	F 2298P	Polymer mit Polyacrylamid	anionisch	fest	linear	mittel	5			
20	Donau Chemie	LC125S	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	quervernetzt	sehr hoch	90	hoch		
21	Donau Chemie	LC123S	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	quervernetzt	sehr hoch	80	hoch		
22	Donau Chemie	LC124S	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	flüssig	quervernetzt	sehr hoch	70	hoch		
23	ACAT	FloStar 421L	polyacrylamidfrei	kationisch	flüssig	vernetzt	hoch	40	mittel		
24	ACAT	FloStar 422L	polyacrylamidfrei	kationisch	flüssig	vernetzt	hoch	50	mittel		
25	ACAT	FloStar 423L	polyacrylamidfrei	kationisch	flüssig	vernetzt	hoch	60	mittel		
26	ACAT	FloStar 2283P	Polymer	anionisch	fest	linear					
27	ACAT	FloStar 2257P1W	Polymer	anionisch	fest	linear					
28	ACAT	FloStar 291L	Ölcracking	kationisch	flüssig	linear	hoch		mittel		
29	ACAT	FloStar 292L	Ölcracking	kationisch	flüssig	linear	hoch		mittel		
30	ACAT	FloStar 293L	Ölcracking	kationisch	flüssig	linear	hoch		mittel		
31	ACAT	FloStar 294L	Ölcracking	kationisch	flüssig	linear	hoch		mittel		
32	bioMontan	Petrofloc Adsorbens H100	Bentonit	anionisch	fest		mittel				
33	bioMontan	Filifloc P090	Polymer mit Polyacrylamid	kationisch	fest						590
34	Emstand group	Emfloc 28V01.3L KC 750	Stärke	kationisch	flüssig		hoch	Sub grad 1			10000
35	Emstand group	Emfloc 28V01.4L KC G 750	Stärke	kationisch	flüssig		hoch	Sub grad 1			10000
36	Donau Chemie	Donau Multifloc PD70	PolyDADMAC	kationisch	kationisch				mittel		
37	Donau Chemie	Donau Multifloc PD74	PolyDADMAC	kationisch	kationisch				hoch		
38	Donau Chemie	Donau Multifloc PD62	Polyamine	kationisch	kationisch						
39	Donau Chemie	Donau Multifloc PD796	Polyamine	kationisch	kationisch						
40	Donau Chemie	Donau Multifloc A50T	Polymer	anionisch			niedrig				
41	Donau Chemie	Donau Multifloc A40TS	Polymer	neutral							
42	Donau Chemie	Donau Multifloc M22S	Polymer	kationisch							
43	ACAT	AluStar CI	PAC+CaCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>3</sub> 35%							1,15	
44	ACAT	AluStar 1010L	Polyaluminiumchlorid 40-50%							1,34	
45	ACAT	Eisen(III)-Chlorid	FeCl <sub>3</sub> 25-50%							1,35	
46	ACAT	Eisen(III)-Sulfat	Eisen(III)-Sulfat 50%							1,48	
47	ACAT	AluStar D2	Natriumaluminat 20-30%, Natronlauge 5-15%								

