



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absr.tz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 671 A5**

5(51) C 02 F 11/04

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 02 F / 312 534 3

(22) 29.01.88

(44) 19.09.90

(71) siehe (73)

(72) Neumann, Willi, Prof. Dr. sc. techn.; Rückauf, Helmut, Dr. rer. nat., DD

(73) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna–Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, Merseburg, 4200, DD

(54) **Verfahren zur Anaerobfermentation organischer Abprodukte**

(55) Biogas; mikrobiologische Abproduktverwertung; anaerobe Fermentation; ammoniakhaltige organische Abprodukte; unverdünnte Verarbeitung von Abprodukten; Düngemittel; Faulschlamm

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anaeroben mikrobiologischen Abproduktverwertung, das geeignet ist, ammoniakhaltige wäßrige Dispersionen und Lösungen mit biologisch abbaubaren organischen Substanzen, so Abprodukte der Landwirtschaft, wie Gülle, so Abprodukte der Lebensmittelindustrie, wie Schlachtabfälle und Abprodukte der chemischen Industrie unverdünnt zu sogenanntem Biogas und hochwertigen natürlichen Düngemitteln umzuwandeln. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß nach dem bekannten Substratabbau zu Carbonsäuren eine Selbstalkalisierung des Faulschlammes durch die anaerobe Fermentation überraschender Weise ausgenutzt werden kann, um aus einem Teil des ausgekreisten Reaktionsmediums allein oder im Gemisch mit Substrat, Ammoniak zu entfernen. Das Gemisch kann ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln fermentiert werden, so daß Biogas und hochwertige Düngemittel entstehen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur anaeroben mikrobiellen Fermentation ammonium- bzw. ammoniakhaltiger wäßriger Dispersionen und Lösungen, die biologisch abbaubare Substanzen enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß nach dem an sich bekannten Substanzabbau zu Carbonsäuren bei Temperaturen von 0–65°C eine Selbstalkalisierung des Reaktionsmediums und dem damit verbundenen Anstieg des pH-Wertes auf über 7 dazu ausgenutzt wird, den vorerst im Substrat als Ammoniumsalz oder organisch gebunden vorliegenden Stickstoff in flüchtiges Ammoniak überzuführen, mit physikalischen Trennmethoden abzutrennen, um so mit Stickstoff belastete Substrate unverdünnt fermentieren zu können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Teil des durch die mikrobiologische Fermentation selbstalkalisierten Faulschlammes ausgekreist, sein Ammoniakgehalt auf 0,1–8,0 g/l reduziert wird, vorzugsweise auf 1,0–4,0 g/l und dann dem Reaktor wieder zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Teil des durch die mikrobiologische Fermentation selbstalkalisierten Faulschlammes ausgekreist, mit Frischsubstrat in einem solchen Verhältnis gemischt wird, daß dieses Gemisch alkalisch reagiert, daraus Ammoniak abgetrennt, und das Gemisch danach dem Reaktor wieder zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1–3, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch die Anhebung des pH-Wertes im Frischsubstrat bis zu dessen neutraler Reaktion durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalibasen eine Selbstalkalisierung durch die mikrobielle Fermentation erst ermöglicht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1–4, **gekennzeichnet dadurch**, daß aus dem durch die mikrobielle Fermentation selbstalkalisierten Faulschlammes nach dessen Entfernung aus dem Reaktionssystem zur Umweltentlastung Ammoniak abgetrennt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1–5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ammoniakabtrennung durch Strippung mit einem Inertgas oder Wasserdampf erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ammoniakabtrennung durch Reduzierung des Druckes bis zur Flüchtigkeit des Ammoniaks erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1–5, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Anwendung eines thermischen Ammoniakabtrennverfahrens die Aufheizung des ammoniakreichen Teils des Reaktionssystems durch den ammoniakarmen Teil des Reaktionssystems erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anaeroben mikrobiologischen Abproduktverwertung, das geeignet ist, ammoniakhaltige wäßrige Dispersionen und Lösungen mit biologisch abbaubaren organischen Substanzen, so Abprodukte der Landwirtschaft, wie Gülle, so Abprodukte der Lebensmittelindustrie, wie Schlachtabfälle und Abprodukte der chemischen Industrie unverdünnt zu sogenanntem Biogas und hochwertigen natürlichen Düngemitteln umzuwandeln.

