abonocare
organic residues to advanced nutrients.

Keramische Membranen für die Stickstoffabtrennung aus Brüden mittels Membrankontaktoren

H. Richter, S. Trepte, A. Wufka, C. Pflieger, M. Weyd, Fraunhofer IKTS

Fraunhofer IKTS

GNS GESELLSCHAFT FÜR NACHHALTIGE STOFFNUTZUNG MBH

GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH

wks group WASSER.ABWASSER.ENERGIE

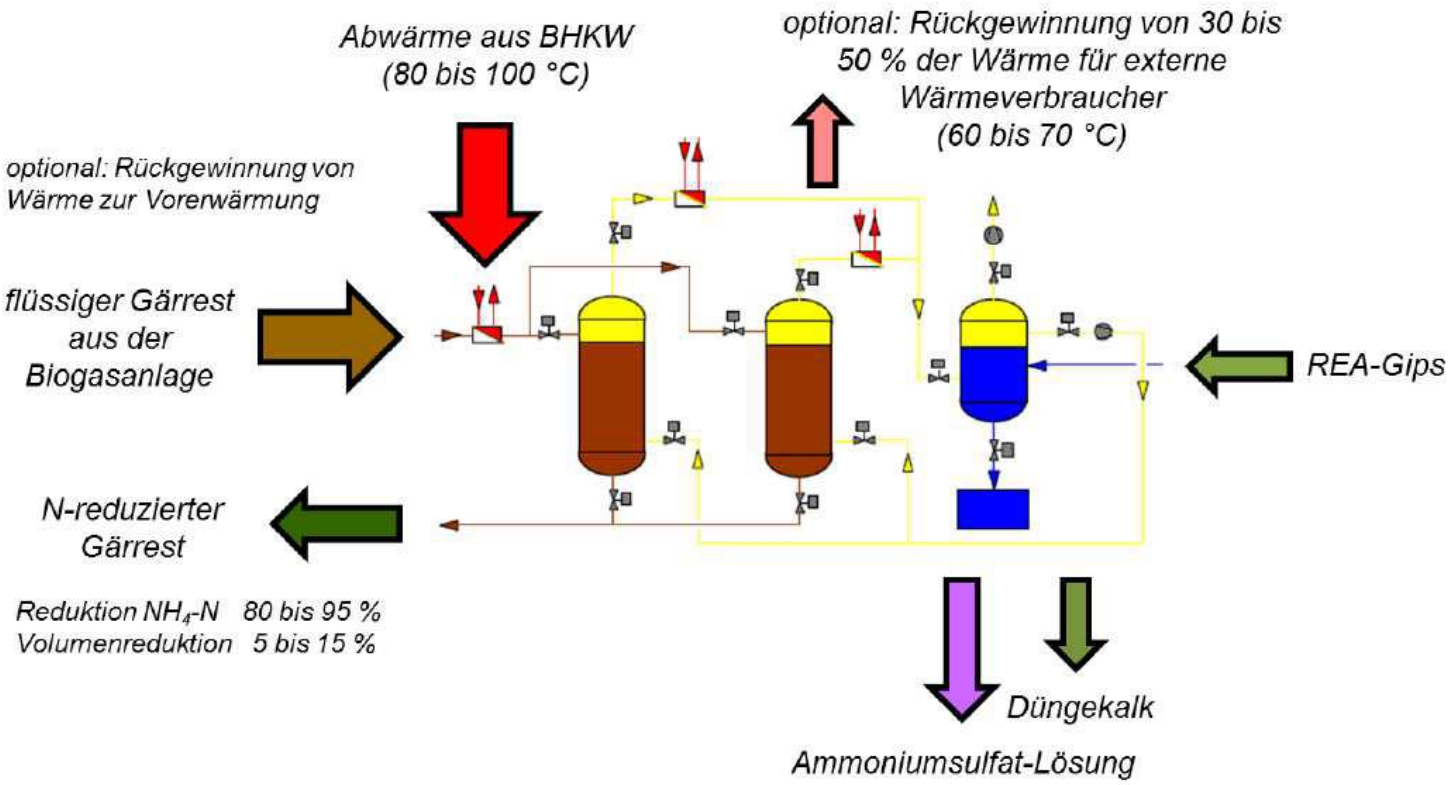
Glatt

Fraunhofer IGB

Gefördert durch: WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION Bundesministerium für Bildung und Forschung

Motivation

- **Stickstoffgewinnung aus Gärresten**
  - Klassische Strippungsverfahren an Gärresten wegen Schaumbildung, Feststoffanteil, Viskosität etc. nicht möglich
  - GNS-FaserPlus-Verfahren erlaubt Strippung von Gärresten
  - NH_3-reichem Brüdengasstrom wird mit REA-Gips zu Düngekalk und $(NH_4)_2SO_4$-Lösung umgesetzt