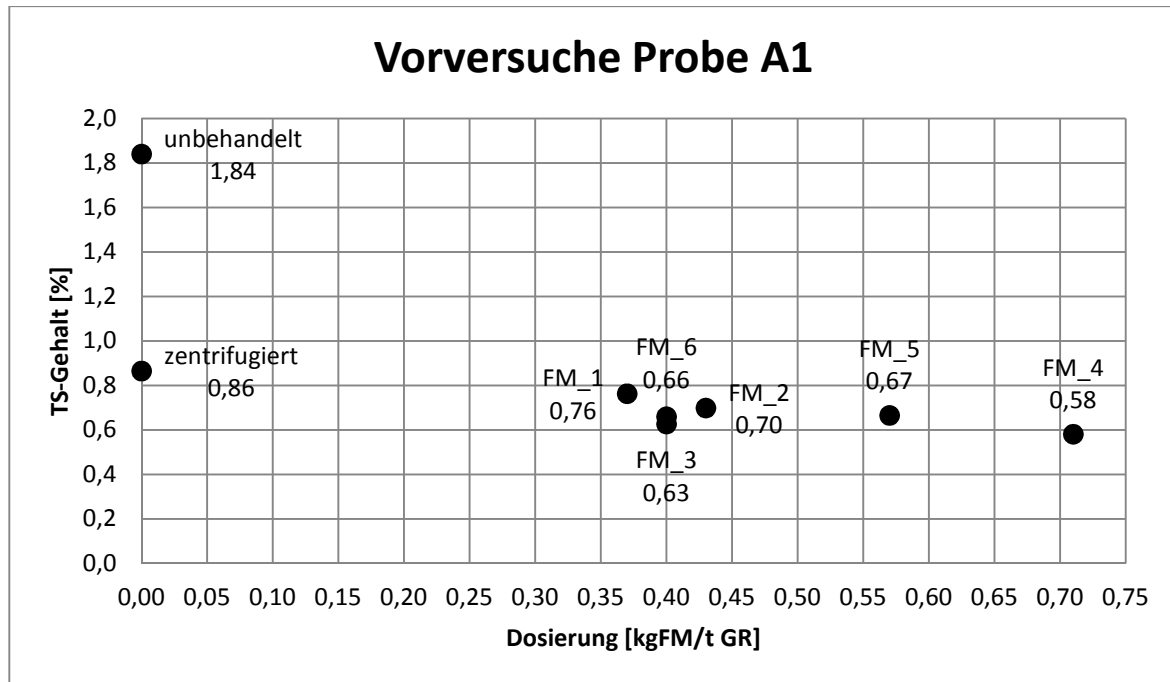


Abbildung 72: TS-Gehalte des unbehandelten Gärrestes und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln an Gärrest A1

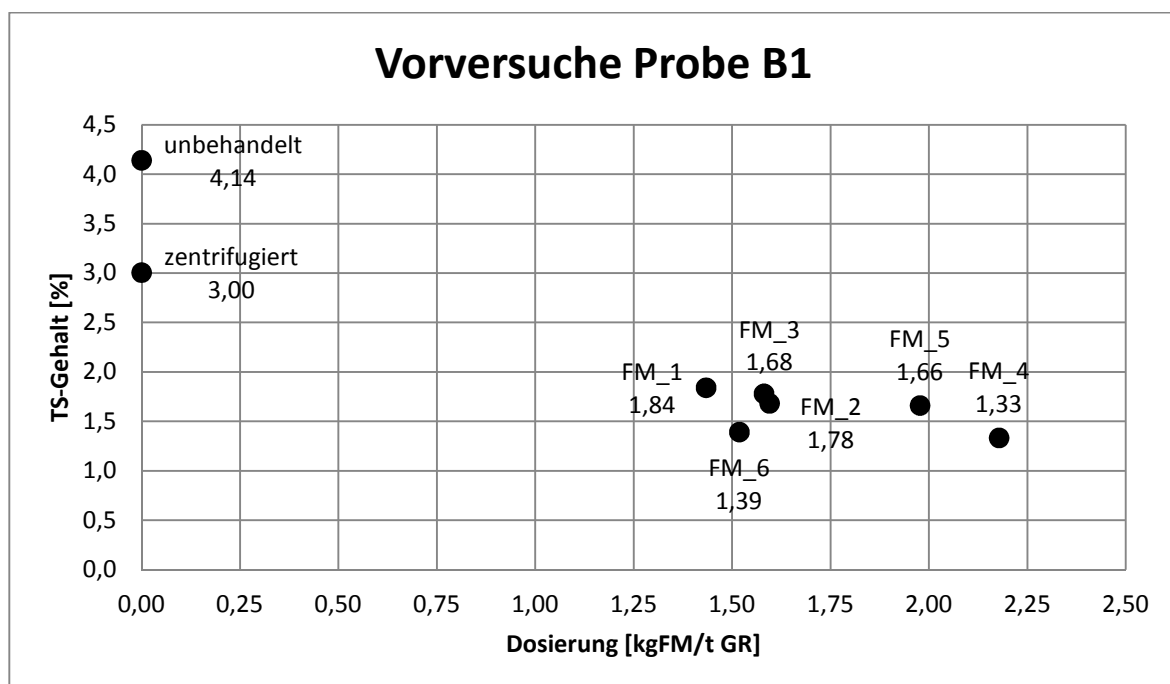


Abbildung 73: TS-Gehalte des unbehandelten Gärrestes und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln an Gärrest B1