Charakterisierung des bekannten Standes der Technik

Es ist allgemein bekannt, daß organische Stoffe, bevorzugt Abprodukte aus verschiedenen Produktionszweigen, mikrobiologisch unter anaeroben Bedingungen in ein hochwertiges brennbares Gas, sogenanntes Biogas umgewandelt werden können. Dabei erfolgt der Abbau der organischen Bestandteile, vorwiegend Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette, zweistufig. Sogenannte säurebildende Bakterien spalten die Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette in niedermolekulare Fettsäuren, die danach in einer zweiten Stufe durch methanbildende Bakterien weiter in Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden.

Es ist weiter allgemein bekannt, daß ein steigender Ammoniak- bzw. Ammoniumgehalt die methanbildenden Mikroorganismen erst hemmt und bei hoher Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentration irreversibel schädigt. Die Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentration wird von den methanbildenden Mikroorganismen in Abhängigkeit von den Milieubedingungen, wie Pufferwirksamkeit des Substrates, pH-Wert usw., unterschiedlich toleriert. Kaltwasser (B.J. Kaltwasser: Biogas regenerative Energieerzeugung durch anaerobe Fermentation organischer Abfälle in Biogasanlagen, Bauverlag Berlin 1980) gibt eine Abhängigkeit der sogenannten Ammoniaktoxizität für ammonium- bzw. ammoniakhaltige Substrate an, aus der hervorgeht, daß bei steigenden pH-Werten z. B. von 7,5 auf 8,0 eine starke Erhöhung der Ammoniumtoxizität beobachtet wird. Des Weiteren ist bekannt, daß Abprodukte mit hohen Ammonium- bzw. Ammoniakkonzentrationen sich nur dann anaerob fermentieren lassen, wenn diese Hemmstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser oder Abwasser abgesenkt wird (E. Scheurer: Untersuchungen zum anaeroben Abbau von Hühnerflüssigmist; Dissertation Universität Hohenheim 1986)

Durch diese Verdünnung steigt jedoch die für die mesophile oder thermophile Fermentation aufzuheizende Flüssigkeitsmenge des Substrates und die anschließend zu verwertende Faulgutmenge stark an, was sich u. a. nachteilig auf den Heizenergiebetrag, die Reaktorgröße und die Transportkosten auswirkt.

Es ist bekannt, daß Ammoniak aus verdünnten Lösungen beseitigt werden kann. Dabei sind prinzipiell 3 Methoden gebräuchlich:

- die destillative Entfernung aus alkalisch reagierenden Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten DE PS 3520934
- die Alkalisierung mittels Basen, wie Alkali- oder Erdalkalibasen und Gasstrippung des Ammoniaks aus ammoniakhaltigen Flüssigkeiten DE OS 2722419
- die Kopplung von Alkalisierung und Dampfstrippung zur Ammoniakentfernung DE OS 2911745, DE OS 2722559.

Im DE Patent 2952794 wird die Möglichkeit der Kopplung von Alkalisierung und Dampfstrippung zur Ammoniakbeseitigung für Gülle beschrieben.

Ammonium- bzw. ammoniakenthaltende organische Abprodukte reagieren in den meisten Fällen durch den o. g. ersten Schritt des Substratabbaues zu Carbonsäuren neutral bzw. schwach sauer.

