

Bachelorarbeit

Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Ammoniakübertragung zwischen Gärrestteilmengen durch pH-Wert-Variation bei der Kreislaufstrippung

Zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Engineering
im Studiengang Umwelttechnik und Regenerative Energien
an der Fakultät Physikalische Technik/Informatik
der Westfälischen Hochschule Zwickau

eingereicht von

Mirko Nötzold

geboren am 17.12.1997

1. Prüfer/ Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Hans-Dieter Schnabel

2. Prüfer/ Gutachter:

Prof. Dr. Bernhard Gemende

Betreuer:

Dipl.-Ing. Björn Schwarz

Ausgabedatum:

17.05.2021

Abgabedatum:

12.07.2021

Autorenreferat

Durch Überdüngung infolge der intensiven Landwirtschaft wird in einigen Regionen Deutschlands der Nitratgrenzwert im Grundwasser überschritten. Aus diesem Grund wurde zum Umweltschutz die Ausbringung von stickstoffhaltigem Wirtschaftsdünger wie beispielsweise Gärrest verschärft. Um dennoch eine flexible Ausbringung zu ermöglichen, bedarf es einer gezielten Gärrestaufbereitung. Dies ist durch eine systematische Ammoniakverschiebung mit Hilfe der Kreislaufstrippung möglich. In der vorliegenden Bachelorarbeit wurde dafür der Einfluss des pH-Werts auf den Ammoniakübertrag bei der Kreislaufstrippung experimentell untersucht. Bestimmt wurde der Übertrag durch Messungen der Ammoniumionenkonzentration im Gärrest mit Hilfe der Ionenchromatographie. Zusätzlich wurde die Auswirkung einer externen Ansäuerung sowie der Einfluss des Puffervermögens auf den Chemikalienverbrauch untersucht. Die Messergebnisse zum Ammoniakaustrag zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert. Der Ammoniaketrug ist im Gegensatz dazu im Bereich von pH 5 bis pH 7 bei einer Temperatur von 20 °C relativ pH-Wert-unabhängig. Die Ergebnisse der externen Ansäuerung ergaben ein deutliches Einsparungspotenzial an Base während der Kreislaufstrippung durch das Ausschleusen der ausgetriebenen Gase. Die Titrations der drei verschiedenen Gärrestchargen zeigen, dass das Puffervermögen selbst bei Gärrest aus der gleichen Biogasanlage großen Schwankungen unterliegt.

Abstract

Due to intensive agriculture, the limited value for nitrogen in groundwater in some regions in Germany is exceeded. Therefore, stricter rules for the spreading of nitrogen-containing farm manure such as digestate were necessary to protect the environment. This is why farmers get in trouble to store larger amounts of digestate during the winter months. To solve this problem, nitrogen is separated into two different digestate fractions. It is possible to use a gas circulation for this separation process. The ammonia will be shifted by the gas flow. With this technique the ammonia can be concentrated in one fraction and reduced in the other one. This allows farmers more flexibility in fertilising their fields with digestate. To realise this project, the impact of the pH-value on the transfer of ammonia was researched in the main part of this bachelor thesis. To analyse the ammonia transfer, the ammonium ion concentration in the digestate was measured by ion chromatography. Also, the influence of external acid addition to the base consumption was explored. Furthermore, the buffer capacity of digestate was analysed. Titration curves were used for this purpose. The results show that the ammonia discharge depends on the pH-level. In contrast, the storage of ammonia between pH 5 to pH 7 is independent of the pH-value (at 20 °C). The differences in the ammonia shift are only small in this pH-range. The experiments on the external acid addition expose a huge saving of base by removing released gas from the stripping system. Titration curves of three different digestates point out the varied buffer capacities although they are all from the same biogas plant.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung meiner Bachelorarbeit unterstützt haben. Die Abteilung Biomassetechnologien und Membranverfahrenstechnik am Standort Dresden integrierte mich von Beginn an in ihr Team. Für die tatkräftige Unterstützung bin ich dem gesamten Team sehr dankbar.

Besonderer Dank gilt meinem betrieblichen Betreuer Ing. Björn Schwarz für das entgegengebrachte Vertrauen. Weiterhin möchte ich mich für die Unterstützung während der Versuche sowie für die Hinweise zur Anfertigung der schriftlichen Arbeit bedanken.

Dank gebührt ebenfalls meinem Hochschulbetreuer Prof. Dr.-Ing. Hans-Dieter Schnabel für die fachliche Betreuung bei der Erstellung der Arbeit.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für ihre zahlreiche Unterstützung bedanken. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei meiner Freundin Anna für das Korrekturlesen der Arbeit, für ihre Geduld sowie für ihr offenes Ohr.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Symbolverzeichnis	IX
1 Einleitung.....	12
1.1 Motivation.....	12
1.2 Eingliederung in den Forschungskontext.....	13
1.3 Zielstellung	14
2 Theoretische Grundlagen	15
2.1 Düngung	15
2.1.1 Wasserbelastung durch zu hohe Stickstoffdüngung	15
2.1.2 Luftverschmutzung durch Stickstoffdüngung	16
2.1.3 Düngeverordnung	18
2.2 Ammoniak.....	18
2.2.1 Eigenschaften von Ammoniak	19
2.2.2 Wirkung von Ammoniak auf den Menschen	20
2.2.3 Beeinflussung des Ammoniak-Ammonium-Gleichgewichts und die Folgen auf die Ammoniakemission aus Gärrest	20
2.3 Puffersysteme im Gärrest.....	23
2.3.1 Carbonatpuffer	25
2.3.2 Ammoniak-Ammonium-Puffer	26
2.3.3 Phosphatpuffer.....	27
2.3.4 Kurzkettige organische Fettsäuren	28
2.4 Gärrest und Gärrestaufbereitung.....	29
3 Material und Methoden	32
3.1 Material	32
3.1.1 Gärrest.....	32

3.1.2	Verwendete Chemikalien	33
3.2	Vorversuche.....	35
3.2.1	Bestimmung des freiwerdenden Gasvolumens durch externe Ansäuerung	35
3.2.2	Messung des Volumenstroms in der Versuchsanlage	36
3.3	Aufbau des Versuchsstands zur Kreislaufstrippung.....	37
3.4	Funktionsprinzip der Versuchsanlage.....	38
3.5	Versuchsplanung und Versuchsdurchführung der Kreislaufstrippung	39
4	Ergebnisse.....	41
4.1	Fehlerbetrachtung	41
4.2	Vorversuche	41
4.2.1	Test der Versuchsanlage	41
4.2.2	Einfluss der vorgeschalteten Säurezugabe und CO ₂ -Abtrennung.....	43
4.2.3	Messung des Volumenstroms	46
4.2.4	Titration der Gärreste	47
4.3	Einfluss des pH-Werts auf den Ammoniak eintrag.....	50
4.3.1	Strippung 1.....	50
4.3.2	Strippung 2.....	52
4.3.3	Strippung 3.....	54
4.3.4	Diskussion.....	56
4.4	Einfluss des pH-Werts auf den Ammoniak austrag.....	59
4.4.1	Strippung 4.....	60
4.4.2	Strippung 5.....	61
4.4.3	Diskussion.....	63
4.5	Kontinuierliche pH-Wert-Korrektur im Vergleich zur einmaligen Chemikalienzugabe zu Beginn	65
4.5.1	Strippung 6.....	65
4.5.2	Strippung 7.....	68
4.5.3	Diskussion.....	71
5	Zusammenfassung und Ausblick	72
6	Literaturangaben.....	75

Abbildungsverzeichnis

<u>Abbildung</u>	<u>Abbildungsbezeichnung</u>	<u>Seite</u>
Abbildung 1:	Löslichkeit von Ammoniak in Abhängigkeit von der Temperatur bei 101,3 kPa [16, S. 116 – 118; 129]	19
Abbildung 2:	Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht in Wasser in Abhängigkeit des pH-Werts sowie der Temperatur	21
Abbildung 3:	oben Hägg-Diagramm; unten Pufferindex [26, S. 11].....	25
Abbildung 4:	oben Hägg-Diagramm; unten Pufferindex [26, S. 12].....	26
Abbildung 5:	pH-Wert-abhängige Dissoziation von Phosphorsäure [24, S. 168].....	27
Abbildung 6:	Versuchsaufbau zur Bestimmung des entweichenden Gasvolumens	36
Abbildung 7:	Schematische Darstellung der wichtigsten Bestandteile des Versuchsaufbaus (links) und Foto der Versuchsanlage (rechts)	37
Abbildung 8:	Volumenstrom durch die Versuchsanlage in Abhängigkeit von der Zeit....	46
Abbildung 9:	Titrationenkurven der Gärresttitration mit Natronlauge.....	47
Abbildung 10:	Titrationenkurven der Gärresttitration mit Schwefelsäure.....	48
Abbildung 11:	Ammoniakübertrag bei Strippung 1	51
Abbildung 12:	Ammoniakübertrag bei Strippung 2	53
Abbildung 13:	Ammoniakübertrag bei Strippung 3	55
Abbildung 14:	Vergleich von Strippung 1, 2 und 3.....	57
Abbildung 15:	Ammoniakübertrag bei Strippung 4	60
Abbildung 16:	Ammoniakübertrag bei Strippung 5	62
Abbildung 17:	pH-Verlauf im kleinen Reaktor über das Wochenende ohne pH-Korrektur	63
Abbildung 18:	Ammoniakübertrag bei Strippung 6	66
Abbildung 19:	Gärrestproben von Strippung 1 (pH 7), Strippung 6 (pH 5) und Strippung 7	69
Abbildung 20:	Ammoniakübertrag bei Strippung 7	70

Tabellenverzeichnis

<u>Tabelle</u>	<u>Tabellenbezeichnung</u>	<u>Seite</u>
Tabelle 1:	Die häufigsten Fettsäuren im Überblick [26, S. 9].....	28
Tabelle 2:	Ausgewählte Parameter zur Qualitätsbeschreibung von Gärrest [28, S. 2 – 4].....	30
Tabelle 3:	Nährstoffgehalte der Fraktionen beruhend auf Modellrechnungen [6, S. 200]	31
Tabelle 4:	Trockenrückstand, organischer Trockenrückstand und organische Substanz der Gärrestproben	32
Tabelle 5:	Analysedaten der Flüssigphase nach dem Dekanter (Daten des Betreibers)	33
Tabelle 6:	Analysedaten des Herstellers der Natronlauge	34
Tabelle 7:	Analysedaten des Herstellers der Schwefelsäure	34
Tabelle 8:	Gesamtgasvolumen und dazugehörige Messunsicherheiten (aus 1 kg Gärrest)	43
Tabelle 9:	Messwerte des Gasanalysators	44
Tabelle 10:	Volumina der entweichenden Gase bei der Ansäuerung (aus 1 kg Gärrest) .	44
Tabelle 11:	Abschätzung des Einsparungspotenzials pro kg Gärrest.....	45
Tabelle 12:	Pufferkapazität der Gärreste	49
Tabelle 13:	pH-Schwankung bei Strippung 1 im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)	50
Tabelle 14:	pH-Schwankung bei Strippung 2 im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)	52
Tabelle 15:	pH-Schwankung bei Strippung 3 im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)	54
Tabelle 16:	Durchschnittliche pH-Schwankung des Gärrests über Nacht	56
Tabelle 17:	Übertragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des pH-Werts (Vorversuche).	58
Tabelle 18:	Vergleich der Einsparung an Natronlauge	58
Tabelle 19:	Effizienzvergleich von Strippung 1 bis 3	59
Tabelle 20:	pH-Schwankung im kleinen und großen Reaktor	60
Tabelle 21:	pH-Schwankung im kleinen und großen Reaktor	61
Tabelle 22:	Effizienzvergleich von Strippung 4 und 5.....	64
Tabelle 23:	pH-Schwankung im kleinen und großen Reaktor	66
Tabelle 24:	Effizienzvergleich von Strippung 5 und 6.....	68

Abkürzungsverzeichnis

A^-	konjugierte Base
A^{v-}	Anionen
ν	stöchiometrischer Faktor
HA	Säure
IC	Ionenchromatographie
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
Ma.-%	Masseprozent
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
N_{gesamt}	Gesamtstickstoff
N_{org}	gesamter organischer Stickstoff
NawaRo	nachwachsende Rohstoffe
$NH_3 \cdot n H_2O$	Ammoniak-Hydrat
$(NH_4)_v A$	Ammoniumsalz
NH_4^+-N	Ammonium-Stickstoff (der im Ammonium gebundene Stickstoff)
NPK-Dünger	Volldünger mit Stickstoff, Phosphor und Kalium als pflanzenverfügbare Nährstoffe
N-Shift	Name des Projektes (Stickstoffverschiebung)
ppm	parts per million (10^{-6})
PT 1000	Sensor zur Temperaturmessung
REA-Gips	Gips, welcher bei der Entschwefelung von Rauchgas (beispielsweise in Kohlekraftwerken) durch die Entfernung von Schwefeldioxid mit einer Calciumoxid- oder Calciumcarbonatsuspension in Gegenwart von Sauerstoff gewonnen wird
Vol.-%	Volumenprozent

Symbolverzeichnis

<u>Formelzeichen</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
a	-	Aktivität
β	$\frac{\text{g}}{\text{l}}$	Massenkonzentration
c	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	Konzentration
Δm	kg	Messabweichung der Waage
ΔV	l	Messabweichung bei der Volumenbestimmung
ΔV_B	l	Abweichung der maximalen Befüllung des Messbechers/Eimers
ΔV_{Mes}	l	Messabweichung des Messzylinders
FM	g, kg	Frischmasse, entspricht der Masse des Originalgärrests
$H_{2,1}$	Pa	Henry-Konstante
K_s	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	Säurekonstante
M	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	molare Masse
m_{Eintrag}	g	Masse des übertragenen Ammoniaks durch die Kreislaufstrippung
$m_{\text{Eintrag; 23h}}$	g	Masse des übertragenen Ammoniaks durch die Kreislaufstrippung in 23 h
$m_{\text{Gär.}}$	kg	Masse des vorgelegten Gärrests
$m_{\text{nach Ver.}}$	kg	Masse des Messbechers/Eimers nach Verdrängung durch den Gasbeutel
m_v	kg	Masse des vollen Messbechers/Eimers (mit Wasser)
n	mol	Gesamtstoffmenge
$n_i(\text{aq})$	mol	Stoffmenge des i-ten Stoffes in der Flüssigkeit
$n_i(\text{g})$	mol	Stoffmenge des i-ten Stoffes in der Gasphase
$n_2(\text{aq})$	mol	Stoffmenge des gelösten Gases in der Flüssigkeit
$n_2(\text{g})$	mol	Stoffmenge des gelösten Gases in der Gasphase

o. S.	$\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	Masse der organischen Substanz (Masse der Probe nach Trocknung bei 105 °C minus der Masse der geglähten Probe bei 550 °C) bezogen auf die Frischmasse (FM)
o TR	%	organischer Trockenrückstand (Differenz zwischen Trockenmasse und Masse nach dem Glühen bezogen auf die Trockenmasse der Probe (Trocknung bei 105 °C))
p	Pa	Druck
p ₂	Pa	Partialdruck des gelösten Gases
PB	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	Pufferkapazität im basischen Milieu
pH	-	negativer dekadischer Logarithmus der Hydroniumionenkonzentration
pKs	-	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PS	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	Pufferkapazität im sauren Milieu
ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{l}}$	Dichte
ρ _W	$\frac{\text{kg}}{\text{l}}$	Dichte von Wasser
T	K	Temperatur in Kelvin
t	min oder h	Zeit
TR	%	Trockenrückstand (Trockenmasse (nach Trocknung bei 105 °C) bezogen auf die Frischmasse)
V	l	Volumen
V _{Fl}	l	Volumen der Saugflasche mit Ansatzstück
V _{Gär.}	l	Volumen des vorgelegten Gärrests
V _{ges}	l	Gesamtgasvolumen in der Versuchsanordnung am Ende des Versuchs zur externen Ansäuerung

$V_t(\text{H}_2\text{SO}_4)$	I	zugegebene Schwefelsäuremenge für die Korrektur des pH-Werts während der Kreislaufstrippung bis zum Zeitpunkt t
$V_{23\text{ h}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	I	gesamte Zugabemenge an Schwefelsäure für die pH-Korrektur während der Kreislaufstrippung bis einschließlich 23 h
$V_{\text{Tüte}}$	I	Volumen des leeren Gasbeutels
x_2	-	Löslichkeit
y_2	-	Stoffmengenanteil des Gases in der Gasphase

1 Einleitung

1.1 Motivation

In den letzten Jahren gewann der Umwelt- und Klimaschutz immer mehr an Bedeutung, besonders durch die „Fridays For Future“-Bewegung rückte dieser in den Fokus der Öffentlichkeit. Dass Gewässer vor Nitratverschmutzungen aus der Landwirtschaft geschützt werden müssen, ist allerdings schon viel länger bekannt. Bereits im Dezember 1991 erschien die Europäische Richtlinie „zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen“ [1]. Spätestens nach der Veröffentlichung des „Nitratberichts 2012“ wurde deutlich, dass in Deutschland die getroffenen Maßnahmen nicht ausreichen, um die Ziele für den Gewässerschutz einzuhalten. Nach dem Urteil des Europäischen Gerichtshofs im Vertragsverletzungsverfahren gegen die Bundesrepublik Deutschland am 21. Juni 2018 bestand dringender Handlungsbedarf, um die drohenden Strafzahlungen an die Europäische Union abzuwenden. Infolgedessen wurde die Düngeverordnung, welche die Vorgaben der EU-Nitratrichtlinie in nationales Recht umsetzt, erneut überarbeitet [2, S. 596]. Sie ist am 1. Mai 2020 in Kraft getreten und regelt unter anderem die Ausbringung von stickstoffhaltigen und phosphathaltigen Düngemitteln wie beispielsweise Gülle und Gärrest deutlich strenger (siehe Kapitel 2.1.3) [3, S. 1]. Vor allem die Düngebeschränkungen im Herbst sowie die darauffolgende Sperrfrist stellt nun auch Biogasanlagenbetreiber in Gebieten mit einer geringen Viehbesatzdichte vor Probleme, wodurch das Interesse an einfachen und kostengünstigen Gärrestaufbereitungsverfahren zur Einsparung von Lager- sowie Transportkosten weiter steigt. Durch den Einsatz der gezielten Stickstoffseparation mit Hilfe einer Kreislaufstrippung, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, ist es möglich, eine stickstoffarme sowie stickstoffreiche Teilfraktion zu erzeugen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist der relativ einfache und robuste Aufbau.

In der stickstoffreichen Teilfraktion werden die Ammoniumionen angereichert, wodurch der pflanzenverfügbare Stickstoff pro Kubikmeter Gärrest steigt. Infolgedessen sinkt die benötigte Menge an Dünger zur Deckung des Stickstoffbedarfs bei der Düngung im Frühjahr. Gleichzeitig können durch reduzierte Transport- und Ausbringungskosten auch Felder in größerer Entfernung wirtschaftlich mit Gärrest gedüngt werden [4, S. 9, 15 – 16]. Des Weiteren ist es denkbar, dass aufgrund des erhöhten Nährstoffgehalts die stickstoffreiche Teilfraktion als Flüssigdünger verkauft werden kann. Dies könnte z. B. das Problem der umweltgerechten Entsorgung von Gülle bzw. Gärrest von Unternehmen mit einer hohen Viehdichte lösen.

Der ebenfalls hergestellte stickstoffarme Dünger kann z. B. im Herbst ausgebracht werden. Aufgrund der reduzierten Stickstofffracht ist es möglich, mehr Gärrest auszubringen, bis die Obergrenze der maximal erlaubten Stickstoffdüngung erreicht ist. Dadurch wird die

Wirtschaftlichkeit der Gärrestausbringung gesteigert. Gleichzeitig wird die benötigte Lagerkapazität für die Zeit der Sperrfrist reduziert, was zur Senkung der Lagerkosten führt [4, S. 9]. Im Rahmen der Energiewende sind einige neue Biogasanlagen entstanden, wodurch der potenzielle Absatzmarkt für Gärrestauffbereitungsanlagen ebenfalls gewachsen ist. In den letzten 10 Jahren stieg die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland von 5205 auf 9527, was eine Steigerung um ca. 83 % bedeutet [5]. In Anbetracht dessen, dass einige Wissenschaftler davon ausgehen, dass die bis jetzt getroffenen Beschränkungen für die Stickstoffdüngung noch nicht ausreichen, um die weitreichenden Konsequenzen der Stickstoffüberdüngung zu vermeiden (siehe Kapitel 2.1.1 und 2.1.2), wird auch in Zukunft der Bedarf an Gärrestauffbereitungsverfahren weiter an Bedeutung gewinnen [2, S. 601 – 603].

1.2 Eingliederung in den Forschungskontext

Das Projekt N-Shift wird gemeinsam durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden und Hermsdorf bearbeitet. Im Rahmen dieses Projekts sollen zwei Verfahren zur gezielten Stickstoffverschiebung im Gärrest erforscht werden, um eine flexible sowie effiziente Stickstoffdüngung zu ermöglichen. Prinzipiell ist das Vorhaben in zwei Phasen unterteilt. Momentan befindet sich das Projekt am Anfang der ersten Phase. Anhand der Versuche im Labormaßstab sollen erste Abschätzungen über die Wirtschaftlichkeit der Verfahren getroffen werden. Nach einer positiven Evaluation könnte dann das Verfahren in Phase zwei in kleintechnischen Versuchsanlagen weiter erforscht werden, um konkrete Aussagen über die mögliche großtechnische Umsetzung zu treffen.

Derzeit wird bereits ein anderes Strippverfahren zur Gärrestauffbereitung am Markt angeboten, bei dem ein Strippmedium wie z. B. Luft oder Dampf eingeblasen wird, um den Ammoniak der Flüssigphase in die Gasphase zu überführen. Durch eine Erwärmung oder die Zugabe von Basen kann der Vorgang unterstützt werden. Der Ammoniak in der Gasphase wird anschließend z. B. in einer Schwefelsäurelösung bzw. in einem Wasser-REA-Gips-Gemisch gebunden, wodurch handelsüblicher Mineraldünger entsteht [6, S. 199 – 200].