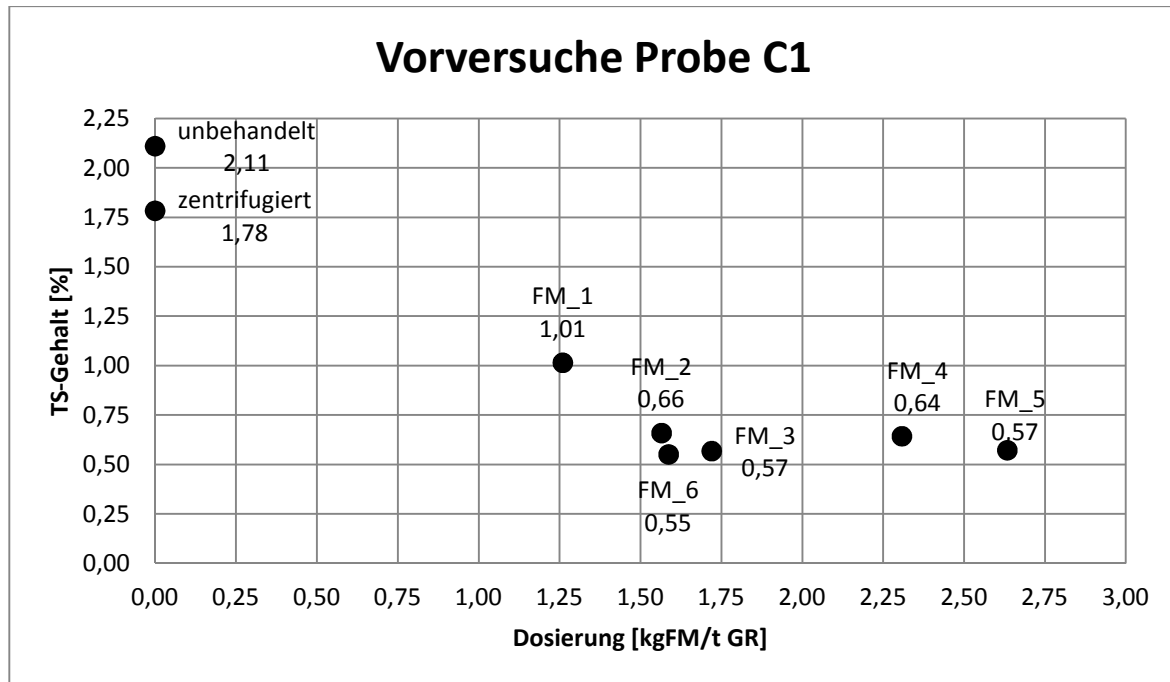


Abbildung 74: TS-Gehalte des unbehandelten Gärrestes und der Zentrifugate im Rahmen der Vorversuche zur Auswahl und Dosierung von Flockungsmitteln an Gärrest C1

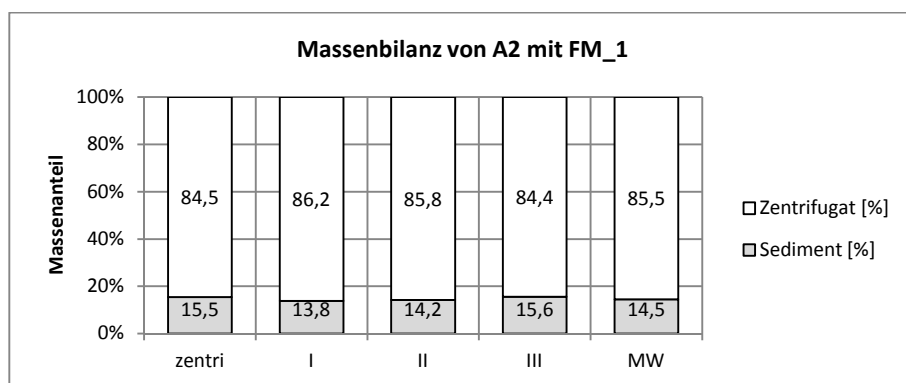


Abbildung 75: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Massenbilanz für Gärrest A2