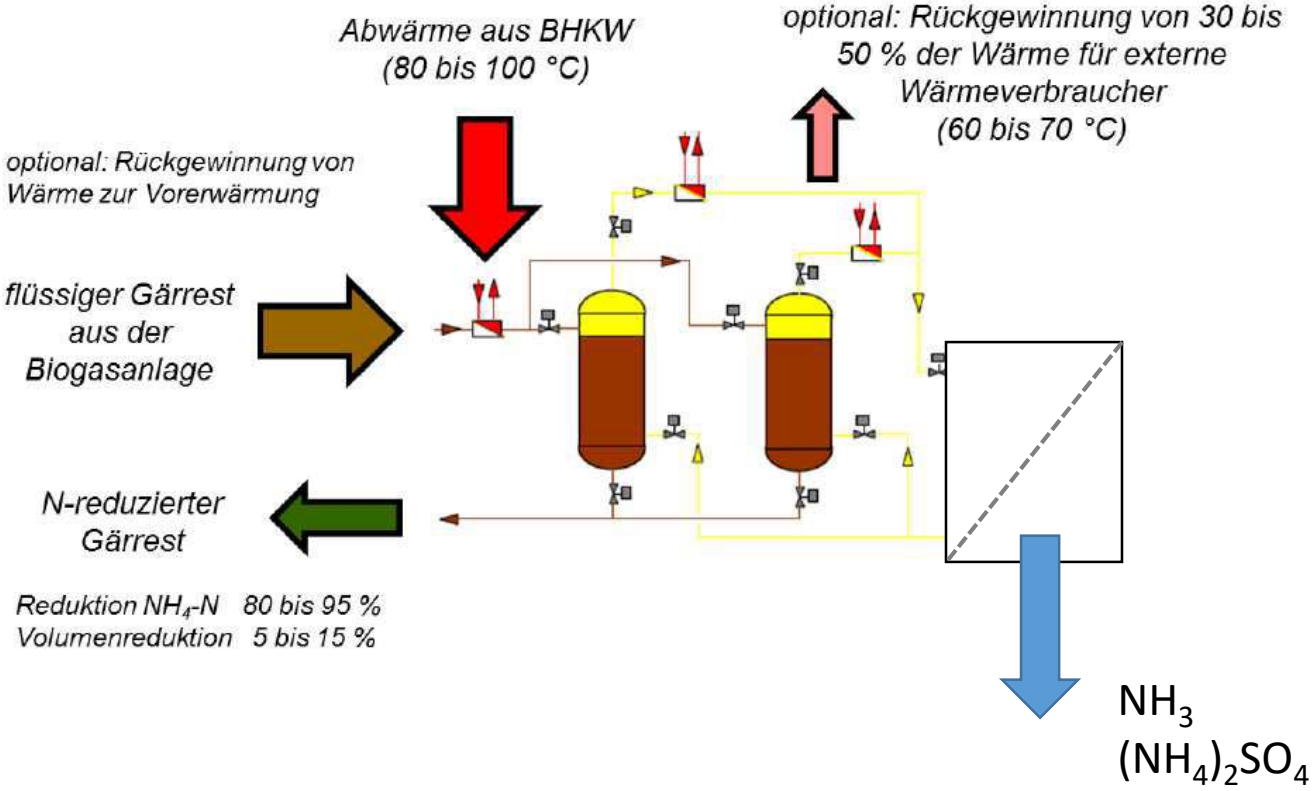


Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Motivation

- **Stickstoffgewinnung aus Gärresten**
  - Klassische Strippungsverfahren an Gärresten wegen Schaumbildung, Feststoffanteil, Viskosität nicht möglich
  - GNS-FaserPlus-Verfahren erlaubt Strippung von Gärresten
  - NH_3-reichem Brüdengasstrom wird mit REA-Gips zu Düngekalk und $(NH_4)_2SO_4$ umgesetzt

  → Einsatz von Membrankontaktor zur Gewinnung von konz. NH_3 oder $(NH_4)_2SO_4$

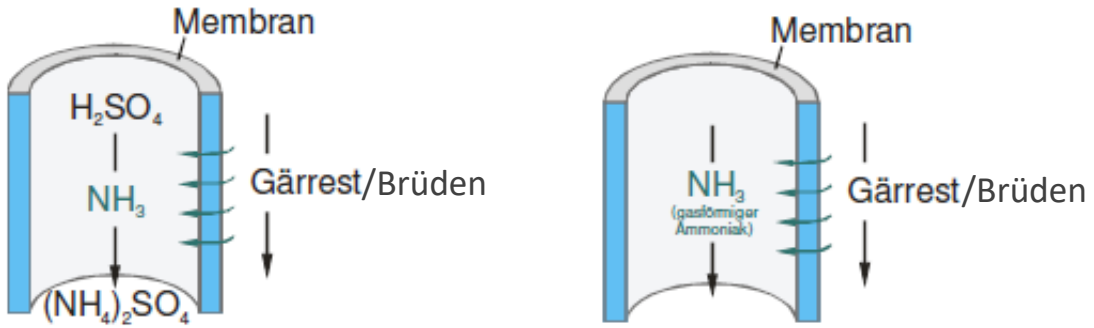


Gefördert durch:

Membranextraktion

- Energiesparend (T≤40°C)
- Keine oder geringe Vorbehandlung des Feeds nötig
- Kleine Anlagengröße
- Modulare Bauweise und damit erweiterbar

→ Keramische Membranen sind beständig gegen Fouling und chemischen Angriff



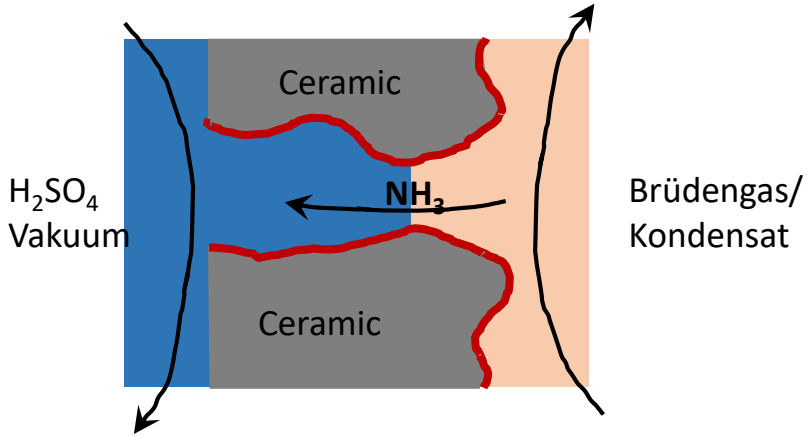
Lauterböck et al. 2013

Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Membranextraktion

- Phasengrenze muss dauerhaft stabil in Pore immobilisiert sein
- Stabilität der Phasengrenze abhängig von Grenzflächenspannung (γ), dem Porenradius (r_{pore}) und dem Benetzungswinkel (Θ)

→ Synthese und Testung keramischer Membranen
  - → Unterschiedlicher Porengröße
  - → unterschiedlichen Materials
  - → Unterschiedlicher Oberflächenmodifizierung



$$\Delta p_{kap} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{r_{pore}}$$

Gefördert durch:

Membransynthese

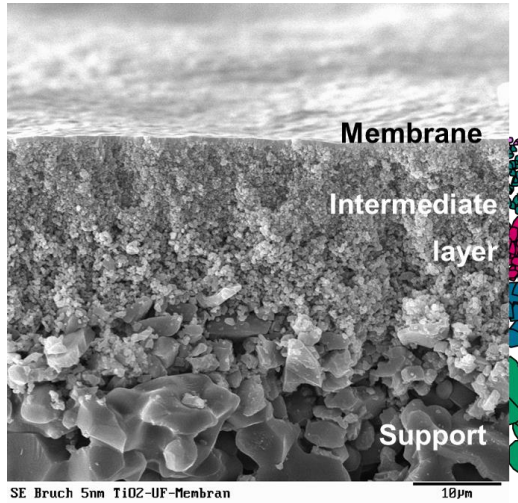
- Keramische Membranen sind asymmetrisch Strukturiert

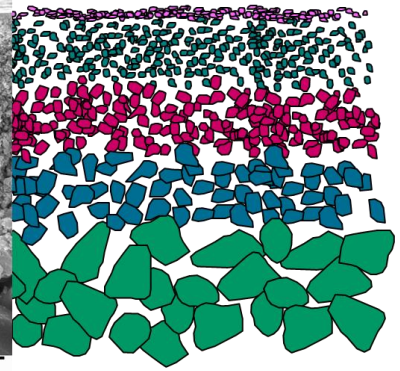
→ Synthese von Membranen

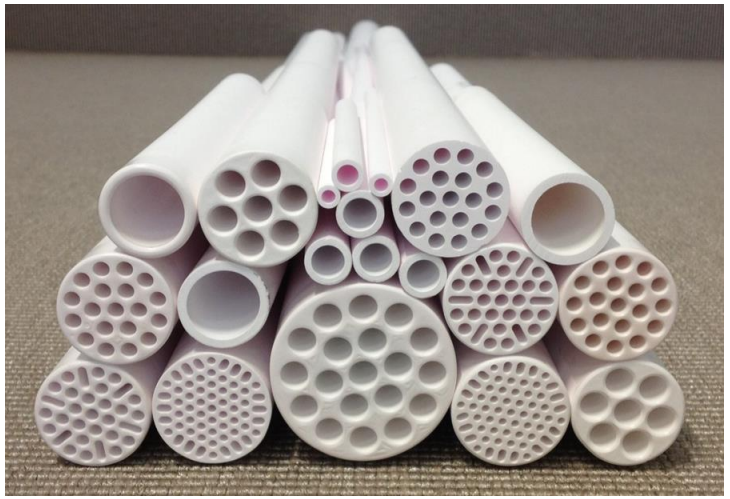
  → In Einkanalrohrgeometrie (innen beschichtet)