Im Gegensatz dazu sollen im Projekt N-Shift Verfahren entwickelt werden, bei denen die Stickstofftrennung direkt in zwei räumlich getrennten Gärrestfraktionen erfolgt, um eine Ausbringung mit gewöhnlichen Technologien zu gewährleisten. Für die Umsetzung ist die Erforschung von zwei verschiedenen Verfahren vorgesehen. In Hermsdorf wird die Trennung mit Hilfe von keramischen Membrankontakten untersucht. Im zweiten Verfahren wird die Kreislaufstrippung am Standort in Dresden erforscht (zum Teil im Rahmen dieser Arbeit). Dabei wird der Einfluss des pH-Werts und der Temperatur auf die Trennleistung sowie die

Auswirkungen eines zwischengeschalteten Mediums zur Bindung des Ammoniaks ermittelt. Weiterhin soll die Wirkung der Strippintensität sowie die Viskosität des Gärrests auf die Trennleistung untersucht werden. Das gesamte Projekt wird durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft im Rahmen des Förderprogrammes Nachwachsende Rohstoffe finanziert.

1.3 Zielstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss verschiedener Parameter auf die Effektivität der Ammoniakübertragung von einer Gärrestteilmenge auf eine andere Teilmenge mit Hilfe der Kreislaufstrippung untersucht werden. Dabei steht die Auswirkung der gezielten pH-Wert-Einstellung auf den Austrag sowie Eintrag des Ammoniaks im Vordergrund. Des Weiteren soll der Effekt der Temperaturänderung sowie die Art der Säuren- bzw. Basenzugabe (kontinuierliche vs. einmalige Zugabe) erforscht werden. Die Kreislaufstrippung soll dabei hinsichtlich des Übertragungsverhaltens und der absoluten Menge des übertragenen Ammoniaks untersucht werden. Außerdem soll der dafür benötigte Einsatz an Chemikalien analysiert werden. Eine weitere Frage ist das mögliche Einsparungspotenzial der Basenzugabe durch eine vorgeschaltete externe Ansäuerung.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Düngung

Die richtige Nährstoffversorgung ist für das Wachstum der Nutzpflanzen essenziell wichtig. Fehlt es an pflanzenverfügbaren Nährstoffen im Boden, sinkt der Ertrag, was zu finanziellen Verlusten führt. Um die Fruchtbarkeit der Böden zu erhalten bzw. zu verbessern, müssen die durch die Nutzpflanzen entzogenen Nährstoffe dem Boden wieder zugeführt werden. Der Nährstoffausgleich kann mit organischen und mineralischen Düngern realisiert werden. Probleme entstehen immer dann, wenn die Viehdichte zu groß ist und ein Großteil der Futtermittel zugekauft werden. Infolgedessen ist eine Rückführung der Nährstoffe auf die Ackerflächen durch die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern nicht mehr komplett möglich. Aufgrund dessen kommt es durch die intensive Landwirtschaft bei der Produktion von kostengünstigen landwirtschaftlichen Erzeugnissen auf vielen Nutzflächen zur Überdüngung. Dies hat gravierende Auswirkungen auf das Ökosystem [7].

In den folgenden Unterkapiteln wird ausschließlich auf die Auswirkungen der Stickstoffdüngung eingegangen, da im Rahmen dieser Arbeit die Trennung von Stickstoff in Form von Ammoniak/Ammoniumionen untersucht wurde.

2.1.1 Wasserbelastung durch zu hohe Stickstoffdüngung

Durch die intensive Landwirtschaft wird seit vielen Jahren mehr Stickstoffdünger auf die Felder ausgebracht, als die Pflanzen für ihr Wachstum benötigen. Der Anteil an pflanzenverfügbarem Stickstoff, der nicht von Pflanzen aufgenommen oder durch den Boden fixiert werden kann, wird teilweise ins Grundwasser oder in Oberflächengewässer ausgetragen. Hauptsächlich werden die Nährstoffe in Form von Ammoniumionen oder Nitraten ausgewaschen. Dies führt zur Eutrophierung der Oberflächengewässer, wodurch das Gleichgewicht der Ökosysteme gestört wird. Ein Beispiel für die Eutrophierung durch den Stickstoffeintrag ist die Nord- und Ostsee [2, S. 597 – 598]. Die Verunreinigung des Grundwassers hat direkten Einfluss auf die nationale Trinkwasserversorgung. 2004 wurde in Deutschland im Durchschnitt 74 % des Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. In manchen Gebieten wird zu 100 % aufgereinigtes Grundwasser für die Trinkwasserversorgung verwendet [8, S. 24]. Die Nitratbelastung des Grundwassers erhöht den Aufwand und somit die Kosten für die Trinkwasseraufbereitung. Die Entfernung von Nitrat aus dem Trinkwasser ist sehr wichtig, da Nitrat im Verdacht steht, im Körper zu karzinogenen N-Nitrosoverbindungen umgewandelt zu werden [2, S. 597 – 598].

Laut der Europäischen Nitratrichtlinie darf der Grenzwert für Nitrat von 50 mg/l im Wasser nicht überschritten werden. Zur Kontrolle der Einhaltung wurde das EU-Nitratmessnetz aufgebaut. Es besteht in Deutschland aus 692 Messstellen, welche den Einfluss der Landwirtschaft auf die Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers repräsentativ abbilden. Im aktuellen Nitratbericht 2020 wurden die Mittelwerte für den Zeitraum von 2016 bis 2018 neu veröffentlicht. Daraus geht hervor, dass 26,7 % der Messstellen den Nitratgrenzwert im Mittel überschreiten. An weiteren 9,5 % der Messstellen lag der Mittelwert zwischen 40 bis 50 mg/l und war somit ebenfalls erhöht [9, S. 9 – 11].

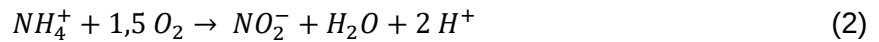
2.1.2 Luftverschmutzung durch Stickstoffdüngung

Die Emissionen des Luftschadstoffs Ammoniak stammen in Deutschland zu 95 % aus der Landwirtschaft. Etwas mehr als die Hälfte dieser Emissionen sind auf die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern und synthetischen Ammonium- und Harnstoffdüngern zurückzuführen. Die restlichen Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft stammen hauptsächlich aus den Tierställen und der Lagerung von Wirtschaftsdüngern. Ammoniak wirkt auf verschiedene Art und Weise negativ auf die Umwelt ein.

Es dient zum Beispiel als Ausgangsstoff bei der Bildung von Sekundärfeinstaub. Über komplexe chemische Reaktionen entstehen in der Atmosphäre aus Ammoniak, gelösten Säuren, Gasen und anderen Stoffen kleine Partikel. Der gebildete Feinstaub besteht unter anderem aus Salzen wie Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat. In der Atmosphäre können diese Salze zum Teil über weite Strecken, vor allem in gelöster Form, transportiert werden [10, S. 221 – 222, 11, S. 15 – 18]. Die Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft können als trockene (z. B. Feinstaubpartikel) oder nasse Deposition (z. B. im Regen gelöstes Ammoniumsalz) in die aquatischen sowie terrestrischen Ökosysteme eingetragen werden. Dies führt auch in terrestrischen Ökosystemen zur Eutrophierung, wodurch vor allem Arten, die sich an ein geringes Stickstoffangebot angepasst haben, verdrängt werden. Die damit verbundene Abnahme der Biodiversität wirkt sich negativ auf die Ökosysteme aus [2, S. 601]. Unter Anwesenheit von Wasser reagiert ein Teil des Ammoniaks zu Ammoniumionen. Dieser Vorgang wird in Kapitel 2.2.3 näher erläutert.



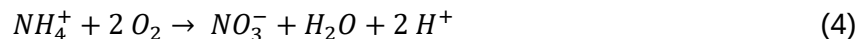
Im Boden und in Gewässern können unter aeroben Bedingungen Ammoniumionen durch Mikroorganismen über zwei Schritte zu Nitrationen oxidiert werden. Als Erstes werden die Ammoniumionen durch Ammoniumoxidierer zu Nitriten umgewandelt. In Reaktionsgleichung (2) wird dieser Vorgang vereinfacht dargestellt.



Im zweiten Schritt oxidieren die Nitritoxidierer die entstandenen Nitriten weiter zu Nitrationen.



Bei Temperaturen unter 25 °C und einem pH-Wert von kleiner als 8,2 vermehren sich die ammoniumoxidierenden Mikroorganismen langsamer als die nitritoxidierenden Mikroorganismen. Dies hat zur Folge, dass das Zwischenprodukt Nitrit (NO_2^-) sofort weiter zu Nitrat (NO_3^-) verstoffwechselt wird. Daher ist es möglich, den Vorgang der Nitrifikation vereinfacht als ein Gesamtprozess zu beschreiben und die beiden Gleichungen zusammenzufassen. Dabei wird deutlich, dass bei der Oxidation von Ammoniumionen zu Nitrationen Protonen freigesetzt werden, die eine Versauerung der Böden verursachen, obwohl Ammoniak primär als Base wirkt [12, S. 35 – 36].



Die versauernde Wirkung des Ammoniaketrags auf natürliche Ökosysteme hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf die dort lebenden Organismen.

Des Weiteren führt die Stickstoffdüngung indirekt zur Emission von Distickstoffmonoxid. Dieses kann durch Bakterien aus einem Zwischenprodukt der Ammoniumoxidation sowie bei der Denitrifikation von Nitriten entstehen. Die Wirkung von Distickstoffmonoxid auf den Treibhauseffekt ist dabei 300-mal stärker als die des Kohlenstoffdioxids. Zusätzlich schädigt es die Ozonschicht [2, S. 600, 13, S. 2].

2.1.3 Düngeverordnung

Die aktuelle Düngeverordnung vom Mai 2020 regelt unter anderem die Ausbringung von stickstoff- und phosphathaltigen Düngemitteln strenger. So darf zum Beispiel nach der Ernte der Hauptfrucht bis einschließlich 31. Januar kein stickstoffhaltiger Dünger ausgebracht werden. Ausnahmen gelten für die Düngung von Dauergrünland, welche mit maximal 80 kg Gesamtstickstoff pro Hektar bis zum 1. November gedüngt werden dürfen. Des Weiteren können unter bestimmten Voraussetzungen Zwischenfrüchte mit maximal 60 kg Gesamtstickstoff je Hektar gedüngt werden. Weiterhin wurden die Abstände zu Gewässern, auf denen kein Dünger ausgebracht werden darf, vergrößert. Die Größe des Schutzstreifens richtet sich dabei nach der Hangneigung. Zusätzliche Schutzmaßnahmen wurden für Gebiete getroffen, in denen der Nitratgrenzwert von 50 mg/l im Grundwasser überschritten wird. Unter anderem muss hier vom Gesamtstickstoffbedarf der Pflanzen primär 20 % abgezogen werden und die Ausbringung im Herbst wird noch stärker begrenzt [2, S. 597, 3, S. 9 – 10].

2.2 Ammoniak

Ammoniak dient als Ausgangsstoff für zahlreiche chemische Synthesen und wird beispielsweise für die Herstellung von Stickstoffdünger, Kunstfasern, Sprengstoff und Salpetersäure verwendet. Des Weiteren kann Ammoniak zur Entschwefelung und Entstickung von Rauchgas eingesetzt werden. Das bei der Entschwefelung gebildete Ammoniumsulfat kann zum Teil als Düngemittel in der Landwirtschaft verwendet werden. Die Düngemittelindustrie nutzt ca. 85 % des weltweit hergestellten Ammoniaks für die Weiterverarbeitung zu Stickstoffdüngern wie beispielsweise Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat.

Für die großtechnische Herstellung von Ammoniak wird nahezu ausschließlich das Haber-Bosch-Verfahren verwendet. Dabei wird mit Hilfe von Katalysatoren Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) zu Ammoniak umgesetzt. Auf natürliche Weise entsteht Ammoniak durch den Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen, die wichtigsten Vertreter sind dabei Proteine. Beispielsweise scheiden Säugetiere die Abbauprodukte des Proteinstoffwechsels in Form von Harnstoff aus. Dieser wird anschließend von Bakterien mit Hilfe des Enzyms Urease weiter verstoffwechselt. Als Endprodukte entstehen Ammoniak und Kohlenstoffdioxid [14].

2.2.1 Eigenschaften von Ammoniak

Ammoniak ist bei Raumtemperatur ein stabiles, farbloses, stechend riechendes Gas. Die molare Masse beträgt 17,03 g/mol, wodurch es wesentlich leichter als Luft ist (durchschnittliche molare Masse von Luft ca. 29 g/mol). Unter Normdruck (101,325 kPa) verflüssigt sich Ammoniak unterhalb von -33,4 °C. Bei weiterem Abkühlen erstarrt es bei -77,8 °C. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzt Ammoniak eine relativ hohe Verdampfungsenthalpie. Unter Bestrahlung mit UV-Licht, in elektrischen Entladungen und durch Erwärmung unter der Anwesenheit von Katalysatoren zerfällt Ammoniak in seine Bestandteile Wasserstoff und Stickstoff [15, S. 665].

Die Ammoniaklöslichkeit ist vom Partialdruck über der Flüssigkeit sowie von der Temperatur abhängig (siehe Kapitel 2.2.3). Bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 101,3 kPa kann ein Liter Wasser 518 g Ammoniak aufnehmen, dies entspricht rund 30,5 mol. Im Vergleich zu anderen Gasen besitzt Ammoniak eine sehr gute Löslichkeit. Bezogen auf die Stoffmenge, die sich pro Liter Wasser lösen lässt, ist Ammoniak (bei 20 °C und 101,3 kPa) rund 22.465-mal besser löslich als Sauerstoff. Im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid lässt sich rund 794-mal mehr Ammoniak pro Liter Wasser lösen. Mit steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit (siehe Abbildung 1), wodurch Ammoniak ausgetrieben wird [16, S. 116 – 118, 129].

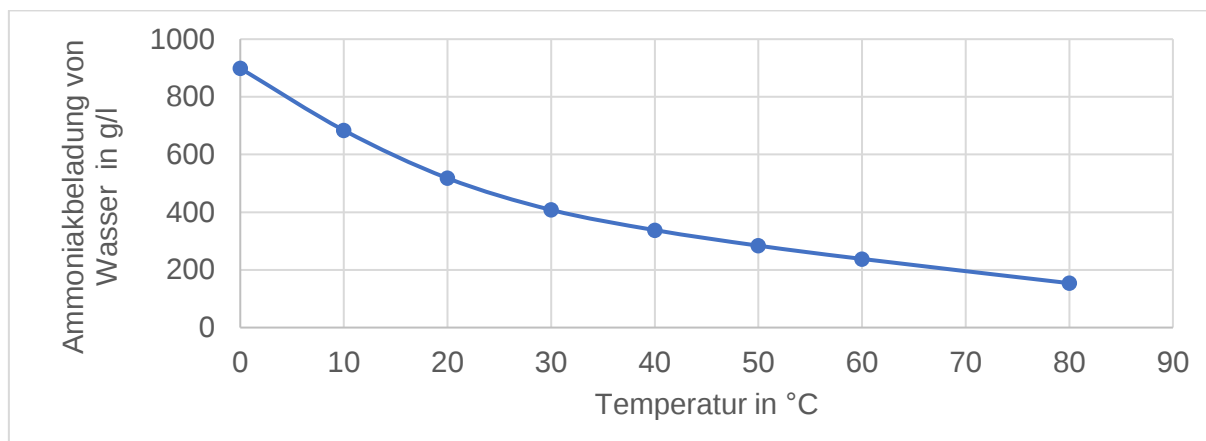


Abbildung 1: Löslichkeit von Ammoniak in Abhängigkeit von der Temperatur bei 101,3 kPa [16, S. 116 – 118, 129]

Durch das Lösen von Ammoniak steigt der pH-Wert in wässrigen Lösungen. Die charakteristische Wirkung ist darin begründet, dass Ammoniak in Wasser zum Teil in Ammoniumionen (NH_4^+) und Hydroxidionen (OH^-) dissoziiert. Auf das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht wird in Kapitel 2.2.3 genauer eingegangen. Der Großteil des gelösten Ammoniaks liegt jedoch in wässrigen Lösungen undissoziiert als Ammoniak-Hydrat ($\text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$) vor. Neben Wasser ist Ammoniak auch in Alkohol, Benzol, Aceton und Trichlormethan leicht löslich [14, 15, S. 667].

2.2.2 Wirkung von Ammoniak auf den Menschen

Ammoniakdampf schädigt die Schleimhäute, besonders stark sind dabei die Augen sowie die Atemwege betroffen. Die schädigende Wirkung reicht mit steigender Konzentration von Reizungen bis hin zu Verätzungen. Die Geruchsschwelle von Ammoniak liegt bei 1 bis 5 ppm in Abhängigkeit von der Umgebung [14]. Konzentrationen von 300 ppm sollen laut des Instituts für Arbeitsschutz aufgrund des stechenden Geruchs nicht mehr erträglich sein. Ab einer Konzentration von ca. 1700 ppm besteht Lebensgefahr. Zu akuten Vergiftungen kommt es jedoch aufgrund der starken Warnwirkung selten. Ammoniaklösungen wirken ebenfalls reizend bis ätzend auf die Haut, die Schleimhäute und die Augen [17].

Zusätzlich zur ätzenden Wirkung kann Ammoniak über die Atemwege ins Blut gelangen. Steigt die Ammoniumionenkonzentration im Blut über 35 µmol/l, kommt es in kurzer Zeit zu irreversiblen Schäden im Gehirn, was bis zum Tod führen kann. Typische Anzeichen für eine Ammoniakvergiftung sind zitternde Hände (Flattertremor der Hände) sowie Sprach- und Sehstörungen [18, S. 453 – 454].

2.2.3 Beeinflussung des Ammoniak-Ammonium-Gleichgewichts und die Folgen auf die Ammoniakemission aus Gärrest

Das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht im Gärrest ist sehr komplex aufgebaut. Über das Dissoziationsgleichgewicht steht das gelöste Ammoniak ($\text{NH}_3(\text{aq})$) in Wechselwirkung mit den in Lösung befindlichen Ammoniumionen ($\text{NH}_4^+(\text{aq})$).



Gleichzeitig befindet sich das gelöste Ammoniak ($\text{NH}_3(\text{aq})$) mit dem Ammoniak der Gasphase ($\text{NH}_3(\text{g})$) an der Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase in Wechselwirkung [19, S. 2].



Weiterhin stehen die gelösten Ammoniumionen in Wechselwirkung mit den in Lösung vorliegenden Anionen. Zusammen bilden sie ein Gleichgewichtssystem mit den entsprechenden Ammoniumsalzen. Da es sich bei Gärrest um ein sehr komplexes Stoffgemisch handelt, wird die Löslichkeit der Ammoniumsalze von einigen Faktoren beeinflusst. Beispielsweise steigt die Löslichkeit der einzelnen Ammoniumsalze mit zunehmender Gesamtionenkonzentration. Aufgrund der Vielzahl an Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HPO_4^{2-} ...) im Gärrest werden die elektrostatischen Wechselwirkungen, z.B. zwischen Ammoniumionen und Sulfationen, im

Vergleich zu einer reinen wässrigen Lösung abgeschwächt. Dies ist darin begründet, dass durch die Ausbildung der Ionenatmosphäre die Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen der entsprechenden Salze (z. B. Ammoniumsulfat) im Gärrest abnimmt. Infolgedessen steigt die Sättigungskonzentration des Salzes an. Des Weiteren ist die Löslichkeit der Ammoniumsalze von der Temperatur sowie vom pH-Wert abhängig [20, S. 166].



Im folgenden Abschnitt wird genauer auf das Dissoziationsgleichgewicht eingegangen. Die Lage des Gleichgewichts zwischen Ammoniak und Ammoniumionen ist vor allem pH-Wert- sowie temperaturabhängig. Gleichung (8) zeigt diesen Zusammenhang für wässrige Lösungen mathematisch. In Abbildung 2 wird dies anschließend für ausgewählte Temperaturen sowie für den im Rahmen der Arbeit interessanten pH-Bereich graphisch dargestellt. Gleichung (8) wurde in zwei Dissertationen sowie einer Habilitationsschrift in ähnlicher Form angegeben [12, S. 53, 21, S. 7, 22, S. 195]. Nach Vergleich der drei Schriften wurde die Gleichung wie folgt formuliert:

$$\frac{c(NH_3)}{c(NH_3) + c(NH_4^+)} = \frac{10^{pH}}{e^{\frac{6344}{T}} \cdot 10^{pH}} \quad (8)$$

Zur Überprüfung der Gleichung kann das Verhältnis für den Spezialfall, dass der pH-Wert dem pKs-Wert entspricht, bestimmt werden. Dabei muss das Verhältnis des gelösten Ammoniaks zu den gelösten Ammoniumionen 1:1 sein. Dies ist bei der oben abgebildeten Gleichung (mit geringer Abweichung) gewährleistet.

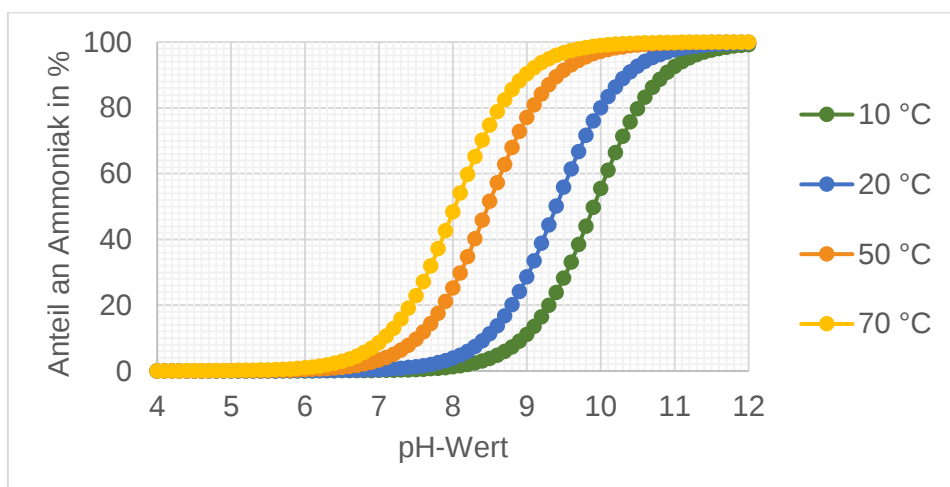


Abbildung 2: Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht in Wasser in Abhängigkeit des pH-Werts sowie der Temperatur

In Abbildung 2 wird deutlich, dass mit steigender Temperatur sowie mit steigendem pH-Wert das Gleichgewicht zugunsten von Ammoniak verschoben wird. Bei einer Temperatur von 20 °C und einem pH-Wert von rund 7,4 liegt gerade einmal 1 % als gelöstes Ammoniak vor, die restlichen 99 % sind Ammoniumionen. Bei einem pH-Wert von rund 9,4 ist das Ammoniak-Ammonium-Verhältnis 1:1. Oberhalb von pH 11,4 liegt mehr als 99 % in Form von Ammoniak vor. Wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, stellt sich schon bei einem pH-Wert von ca. 8,5 zwischen Ammoniak und Ammonium ein Verhältnis von 1:1 ein.