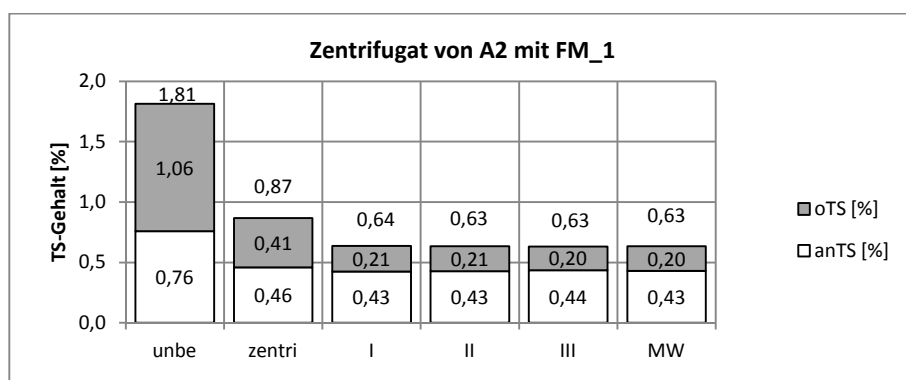


Abbildung 76: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Zentrifugat von Gärrest A2

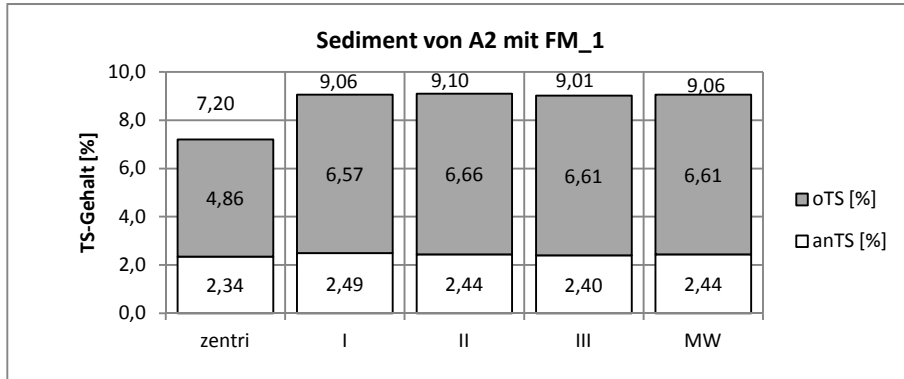


Abbildung 77: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Sediment von Gärrest A2