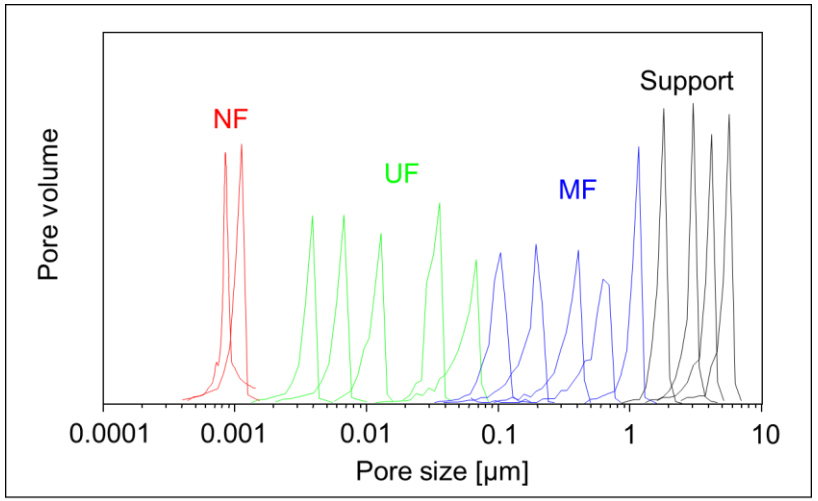
  → Als Flachmembran

  → Mit Variation der Porengröße der letzten Schicht von 5nm bis 800nm (UF- und MF-Bereich)







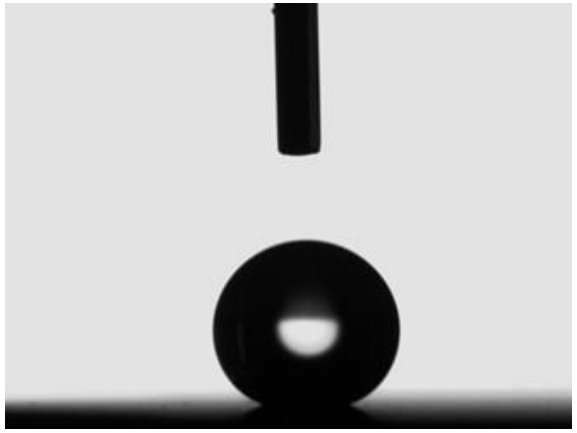


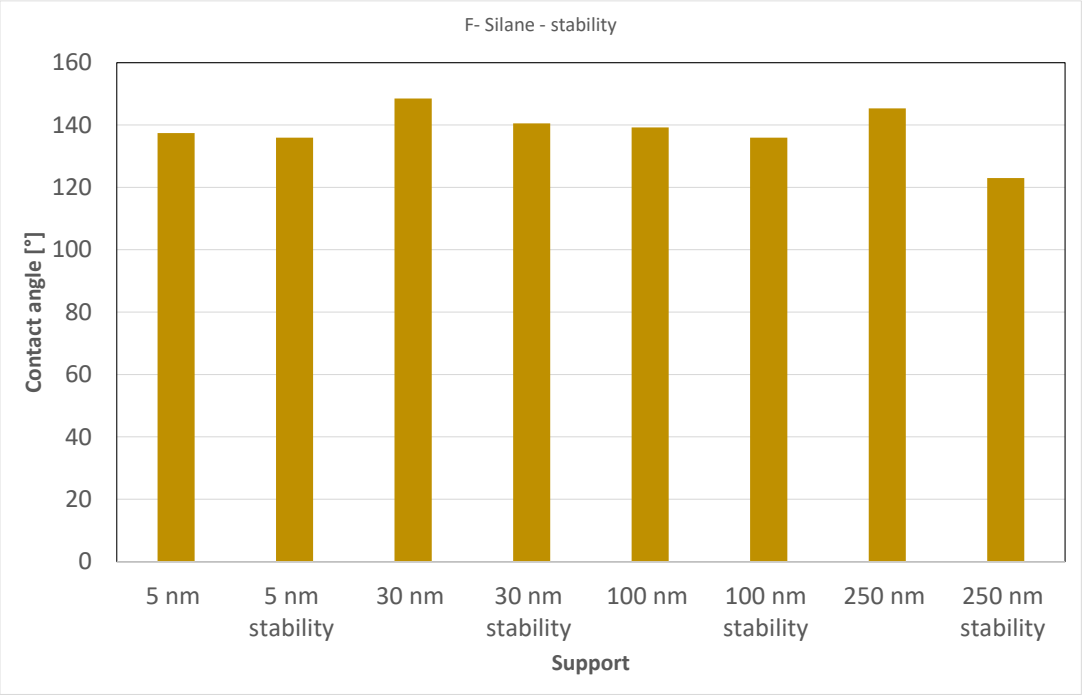
Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Membransynthese und Charakterisierung