Durch die Konzentration des gelösten Ammoniaks wird, wie oben beschrieben, der Austausch an der Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase beeinflusst. Das Löslichkeitsgleichgewicht wird allgemein durch das Henry-Gesetz beschrieben. Unter der Annahme, dass sich die Gasphase ideal verhält, lautet das Gesetz wie folgt:

$$y_2 \cdot p = p_2 = H_{2,1} \cdot x_2 \quad (9)$$

Der Index eins steht dabei für das Lösungsmittel und der Index zwei für das gelöste Gas. Die Löslichkeit x_2 ist das Stoffmengenverhältnis (Molenbruch) des gelösten Gases (Ammoniak) bezogen auf die Gesamtstoffmenge der Flüssigphase.

$$x_2 = \frac{n_2(aq)}{\sum n_i(aq)} \quad (10)$$

Die Löslichkeit x_2 des Gases ist direkt proportional zum Partialdruck p_2 in der Gasphase. Der Proportionalitätsfaktor wird durch die Henry-Konstante $H_{2,1}$ beschrieben, welche vom Lösungsmittel sowie vom gelösten Stoff abhängig ist. Außerdem wird sie durch die Temperatur und in geringem Maß durch den Druck beeinflusst. Aufgrund von spezifischen Wechselwirkungen wie der Hydratation von polaren Molekülen oder der Dissoziation nimmt die Löslichkeit und folglich die Henry-Konstante bei steigender Temperatur ab. Da Ammoniak ein polares Molekül ist und sich ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammoniumionen ausbildet, sinkt mit steigender Temperatur die Henry-Konstante eines Wasser-Ammoniak-Gemisches. Bei Gärrest handelt es sich um ein Stoffgemisch aus vielen verschiedenen Stoffen. Um das Gesetz anwenden zu können, müsste für jeden Gärrest explizit die Henry-Konstante ermittelt werden. Das Formelzeichen y_2 in Gleichung (9) beschreibt den Stoffmengenanteil des Gases in der Gasphase analog zur Löslichkeit x_2 in der Flüssigkeit.

$$y_2 = \frac{n_2(g)}{\sum n_i(g)} \quad (11)$$

Durch Multiplikation des Stoffmengenanteils y_2 mit dem Gesamtdruck p ergibt sich der Partialdruck p_2 in der Gasphase. Bei geringen Löslichkeiten sowie Partialdrücken kann in guter Näherung die Löslichkeit durch das Henry-Gesetz beschrieben werden [23, S. 435 – 443].

Aufgrund der verschiedenen Gleichgewichte, welche miteinander im Gärrest in Wechselwirkung stehen, ist der Ammoniakaustrag sowie -eintrag von mehreren Faktoren abhängig. Beispielsweise steigt durch die Zugabe von Basen aufgrund der erhöhten Hydroxidionenkonzentration der Anteil an gelöstem Ammoniak im Gärrest. Dies führt zum Ammoniakaustrag, bis sich das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase eingestellt hat. Durch die Erhöhung der Temperatur verschiebt sich ebenfalls die Lage des Dissoziationsgleichgewichts auf die Seite des Ammoniaks. Gleichzeitig sinkt die Ammoniaklöslichkeit, wodurch es bis zur Einstellung des Gleichgewichts mit der Gasphase zum Ammoniakaustrag kommt. Durch eine kontinuierliche Entfernung des Ammoniaks aus der Gasphase wird das Gleichgewicht permanent gestört. Infolgedessen sinkt die Ammoniakkonzentration im Gärrest kontinuierlich. Die Geschwindigkeit des Ammoniakaustrags ist dabei vom Bestreben des Ammoniaks in die Gasphase überzugehen abhängig. Für den Ammoniakeintrag wird genau das Gegenteil ausgenutzt. Durch eine Absenkung des pH-Werts sowie der Temperatur wird das Gleichgewicht auf die Seite der Ammoniumionen verschoben. Infolgedessen kann weiteres Ammoniak im Gärrest gelöst werden. Diese Mechanismen werden bei der Kreislaufstrippung ausgenutzt, um das Ammoniak in den Teilfraktionen zu trennen.

2.3 Puffersysteme im Gärrest

Durch Puffersysteme ist es möglich, den pH-Wert bei einer Zugabe von Säuren oder Basen nahezu konstant zu halten. Bei der Zugabe von Säuren wirken sie als Protonensenke und bei der Zugabe von Basen als Protonenquelle. Der pH-Wert beschreibt definitionsgemäß den negativen dekadischen Logarithmus der Hydroniumionenaktivität. Für verdünnte Lösungen kann die Aktivität durch die Konzentration der Hydroniumionen in guter Näherung ersetzt werden.

$$pH = -\lg(a(H_3O^+)) \approx -\lg(c(H_3O^+)) \quad (12)$$

Die einzelnen Puffersysteme werden unterteilt in saure Puffer (z. B. Essigsäure-Acetat-Puffer), welche im sauren Milieu ihre puffernde Wirkung entfalten, und basische Puffer (z. B. Ammoniak-Ammonium-Puffer), welche im basischen Milieu als Puffer wirken. Im Folgenden wird nur noch auf die sauren Puffer eingegangen, für basische Puffer gilt die Beschreibung

analog. Bei einem sauren Puffer handelt es sich um eine schwache Säure (HA) und ihre korrespondierende Base (A^-) [24, S. 161]. Für die puffernde Wirkung ist die Lage des Dissoziationsgleichgewichts von Bedeutung. Wie stark eine Säure in wässriger Lösung dissoziiert, wird durch die Säurekonstante (K_s) beschrieben, welche temperaturabhängig ist.

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \quad (13)$$

Oft wird auch der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante (pK_s) angegeben.

$$pK_s = -\lg(K_s) \quad (14)$$

Beide Konstanten können der Literatur entnommen werden. Der pH-Wert der Puffersysteme lässt sich mit der Henderson-Hasselbalch-Puffergleichung berechnen [16, S. 136].

$$pH = pK_s + \lg \left(\frac{c(A^-)}{c(HA)} \right) \quad (15)$$

Entspricht der pH-Wert der Lösung dem pK_s -Wert, liegen Säure und korrespondierende Base in gleicher Konzentration vor. Die puffernde Wirkung erstreckt sich im Allgemeinen in einem pH-Bereich von ± 1 um den pK_s -Wert. In diesem Bereich liegen mindestens 9 % in Bezug auf die maximal mögliche Konzentration als Säure oder Base in Lösung vor. Als Maß für das Puffervermögen wird die Pufferkapazität angegeben. Zur Ermittlung dieser wird die Lösung mit Säure (Säurekapazität) bzw. Base (Basenkapazität) bis zu einem bestimmten pH-Wert titriert. Der Verbrauch an Säure/Base ist dabei das Maß für die Pufferkapazität [25, S. 8 – 9].

Für Gärrest gibt es mehrere Varianten zur Bestimmung der Säurekapazität. Beim ersten Verfahren wird analog zur Wasseranalytik nach DIN 38409 H7 mit Salzsäure bis pH 4,3 titriert. Eine weitere Methode ist die Titration nach Nordmann, welche zur Überwachung des Gärprozesses häufig eingesetzt wird.

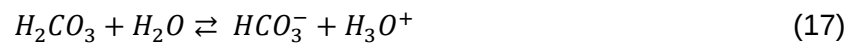
Die Pufferkapazität im Gärrest setzt sich aus verschiedenen Puffersystemen zusammen, die in den folgenden Unterkapiteln näher betrachtet werden [22, S. 95 – 96]. Die Pufferkapazität der einzelnen Puffer ist dabei maßgeblich von der Beschickung der Anlage abhängig [25, S. 12].

2.3.1 Carbonatpuffer

Der Carbonatpuffer ist der größte und somit wichtigste Puffer im Gärrest. Er entsteht durch freiwerdendes Kohlenstoffdioxid beim Abbau von organischem Material. Ein Teil des gelösten Kohlenstoffdioxids reagiert mit Wasser zur zweiprotonigen Kohlensäure.



Kohlensäure ist sehr instabil, in Abhängigkeit vom pH-Wert zerfällt sie entweder in Kohlenstoffdioxid und Wasser oder dissoziiert in Hydrogencarbonat- und Hydroniumionen. Der pK_s -Wert für die erste Dissoziationsstufe beträgt 6,35.



Hydrogencarbonat kann wiederum in einem zweiten Schritt in Carbonationen dissoziieren. Der pK_s -Wert dieser Dissoziationsstufe beträgt 10,33 [22, S. 25].



In Abbildung 3 wird im oberen Teil das Hägg-Diagramm dargestellt. Es zeigt in doppelt-logarithmischer Darstellung die Konzentrationen der einzelnen Ionen im chemischen Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der untere Teil stellt den Pufferindex schematisch dar. Er gibt an, wie viel Mol an Hydroniumionen/Hydroxidionen pro Liter Puffer zugegeben werden müssen, um eine definierte pH-Wert-Änderung zu erreichen.

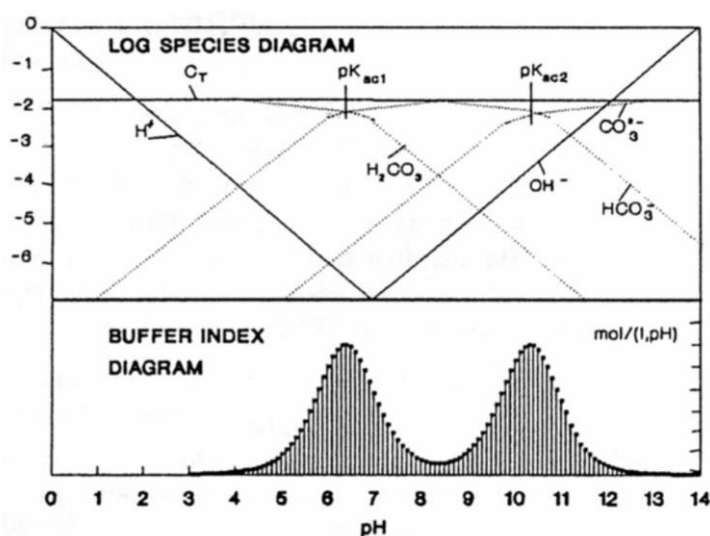


Abbildung 3: oben Hägg-Diagramm; unten Pufferindex [26, S. 11]

Analog zum Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht, welches ausführlich in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde, bilden sich im Carbonat-Kohlenstoffdioxid-System zusätzlich die folgenden Gleichgewichte aus. Hydrogencarbonat- sowie Carbonationen stehen mit Kationen in Wechselwirkung und bilden ein entsprechendes Gleichgewicht mit ihren Salzen. Des Weiteren handelt es sich bei diesem System um einen offenen Puffer. Das gelöste Kohlenstoffdioxid der Flüssigphase steht mit dem Kohlenstoffdioxid der Gasphase in Wechselwirkung. Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid sinkt dabei mit steigender Temperatur. Außerdem werden durch die Zugabe von Hydroniumionen die Gleichgewichte von Carbonat- zu Hydrogencarbonationen und schließlich zu Kohlenstoffdioxid verschoben. Ab einem pH-Wert von rund 7 steigt der Kohlenstoffdioxidanteil signifikant an, wodurch es beim Überschreiten der Löslichkeit zum Ausgasen kommt [25, S. 9 – 10].

2.3.2 Ammoniak-Ammonium-Puffer

Der Ammoniak-Ammonium-Puffer ist neben dem Carbonatpuffer der zweitgrößte Puffer im Gärrest. Die puffernde Wirkung beruht auf dem in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Dissoziationsgleichgewicht. In Abbildung 4 wird analog zur Abbildung 3 das Dissoziationsgleichgewicht und der Pufferindex dargestellt. Der pK_s -Wert der Ammoniumionen beträgt 9,25, wodurch es zur Überlagerung mit dem Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffer im Gärrest kommt [22, S. 25].

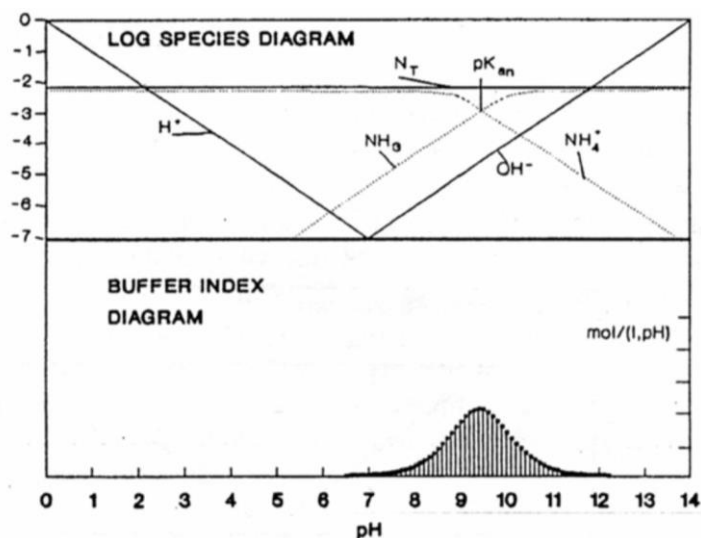
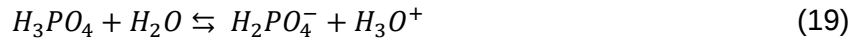


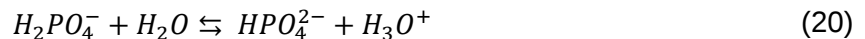
Abbildung 4: oben Hägg-Diagramm; unten Pufferindex [26, S. 12]

2.3.3 Phosphatpuffer

Die erste Dissoziationsstufe von Phosphorsäure in Dihydrogenphosphationen hat einen pK_s -Wert von 2,16, wodurch sie zu den mittelstarken Säuren zählt [24, S. 168].



Im zweiten Schritt dissoziieren Dihydrogenphosphat- in Hydrogenphosphationen. Diese Gleichgewichtsreaktion bildet den für Gärrest interessanten Pufferbereich. Der pK_s -Wert von Dihydrogenphosphat beträgt 7,21. Somit überschneidet sich der Pufferbereich mit dem der ersten Dissoziationsstufe des Carbonatpuffersystems. Da der Carbonatpuffer eine deutlich größere Pufferkapazität besitzt, spielt der Phosphatpuffer im Gärrest nur eine untergeordnete Rolle [22, S. 25].



Bei der letzten Dissoziation entstehen aus Hydrogenphosphat- Phosphationen. Der pK_s -Wert für Hydrogenphosphat beträgt 12,32, wodurch sie zu den sehr schwachen Säuren zählt [24, S. 150].



In Abbildung 5 wird die Abhängigkeit der einzelnen Dissoziationsgleichgewichte der Phosphorsäure vom pH-Wert graphisch dargestellt.

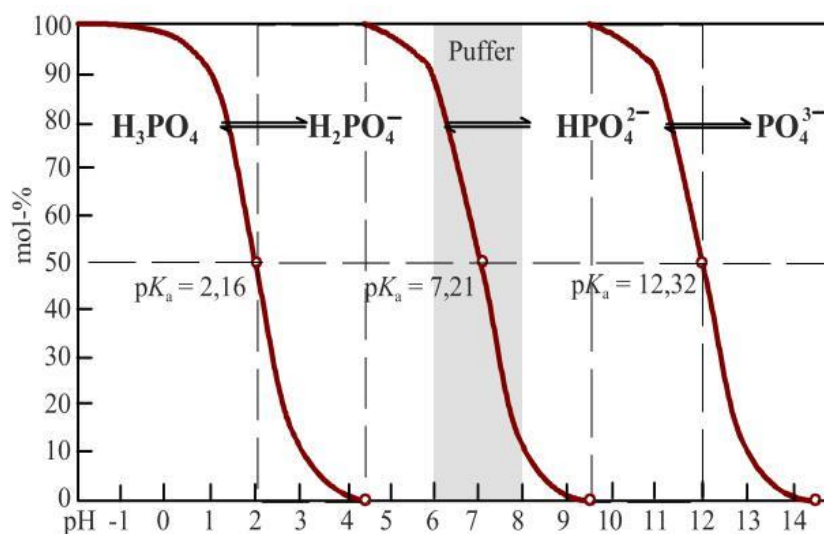


Abbildung 5: pH-Wert-abhängige Dissoziation von Phosphorsäure [24, S. 168]

Der Phosphatpuffer gehört zu den geschlossenen Puffersystemen, weil die Wechselwirkungen mit der Gasphase vernachlässigt werden können. Die in Lösung befindlichen Anionen des Puffersystems und die in Lösung vorliegenden Kationen bilden ebenfalls ein chemisches Gleichgewicht mit den entsprechenden Salzen.

2.3.4 Kurzkettige organische Fettsäuren

Als kurzkettige Fettsäuren werden lineare Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von maximal sechs Kohlenstoffatomen verstanden [27]. Oft werden sie auch als flüchtige organische Säuren zusammengefasst, weil sie sich mit Wasserdampf verflüchtigen können. Die daraus folgenden Wechselwirkungen mit der Gasphase sind jedoch relativ gering [22, S. 94 – 95].

Die wichtigsten kurzkettigen organischen Fettsäuren aus dem Abbauprozess von organischem Material im Biogasfermentor sind in Tabelle 1 mit den entsprechenden pK_S -Werten aufgeführt.

Tabelle 1: Die häufigsten Fettsäuren im Überblick [26, S. 9]

Name	Anzahl an C-Atomen	pK_S -Wert
Ethansäure (Essigsäure)	2	4,74
Propansäure (Propionsäure)	3	4,85
Butansäure (Buttersäure)	4	4,82
Pentansäure (Valeriansäure)	5	4,82

Im Abbauprozess entsteht am häufigsten Essigsäure, weshalb der Summenparameter aller kurzkettigen organischen Fettsäuren oft in Essigsäureäquivalente angegeben wird [22, S. 94]. Die pK_S -Werte der kurzkettigen organischen Fettsäuren liegen so nah beieinander, dass sich die einzelnen Pufferbereiche überschneiden [22, S. 25].

Die puffernde Wirkung der Säuren liegt dabei unterhalb der zuvor aufgeführten Puffersysteme. Im Vergleich zur Pufferkapazität der einzelnen Dissoziationsstufen des Carbonatpuffers ist die der kurzkettigen organischen Fettsäuren deutlich geringer [22, S. 97]. Neben den Dissoziationsgleichgewichten existieren ebenfalls die Gleichgewichte mit den entsprechenden Salzen über die Wechselwirkungen der Säurerestionen mit den in Lösung vorliegenden Kationen.

2.4 Gärrest und Gärrestaufbereitung

Unter Gärrest werden die festen und flüssigen Rückstände aus dem Fermentationsprozess verstanden. Die Zusammensetzung ist dabei maßgeblich von den verwendeten Ausgangssubstraten der Biogasanlage, des Fermentationsprozesses sowie der Lagerung des Gärrests abhängig. Einflussfaktoren auf den Fermentationsprozess sind beispielsweise das verwendete Verfahren (z. B. einstufig, zweistufig), die Temperatur (thermophil, mesophil) sowie die Verweilzeit im Fermenter, wodurch es zu großen Differenzen im Vergleich der verschiedenen Biogasanlagen kommt (siehe Tabelle 2).

Bei der Vergärung werden organische Verbindungen durch Mikroorganismen verstoffwechselt. Als Abbauprodukte entstehen dabei unter anderem Kohlenstoffdioxid und Methan, wodurch die Menge an organisch gebundenem Kohlenstoff abnimmt. Der absolute Gehalt an Pflanzennährstoffen wie Phosphor, Kalium und Magnesium bleibt hingegen fast vollständig erhalten. Trotz geringfügiger Verluste an Stickstoff, z. B. durch Ausgasung von molekularem Stickstoff und Ammoniak, steigt in der Regel der Gehalt des pflanzenverfügbaren Stickstoffs durch die Vergärung an. Hauptsächlich liegt dieser als Ammonium-Stickstoff im Gärrest vor. Durch die Vergärung werden ebenfalls Krankheitserreger und Unkrautsamen zum Teil abgetötet. Zusätzlich wird die Geruchsintensität sowie die korrosive Wirkung im Vergleich zur Gülle reduziert. Durch das Ausbringen von Gärrest auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen wird der Nährstoffkreislauf teilweise geschlossen.

Die Gärrestqualität wird durch eine Vielzahl von Parametern beschrieben. Wichtig sind dabei der Trockenrückstand (TR) sowie die Konzentration von pflanzenverfügbaren Nährstoffen. Des Weiteren wird die Belastung der Gärreste durch die Konzentration der Schwermetalle, Arzneimittelreste sowie phyto-, tier-, und humanpathogenen Keimen beschrieben [22, S. 234 – 235].

In Tabelle 2 sind einige ausgewählte Parameter für die Beschreibung der Gärrestqualität aufgeführt. Für die Daten des Gärrests aus NawaRo-Anlagen wurden 223 Proben untersucht. Die Ausgangssubstrate waren neben Gülle (z. B. Rinder- (137 Proben), Schweine- (31 Proben), Geflügelgülle) ausschließlich nachwachsende Rohstoffe. 21 der 223 analysierten Proben stammten aus reinen NawaRo-Biogasanlagen, bei denen ausnahmslos nachwachsende Rohstoffe als Ausgangssubstrat verwendet wurden. In der Rubrik Bioabfall wurden 26 Gärrestproben aus Biogasanlagen untersucht, die nach der Bioabfall-Verordnung als sogenannte Bioabfall-Anlagen eingestuft werden. Die Ausgangssubstrate solcher Anlagen sind neben Gülle auch betriebsfremde Bioabfälle (z. B. Rasenschnitt, Speiseabfälle) [28, S. 19, 25, 29].