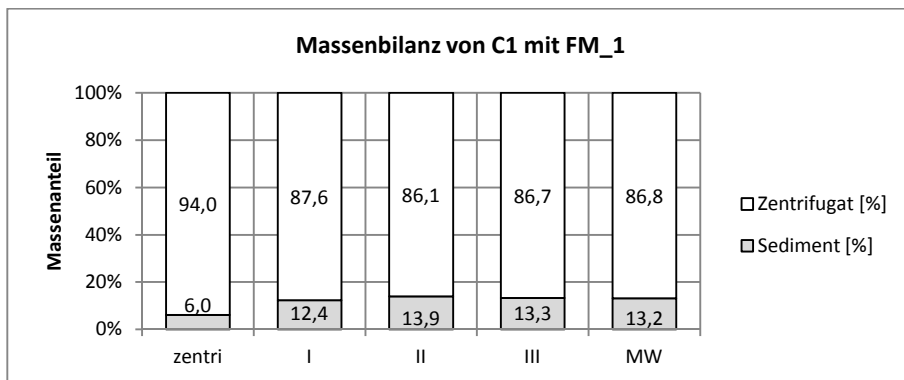


Abbildung 78: Messungen zur Reproduzierbarkeit der Massenbilanz für Gärrest C1

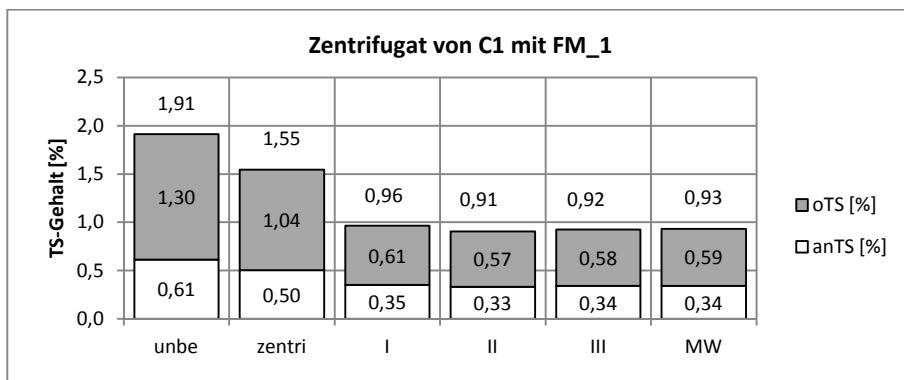


Abbildung 79: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Zentrifugat von Gärrest C1

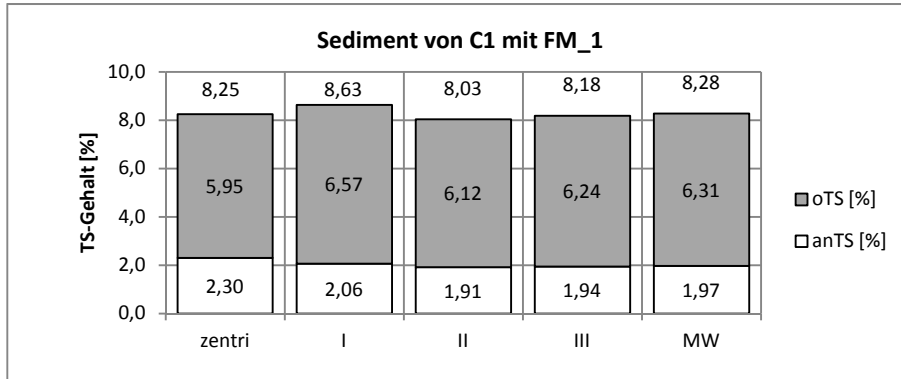


Abbildung 80: Messungen zur Reproduzierbarkeit der TS-Gehalte im Sediment von Gärrest C1

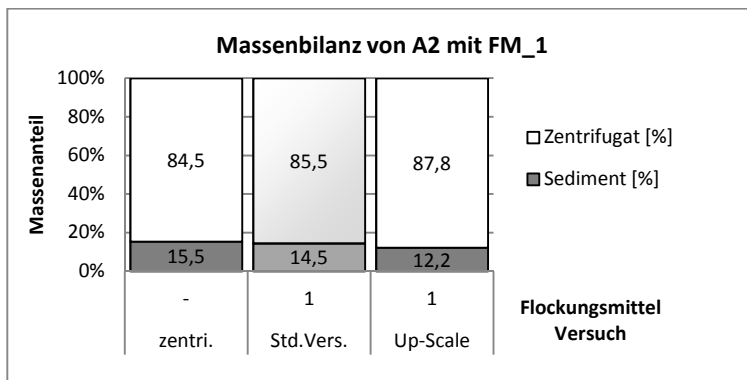


Abbildung 81: Messungen der Massenbilanz zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest A2

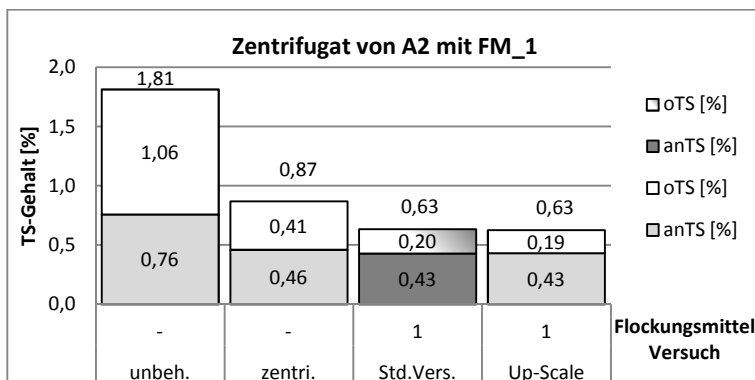


Abbildung 82: Messungen der TS-Gehalte im Zentrifugat zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest A2