Aus diesen Substraten kann nur nach Alkalisierung durch Stripplung in der beschriebenen Weise Ammoniak abgetrennt werden. Diese Methode verlangt jedoch den Einsatz molarer Mengen Basen, bezogen auf das abzutrennende Ammoniak.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein neues anaerobes mikrobiologisches Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, ammonium- bzw. ammoniakhaltige wäßrige Dispersionen und Lösungen, die biologisch abbaubare organische Substanzen enthalten, so Abprodukte der Landwirtschaft, wie Gülle, so Abprodukte der Lebensmittelindustrie, wie Schlachtabfälle und Abprodukte der chemischen Industrie unverdünnt zu Biogas und hochwertigen Düngemitteln umzuwandeln und dabei das enthaltene Ammoniak abzutrennen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur anaeroben mikrobiellen Fermentation ammonium- bzw. ammoniakhaltiger wäßriger Dispersionen und Lösungen, die biologisch abbaubare organische Substanzen enthalten, zu entwickeln, das ermöglicht, das Substrat unverdünnt zu Biogas und hochwertigen Düngemitteln umzuwandeln und das enthaltene Ammoniak teilweise oder vollständig abzutrennen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß nach dem bekannten Substratabbau zu Carbonsäuren bei Temperaturen von 0-65°C eine Selbstalkalisierung des Faulschlammes durch die anaerobe Fermentation überraschender Weise ausgenutzt werden kann, um aus einem Teil des ausgekreisten Reaktionsmediums allein oder im Gemisch mit Substrat, durch Dampfen oder Gasstrippung Ammoniak zu entfernen. Das sowohl ammonium- bzw. ammoniakverringerte Gemisch, als auch der ammonium- bzw. ammoniakverringerte Teil des Faulschlammes kann allein oder im Gemisch mit ammonium- bzw. ammoniakreichem Substrat nach Rückführung in das Reaktionssystem ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln fermentiert werden, so daß Biogas und hochwertige Düngemittel entstehen.

Die Selbstalkalisierung erfolgt dadurch, daß bei der anaeroben Fermentation organische Säuren zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden, die als Gase das Reaktionssystem verlassen. Dadurch steigt während der Fermentation der pH-Wert an. Bei stark ammonium- bzw. ammoniakhaltigen Substraten erfolgt durch diesen pH-Wert-Anstieg auf über 7 eine Selbstalkalisierung. Obwohl sich durch diesen steigenden pH-Wert die Ammoniaktoxizität für die Mikroorganismen verstärkt, macht erst die Kombination der Ammoniakstrippung bei hohen pH-Werten aus einem Teil des Faulgutes vor bzw. nach der Vermischung mit ammonium- bzw. ammoniakreichem Substrat eine mikrobielle anaerobe Fermentation des Substrates ohne Verdünnungsmittel möglich. Bei wenig ammonium- bzw. ammoniakhaltigen Substraten tritt die Selbstalkalisierung erst nach Abpufferung des Frischsubstrates mit Alkali- bzw. Erdalkalibasen und anschließender Fermentation ein. Danach ist die Ammoniakstrippung selbst bei geringen Ammonium- bzw. Ammoniakkonzentrationen möglich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Biogasreaktor von 20l Inhalt und einem Reaktionsvolumen von 18l wird kontinuierlich Hühnergülle bei einer Temperatur von 35°C fermentiert. Der Reaktor wird alle 24 Stunden mit 0,6l Hühnergülle beschickt, so daß sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der Reaktionsmasse von 30 Tagen ergibt. Die verwendete Hühnergülle besitzt folgende Eigenschaften:

- Konzentration des Feststoffgehaltes 22,3Ma.-%
- Konzentration des organischen Feststoffgehaltes 16,2Ma.-%
- Konzentration des freien Ammoniaks 11,0g/l
- Konzentration der flüchtigen organischen Fettsäuren, bezogen auf Essigsäure 19,7 g/l.