Als Maß für die Streuung der Messwerte wird in Tabelle 2 die Spannweite angegeben. Sie wird aus der Differenz zwischen dem 20. und 80. Quantil gebildet. Die Abkürzung FM in der Tabelle steht für Frischmasse und entspricht der Masse des unbehandelten Gärrests.

Tabelle 2: Ausgewählte Parameter zur Qualitätsbeschreibung von Gärrest [28, S. 2 – 4]

	Arithmetischer Mittelwert		Spannweite	
	NawaRo	Bioabfall	NawaRo	Bioabfall
Trockenrückstand (TR) in %	7,0	6,1	5,0 – 8,5	4,1 – 7,7
Organische Substanz (o. S.) in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	51	42	36 – 66	33 – 57
pH-Wert	8,3	8,3	7,9 – 8,6	7,9 – 8,7
Rohdichte der FM in kg/l	1,0	1,0	0,98 – 1,01	0,99 – 1,01
Nährstoffe in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$				
Gesamtstickstoff (N_{gesamt})	4,7	4,8	3,9 – 5,5	3,4 – 5,9
Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	2,7	2,9	2,1 – 3,3	2,3 – 3,8
Phosphorgehalt auf P_2O_5 normiert	1,8	1,8	1,2 – 2,1	1,2 – 2,4
Kaliumgehalt auf K_2O normiert	5,0	3,9	3,8 – 6,0	2,2 – 4,8
Magnesiumgehalt auf MgO normiert	0,84	0,7	0,47 – 1,04	0,43 – 1,00
Calciumgehalt auf CaO normiert	2,1	2,1	1,5 – 2,6	1,5 – 2,7
Schwefel (S)	0,33	0,32	0,26 – 0,41	0,22 – 0,39

Zusätzlich zur Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen wirkt sich die Düngung mit Gärrest im Vergleich zum Einsatz von mineralischen Düngemitteln positiv auf die Humusproduktion aus. Der Humusgehalt ist unter anderem für die Nährstofffixierung von großer Bedeutung. Im Allgemeinen sind Gärreste ein guter NPK-Dünger (Stickstoff, Phosphor, Kalium) und können mineralische Dünger ersetzen [22, S. 235].

Häufig wird der Gärrest vor der Ausbringung aufbereitet, um z. B. die Ausbringungsmenge zu reduzieren und gleichzeitig Transport- und Lagerkosten zu sparen. Des Weiteren wird Gärrest aufbereitet, um die Emission von Luftschadstoffen zu reduzieren oder verkaufsfähige Düngemittel herzustellen. Bei der Aufbereitung müssen jedoch gesetzliche Rahmenbedingungen sowie die Wirtschaftlichkeit der Verfahren berücksichtigt werden.

Häufig wird als erster Schritt eine mechanische Separation des Gärrests durchgeführt. Bei der Abtrennung der Festphase kommt es zur Anreicherung von organischem Material, wodurch gleichzeitig Phosphat und gebundener Stickstoff angereichert werden, da diese vorwiegend in organischen Substanzen enthalten sind. In der Flüssigphase verbleiben die gelösten Nährstoffe, woraufhin vor allem die Konzentration der Ammoniumionen steigt (siehe Tabelle 3) [22, S. 244 – 246].

Tabelle 3: Nährstoffgehalte der Fraktionen beruhend auf Modellrechnungen [6, S. 200]

	Fraktion	Massen- anteil in %	N _{org} in g/kg	NH ₄ ⁺ -N in g/kg	P ₂ O ₅ in g/kg	K ₂ O in g/kg
Unbehandelt	Flüssig	-	2,0	3,6	2,1	6,2
Separiert	Fest	12	4,9	2,6	5,5	4,8
	Flüssig	88	1,6	3,7	1,6	6,4

Nach der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahren nachgeschaltet werden. Beispielsweise kann die Feststofffraktion kompostiert oder durch Trocknung der Feststoffgehalt auf ca. 70 – 80 % erhöht werden, um Feststoffdünger in Pelletform herzustellen [22, S. 245].

Die Flüssigfraktion kann ebenfalls weiter aufbereitet werden, z. B. mit Membranverfahren oder durch Strippung. Bei der Separation mit Hilfe von Membranen kann ein einleitfähiges Permeat sowie ein stark angereichertes Nährstoffkonzentrat hergestellt werden. Das Nährstoffkonzentrat kann anschließend als Dünger eingesetzt werden. Bei der Strippung handelt es sich um ein physikalisches Trennverfahren, welches auf der Anwendung des Henry-Gesetzes (siehe Kapitel 2.2.3) beruht. Durch die Einleitung eines Strippmediums (z. B. Dampf, Luft) werden flüchtige Bestandteile aus dem Gärrest ausgetragen, wodurch es möglich ist, Ammoniak gezielt abzutrennen. Über das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht wird so die Ammoniumionenkonzentration im Gärrest reduziert. Eine Möglichkeit der Absorption ist das Rücklösen in Wasser-Gips-Lösungen (Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Häufig wird zur Gaswäsche eine Schwefelsäurelösung als Waschflüssigkeit verwendet. Bei beiden Verfahren werden Ammoniumsulfatlösungen gewonnen, welche als mineralische Flüssigdünger eingesetzt werden können [6, S. 199 – 200]. Die Separation des Gärrests in eine ammoniumreiche und eine ammoniumarme Teilfraktion im Rahmen dieser Arbeit beruht ebenfalls auf diesem Grundprinzip der Strippung.

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Gärrest

Für die Versuche zur Ammoniakübertragung mittels Kreislaufstrippung wurde Gärrest aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit erhöhtem Einsatz von Hühnerkot verwendet. Als Substrate wurden zum Zeitpunkt der Probennahme (04.12.2020 und 05.02.2021) ca. 40 % Hühnertrockenkot, 55 % Maissilage aus der gesamten Maispflanze und 5 % Grassilage eingesetzt. Vor der Probennahme wurde der Gärrest durch eine Siebpressschnecke von groben Bestandteilen befreit. Im Rahmen der Auswertung wird die Gärrestflüssigphase der Siebpressschnecke als Gärrest bezeichnet. In Tabelle 4 wird der Trockenrückstand (TR) sowie der organische Trockenrückstand (o TR) des Gärrests aufgeführt. Zum Vergleich der Daten aus Tabelle 2 und Tabelle 5 wird ebenfalls der Wert für die organische Substanz angegeben. Der Trockenrückstand bezieht sich auf die Masse der originalen Gärrestflüssigphase (FM). Das Gleiche gilt für die Bestimmung der organischen Substanz. Für die Bestimmung des organischen Trockenrückstands wird sich auf die Trockenmasse bezogen.

Tabelle 4: Trockenrückstand, organischer Trockenrückstand und organische Substanz der Gärrestproben

Gärrest vom	09.09.2020	04.12.2020	05.02.2021
TR in %	8,82	8,39	7,75
o TR in %	51,3	52,2	55,5
o. S. in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	45,3	43,8	43,0

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, unterliegt die Gärrestzusammensetzung prozessbedingt einer gewissen Schwankung. Um dies zu verdeutlichen, wurden in Tabelle 4 zusätzlich die Werte für den Gärrests vom 09.09.2020 aus dem Praxismodul angegeben.

Die Farbe des Gärrests ist ohne Zugabe von Säure/Base braun bis schwarz. Der pH-Wert des Gärrests beträgt 8,1 (Gärrest vom 04.12.2020) bzw. 7,9 (Gärrest vom 05.02.2021)

Durch den Biogasanlagenbetreiber wurde der Gärrest in einer zweiten Stufe zusätzlich durch einen Dekanter entwässert. Einige Analysedaten der Flüssigphase des Dekanters werden in Tabelle 5 aufgeführt (Daten stammen aus einer Chargenuntersuchung des Praxispartners vom 07.12.2020). Durch den Dekanter wird zusätzlich zur Feststoffabtrennung in der Pressschnecke der Feststoffanteil in der Flüssigphase weiter reduziert, wodurch die Flüssigphase einen geringeren Trockenrückstand aufweist (siehe Tabelle 5). Durch die Fest-Flüssig-Trennung kommt es, wie in Kapitel 2.4 erläutert, neben der Abtrennung des

Feststoffanteils auch zu einer Auftrennung der Nährstoffe. Infolgedessen ist für die Zusammensetzung des Gärrests, welcher zur Strippung verwendet wurde, mit geringfügigen Abweichungen zu rechnen. Zusätzlich kann es durch Variation der Beschickung ebenfalls zu Abweichungen in Bezug auf die Analysedaten kommen.

Tabelle 5: Analysedaten der Flüssigphase nach dem Dekanter (Daten des Betreibers)

Trockenrückstand (TR) in %	5,7
Organische Substanz (o. S.) in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	30,3
pH-Wert	8,1
Rohdichte in kg/l	1,047
Gesamtstickstoff (N_{gesamt}) in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	5,5
Organischer Stickstoff (N_{org}) in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	1,73
Phosphorgehalt auf P_2O_5 normiert in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	3,25
Kaliumgehalt auf K_2O normiert in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	6,84
Magnesiumgehalt auf MgO normiert in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	0,51
Calciumgehalt auf CaO normiert in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	6,01
Schwefel (S) in $\frac{\text{g}}{\text{kg FM}}$	0,8

3.1.2 Verwendete Chemikalien

Für alle Versuche wurden die im folgenden beschriebenen Lösungen in unverdünnter Form verwendet. Zur Erhöhung des pH-Werts wurde Natronlauge eingesetzt. Für die Vorversuche bis einschließlich Strippung 3 der Hauptversuche kam eine Natronlauge zum Einsatz, welche von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe hergestellt wurde. Zur Bestimmung der Konzentration im Rahmen des Praxismoduls wurde die Natronlauge drei Mal mit einer Oxalsäurelösung titriert (Oxalsäure ist als Urtiler geeignet). Der Urtiler wurde durch Einwaage in ein 500-ml-Messkolben frisch hergestellt. Als pH-Indikator diente eine Phenolphthaleinlösung. Die ermittelte Konzentration der Natronlauge betrug 10,1 mol/l. Ab Strippung 4 der Hauptversuche wurde eine handelsübliche 50 Ma.-%ige reinste Natronlauge der Firma CARL ROTH verwendet. Der Bereich der zulässigen Stoffmengenkonzentration liegt zwischen 18,6 und 19,4 mol/l. Für die Versuche wurde mit einer Konzentration von 19,0 mol/l gerechnet, was der Konzentration einer 50 Ma.-%igen Natronlauge entspricht. Für die Berechnung der Stoffmengenkonzentration wurde Gleichung (22) verwendet. In Tabelle 6 sind die Analysedaten des Herstellers aufgeführt.

$$c = \frac{\rho \cdot 1l \cdot \beta \cdot 1000}{M} \quad (22)$$

Tabelle 6: Analysedaten des Herstellers der Natronlauge

Massegehalt an NaOH (β) in %	49,0 – 51,0
Molare Masse (M) in g/mol	40,01
Dichte (ρ) in g/cm ³ (bei 20 °C)	$\geq 1,5160$
Natriumcarbonat in Ma.-%	$\geq 0,2$
Natriumchlorid in Ma.-%	$\geq 0,01$
Eisen in Ma.-%	$\geq 0,0005$

Zur Absenkung des pH-Werts wurde konzentrierte Schwefelsäure der Firma CARL ROTH genutzt. Die genaue Bezeichnung des Herstellers lautet Schwefelsäure, ROTIPURAN® 98 %, zur Stickstoffbestimmung, welche eine hochreine Schwefelsäure ist. Mit Hilfe der Angaben des Herstellers wurde die Massenkonzentration in eine Stoffmengenkonzentration umgerechnet (nach Gleichung (22)). Der zulässige Toleranzbereich beträgt 18,2 bis 18,6 mol/l. Für die Versuche wurde mit einer Konzentration von 18,4 mol/l gerechnet, was einer 98 Ma.-%igen Schwefelsäure entspricht. In der nachstehenden Tabelle werden die Analysedaten des Herstellers aufgelistet.

Tabelle 7: Analysedaten des Herstellers der Schwefelsäure

Massegehalt an H ₂ SO ₄ (β) in %	97 – 99
Molare Masse (M) in g/mol	98,08
Dichte (ρ) in g/cm ³ (bei 20 °C)	1,84
Glührückstand in %	$\leq 0,0005$
Gesamtstickstoff (N _{gesamt}) in %	$\leq 0,0005$

3.2 Vorversuche

Im Rahmen der Vorversuche wurden Titrationskurven des Gärrests aufgenommen, um das Verhalten bei der Zugabe von Schwefelsäure sowie Natronlauge zu analysieren. Mit Hilfe der Daten aus den Titrationen kann die benötigte Menge an Säure bzw. Base für die Einstellung des pH-Werts für die Experimente berechnet werden. Des Weiteren wurde das Verhalten der Versuchsanlage untersucht, um beispielsweise die notwendigen Zeitintervalle zur pH-Korrektur sowie die Zeitabstände der Probennahmen für die Bestimmung des Ammoniumgehalts im Gärrest zu ermitteln. Ebenfalls wurde die Länge der Versuchsdauer bestimmt, welche benötigt wird, um eine gute Trennung des im Ammoniak gebundenen Stickstoffs zu erreichen. Weiterhin wurden Versuche zur Ausgasung bei der externen Ansäuerung durchgeführt sowie der Volumenstrom in der Versuchsanlage vermessen. Die letzten beiden Punkte werden im Folgenden detailliert beschrieben.

3.2.1 Bestimmung des freiwerdenden Gasvolumens durch externe Ansäuerung

Für die Bestimmung des freiwerdenden Gasvolumens bei der Ansäuerung wurde als Vorlagengefäß eine 3-l-Saugflasche verwendet. Zur Verbindung des Gasbeutels mit dem Vorlagengefäß wurde ein kurzes Stück Plastikschlauch auf die Olive gesteckt und mit dem Gasbeutel verbunden (siehe Abbildung 6). Nach der Vorbereitung wurde ca. 1 kg Gärrest (durch Auswiegen auf der Sartorius Präzisionswaage MasterPro, LA5200D) in die Flasche gefüllt. Des Weiteren wurden ca. 2 ml Sonnenblumenöl mit einer Plastikspritze zugegeben, um die Schaumbildung zu reduzieren. Anschließend wurde der Gärrest mit der entsprechenden Säuremenge je nach Ziel-pH-Wert versetzt. Für die Zugabe von Schwefelsäure wurde zur Einstellung von pH 7 bzw. 6 die Säure mit Hilfe von Hubkolbenpipetten (Thermo ELECTRON CORPORATION FINNPIPETTE 1 – 10 ml und 1 – 5 ml) zugegeben. Für die Einstellung von pH 5 wurde ein 50-ml-Messzylinder verwendet. Anschließend wurde der Flaschenhals schnell mit einem Gummistopfen verschlossen und die Flasche vorsichtig geschwenkt. Zur Beschleunigung des Ausgasungsprozesses sowie der besseren Durchmischung des Gärrests mit der Schwefelsäure wurde dieser Vorgang mehrmals wiederholt. Nach ca. 7,6 h wurde der Versuch beendet und das Gasvolumen über die Verdrängung von Wasser in entsprechend großen Eimern gemessen (mit steigendem Gasvolumen mussten größere Gefäße gewählt werden). Die Masse des mit Wasser gefüllten Eimers wurde mit der Plattformwaage Midrics 2 der Firma Sartorius ermittelt (kleinster Ziffernschritt 50 g). Aufgrund der großen Masse der mit Wasser gefüllten Eimer konnte keine übliche Laborwaage

verwendet werden. Das Volumen der leeren Gasbeutel wurde ebenfalls über die Verdrängungsmethode ermittelt. Hierfür wurde ein 4-l-Plastikmesszylinder verwendet und das verdrängte Volumen direkt an der Skala abgelesen. Das Gesamtvolumen der Saugflasche mit Verbindung zum Gasbeutel wurde über die Differenz der Masse zwischen voller und leerer Flasche (mit Wasser gefüllt) ermittelt. Für die Auswaage wurde die Sartorius Präzisionswaage MasterPro, LA5200D, verwendet. Im Anschluss wurde die Zusammensetzung des Gases im Gasbeutel mit dem Gasanalysator Visit 04 der Firma Messtechnik EHEIM GmbH bestimmt, wodurch die Volumenanteile von Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff sowie Schwefelwasserstoff ermittelt wurden. Der pH-Wert des Gärrests wurde nach Abschluss des Versuchs mit der pH-Elektrode InLab Expert DIN der Firma Mettler Toledo gemessen.



Abbildung 6: Versuchsaufbau zur Bestimmung des entweichenden Gasvolumens

3.2.2 Messung des Volumenstroms in der Versuchsanlage

Der Volumenstrom der Pumpe wurde mit einem Ritter Trommel-Gaszähler ermittelt, welcher für die Messung direkt in die Versuchsanlage eingebunden wurde. Die zusätzlich benötigten Anschlussleitungen zur Einbindung des Gaszählers wurden so kurz wie möglich gewählt. Dadurch wurden zusätzliche Druckverluste auf ein Minimum reduziert. Für die Messung des Volumenstroms wurde der Gaszähler wie folgt in die Versuchsanlage eingebunden. Der Eingang des Gaszählers wurde mit der Druckseite der Pumpe verbunden. An den Ausgang des Gaszählers wurde die Zuleitung zum großen Reaktor angeschlossen. Der allgemeine Versuchsaufbau der Kreislaufstrippung wird in Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben. Zur Messung des maximalen Volumenstroms in der Versuchsanlage wurden die Reaktoren nicht befüllt. Für eine zweite Messreihe wurden die Reaktoren mit Gärrest beschickt. Die Messung des Volumenstroms konnte so unter realen Versuchsbedingungen durchgeführt werden. Um dabei eine mögliche Veränderung des Volumenstroms über die Zeit analysieren zu können, wurde die Messung über eine Zeitspanne von 8 h durchgeführt.

3.3 Aufbau des Versuchsstands zur Kreislaufstrippung

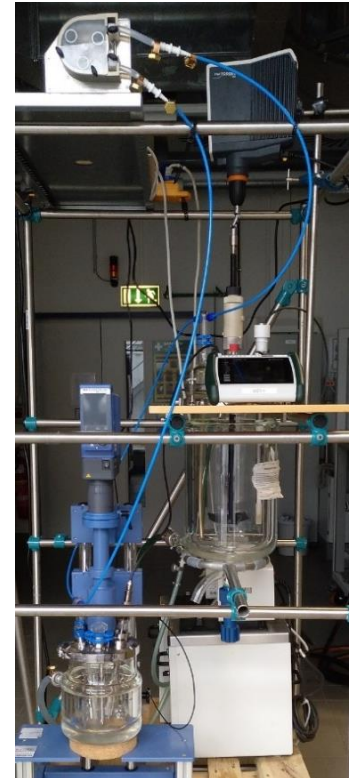
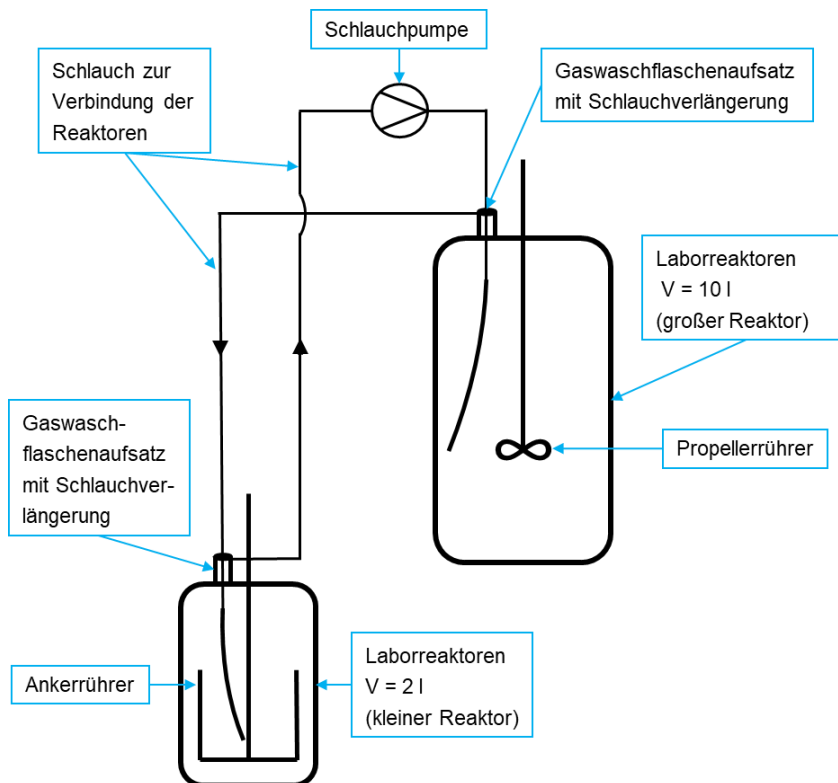


Abbildung 7: Schematische Darstellung der wichtigsten Bestandteile des Versuchsaufbaus (links) und Foto der Versuchsanlage (rechts)

Wie in Abbildung 7 dargestellt, ist der Versuchsaufbau der Kreislaufstrippung relativ einfach. In Anhang 1 ist das Foto der originalen Versuchsanlage noch einmal in Groß beigefügt. Für die Separation werden zwei getrennte doppelwandige Laborreaktoren verwendet. Der große Glasreaktor der Firma HWS ist für ein Fassungsvermögen von maximal 10 l ausgelegt und kann über das Umwälzthermostat HAAKE DC30-K10 der Firma Thermo Electron Corporation beheizt sowie gekühlt werden. Zusätzlich befindet sich im großen Reaktor ein Propellerrührer, welcher über den Laborrührer Hei-TORQUE 200 der Firma heidolph angetrieben wird. Der kleine Glasreaktor ist ebenfalls doppelwandig und mit dem Umwälzthermostat HAAKE DC10-K10 der Firma Thermo Electron Corporation ausgestattet. Der Reaktor ist für ein Fassungsvermögen von 2 l ausgelegt und gehört zum Reaktorsystem der Firma IKA, welches ein integriertes Rührwerk der gleichen Firma besitzt (EUROSTAR 200 control P4). Der damit angetriebene Ankerrührer gewährleistet eine optimale Durchmischung des Gärrests. Des Weiteren befindet sich ein Edelstahl-Temperaturfühler mit PT1000-Element im Reaktor. Zur Verbindung der beiden Reaktoren wurden Glasaufsätze für Gaswaschflaschen verwendet. Die Glasröhrchen zur Einleitung des Gasstroms in den Gärrest wurden durch Plastikschläuche verlängert. Untereinander sind die Reaktoren über dünne Hartplastikschläuche verbunden.