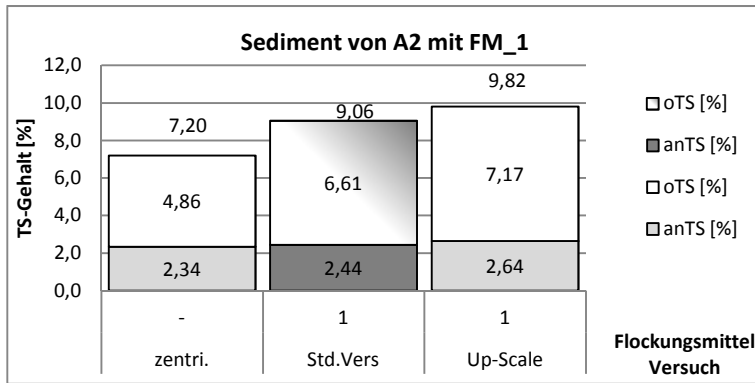


Abbildung 83: Messungen der TS-Gehalte im Sediment zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest A2

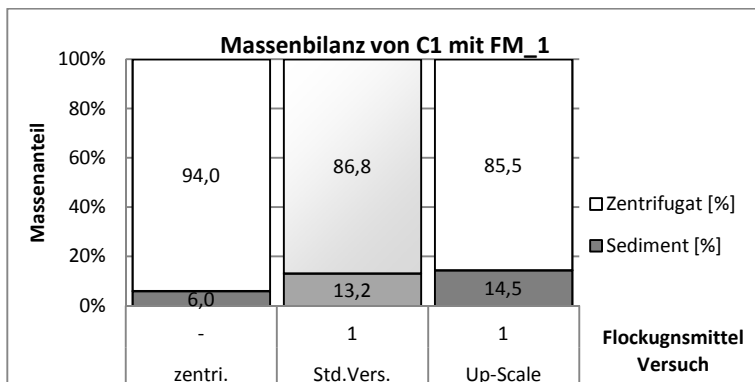


Abbildung 84: Messungen der Massenbilanz zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest C1

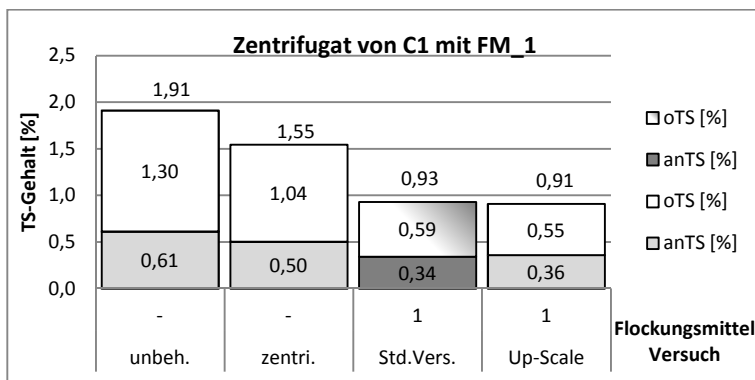


Abbildung 85: Messungen der TS-Gehalte im Zentrifugat zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest C1

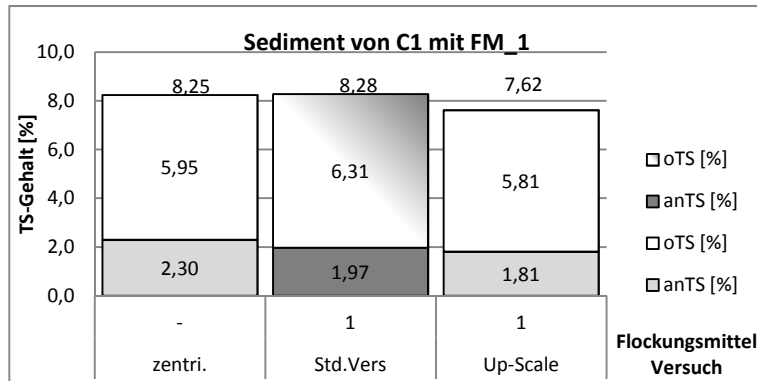


Abbildung 86: Messungen der TS-Gehalte im Sediment zu den Up-Scale Versuchen für Gärrest C1