- Oberflächenmodifizierung mit
→ Polysilanen
→ Kohlenstoff

- Bestimmung Benetzungswinkel für Wasser vor und nach Auslagerung in NH_4-Salzlösung (160°C/1Tag)
→ Hydrophobes Verhalten auch nach Auslagerung





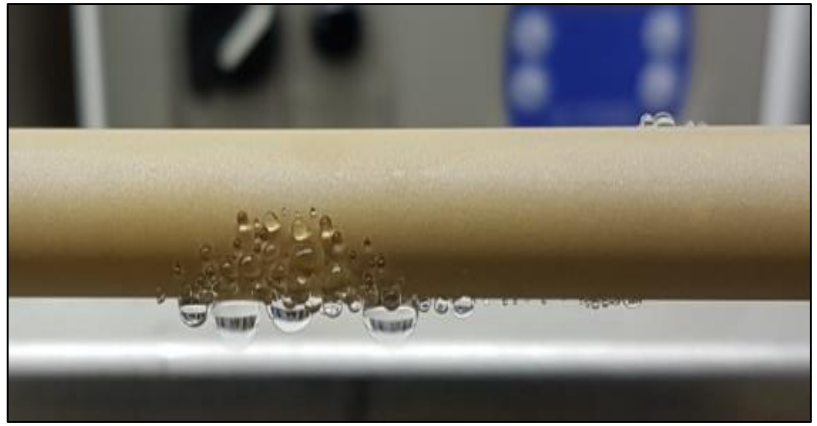
Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

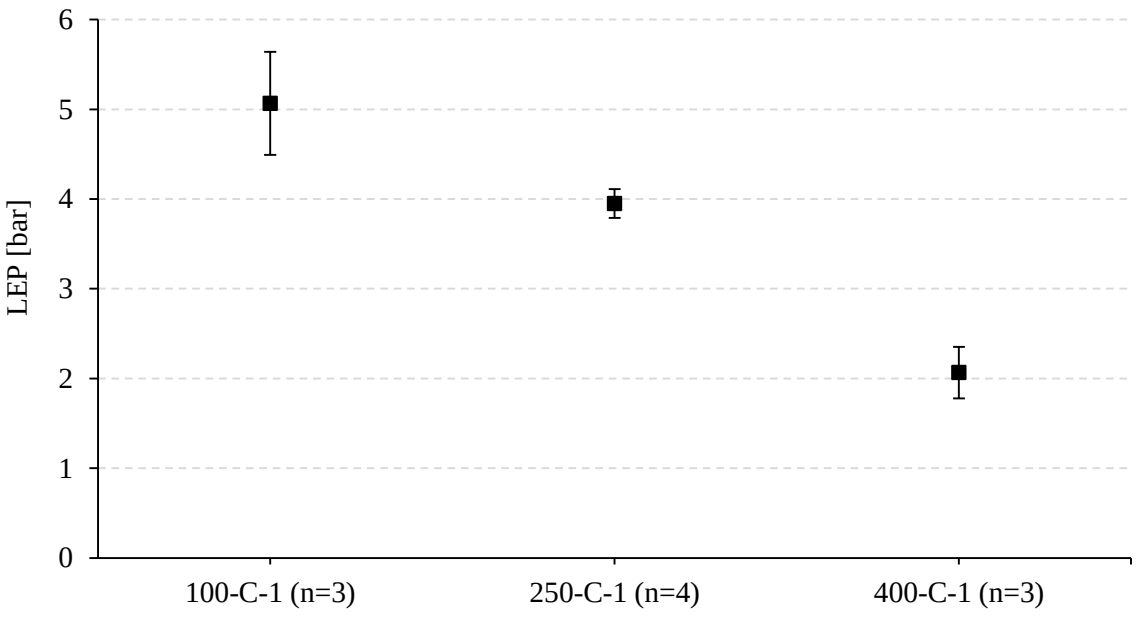
Membransynthese und Charakterisierung

- Liquid Entry Pressure (LEP) – Druckdifferenz bei der Porenbenetzung (Flüssigkeitsdurchtritt) erfolgt