Zur Realisierung des Luftstroms ist die Schlauchpumpe ECOLINE VC-380 der Firma ISMATEC in das System eingebunden. Die pH-Messung wurde mit einem mobilen Handmessgerät der Firma SCHOTT und der pH-Elektrode InLab Expert DIN der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

Im Anschluss an die Versuche zur Variation des pH-Werts im kleinen Reaktor (saurer Reaktor) wurde eine dauerhafte pH-Messung in beiden Reaktoren nachgerüstet. Dadurch wurde eine genaue pH-Überwachung beider Reaktoren ermöglicht. Des Weiteren wurde der Arbeitsaufwand durch die automatische pH-Messung deutlich reduziert. Die Messsignale der beiden pH-Elektroden (PL 81-225pHT VP der Firma SI Analytics) wurden mit dem Datenlogger Almemo 710 der Firma Ahlborn aufgezeichnet. Als Speicherzyklus wurde für die Dokumentation des pH-Verlaufs ein Intervall von 1 min gewählt. Die pH-Elektrode im kleinen Reaktor wurde mittels einer Kabelverschraubung eingebunden, wodurch es möglich war, die Höhe der Elektrode frei zu wählen. Die Aufnahme der pH-Elektrode für den großen Reaktor wurde nach einer eigenen Zeichnung in der Werkstatt des Fraunhofer IKTS angefertigt.

3.4 Funktionsprinzip der Versuchsanlage

Im großen Reaktor befindet sich während der Strippung Gärrest mit einem pH-Wert im basischen Milieu, wodurch, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht stark auf der Seite des gelösten Ammoniaks liegt. Infolge des Anstiegs der Ammoniakkonzentration in der Flüssigphase steigt ebenfalls der Gehalt an Ammoniak in der Gasphase (Henry-Gesetz, siehe Kapitel 2.2.3.). Der ammoniakreiche Dampf wird in den Gärrest des kleinen Reaktors geleitet, dessen pH-Wert so gewählt wurde, dass das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite der Ammoniumionen liegt. Dadurch kann das Ammoniak aus dem Gasstrom im angesäuerten Gärrest gelöst und als Ammoniumionen gespeichert werden. Infolgedessen bildet sich oberhalb des Gärrests eine ammoniakarme Gasphase. Diese wird durch eine Pumpe angesaugt und in den Gärrest des großen Reaktors gepumpt. Im Gegensatz zum kleinen Reaktor wird diesmal das Ammoniak aus dem Gärrest ausgetrieben und gelangt in die Gasphase (Strippung). Aufgrund der kurzen Kontaktzeit zwischen den Gasblasen und dem Gärrest stellt sich wahrscheinlich das Gleichgewicht, welches durch das Henry-Gesetz beschrieben wird, nicht ein. Die eben beschriebenen Vorgänge wiederholen sich aufgrund der Kreislauflführung des Gases kontinuierlich, weshalb von einer Kreislaufstrippung gesprochen wird.

3.5 Versuchsplanung und Versuchsdurchführung der Kreislaufstrippung

Für die Bearbeitung der Fragestellungen wurde der Experimentalteil in vier Versuchsblöcke unterteilt. Als Erstes wurden die Vorversuche durchgeführt, welche in Kapitel 3.2 näher erläutert wurden. Während der Hauptversuche (Versuchsblock 2 bis 4) wurden die einzelnen Strippungen mit einer fortlaufenden Nummer versehen.

Nach den Vorversuchen wurde mit der Ermittlung des pH-Wert-Einflusses auf den Eintrag des Ammoniaks im kleinen Reaktor bei gleichzeitig nahezu maximalem Austrag im großen Reaktor begonnen. Für die Untersuchung wurde je ein Versuch bei pH 5, 6 und 7 im kleinen Reaktor durchgeführt (Strippung 1 bis 3). Die Temperatur war bei allen Versuchen ca. 20 °C. Im großen Reaktor wurden konstante Versuchsbedingungen eingestellt (pH 11,5 und Temperatur 50 °C). Analog zur Ermittlung des pH-Wert-Einflusses im kleinen Reaktor wurde der Einfluss des pH-Werts im großen Reaktor auf den Ammoniakaustrag untersucht (Versuchsblock 3). Dafür wurden beide Reaktoren bei 20 °C betrieben. Im großen Reaktor wurde bei Strippung 4 der pH-Wert 10 eingestellt. Bei Strippung 5 wurde der pH-Wert auf 12 erhöht. Der pH-Wert im kleinen Reaktor wurde für beide Versuche bei pH 5 eingestellt.

Im letzten Abschnitt des Versuchsprogramms (Versuchsblock 4) wurde der Einfluss einer einmaligen Chemikalienzugabe zu Versuchsbeginn auf das Übertragungsverhalten untersucht. Dafür wurde die Gesamtmenge an Säure sowie Base, welche bei Strippung 6 verwendet wurde, auf einmal in die Reaktoren gegeben. Mithilfe des Versuchs sollte ermittelt werden, ob eine kontinuierliche Korrektur des pH-Werts notwendig ist. Betrachtet wurden dabei der Chemikalienverbrauch sowie der erzielte Ammoniakübertrag.

Im Folgenden wird die Durchführung der Versuche zur Kreislaufstrippung beschrieben. Ein Versuch war jeweils auf vier Tage aufgeteilt. Am ersten Tag wurde der Versuch angesetzt und anschließend 5 h (reine Versuchszeit) gestrippt. Am zweiten, dritten und vierten Tag wurde jeweils 6 h gestrippt. Um eine gute Durchmischung des Gärrests während der Strippung zu gewährleisten, wurde er permanent leicht gerührt. Bei der Herstellung des Versuchsansatzes wurden ca. 2 l Gärrest mit Schwefelsäure (kleiner Reaktor) und ca. 4,5 l mit Natronlauge (großer Reaktor) versetzt. Das Einrühren der Chemikalien wurde unter dem Abzug durchgeführt. Anschließend wurde aus beiden Teilmengen für die Bestimmung der Ammoniumionenkonzentration am Anfang eine Probe entnommen und die Teilmengen in die entsprechenden Reaktoren gefüllt. Die tatsächlich in die Reaktoren abgefüllten Mengen wurden durch Differenzbildung der Auswaagen vor und nach der Befüllung ermittelt. Während der Strippung wurde in regelmäßigen Abständen der pH-Wert kontrolliert und bei Bedarf korrigiert (detaillierte Informationen zu den Korrekturen sind im Anhang der einzelnen

Versuche aufgeführt). Am ersten Tag wurde alle 2,5 h eine Probe aus dem kleinen Reaktor genommen. An den Folgetagen wurde die Probennahme alle 3 h durchgeführt. Für den großen Reaktor wurde immer am Ende eines Versuchstags eine Probe entnommen. Nach der letzten Probennahme am Freitag (nach einer Versuchsdauer von 23 h) wurde die Anlage bei ausgewählten Versuchen über das Wochenende im kontinuierlichen Betrieb weitergeführt. Dabei stellte sich das Gleichgewicht zwischen Ein- und Austrag in beiden Reaktoren ein und es konnte der maximal mögliche Übertrag bei entsprechendem Chemikalieneinsatz ermittelt werden.

Die Proben zur Bestimmung der Ammoniumionenkonzentration wurden für 5 min bei 4000 U/min zentrifugiert. Im Anschluss wurden die Proben durch Druckfiltration filtriert. Die Porengröße des Filterpapiers betrug 0,45 μm . Im Anschluss wurden die Proben durch Fachpersonal der Arbeitsgruppe mit der Ionenchromatographie (im Folgenden als IC bezeichnet) vermessen.

Im Rahmen der Auswertung wurden zur Bestimmung der Ammoniaküberträge die Messwerte der Ammoniumionenkonzentrationen im kleinen Reaktor analysiert. Damit die Versuche untereinander vergleichbar waren, wurde die Ammoniumionenfracht, welche zu Beginn der Kreislaufstrippung im Gärrest enthalten war, von allen weiteren Messwerten subtrahiert. Dadurch wird gewährleistet, dass für die Auswertung nur die absolute Anreicherung an Ammoniumionen betrachtet wird. Um diese zu ermitteln, werden die folgenden Bedingungen vorausgesetzt. Nach dem Lösen des Ammoniaks im Gärrest wird dieses aufgrund der Versuchsbedingungen (pH-Wert und Temperatur) in Form von Ammoniumionen im kleinen Reaktor gebunden. Besonders wichtig ist dabei, dass die Ammoniumionen nicht durch Reaktionen mit gelösten Anionen als Salze ausfallen. Der Grund dafür ist, dass durch die IC nur die gelösten Ammoniumionen sowie Ammoniakmoleküle erfasst werden. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, über den Anstieg der gemessenen Ammoniumionenkonzentration auf den Ammoniakübertrag zu schließen. Die Auswertung aller Versuche beruht auf diesen Annahmen. In Kapitel 4.3.4 wird am Beispiel von Strippung 1 bis 3 darauf eingegangen, warum im Rahmen der Auswertung der absolute Ammoniakübertrag und nicht der gemessene Anstieg der Ammoniumionenkonzentration verwendet wurde. Eine Bestätigung der ermittelten Ammoniaküberträge durch die Bestimmung der Ammoniumionenkonzentration im großen Reaktor (basisch) war nicht möglich.

4 Ergebnisse

4.1 Fehlerbetrachtung

Gärrest ist ein sehr komplexes Stoffgemisch, dessen Zusammensetzung relativ großen Schwankungen unterliegt. Aufgrund dessen ist es oft nicht möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Für das Forschungsprojekt ist es primär von Interesse, die Größenordnungen der verschiedenen Einflussfaktoren zu ermitteln. Hinzu kommt, dass die Arbeit zu Beginn der ersten Projektphase geschrieben wurde. Daher gibt es an einigen Stellen Optimierungspotenzial. In Anhang 2 wird ausführlich auf einige Messunsicherheiten bei der Bestimmung des Ammoniakübertrags eingegangen. Für die Auswertung wurde ausschließlich die Messabweichung der IC berücksichtigt.

4.2 Vorversuche

4.2.1 Test der Versuchsanlage

Im Rahmen der Vorversuche wurde das Verhalten der Versuchsanlage in einer Vielzahl von Versuchen erprobt und so weit wie möglich für die Hauptversuche der Kreislaufstrippung optimiert. Die erste Herausforderung war die Unterbindung der Schaumbildung im kleinen Reaktor (sauer). Dafür wurde die Blasengröße sowie der Volumenstrom variiert. Selbst bei großen Blasen und sehr geringem Volumenstrom konnte die Schaumbildung bei kontinuierlichem Rühren nicht verhindert werden. Infolgedessen wurde der Gärrest im kleinen Reaktor in die Verbindungsschläuche zum großen Reaktor angesaugt. Mit der Zugabe von etwa 2 ml Sonnenblumenöl konnte die Schaumbildung unterbunden werden. Bei der externen Ansäuerung kam es ebenfalls zur Bildung von Schaum, welcher jedoch viel feinblasiger war. Auch durch die Zugabe von rund 2 ml Sonnenblumenöl konnte dies nicht verhindert werden. Im großen Reaktor wurde während der Versuchsdauer von 23 h keine nennenswerte Schaumentwicklung festgestellt. Für die Hauptversuche wurden zum Teil 2 ml Sonnenblumenöl in den großen Reaktor zugegeben, wodurch die Schaumbildung innerhalb der ersten 23 h sicher unterbunden wurde. Im Anschluss kam es teilweise während des kontinuierlichen Betriebs (ohne pH-Korrektur) zu einer spontanen Schaumbildung trotz der Zugabe von 2 ml Sonnenblumenöl. Dies führte zum Teil zu einer Gärrestübertragung in den kleinen Reaktor. Auffällig war dabei die weiße Farbe des Schaums. Während der Kreislaufstrippung ist dieser stellenweise von selbst wieder in sich zusammengefallen. Die genauen Ursachen für die Schaumbildung wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Für die Entwicklung einer großtechnischen Anlage muss dieses Phänomen genauer erforscht werden.

Anschließend wurde das Verhalten des pH-Werts während der Strippung untersucht. Damit das Ammoniak der Gasphase im Gärrest gelöst und anschließend gebunden werden kann, muss dieses in Ammoniumionen umgewandelt werden. Um eine derartige Anreicherung zu ermöglichen, muss das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht so eingestellt werden, dass dieses nahezu vollständig auf der Seite der Ammoniumionen liegt. Wie in Kapitel 2.2.3 (Gleichung (5)) beschrieben, entsteht bei der Reaktion von Ammoniak zu Ammoniumionen in Wasser ein Hydroxidion. Infolgedessen kommt es zu einem kontinuierlichen pH-Anstieg im kleinen Reaktor. Ohne pH-Korrekturen (Schwefelsäurezugabe) führt dies so lange zum pH-Anstieg, bis das Gleichgewicht zwischen Ammoniakeintrag und -austrag erreicht ist. Dies ist darin begründet, dass mit steigendem pH-Wert die Konzentration der gelösten Ammoniakmoleküle zunimmt (siehe Abbildung 2). Infolgedessen steigt das Bestreben des Ammoniaks, in die Gasphase überzugehen (siehe Kapitel 2.2.3 (Henry-Gesetz)). Dadurch kommt die Anreicherung im kleinen Reaktor zum Erliegen.

Nach der Einstellung des pH-Werts im großen Reaktor zu Beginn der Versuche sank dieser relativ langsam. Die deutlich geringere Änderung des pH-Werts im Vergleich zum kleinen Reaktor ist darin begründet, dass durch die pH-Wert-Erhöhung das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht nahezu vollständig auf die Seite des Ammoniaks verschoben wurde. Somit musste nur die pH-Änderung aufgrund des CO_2 - und H_2S -Eintrags aus dem kleinen Reaktor (siehe Kapitel 4.2.2) sowie der Anteil des nachdissoziierenden Ammoniaks aus den noch vorhandenen Ammoniumionen ausgeglichen werden. Hinzu kommt, dass das Volumen des Gärrests im großen Reaktor im Vergleich zur Vorlage im kleinen Reaktor etwas mehr als doppelt so groß ist. Die pH-Korrektur wurde durch Zugabe von Natronlauge realisiert.

Das oben beschriebene pH-Verhalten kann aufgrund der automatischen pH-Messung bei Strippung 5 im Rahmen der Hauptversuche besser graphisch dargestellt werden als durch die Messergebnisse aus den Vorversuchen. Die Diagramme für Strippung 5 befinden sich in Anhang 10.

Aufgrund der pH-Abhängigkeit war es notwendig, den pH-Wert in den Reaktoren nahezu konstant zu halten. Nur so konnten annähernd gleichbleibende Versuchsbedingungen gewährleistet werden. Während der Kreislaufstrippung war keine automatische pH-Korrektur in der Versuchsanlage möglich. Deswegen mussten die Hauptversuche über Nacht unterbrochen werden. Anhand der Ergebnisse der Vorversuche wurde nach Abwägung von Aufwand und Nutzen anschließend das Korrekturintervall für die Hauptversuche festgelegt. Nachdem ein stabiler Versuchsablauf möglich war, wurde die Versuchsdauer für die Übertragung der gewünschten Ammoniakmenge ermittelt.

4.2.2 Einfluss der vorgeschalteten Säurezugabe und CO₂-Abtrennung

Die Versuche zur Ausgasung des Gärrests wurden, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Anhang 3 aufgeführt. Ziel der Vorversuche war es, die Ausgasung der vorgeschalteten Ansäuerung bei Strippung 1 bis 3 nachzustellen, um mögliche Einsparungspotenziale zu ermitteln. Dafür wurde in getrennten Versuchsansätzen der Gärrest gezielt mit Schwefelsäure versetzt, sodass sich ca. pH 7, 6 und 5 einstellte. Für alle drei pH-Werte wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Mit den Daten aus Anhang 3 kann das Gesamtgasvolumen in der Versuchsanlage über Gleichung (23) berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

$$V_{ges} = (m_v - m_{nach\ Ver.}) \cdot \frac{1}{\rho_w} + V_{Tüte} + V_{Fl} - V_{Gär} - V(H_2SO_4) \quad (23)$$

Tabelle 8: Gesamtgasvolumen und dazugehörige Messunsicherheiten (aus 1 kg Gärrest)

	pH 7		pH 6		pH 5	
Ansatz	1	2	1	2	1	2
V _{ges} in l	5,88	5,49	9,17	8,38	10,31	10,21
ΔV in l	± 0,18	± 0,18	± 0,23	± 0,23	± 0,33	± 0,33

In Tabelle 9 sind die Messergebnisse des Gasanalysators Visit 04 der Messtechnik EHEIM GmbH angegeben. Für die Versuchsansätze bei pH 6 sowie pH 5 wurde der Messbereich des Gassensors zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs überschritten. Um dennoch den Gehalt bei pH 5 abschätzen zu können, wurde der Ansatz 2 mit Luft verdünnt und erneut vermessen. Über den Volumenanteil des Kohlenstoffdioxids wurde der Verdünnungsfaktor ermittelt und so auf die ursprüngliche Konzentration des Schwefelwasserstoffs zurückgeschlossen. Der Verdünnungsfaktor beträgt 3,9, woraus sich ein Volumenanteil von 2,2 Vol.-% für Schwefelwasserstoff in der unverdünnten Probe ergibt.

Tabelle 9: Messwerte des Gasanalysators

	pH 7		pH 6		pH 5		
Ansatz	1	2	1	2	1	2	2 + Luft
CH ₄ in Vol.-%	0,0(8)	0,1(3)	0,1	0,0(5)	0,0(8)	0,0(8)	0
CO ₂ in Vol.-%	43,1	42,2	78,5	79,5	79,7	82,6	21,2
H ₂ S in Vol.-%	0,526	0,5017	> 1	> 1	> 1	> 1	0,5536
H ₂ S in ppm	5260	5017	> 10 000	> 10 000	> 10 000	> 10 000	5536

Aus dem Volumenanteil und dem Gesamtvolumen können die einzelnen Volumina der Gase berechnet werden. Sie sind in Tabelle 10 aufgeführt. Methan wurde in allen Proben detektiert. Jedoch ist die Konzentration sehr gering, weshalb eine quantitative Auswertung nicht sicher möglich war. Mit sinkendem pH-Wert steigt das freiwerdende Volumen deutlich an (siehe Tabelle 8). Der Großteil des ausgetriebenen Gases ist wie zu erwarten Kohlenstoffdioxid. Es entweicht aufgrund der Überschreitung der Löslichkeit, wie in Kapitel 2.3.1 näher erläutert wurde. Für eine großtechnische Anwendung muss auch das Entweichen des Schwefelwasserstoffs berücksichtigt werden, da dieses ein sehr giftiges Gas ist. Des Weiteren besitzt Schwefelwasserstoff eine korrosive Wirkung.

Tabelle 10: Volumina der entweichenden Gase bei der Ansäuerung (aus 1 kg Gärrest)

	pH 7		pH 6		pH 5	
Ansatz	1	2	1	2	1	2
CH ₄ in l	0,00(5)	0,00(7)	0,00(9)	0,00(4)	0,00(8)	0,00(8)
CO ₂ in l	2,53 ± 0,08	2,32 ± 0,08	7,20 ± 0,18	6,66 ± 0,18	8,22 ± 0,26	8,43 ± 0,27
H ₂ S in l	0,031 ± 0,001	0,028 ± 0,001	> 0,09	> 0,08	> 0,103	0,23 ± 0,01

Durch eine getrennte Ansäuerung vor der Kreislaufstrippung kann das entweichende Gas aus dem System ausgeschleust werden. Dadurch können sich die Gase Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff nicht im basischen Gärrest (großer Reaktor) lösen, wodurch im Betrieb weniger Base zugegeben werden muss. Das Einsparungspotenzial ist wie folgt begründet. Bei einem pH-Wert von 11,5 (wie im Mittel bei Strippung 1 bis 3) kommt es nach der Lösung des Kohlenstoffdioxids durch Dissoziation der Kohlensäure zur Bildung von Hydrogencarbonat- und Carbonationen.

Infolge der Dissoziation kommt es zur Freisetzung von Hydroniumionen (siehe Kapitel 2.3.1). Nach Umstellen der Henderson-Hasselbalch-Puffergleichung ergibt sich der folgende Zusammenhang für die Konzentrationen von Carbonat- und Hydrogencarbonationen.

$$10^{pH-pK_s} = \frac{c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)} = 10^{11,5-10,33} = 14,8 \quad (24)$$

Daraus folgt, dass ungefähr 6 % des gelösten Kohlenstoffdioxids als Hydrogencarbonationen vorliegen. Die restlichen 94 % dissoziieren weiter zu Carbonationen. Der entweichende Schwefelwasserstoffanteil wird für die Abschätzung der Einsparung nicht weiter betrachtet, da die Auswirkung auf den Basenverbrauch im Vergleich zum Einfluss des Kohlenstoffdioxids deutlich geringer ist.

Unter der Annahme, dass im Labor eine Raumtemperatur von 22 °C und ein Luftdruck von ca. 101 kPa vorlagen, nimmt ein Mol Gas das Volumen von ca. 24,3 l ein. In Tabelle 11 wird deutlich, dass eine getrennte Ansäuerung vor Beginn der Kreislaufstrippung großes Einsparungspotenzial in Bezug auf den Basenverbrauch darstellt. Zu beachten ist, dass es sich um eine Abschätzung handelt. Für genauere Aussagen sind detailliertere Untersuchungen notwendig.