Die Dosierung wird wie folgt durchgeführt:

0,3l Faulschlamm werden dem Reaktor entnommen und mit 0,6l frischem Substrat vermischt. Dieses Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Es werden 65,0ml Kondensat mit einem Ammoniakgehalt von 6,0g erhalten. Das in seinem Ammonium- bzw. Ammoniakgehalt verarmte Gemisch wird dem Reaktor zur Fermentation zugegeben und 0,235l Faulschlamm werden zur Einhaltung der Konstanz des Reaktionsvolumens abgezogen. Der Reaktor produziert 50,0l Biogas in 24 Stunden. Der Ammonium- bzw. Ammoniakgehalt im Faulgut schwankt zwischen 4,5-6,5g/l. Der pH-Wert des Faulschlammes ist durch Selbstalkalisierung infolge der Fermentation gegenüber dem Frischsubstrat trotz Ammoniakabtrennung von 6,5 auf 8,4 gestiegen.

Beispiel 2

In einem Biogasreaktor von 20,0 l Inhalt und einem Reaktionsvolumen von 18,0 l wird kontinuierlich Hühnergülle bei einer Temperatur von 35°C fermentiert. Der Reaktor wird alle 24 Stunden mit 0,6 l Hühnergülle beschickt, so daß sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der Reaktionsmasse von 30 Tagen ergibt. Die verwendete Hühnergülle besitzt folgende Eigenschaften:

- Konzentration des Feststoffgehaltes 22,3 Ma.-%
- Konzentration des organischen Feststoffgehaltes 16,2 Ma.-%
- Konzentration des freien Ammoniaks 11,0 g/l
- Konzentration der flüchtigen organischen Fettsäuren, bezogen auf Essigsäure 19,7 g/l.

Die Dosierung erfolgt, indem 1 l Faulschlamm entnommen wird. Dieser Faulschlamm wird bei 35°C einer Ammoniakstrippung im Vakuum unterzogen. Es werden 75 g Destillat mit einem Ammoniakgehalt von 6,5 g erhalten. Der ammonium- bzw. ammoniakreduzierte Faulschlamm wird mit 0,3 l Frischsubstrat zur Verbesserung dessen Fließeigenschaften vermischt und dem Reaktor zugegeben. Zur Einhaltung der Konstanz des Reaktionsvolumens werden 0,225 l Faulschlamm aus dem Reaktor entnommen.

Beispiel 3

In einem Biogasreaktor von 20 l Inhalt und einem Reaktionsvolumen von 18 l wird kontinuierlich ein Gemisch, bestehend aus 40% homogenisierten Schlachtabfällen und 60% Schweinegülle fermentiert. Das Substratgemisch besitzt folgende Eigenschaften:

- Konzentration des Feststoffgehaltes 7,1 Ma.-%
- Konzentration des organischen Feststoffgehaltes 6,05 Ma.-%
- Konzentration des Ammonium- bzw. Ammoniakstickstoffs 4,5 g/l
- Konzentration der flüchtigen organischen Fettsäuren, bezogen auf Essigsäure 8,2 g/l
- pH-Wert 6,5.

Die Dosierung wird wie folgt durchgeführt:

Dem Reaktor wird eine Substratgemischmenge von 1,8 l zugeführt und damit eine mittlere Verweilzeit von 10 Tagen realisiert. Dieses Substrat wird durch Zugabe von 2 g Soda oder Kalk auf einen pH-Wert von 6,8 angehoben. Diese pH-Wert-Anhebung reicht aus, daß infolge der Fermentation eine Selbstalkalisierung auf einen pH-Wert von 8,0 eintritt. Zur Aufrechterhaltung der Konstanz des Reaktionsvolumens werden dem Reaktor 1,8 l Faulschlamm entnommen. Dieser Faulschlamm wird im Vakuum bei 40°C einer Ammoniakstrippung unterzogen. Dabei werden 120 ml einer 8 g Ammoniak enthaltenden Lösung gewonnen. Der Reaktor produziert 37,2 l Biogas in 24 Stunden.