→ LEP >1bar

→ LEP sinkt mit zunehmender Porengröße





Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

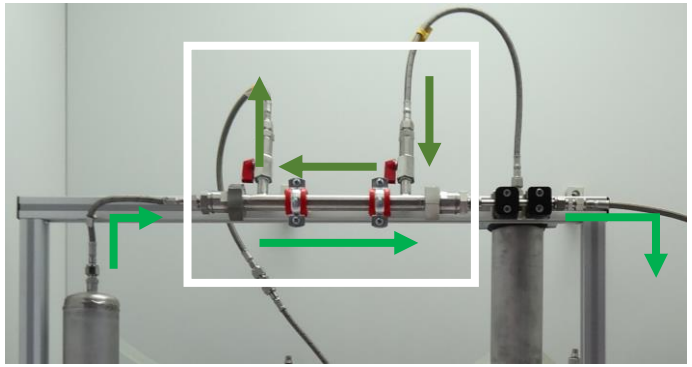
Extraktionsversuche

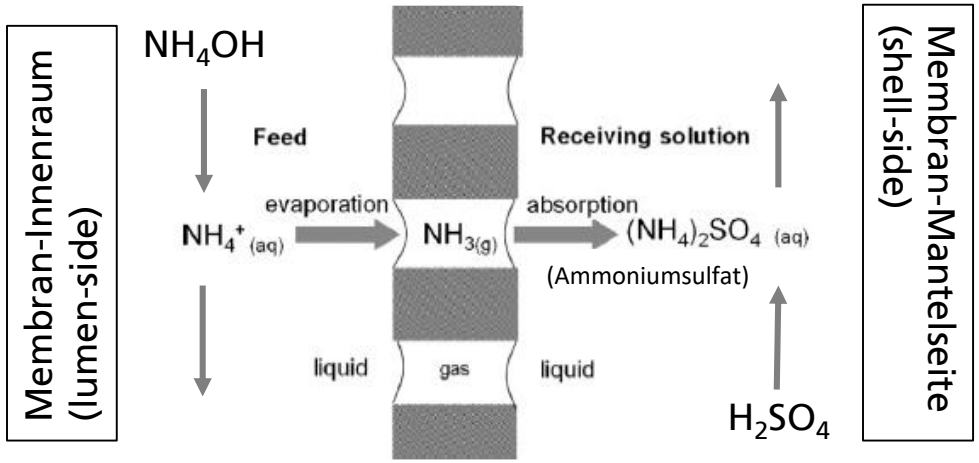
- **Versuchsstand Membranextraktion**
  - Kreislaufführung von Feed (derz. Ammoniakwasser, NH_4OH) und Extraktionsmittel (H_2SO_4)
  - Temperaturregelung über Wärmetauscher (WT)
  - keramische Einkanalrohrmembran (Al_2O_3, Innenseite hydrophobiert) in Kontaktmodul
  - Beschickung der Membran:
    - lumen-side: NH_4OH
    - shell-side: H_2SO_4
    - Gegenstromprinzip
    - Q = 0…100 L/h

Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Extraktionsversuche

- **Versuchsstand Membranextraktion**
  - Kreislaufführung von Feed (derz. Ammoniakwasser, NH_4OH) und Extraktionsmittel (H_2SO_4)
  - Temperaturregelung über Wärmetauscher (WT)
  - keramische Einkanalrohrmembran (Al_2O_3, Innenseite hydrophobiert) in Kontaktmodul
  - Beschickung der Membran:
    - lumen-side: NH_4OH
    - shell-side: H_2SO_4
    - Gegenstromprinzip
    - Q = 0…100 L/h





(aus Hasanoğlu et al., 2010; modifiziert)

Gefördert durch:

Extraktionsversuche

- **Stickstoffextraktion**
  - Charakterisierung des Stofftransportes durch die Membran durch den Massentransferkoeffizienten k (Waeger und Fuchs, 2011):

$$\Delta m = A_M \times k \times t \times (c_0 - c_1)$$

Δm	transferierter Ammoniak [kg]
A_M	Membranfläche [m²]
k	Massentransferkoeffizient [m/h]
t	Zeit [h]
c_0	NH_3-N in der Beschickung [kg/m³]
c_1	NH_3-N in der Absorptionslösung [kg/m³] → 0