Tabelle 11: Abschätzung des Einsparungspotenzials pro kg Gärrest

pH-Wert des angesäuerten Gärrests	7	6	5
Mittelwert des ausgetriebenen CO ₂ in l	2,43	6,93	8,33
Stoffmenge des ausgetriebenen CO ₂ in mol	0,100	0,285	0,343
Vermiedene CO ₃ ²⁻ -Bildung im basischen Gärrest durch vorgeschaltete CO ₂ -Abtrennung in mol	0,094	0,268	0,322
Vermiedene HCO ₃ ⁻ -Bildung im basischen Gärrest durch vorgeschaltete CO ₂ -Abtrennung in mol	0,006	0,017	0,021
Daraus resultierende Einsparung an OH ⁻ durch CO ₂ -Austrag in mol	0,194	0,553	0,665
Einsparungspotenzial bei Verwendung einer Natronlauge 50 Ma.-% in ml	10,2	29,1	35,0

4.2.3 Messung des Volumenstroms

Für die Messung des Volumenstroms wurde ein Trommel-Gaszähler in die Versuchsanlage, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, eingebunden. Die Messwerte der Versuchsreihen mit und ohne Gärrestbefüllung der Reaktoren sind im nachstehenden Diagramm eingetragen. Die gesamten Messwerte für die Erstellung des Diagramms sind in Anhang 4 aufgelistet.

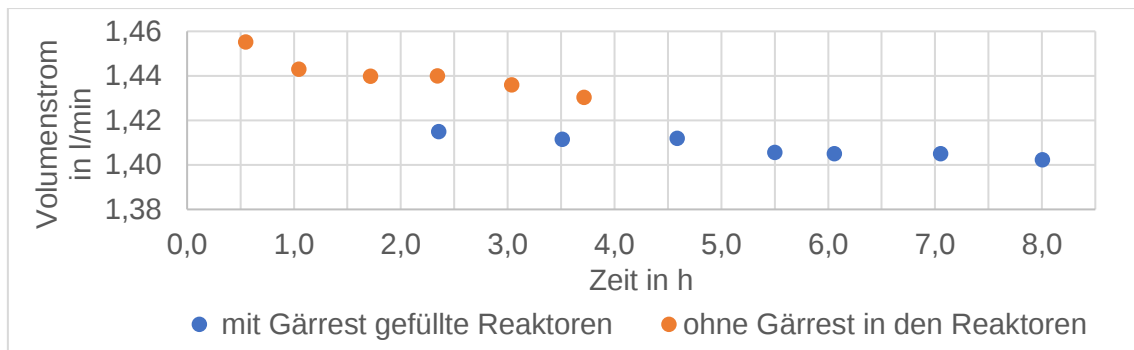


Abbildung 8: Volumenstrom durch die Versuchsanlage in Abhängigkeit von der Zeit

Der Mittelwert des Volumenstroms des im Kreislauf geführten Strippgases in der Versuchsanlage beträgt 1,44 l/min bei ungefüllten Reaktoren. Werden diese mit der entsprechenden Menge an Gärrest befüllt, sinkt der Volumenstrom aufgrund des größeren Strömungswiderstands auf 1,41 l/min ab. Dies entspricht einer Reduktion des Volumenstroms um 2,1 %. Infolgedessen werden im Mittel ca. 1,8 l weniger Gas pro Stunde umgewälzt. Bei einer Befüllung des großen Reaktors mit ca. 4,5 l Gärrest beträgt das Gasvolumen im Reaktor rund 11 l. Dies hat zur Folge, dass die ammoniakreiche Gasphase im großen Reaktor, während der Strippung ungefähr alle 8 min ausgetauscht wurde.

Die Differenz des Volumenstroms zwischen den Messungen mit und ohne Gärrestbefüllung der Reaktoren ist relativ klein. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Abnahme des Gärrests durch die Probennahmen während der Kreislaufstrippung den Volumenstrom nur geringfügig beeinflusst. Der Füllstand im kleinen Reaktor sinkt im Verlauf der Strippung um ca. 1,6 cm. Im großen Reaktor ist der Unterschied deutlich kleiner.

Des Weiteren ist im Diagramm erkennbar, dass der Volumenstrom während der Messung mit der Zeit geringfügig abnimmt. Bei fast allen Messungen ist der Unterschied zwischen dem Messwert und dem berechneten Mittelwert kleiner als 1 %.

Während der Hauptversuche wurde bei der Sichtprüfung des Silikonschlauchs in der Schlauchpumpe oft starker Verschleiß festgestellt, weshalb dieser in regelmäßigen Abständen erneuert wurde. Der Verschleiß könnte möglicherweise bei den Hauptversuchen zu größeren Abweichungen des Volumenstroms während der Kreislaufstrippung führen.

4.2.4 Titration der Gärreste

Für die Bestimmung der Pufferkapazität wurde keine der in Kapitel 2.3 erwähnten Methoden verwendet. Dies liegt daran, dass mit Hilfe der Titrationskurven die Zugabemenge an Schwefelsäure bzw. Natronlauge für die pH-Wert-Einstellung des Gärrests berechnet wurde. Um eine möglichst präzise Berechnung zu gewährleisten, wurden analoge Bedingungen zu den Versuchen der Kreislaufstrippung für die Ermittlung der Titrationskurven gewählt.

Als Erstes wird auf die Titration mit Natronlauge eingegangen. Im basischen Milieu ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Gärrest vom 09.09.2020 (welcher im Praxismodul untersucht wurde) und den beiden Gärresten, welche zur Kreislaufstrippung verwendet wurden, zu erkennen (Gärrestcharge vom 04.12.2020 und 05.02.2021). Die Unterschiede im Pufferverhalten liegen möglicherweise an der Umstellung der Biogasanlage von Sommer- zu Winterbeschickung. Für die Winterbeschickung wird weniger Hühnertrockenkot und mehr Maissilage verwendet. Im Bereich des Carbonatpuffers besitzen die Gärrestproben wie zu erwarten das größte Puffervermögen. Dies ist am relativ flachen Verlauf der Titrationskurven in Abbildung 9 zu erkennen.

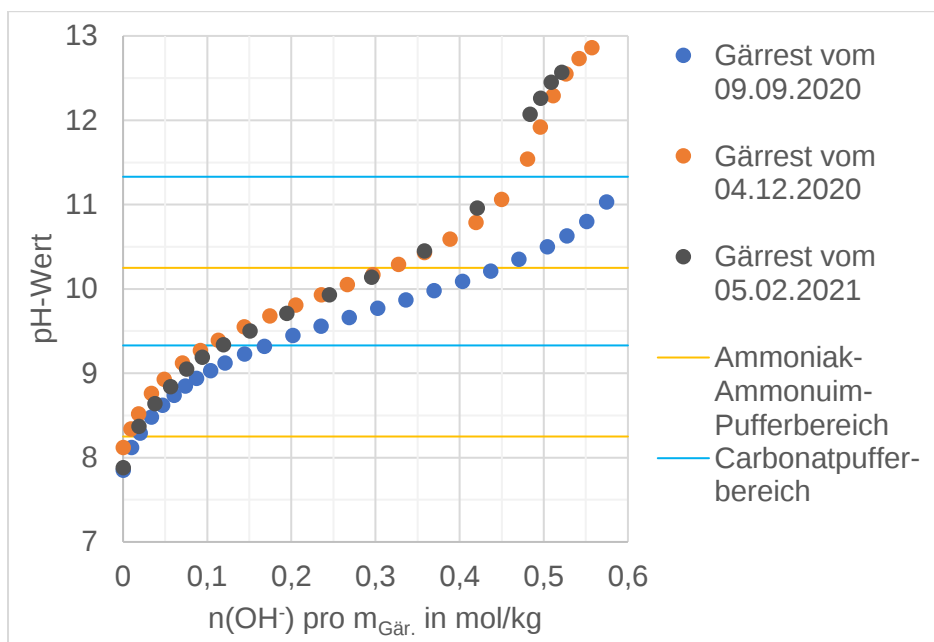


Abbildung 9: Titrationskurven der Gärresttitration mit Natronlauge

Im folgenden Abschnitt wird auf das Pufferverhalten bei der Zugabe von Schwefelsäure eingegangen. In Abbildung 10 ist zwischen dem Gärrest vom 09.09.2020 und 04.12.2020 nur eine geringe Abweichung erkennbar. Der Gärrest vom 05.02.2021 weist hingegen deutliche Unterschiede in seinem Pufferverhalten auf. Im Pufferbereich des Hydrogencarbonatpuffers besitzen die Gärreste analog zum Carbonatpuffer im Basischen ein sehr großes

Puffervermögen. Daraus wird deutlich, dass das Carbonatpuffersystem die dominierenden Puffer im Gärrest bildet. Der Einfluss des Phosphatpuffers scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein, da vor allem im oberen Pufferbereich der pH-Wert stark abfällt. Im Pufferbereich der flüchtigen organischen Säuren sind große Unterschiede der drei Gärrestchargen im Vergleich untereinander zu erkennen. Der Gärrest vom Februar besitzt in diesem Bereich eine deutlich geringere Pufferkapazität, was auf einen höheren Abbaugrad hindeutet. Im Diagramm wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nur der Acetatpuffer als Hauptpuffersystem der flüchtigen organischen Säuren eingetragen. Der Grund dafür ist, dass die pK_s -Werte der flüchtigen organischen Säuren nah beieinander liegen (siehe Kapitel 2.3.4).

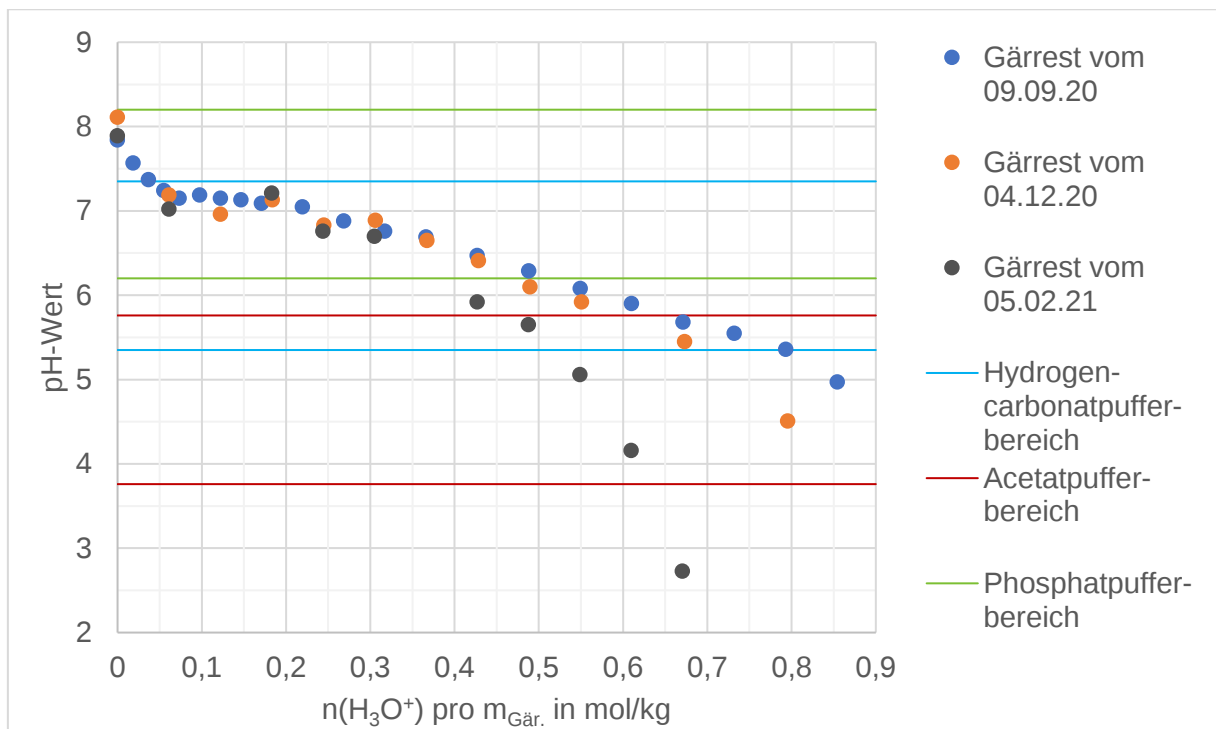


Abbildung 10: Titrationskurven der Gärresttitration mit Schwefelsäure

Die Ausprägung der Puffersysteme ist maßgeblich vom Fermentationsprozess abhängig, was großen Einfluss auf den Chemikalienverbrauch hat. Durch eine gezielte Prozesssteuerung können sich hier ebenfalls Einsparungspotenziale ergeben. Dies wird in Tabelle 12 deutlich. Zum Vergleich der Gärreste wurde die Pufferkapazität bestimmt. Für die Ermittlung wurde im sauren Milieu der Verbrauch an Schwefelsäure für die Senkung des pH-Werts vom AusgangspH-Wert auf pH 5 herangezogen. Die Rechenvorschrift zur Bestimmung der Pufferkapazität (PS) lautet wie folgt:

$$PS = \frac{c(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4) \cdot 2}{m_{\text{Gär.}}} = \frac{n(H_3O^+)}{m_{\text{Gär.}}} \quad (25)$$

Im basischen Milieu wird analog vorgegangen. Für die Auswertung wurde der pH-Bereich vom Ausgangs-pH-Wert bis pH 11 betrachtet. Die Bestimmung der Pufferkapazität (PB) wurde über den Verbrauch an Natronlauge analog zu Gleichung (25) berechnet. Die Rohdaten der Titrationsen sind in Anhang 5 aufgeführt.

Tabelle 12: Pufferkapazität der Gärreste

	Gärrest vom 09.09.2020	Gärrest vom 04.12.2020	Gärrest vom 05.02.2021
Saurer Milieu			
Tatsächlich gemessener pH-Wert für die Bestimmung der Pufferkapazität	4,97	5,45; 4,51	5,06
Pufferkapazität PS in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	0,86	0,73	0,55
Benötigte Menge an Schwefelsäure (98 Ma.-%), um den pH-Wert von 1 l Gärrest auf pH 5 zu senken in ml	23,28	19,88	14,91
Basisches Milieu			
Tatsächlich gemessener pH-Wert für die Bestimmung der Pufferkapazität	11,03	11,06	10,96
Pufferkapazität PB in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	0,57	0,45	0,42
Benötigte Menge an Natronlauge (50 Ma.-%), um den pH-Wert von 1 l Gärrest auf pH 11 zu erhöhen in ml	30,13	23,59	22,15

Für den Gärrest vom 04.12.2020 wurde der pH-Wert 5 bei der Titration leicht verfehlt (pH 5,45 und 4,51). Um dennoch die Pufferkapazität bestimmen zu können, wurde der Verbrauch an Schwefelsäure durch lineare Interpolation abgeschätzt.

Beim Vergleich der Gärreste ist eine Abnahme der Pufferkapazität zu erkennen. Der Gärrest vom Dezember weist in Bezug auf die Probe vom 09.09.2020 im Basischen ein um 22 % reduziertes Puffervermögen auf. Im Säuern beträgt die Abnahme 15 %. In der Gärrestprobe vom Februar ist eine Abnahme der Pufferkapazität von 26 % im Basischen und 36 % im Säuern in Bezug auf den Gärrest vom September zu beobachten. Der starke Abfall des pH-Werts unterhalb von pH 5 wird dabei nicht betrachtet.

4.3 Einfluss des pH-Werts auf den Ammoniaketrug

Im Rahmen des ersten Versuchsblocks wurde der Gärrest vom 04.12.2020 verwendet. Für die einzelnen Versuche bzgl. des Ammoniaketrugs (kleiner Reaktor) wurden jeweils nahezu identische Bedingungen für den Ammoniakaustrag im großen Reaktor eingestellt. Der pH-Wert wurde dafür bei ca. 11,5 konstant gehalten. Um den Austrag des Ammoniaks im großen Reaktor zu verbessern, wurde neben der pH-Wert-Erhöhung der Gärrest auf 50 °C aufgeheizt. (Der Einfluss der Temperatur auf den Austrag wird in Kapitel 2.2.3 näher erläutert.) Zur Temperierung wurde der Gärrest jeden Morgen, nachdem der Heizkreislauf die Temperatur von 50 °C erreicht hatte, etwas über 1 h vorgeheizt. Damit die Ammoniakverluste durch Öffnen des Reaktors so gering wie möglich ausfielen, wurde der pH-Wert im Reaktor nur vor der Korrektur (mit Natronlauge) gemessen. Daraus folgt, dass der maximale pH-Wert sowie die Schwankungen des pH-Werts in den Versuchen etwas zu klein ermittelt wurden.

4.3.1 Strippung 1

Für Strippung 1 wurde der pH-Wert im kleinen Reaktor (Ammoniaketrug) durch Zugabe von Schwefelsäure so eingestellt und korrigiert, dass er während der Kreislaufstrippung ungefähr bei pH 7 lag. Das Ziel der pH-Korrekturen war es, die Schwankungen möglichst klein zu halten, da diese den Ammoniaketrug maßgeblich beeinflussen können (siehe Kapitel 4.2.1). Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die pH-Schwankung im kleinen Reaktor.

Tabelle 13: pH-Schwankung bei Strippung 1 im kleinen Reaktor (Ammoniaketrug)

Größter pH-Wert	8,2
Kleinsten pH-Wert	6,4
Durchschnittlicher Schwankungsbereich des pH-Werts	6,8 – 7,9

Bei der Korrektur des pH-Werts kam es zu Beginn der Kreislaufstrippung immer zur Bildung eines dichten sauren Nebels. Dieser ist zum Großteil aus dem offenen Reaktor entwichen. Mit fortschreitender Versuchsdauer nahm die Bildung des sauren Nebels immer weiter ab. Nach 12,5 h entstand bei der Zugabe von Schwefelsäure kein Nebel mehr. Gleichzeitig sank das Puffervermögen deutlich.

Der größte gemessene pH-Wert im großen Reaktor (Ammoniakaustrag) betrug 11,8. Der kleinste pH-Wert wurde bei der ersten Messung nach 1,25 h mit 10,4 gemessen. Für die Korrektur wurden anschließend 100 ml Natronlauge (10,1 mol/l) zugegeben. Im Mittel betrug der gemessene pH-Wert ohne diesen Ausreißer 11,5. Beim Abkühlen von 50 °C auf 20 °C

konnte beobachtet werden, dass im Durchschnitt der pH-Wert um 0,47 stieg. Dies ist einer der Gründe für die Abweichung des pH-Werts nach 1,25 h, da die pH-Wert-Einstellung bei Zimmertemperatur erfolgte. Alle pH-Messwerte sind in einer Tabelle in Anhang 6 dokumentiert. Dasselbe gilt für die pH-Verläufe des kleinen Reaktors, welche in Diagrammen graphisch dargestellt wurden.

Für die Einstellung sowie Korrektur des pH-Werts (einschließlich der Korrektur nach 23 h) wurden insgesamt 48,5 ml Schwefelsäure (98 Ma.-%) verbraucht. Dies entspricht rund 24,2 ml/kg Gärrest (bzw. 24,2 l/t). Für die Berechnung wurde die Masse des Gärrests, welche zur externen Ansäuerung vorgelegt wurde, verwendet. Bei den ersten pH-Wert-Korrekturen wurde mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit wie bei der externen Ansäuerung weiterhin CO_2 ausgetragen. Durch den CO_2 -Austrag ist damit zu rechnen, dass ohne Probennahme und andere Gärrestverluste der Verbrauch an Schwefelsäure pro kg Gärrest etwas größer ausfällt. Für die Korrektur des pH-Werts im großen Reaktor wurden 402 ml Natronlauge (10,1 mol/l) verwendet. Dies entspricht einem Verbrauch von 47,3 ml einer 50 Ma.-%igen Natronlauge pro kg Gärrest. In Anhang 6 können alle Korrekturen der beiden Reaktoren eingesehen werden. Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen konnte der im folgenden Diagramm dargestellte Ammoniakübertrag realisiert werden.

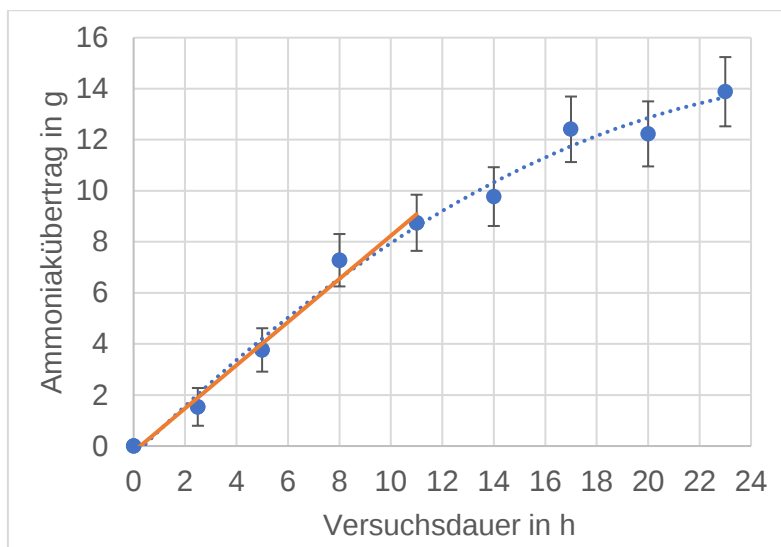


Abbildung 11: Ammoniakübertrag bei Strippung 1

Der Verlauf des Ammoniakübertrags für die gesamte Versuchsdauer kann sehr gut durch eine quadratische Funktion beschrieben werden. Innerhalb der ersten 11 h weist der Übertrag in guter Näherung ein lineares Verhalten auf. Dies wird anhand des Bestimmtheitsmaßes der linearen Regression in Abbildung 11 deutlich. Es beträgt für dieses Zeitintervall 0,98. Mit Hilfe der Regressionsgeraden kann die Übertragungsfunktion ermittelt werden.

$$m_{\text{Eintrag}} = 0,85 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot t - 0,22 \text{ g} \quad (26)$$

Theoretisch müsste der Schnittpunkt der Übertragungsfunktion mit der y-Achse im Koordinatenursprung liegen. Die minimale Verschiebung ist auf Messunsicherheiten zurückzuführen. Für die Auswertung aller Strippungen wurde davon abgesehen, die Übertragungsfunktion absichtlich durch den Nullpunkt zu legen, da dies den Anstieg der Übertragungsfunktion manipulieren würde. Der Anstieg ist eine wichtige Größe für die Auswertung, da dieser ein Maß für die Übertragungsgeschwindigkeit ist. In den ersten 11 h werden ca. 0,85 g Ammoniak pro Stunde im kleinen Reaktor gelöst. Danach fällt die Übertragungsgeschwindigkeit langsam ab. In den letzten 6 h (17 – 23 h) sinkt diese auf ca. 0,25 g/h. Daraus folgt eine Abnahme von rund 70 %. Dies deutet darauf hin, dass die Sättigung des Gärrests bei pH 7 im kleinen Reaktor fast erreicht wurde.

In Summe konnten innerhalb der 23 h 13,(9) g Ammoniak verschoben werden. Die Messwerte zur Bestimmung des Ammoniakübertrags sind in einer Tabelle in Anhang 6 aufgeführt.

4.3.2 Strippung 2

Im Rahmen von Strippung 2 wurde analog zu Strippung 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass der Ammoniak eintrag im kleinen Reaktor bei pH 6 untersucht wurde. Die Schwankung des pH-Werts im kleinen Reaktor wird in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 14: pH-Schwankung bei Strippung 2 im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)

Größter pH-Wert	7,4
Kleinsten pH-Wert	5,7
Durchschnittlicher Schwankungsbereich des pH-Werts	5,9 – 6,6

Am ersten Tag kam es während der Temperierung des Gärrests im großen Reaktor wahrscheinlich durch weiteres Ausgasen von CO₂ zum Anstieg des Drucks im kleinen Reaktor. Bei der ersten Korrektur durch die Schwefelsäurezugabe wurde diesmal im Gegensatz zu Strippung 1 keine Nebelbildung ersichtlich. Für die Einstellung des pH-Werts wurden insgesamt 55,9 ml konzentrierte Schwefelsäure (98 Ma.-%) zugegeben. Dies entspricht 26,6 ml/kg Gärrest (bzw. 26,6 l/t).

Um eine Vergleichbarkeit mit Strippung 1 zu erreichen, wurden die Bedingungen zum Ammoniakaustrag im großen Reaktor analog nachgestellt. Auch bei diesem Versuch kam es unter anderem aufgrund der Temperaturunterschiede zwischen dem Gärrest bei der externen

Zugabe der Natronlauge (10,1 mol/l) und dem Beginn der Kreislaufstrippung zu einer größeren Abweichung des pH-Werts. Der kleinste pH-Wert wurde wie bei Strippung 1 vor der ersten Korrektur (nach 1,25 h) gemessen und betrug 10,6. Um den pH-Wert auf 11,5 anzuheben, wurden zusätzlich 100 ml Natronlauge zugegeben. Infolgedessen wurde nach 2,5 h der größte pH-Wert gemessen, er betrug 11,8. Im weiteren Verlauf der Kreislaufstrippung wurden anschließend nur noch drei weitere Korrekturen durchgeführt. Im Mittel betrug der gemessene pH-Wert ohne den Ausreißer am Anfang 11,6. Um den pH-Wert bei ca. 11,5 über die gesamte Versuchszeit einzustellen, wurden in Summe 370 ml Natronlauge (10,1 mol/l) benötigt. Daraus resultiert ein Verbrauch von 43,6 ml einer 50 Ma.-%igen Natronlauge pro kg Gärrest. Nach dem Abkühlen der Probe stieg der pH-Wert im Vergleich zum Messwert im Reaktor bei 50 °C im Mittel um 0,68 an. Detailliertere Informationen zum pH-Verlauf sowie zu den Korrekturen in den Reaktoren sind in Anhang 7 aufgeführt. Um die Schwankung des pH-Werts besser einschätzen zu können, wurde ebenfalls in Anhang 7 der pH-Verlauf im kleinen Reaktor graphisch dargestellt.

Für Strippung 2 ist es nur möglich, den Ammoniakübertrag der ersten 14 h genau auszuwerten. Danach kam es bei der Auswertung der IC zu unerklärlichen Abweichungen. In Abbildung 12 ist der erzielte Ammoniakübertrag graphisch dargestellt.

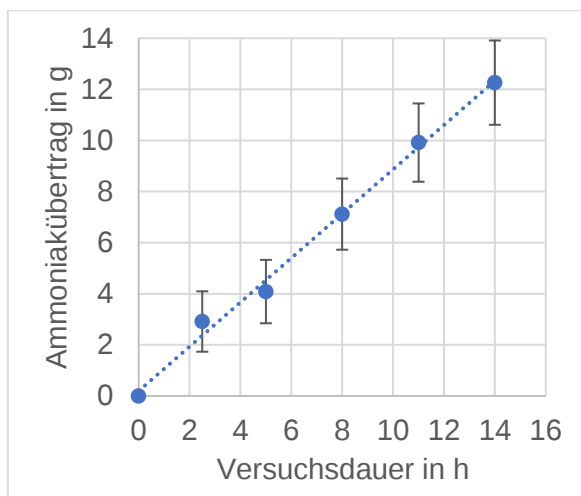


Abbildung 12: Ammoniakübertrag bei Strippung 2

Bei pH 6 kam es in den ersten 14 h zu einem linearen Übertrag von Ammoniak. Das Bestimmtheitsmaß für die Regressionsgerade beträgt 0,99 und bestätigt somit den linearen Zusammenhang. Der Ammoniakeintrag betrug im Mittel ca. 0,87 g/h. Die ermittelte Übertragungsfunktion lautet wie folgt:

$$m_{\text{Eintrag}} = 0,87 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot t + 0,2 \text{ g} \quad (27)$$

Für die letzten beiden Versuchstage (11 h – 17 h und 17 h – 23 h) war die Zugabe an Schwefelsäure nahezu identisch mit der von Strippung 3. Dies deutet auf einen ähnlich großen Ammoniakübertrag hin. Der Zusammenhang zwischen Schwefelsäureverbrauch und Ammoniakübertrag wird in Kapitel 4.5.1 näher erläutert. Alle Messwerte für die Bestimmung des Ammoniakübertrags sind in Anhang 7 aufgeführt.

4.3.3 Strippung 3

Im Rahmen des ersten Versuchsblocks wurde in Strippung 3 der Einfluss des pH-Werts auf den Ammoniakereintrag bei pH 5 und 20 °C abschließend untersucht. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die pH-Wert-Schwankung des Gärrests im kleinen Reaktor.

Tabelle 15: pH-Schwankung bei Strippung 3 im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Größter pH-Wert	5,8
Kleinsten pH-Wert	4,1
Durchschnittlicher Schwankungsbereich des pH-Werts	4,7 – 5,5

Bei pH 5 liegt das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und Hydrogencarbonationen nahezu vollständig auf der Seite der Kohlensäure. Diese ist jedoch sehr instabil und zerfällt in CO₂ und Wasser (siehe Kapitel 2.3.1). Durch den Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration im Gärrest wird die Löslichkeit überschritten und ein Großteil bei der vorgeschalteten externen Ansäuerung ausgetrieben. Infolgedessen wird nur noch geringfügig CO₂ im kleinen Reaktor frei, wodurch kein Überdruck im Reaktor entsteht. Dies erleichtert das Experimentieren, da es nicht zum Aufsteigen des Gärrests im Begasungsschlauch kommt. Durch den Austrag des CO₂ sinkt gleichzeitig das Puffervermögen, was bei der Zugabe der Säure beachtet werden muss. Für die Einstellung des pH-Werts bei pH 5 wurden einschließlich der Korrektur des pH-Werts nach 23 h 63,7 ml konzentrierte Schwefelsäure (98 Ma.-%) benötigt. Dies bedeutet einen Verbrauch von 30,3 ml Schwefelsäure pro kg Gärrest (bzw. 30,3 l/t).

Im großen Reaktor sollte der pH-Wert während der Strippung ungefähr 11,5 betragen. Auch bei diesem Versuch konnte eine gewisse Schwankung nicht vermieden werden. Der niedrigste pH-Wert wurde wie bei den Versuchen 1 und 2 vor der ersten Korrektur (1,25 h) gemessen. Er betrug 10,4 (identisch mit Strippung 1). Der größte gemessene pH-Wert war 11,7. Im Durchschnitt lag der gemessene pH-Wert bei 11,6. Der Mittelwert wurde wie bei den beiden anderen Strippungen ohne den Ausreißer vor der ersten pH-Korrektur bestimmt. Der Gesamtverbrauch an Natronlauge (10,1 mol/l) für Strippung 3 betrug 360 ml. Bezogen auf die Gärrestvorlage entspricht dies 42,5 ml einer 50 Ma.-%igen Natronlauge pro kg Gärrest. In Anhang 8

können alle pH-Korrekturen sowie die gemessenen pH-Werte eingesehen werden. Des Weiteren wurden die gemessenen pH-Werte des kleinen Reaktors wie für Strippung 1 und 2 in Diagrammen graphisch dargestellt.

Unter den Versuchsbedingungen von Strippung 3 wurde der in Abbildung 13 dargestellte Ammoniakübertrag erzielt. Die Übertragungsgeschwindigkeit beträgt 0,62 g/h. Innerhalb der ersten 23 h wurde bei diesem Versuch keine Abnahme des Ammoniakübertrags beobachtet. Während der Versuchsdauer von 23 h wurden dabei 15,(3) g Ammoniak vom Gärrest des großen Reaktors auf den des kleinen Reaktors übertragen.

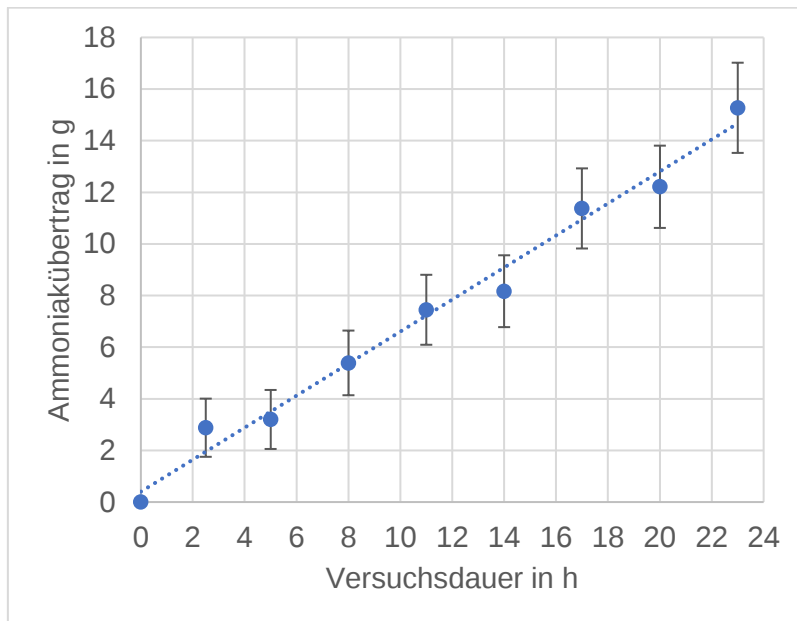


Abbildung 13: Ammoniakübertrag bei Strippung 3

Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression beträgt 0,99, wodurch die Annahme, dass es sich in den ersten 23 h um ein lineares Übertragungsverhalten handelt, bestätigt wird. Die experimentell bestimmte Übertragungsfunktion lautet wie folgt:

$$m_{\text{Eintrag}} = 0,62 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot t + 0,4 \text{ g} \quad (28)$$

Über das Wochenende wurde die Anlage ohne pH-Korrektur weitere 64,7 h betrieben. Dabei kam es zu einer deutlichen pH-Erhöhung im kleinen Reaktor (4,9 auf 8,3). Für die Vermessung der Probe durch die IC wurde ein Teil des Gärrests auf ungefähr pH 5 eingestellt (pH 4,4). Aus dieser Zugabe für die Teilmenge ergibt sich theoretisch ein Verbrauch von ca. 6 ml Schwefelsäure für den gesamten Gärrest im kleinen Reaktor. Im Vergleich dazu wurden in den letzten 6 h (17 – 23 h) gerade einmal 3,6 ml Schwefelsäure zugegeben. Der hohe Bedarf an Säure für die letzte pH-Korrektur deutet auf einen großen Übertrag an Ammoniak hin. Belegt

werden kann dies durch die IC nicht, da die Messwerte aller Kationen der letzten Probe vermutlich zu klein gemessen wurden. Mit Hilfe des Verhältnisses zwischen Ammoniakereintrag und Schwefelsäurezugabe im Zeitintervall von 17 – 23 h ergibt sich ein Ammoniakübertrag über das Wochenende von rund 7 g. Daraus ergibt sich ein Gesamtammoniakübertrag von ca. 22 g. Zu beachten bei der Abschätzung ist jedoch, dass der Säureverbrauch nicht exakt ermittelt wurde (siehe Anhang 8). In der Auswertung zu Strippung 6 wird noch einmal auf die theoretische Abschätzung des Ammoniakübertrags durch den Säureverbrauch eingegangen (siehe Kapitel 4.5.1). Bei der Betrachtung wurde festgestellt, dass der Übertrag über den Säureverbrauch wahrscheinlich etwas zu klein bestimmt wird. Dieser Effekt wird zum Teil kompensiert, da die Säurezugabe etwas zu groß ermittelt wurde (pH 4,4 anstatt pH 5). Auch im großen Reaktor weist die Abnahme des pH-Werts von 11,6 auf 11,4 auf einen deutlichen Ammoniakübertrag hin. Im Vergleich dazu ist der pH-Wert um 0,1 über die gesamte Versuchsdauer am vierten Versuchstag (17 – 23 h) gefallen. Die einzelnen Messwerte für die Bestimmung des Ammoniakübertrags sind in Anhang 8 aufgeführt.

4.3.4 Diskussion

Die Messwerte der IC deuten nicht darauf hin, dass sich der Gärrest in Folge der langen Standzeiten zwischen den einzelnen Versuchstagen in Bezug auf das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht verändert. Auch die geringen pH-Unterschiede, welche sich über Nacht (zwischen zwei Versuchstagen) ergaben, weisen nicht auf große Veränderungen hin. Durch die langen Standzeiten kam es zu einer minimalen Erhöhung des pH-Werts im kleinen Reaktor und zu einer Abnahme im großen Reaktor (siehe Tabelle 16). Aufgrund der geringen Unterschiede wird in den folgenden Versuchen nicht weiter darauf eingegangen.

Tabelle 16: Durchschnittliche pH-Schwankung des Gärrests über Nacht

	Strippung 1	Strippung 2	Strippung 3
Kleiner Reaktor (Ammoniakereintrag)	0,09	0,14	0,26
Großer Reaktor (Ammoniakaustrag)	0,07	0,04	0,04

Während der Kreislaufstrippung wurde der Gärrest kontinuierlich gerührt. Dies hat neben der Durchmischung einen weiteren Vorteil. Im kleinen Reaktor kann durch Rühren das Verspritzen von Gärrest beim Aufplatzen der Gasblasen an der Oberfläche unterbunden werden.

Für die Bestimmung der Ammoniaküberträge wurde, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, vorgegangen. Zum Vergleich der Versuche untereinander wird der absolute Ammoniakübertrag ausgewertet, da die Ammoniumionenkonzentrationen in Abhängigkeit der Versuchs-

bedingungen in den Reaktoren variieren. Bei pH 7 (Strippung 1) wurde vor Beginn der Strippung eine Ammoniumionenkonzentration von rund 3,6 g/l gemessen. Bei pH 6 betrug die Massenkonzentration 5,3 g/l und bei pH 5 5,1 g/l. Für alle drei Versuche wurde dieselbe Gärrestcharge verwendet, wodurch die Fracht an Ammoniumionen und Ammoniak im unbehandelten Gärrest ungefähr gleich groß sein müsste. Die Ursachen für die großen Unterschiede wurden nicht systematisch untersucht. Vermutlich sind Reaktionen im Gärrest für die Abweichung verantwortlich. Die Messwerte der IC deuten darauf hin, dass es sich um die Auflösung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) handelt. Das Kristallisationsoptimum im Gärrest liegt für MAP bei ca. pH 9 bis pH 10 [29, S. 42]. Infolgedessen kommt es möglicherweise zur Auflösung von MAP im sauren Gärrest. Dies wird begünstigt, da Schwefelsäure als starke Säure die schwächere Säure (Phosphorsäure) aus ihren Salzen verdrängt.

In Abbildung 14 sind die Ammoniaküberträge von Strippung 1 bis 3 graphisch dargestellt. Für die ersten 14 h ist der Ammoniakeintrag unter diesen Versuchsbedingungen nahezu pH-Wert-unabhängig.

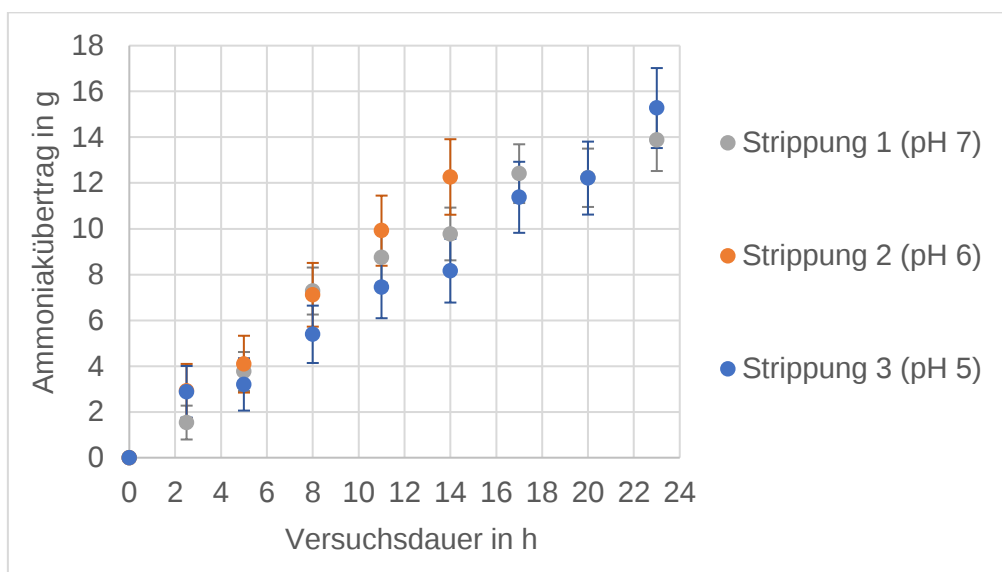


Abbildung 14: Vergleich von Strippung 1, 2 und 3

Der beste Übertrag wurde bei pH 6 realisiert, gefolgt von pH 7 und pH 5. Dieselbe Reihenfolge der Übertragungsgeschwindigkeiten wurde auch im Rahmen der Vorversuche ermittelt. Im Unterschied zu Strippung 1 bis 3 wurde bei den Vorversuchen nur über 5,5 h der pH-Wert ungefähr konstant eingestellt. Des Weiteren kam es bei den Vorversuchen zum Teil zu größeren pH-Schwankungen als bei Strippung 1 bis 3. In Tabelle 17 werden die ermittelten Übertragungsgeschwindigkeiten aus den Vorversuchen aufgeführt.

Tabelle 17: Übertragungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des pH-Werts (Vorversuche)

pH-Wert im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)	5	6	7
Übertragungsrate in g/h	0,76	0,98	0,92
Bestimmtheitsmaß der linearen Regression	0,97	0,98	0,99

Zu erwarten wäre, dass mit sinkendem pH-Wert im kleinen Reaktor der Eintrag zunimmt. Um den relativ kleinen Unterschied zwischen den Ammoniak einträgen bei pH 5 bis pH 7 besser auswerten zu können, wären weitere Versuche bei konstanteren Versuchsbedingungen (z. B. in Bezug auf Temperatur, pH-Wert und Luftstrom) sowie eine genauere Messung des Ammoniakübertrags notwendig.

Wie nach den Vorversuchen zu erwarten war, wurde durch die externe Ansäuerung eine Einsparung an Natronlauge erreicht. Das große Einsparungspotenzial, welches im Rahmen der Vorversuche bestimmt wurde (siehe Kapitel 4.2.2), konnte jedoch nicht bestätigt werden (siehe Tabelle 18). Ein möglicher Grund könnte sein, dass bei der externen Ansäuerung nicht lang genug gewartet wurde. Dadurch konnte sich das Gleichgewicht nicht einstellen, da der Austrag von Kohlenstoffdioxid im Gärrest relativ langsam ist. Daraus folgt, dass der Verbrauch an Natronlauge nicht optimal reduziert wurde (Strippung 2 und 3). Gleichzeitig sind vor allem bei den Korrekturen für Strippung 1 offensichtlich Gase aus dem kleinen Reaktor entwichen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelte es sich dabei um CO_2 und H_2S , wodurch der Verbrauch an Natronlauge nicht maximal bestimmt wurde (für Strippung 1). Des Weiteren muss beachtet werden, dass es sich bei der Abschätzung des Einsparungspotenzials im Rahmen der Vorversuche nur um eine grobe Abschätzung handelt. Neben dem Einsparungspotenzial an Base muss gleichzeitig darauf geachtet werden, dass mit sinkendem pH-Wert der Verbrauch an Säure deutlich ansteigt. Für den Versuch bei pH 5 wurden aufgrund der großen Pufferkapazität 25 % mehr Schwefelsäure benötigt als bei pH 7. Um genauere Aussagen über das Einsparungspotenzial treffen zu können, sind auch hier weitere Versuche notwendig.

Tabelle 18: Vergleich der Einsparung an Natronlauge

	Strippung 1 (pH 7)	Strippung 2 (pH 6)	Strippung 3 (pH 5)
Verbrauch an Natronlauge (10,1 mol/l) in den Hauptversuchen bezogen auf die Masse des Gärrests in ml/kg	89	82	80
Einsparung an NaOH im Vergleich zum Verbrauch bei pH 7 in g NaOH pro kg Gärrest in den Hauptversuchen	-	2,8	3,6
Theoretische Einsparung an NaOH im Vergleich zum Verbrauch bei pH 7 in g NaOH pro kg Gärrest aus den Vorversuchen zur externen Ansäuerung	-	14	19

Damit die Effektivität der Versuche untereinander verglichen werden kann, wird in der folgenden Tabelle das Verhältnis des übertragenen Ammoniaks zur Einsatzmenge der Chemikalien angegeben. Je größer der Wert ist, desto effizienter wurden die Chemikalien für den Ammoniakübertrag genutzt.