→ k sollte möglichst hoch sein

→ Transferkoeffizienten für Polymermembranen: 0,004…0,05 m/h

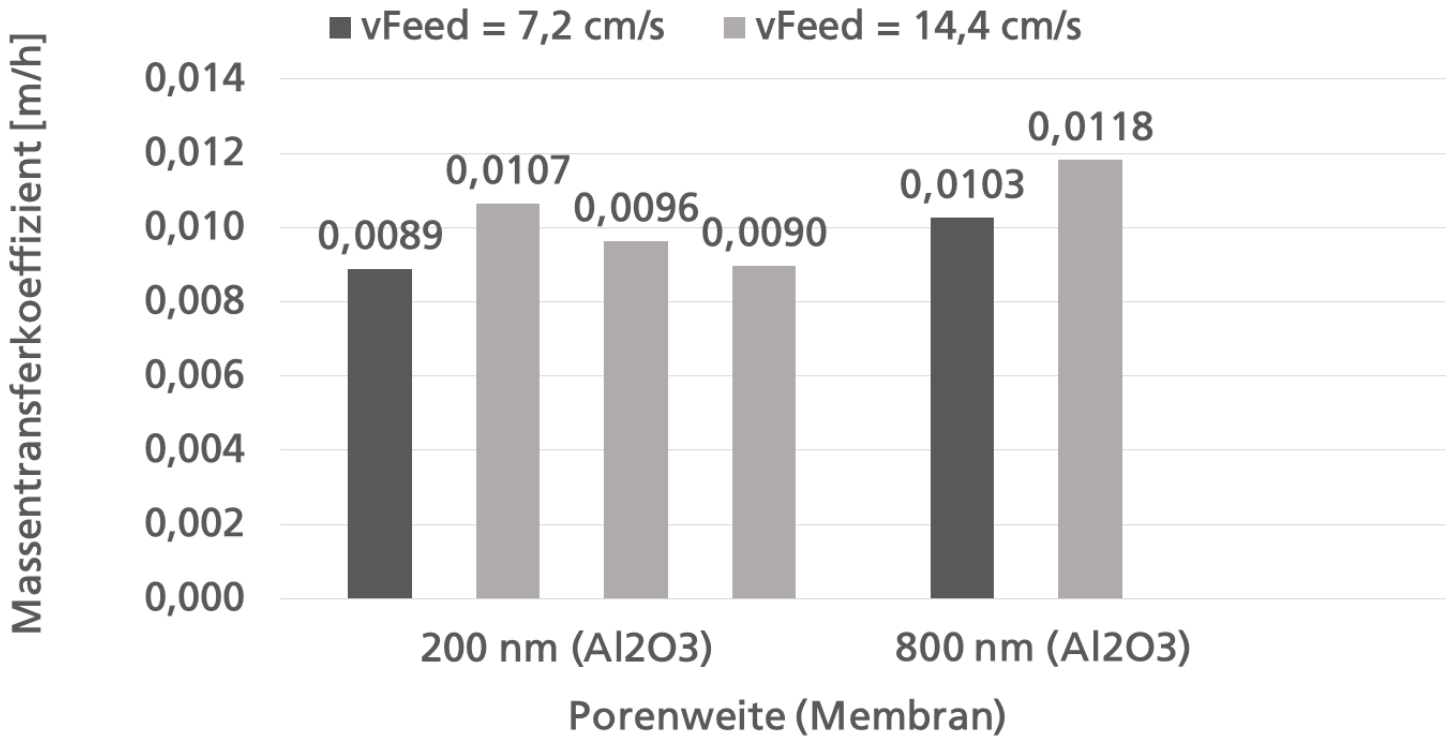
Darestani et al., 2017

Gefördert durch:

Extraktionsversuche

- **Ergebnisse (Auswahl) Stand 04.03.2020**
  - Einfluss der Überströmgeschwindigkeit und Porengröße

pH_{Feed}	10,8…10,85
T_{Feed}	40 °C
$T_{Extrm.}$	40 °C
$v_{Extrm.}$	20 L/h
$C_{0,Feed}$	140…170 mg NH_4-N/L



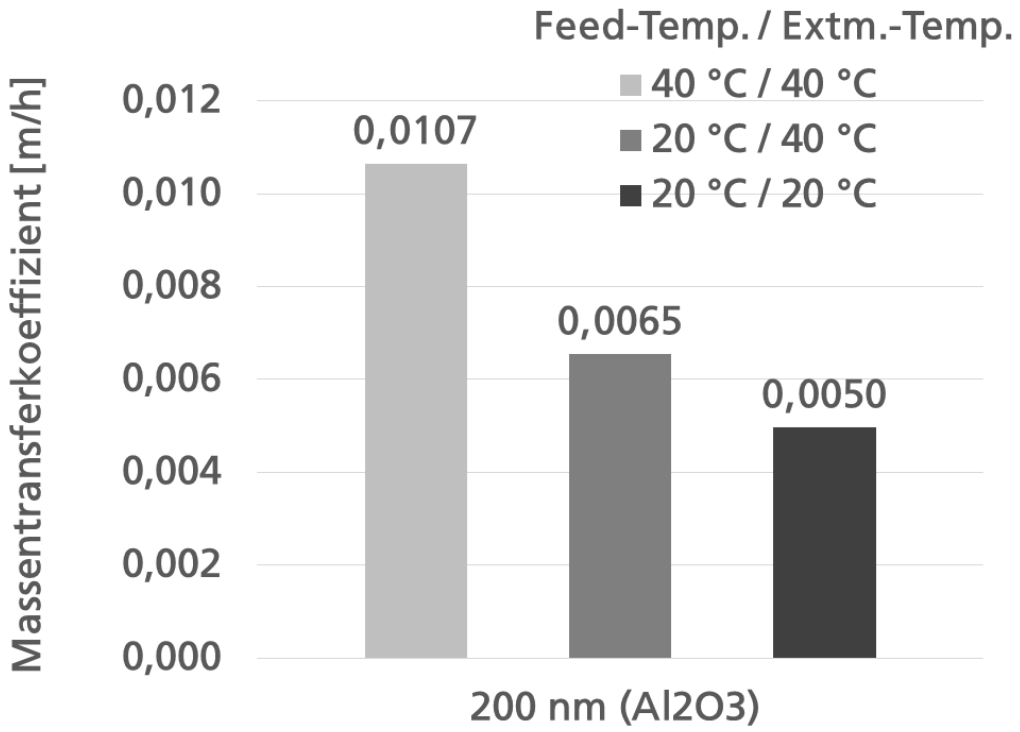
- gute k-Werte um 0,01m/h
- Steigen mit Porendurchmesser und Überströmgeschwindigkeit
- → höhere Überströmgeschwindigkeiten testen

Gefördert durch:

Extraktionsversuche

- **Ergebnisse (Auswahl) Stand 04.03.2020**
  - Einfluss der Temperatur/Temperaturdifferenz

pH_{Feed}	10,8…10,85
v_{Feed}	14,4 cm/s
$v_{Extrm.}$	20 L/h
$C_{0,Feed}$	155…160 mg NH_4-N/L



- Geringere Feed- und Extraktionstemperatur verringert k
- → Untersuchung der Kombination 40 °C / 20 °C ausstehend

Gefördert durch:

Extraktionsversuche

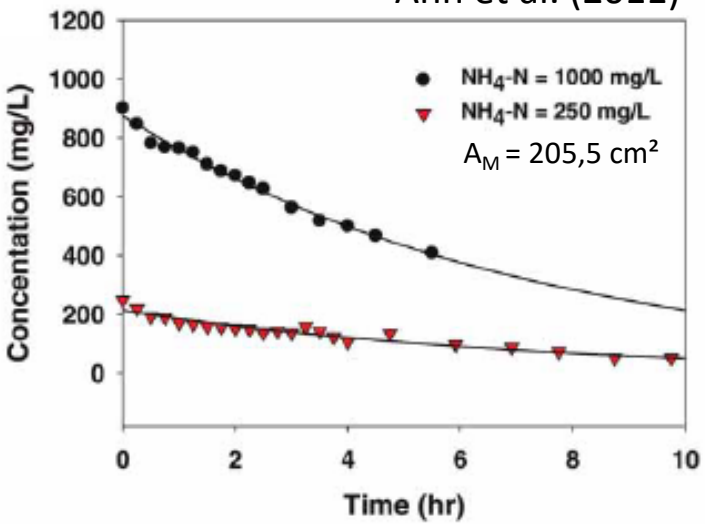
- **Wiederfindungsrate** von NH_4-N in Schwefelsäure:
  67…96 % (MW: 84 %)

- **derzeitige Extraktionsleistung:**
  5,5…7 mg NH_4-N/h bei A_M = 49,5 cm²; c_0 = 150 mg NH_4-N/L

- **Modellrechnung:**
  (vollständige) Stickstoffextraktion aus
  1 m³ Brüdenkondensat mit
  c_0 = 2,5 g NH_4-N/L
  t = 24 h (diskontinuierlicher Prozess)
  k = 0,01 m/h

  → notwendige Membranfläche: 4,15 m²

Ahn et al. (2011)



Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung

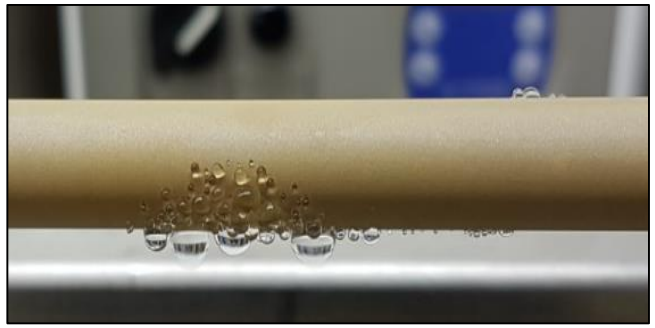
Zusammenfassung + Ausblick

- Erfolgreiche Synthese stabiler, hydrophober, keramischer Membranen in Flach- und Rohrgeometrie

- Erfolgreiche Versuche zum Transfer von NH_4-N aus NH_4OH in $(NH_4)_2SO_4$ mit gutem Transferkoeffizienten von ca. 0,01m/h und NH_4-N-Übertragungsrate von bis 96%

→ Optimierung Verfahrensparameter (Überströmung, Temperaturen, Drücke) und Membranparameter (Variation Porendurchmesser/Hydrophobierung, Membranaufbau)

→ Arbeit mit realitätsnahen NH_4-N-Konzentrationen & Realwässern



Gefördert durch:

abonocare
organic residues to advanced nutrients.

Dank

- den Kollegen des Forschungsfeldes Umwelt- und Verfahrenstechnik
- dem BMBF für die finanzielle Unterstützung im Wachstumskern abonocare (03WKDI3C)
- Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit

Gefördert durch:
WACHSTUMSKERNE UNTERNEHMEN REGION
Bundesministerium für Bildung und Forschung