Tabelle 19: Effizienzvergleich von Strippung 1 bis 3

	Strippung 1 (pH 7 im kleinen Reaktor)	Strippung 2 (pH 6 im kleinen Reaktor)	Strippung 3 (pH 5 im kleinen Reaktor)
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	7,78	7,12	6,52
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{OH}^-)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	3,42	3,92	4,20
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{OH}^-)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	2,37	2,53	2,55

Insgesamt wird die beste Ausbeute im Vergleich der drei Versuche bei Strippung 3 erzielt. Für die Bestimmung, unter welchen Versuchsbedingungen das Verfahren am wirtschaftlichsten ist, muss neben dem Verbrauch zusätzlich der Preis der Chemikalien berücksichtigt werden. Bei Strippung 2 ist darauf hinzuweisen, dass der Übertrag an Ammoniak möglicherweise zu klein ermittelt wurde (siehe Kapitel 4.3.2).

4.4 Einfluss des pH-Werts auf den Ammoniakaustrag

Für Strippung 4 und 5 wurde der Gärrest vom 05.02.2021 genutzt, da der Gärrest vom Dezember nicht mehr für die Versuche ausreichte. Zur Untersuchung des Ammoniakaustrags in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden die Bedingungen für den Ammoniak eintrag konstant gehalten. Anhand der Erfahrungen von Strippung 1 bis 3 wurden im kleinen Reaktor pH 5 und 20 °C für den Eintrag ausgewählt. Der Grund für die Entscheidung war der geringe Gasaustrag (CO₂, H₂S) im Reaktor nach der externen Ansäuerung. Des Weiteren waren für die pH-Korrektur nur kleine Säurezugaben notwendig, wodurch eine schnelle Durchmischung gewährleistet werden konnte.

Vor beiden Versuchen wurde die Säure über eine Stunde schrittweise zugegeben, um ein Übersäumen zu vermeiden. Mit Hilfe der ab Strippung 4 fest installierten pH-Messung in beiden Reaktoren war eine kontinuierliche Überwachung des pH-Werts während der Kreislaufstrippung möglich. Die Kontrollintervalle für die pH-Korrektur wurden auf 50 min am ersten und 1 h an den folgenden Tagen verkürzt.

4.4.1 Strippung 4

Für Strippung 4 wurde im großen Reaktor der Ammoniakaustrag bei pH 10 und 20 °C untersucht. Die Versuchsbedingungen sowie der pH-Verlauf und die Zugabemengen für die pH-Korrekturen sind in Anhang 9 detailliert aufgeführt. In Tabelle 20 wird deutlich, dass der pH-Wert in beiden Reaktoren relativ konstant im Bereich des Ziel-pH-Werts eingestellt wurde.

Tabelle 20: pH-Schwankung im kleinen und großen Reaktor

Großer Reaktor: Ziel-pH-Wert 10 (Ammoniakaustrag)	
Größter pH-Wert	10,2
Kleinsten pH-Wert	9,5
Durchschnittlicher pH-Wert in den ersten 23 h	10,1
Kleiner Reaktor: Ziel-pH-Wert 5 (Ammoniakaustrag)	
Größter pH-Wert	5,2
Kleinsten pH-Wert	4,8
Durchschnittlicher pH-Wert in den ersten 23 h	5,0

Bei der Auswertung des Ammoniakübertrags ist darauf hinzuweisen, dass die Ammoniumionenkonzentration vermutlich systematisch zu klein bestimmt wurde. Trotz der Verwendung derselben Gärrestcharge sowie der gleichen pH-Wert-Einstellung wurden alle Messwerte der Ammoniumionenkonzentration bis einschließlich 23 h kleiner als die Startwerte bei Strippung 5 und 6 bestimmt, was unplausibel erscheint. Dennoch sind die folgenden Trends zu erkennen. In den ersten 14 h konnte entgegen der Erwartung kein Übertrag nachgewiesen werden. Die Messwerte schwanken um eine Ammoniumionenkonzentration von rund 2,6 g/l. Dies entspricht nach Berechnung des Ammoniakübertrags der orangenen Linie im Diagramm (siehe Abbildung 15). Ein Ammoniakaustrag aus dem kleinen Reaktor kann bei pH 5 ausgeschlossen werden. Nach 14 h wurde ein linearer Anstieg der Ammoniumionenkonzentration gemessen. Dies führte zu einem Übertrag von rund 0,89 g innerhalb der letzten 9 h.

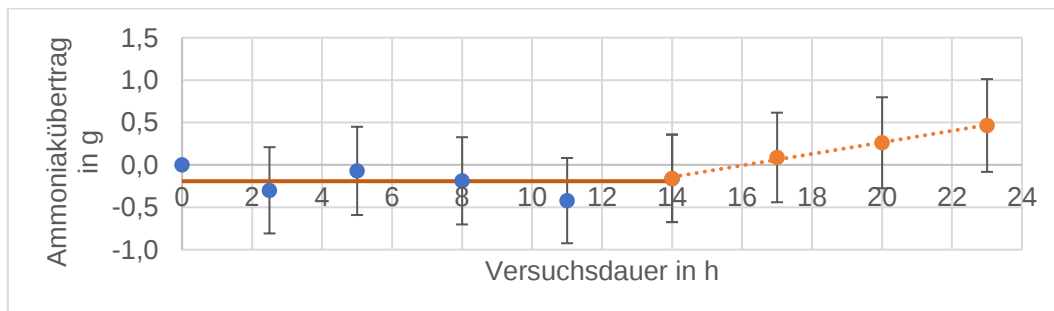


Abbildung 15: Ammoniakübertrag bei Strippung 4

Auch der pH-Anstieg im kleinen Reaktor deutet auf einen sehr kleinen Übertrag hin. Dasselbe gilt für die benötigten Schwefelsäurezugaben für die pH-Korrekturen (siehe Anhang 9). Insgesamt wurden gerade einmal 4,9 ml über 23 h zugegeben. Im Vergleich dazu wurden am ersten Tag bei Strippung 3 bereits 6,8 ml benötigt. In Summe wurden für Strippung 4 36,9 ml Schwefelsäure (98 Ma.-%) zugegeben. Daraus resultiert ein Verbrauch von 17,8 ml/kg Gärrest. Im großen Reaktor wurden insgesamt 100 ml Natronlauge (50 Ma.-%) zugegeben. Dies entspricht einem Verbrauch von 21,9 ml/kg Gärrest.

Um zu ermitteln, ob es langfristig dennoch zu einem bedeutsamen Ammoniakübertrag kommt, wurde der Versuch nach 23 h nicht beendet. In der weiteren Versuchsdauer (85 h) konnten keine regelmäßigen pH-Korrekturen durchgeführt werden. Der pH-Verlauf im kleinen Reaktor kann ebenfalls in Anhang 9 eingesehen werden. Über die gesamte Versuchsdauer von 108 h wurde ein Ammoniakübertrag von 2,(9) g realisiert. Dies ist im Vergleich zu allen anderen Versuchen sehr wenig. In Anhang 9 können alle Daten für die Ermittlung des Ammoniakübertrags eingesehen werden. Wie schon erwähnt, sind die Daten aufgrund der Abweichung der Ammoniumionenkonzentration kritisch zu sehen.

4.4.2 Strippung 5

Nachdem es bei Strippung 4 nur zu einem sehr geringen Übertrag kam, wurde für Strippung 5 der pH-Wert für den Ammoniakaustrag im großen Reaktor direkt auf pH 12 erhöht. Alle anderen Parameter wurden versucht so gut wie möglich konstant zu halten. Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 21 wird deutlich, dass die pH-Schwankung in derselben Größenordnung wie bei Strippung 4 lag. Innerhalb der Versuchsdauer von 23 h kam es nur zu kleinen Schwankungen. Detailliertere Informationen zu den pH-Korrekturen sowie zum pH-Verlauf während der Kreislaufstrippung können in Anhang 10 eingesehen werden.

Tabelle 21: pH-Schwankung im kleinen und großen Reaktor

Großer Reaktor: Ziel-pH-Wert 12 (Ammoniakaustrag)	
Größter pH-Wert	12,4
Kleinsten pH-Wert (ohne die ersten 6 min am ersten Tag)	11,8
Durchschnittlicher pH-Wert in den ersten 23 h	12,1
Kleiner Reaktor: Ziel-pH-Wert 5 (Ammoniakaustrag)	
Größter pH-Wert	5,4
Kleinsten pH-Wert	4,8
Durchschnittlicher pH-Wert in den ersten 23 h	5,1

Zur Einstellung des pH-Werts bei pH 12 wurden insgesamt 158 ml Natronlauge (50 Ma.-%) verwendet. Dies entspricht einem Verbrauch von rund 34,9 ml/kg Gärrest. Damit der pH-Wert im kleinen Reaktor über die gesamte Versuchsdauer von 23 h ungefähr pH 5 betrug, mussten insgesamt 38,9 ml Schwefelsäure (98 Ma.-%) zugegeben werden. Dies entspricht einem Verbrauch von rund 19 ml/kg Gärrest.

Bei der Zugabe der Schwefelsäure ist auffällig, dass vom ersten bis zum vierten Tag die Zugabemenge von 2,7 auf 1,6 ml gesunken ist. Gleichzeitig wurde ein konstanter Ammoniakübertrag ermittelt. Dieses Phänomen wurde auch schon bei Strippung 1 bis 3 beobachtet. Ein möglicher Grund für den sinkenden Säurebedarf könnte der Austrag von Kohlenstoffdioxid sein. In Kapitel 4.5.1 wird darauf noch einmal genauer eingegangen.

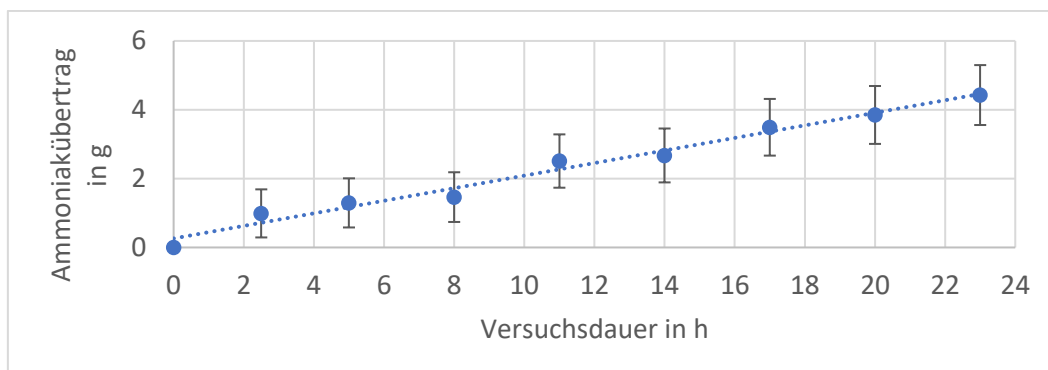


Abbildung 16: Ammoniakübertrag bei Strippung 5

Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, kommt es unter den Versuchsbedingungen bei Strippung 5 zu einem linearen Übertrag. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden beträgt 0,98, wodurch die Annahme bestätigt wird.

$$m_{\text{Eintrag}} = 0,18 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot t + 0,26 \text{ g} \quad (29)$$

Die ermittelte Übertragungsgeschwindigkeit beträgt 0,18 g/h. Innerhalb der Versuchsdauer von 23 h konnte ein Ammoniakübertrag von 4,4 g realisiert werden. Im Anschluss (der 23 h) wurde die Anlage weitere 64,7 h betrieben. Der pH-Wert wurde dabei nach der letzten Korrektur am Freitagabend (24,2 h) nicht weiter korrigiert. Auffällig bei der Betrachtung des pH-Verlaufs (siehe Abbildung 17) ist eine geringfügige Abnahme des pH-Werts nach 29,5 h von pH 5,94 auf pH 5,86. Trotz des sehr geringen Unterschieds ist die Beobachtung nicht auf Messunsicherheiten zurückzuführen, da sich der Trend über ca. 100 Messwerte herausbildet.

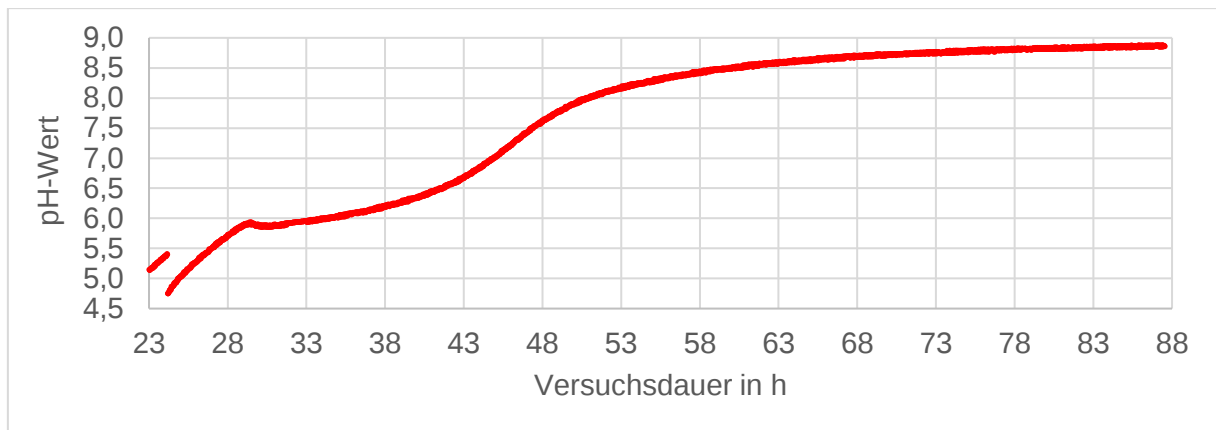


Abbildung 17: pH-Verlauf im kleinen Reaktor über das Wochenende ohne pH-Korrektur

Allgemein ist im Bereich von pH 5,8 bis pH 6,6 (28,5 – 43 h) eine deutliche Abnahme des pH-Anstiegs zu beobachten. Dies deutet auf einen Puffer hin, welcher in der Titrationskurve nicht deutlich wurde. Möglicherweise handelt es sich dabei um den Phosphatpuffer, welcher bei der Titration mit Schwefelsäure durch den Kohlensäurepuffer überlagert wurde. Erwartungsgemäß müsste sich der Phosphatpuffer jedoch über einen größeren Bereich hin zu höheren pH-Werten ausdehnen. Es ist unklar, warum der pH-Wert nur über einen Bereich von rund 0,8 abgepuffert wird (siehe Kapitel 2.3). Ebenso ist für einen klassischen Puffer die Form der pH-Kurve untypisch. Normalerweise müsste der pH-Anstieg langsam ab- und wieder zunehmen unter der Voraussetzung eines konstanten Ammoniaketrags.

Bei ungefähr pH 8,9 ist die Sättigung des kleinen Reaktors erreicht und es stellt sich das Gleichgewicht zwischen Ammoniaketrags und -austrags ein. Nach Gleichung (8) liegen bei diesem pH-Wert rund 25 % als Ammoniak und 75 % als Ammoniumionen im Gärrest vor. Bis zur Einstellung des Gleichgewichts wurden weitere 5,(6) g Ammoniak im kleinen Reaktor gespeichert. Insgesamt stieg dadurch der Ammoniakübertrag im Vergleich zu den ersten 23 h auf das 2,3-fache an. Der Gesamtübertrag innerhalb der 87,7 h beträgt 10,(1) g. Alle Daten für die Bestimmung des Ammoniakübertrags können in Anhang 10 eingesehen werden.

4.4.3 Diskussion

Durch die kontinuierliche pH-Messung ist es möglich, die Einmischungen nach Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge zu bewerten. Nach der Schwefelsäurezugabe kann mit dem Ankerrührer eine schnelle Durchmischung erreicht werden. Bei einer Zugabe von ca. 1 ml Schwefelsäure stellt sich der pH-Wert ungefähr nach 5 bis 10 min ein. Im großen Reaktor wurde für die pH-Einstellung mehr Zeit benötigt. Dies ist darin begründet, dass größere Zugabemengen zur Korrektur benötigt wurden, da die Gärrestvorlage mehr als doppelt so groß

war. Hinzu kommt, dass mit dem Propellerrührer keine so gute Durchmischung wie mit dem Ankerrührer realisiert werden konnte.

Anhand der kontinuierlichen pH-Wert-Aufzeichnungen wird deutlich, dass sich der pH-Wert im basischen Gärrest um einiges langsamer verändert als im sauren Gärrest. Dies gilt für alle Versuche. Nachdem der pH-Wert zu Beginn auf das Zielniveau eingestellt wurde, waren nur noch wenige Korrekturen notwendig. Dies deutet darauf hin, dass durch die pH-Erhöhung wie zu erwarten das Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht deutlich auf die Seite des Ammoniaks verschoben wurde. Dennoch ist der Ammoniakaustrag relativ stark pH-Wert-abhängig. Bei pH 10 konnte nahezu kein Ammoniak auf den kleinen Reaktor übertragen werden. Im Gegensatz dazu kam es bei pH 12 zu einem moderaten Übertrag. Wird die Kreislaufstrippung über einen längeren Zeitraum betrieben, ist es möglich, unter den Bedingungen von Strippung 5 einen signifikanten Ammoniakübertrag zu realisieren, ohne den Gärrest zu beheizen.

In der folgenden Tabelle wird der Ammoniakübertrag in Bezug auf den Chemikalienverbrauch wie im Rahmen der Diskussion von Strippung 1 bis 3 angegeben. Je größer der Wert ist, desto effizienter werden die Chemikalien genutzt.

Tabelle 22: Effizienzvergleich von Strippung 4 und 5

	Strippung 4 (pH 10 im großen Reaktor)		Strippung 5 (pH 12 im großen Reaktor)	
	Nach 23 h	Nach 108,3 h	Nach 23 h	Nach 87,7 h
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	0,34	2,16	3,09	7,03
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{OH}^-)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	0,24	1,55	1,47	3,35
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{OH}^-)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	0,14	0,90	1,0	2,27

Wie zu erwarten, ist die Effizienz bei Strippung 4 sehr klein, da hier der Ammoniakaustrag zu gering war. Dadurch wird bestätigt, dass diese Bedingungen für die Kreislaufstrippung nicht genutzt werden können. Bei Strippung 5 wird deutlich, dass mit steigender Versuchsdauer die Effektivität deutlich zunimmt. Der Grund dafür ist, dass die Überwindung der Puffersysteme zu Beginn maßgeblich den Chemikalienverbrauch bestimmt.

4.5 Kontinuierliche pH-Wert-Korrektur im Vergleich zur einmaligen Chemikalienzugabe zu Beginn

Im letzten Versuchsblock wurde die Auswirkung auf den Ammoniakübertrag durch eine einmalige Chemikalienzugabe im Vergleich zum Übertrag bei kontinuierlicher pH-Korrektur untersucht. Für den Direktvergleich beider Versuchsarten musste gewährleistet werden, dass alle anderen Versuchsparameter konstant waren. Die wichtigsten Parameter sind dabei die Temperaturen in den Reaktoren sowie der Volumenstrom in der Versuchsanlage. Des Weiteren konnten nur Versuche derselben Gärrestcharge aufgrund der unterschiedlichen Pufferkapazitäten miteinander verglichen werden.

Damit sich mögliche Unterschiede herausbilden können, sollte der Ammoniakübertrag möglichst groß sein, damit potenzielle Unterschiede nicht durch Messunsicherheiten überdeckt werden. Deswegen wurden Strippung 4 und 5 nicht als Bezugsgröße gewählt, da hier der erzielte Ammoniakübertrag innerhalb der ersten 23 h relativ klein war. Ein Vergleich mit Strippungen des zweiten Versuchsblocks (Strippung 1 bis 3) war aufgrund verschiedener Gärrestchargen nicht möglich. Infolgedessen wurde als Bezugsgröße Strippung 6 unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie Strippung 3 wiederholt, da unter diesen Bedingungen mit einem deutlichen Ammoniakübertrag zu rechnen war.

Auf Grundlage von Strippung 6 wurde anschließend die Chemikalienzugabe für Strippung 7 ermittelt. In beiden Versuchen wurde Gärrest vom 05.02.2021 verwendet. Die Temperatur betrug bei beiden Versuchen im kleinen Reaktor 20 °C. Der große Reaktor wurde auf 50 °C temperiert. Damit an allen Versuchstagen ähnliche Versuchsbedingungen gewährleistet waren, wurde der Gärrest im großen Reaktor immer gleich aufgeheizt. Nach Erreichen der Zieltemperatur im Heizsystem wurden weitere 60 min bis zum Start der Kreislaufstrippung gewartet. Für die externe Ansäuerung wurde vor beiden Versuchen der Gärrest für ca. 70 min kräftig gerührt, um diesen mechanisch zu entschäumen.

4.5.1 Strippung 6

Für diesen Versuch wurde der Gärrest des kleinen Reaktors auf pH 5 angesäuert. Durch die gezielte Zugabe von Natronlauge wurde der pH-Wert im großen Reaktor bei ca. pH 11 eingestellt. In beiden Reaktoren wurde durch Korrekturen der pH-Wert möglichst konstant gehalten. Die Tabelle 23 gibt einen Überblick über die pH-Schwankung während der ersten 23 h. Detailliertere Informationen sind in Anhang 11 aufgeführt.

Tabelle 23: pH-Schwankung im kleinen und großen Reaktor

Großer Reaktor: Ziel-pH-Wert 11 (Ammoniakaustrag)	
Größter pH-Wert	11,3
Kleinsten pH-Wert	10,7
Durchschnittlicher pH-Wert in den ersten 23 h	11,0
Kleiner Reaktor: Ziel-pH-Wert 5 (Ammoniak eintrag)	
Größter pH-Wert	5,5
Kleinsten pH-Wert	4,7
Durchschnittlicher pH-Wert in den ersten 23 h	5,2

Wie schon bei Strippung 3 kam es unter diesen Versuchsbedingungen zu einem kontinuierlichen Ammoniakübertrag (siehe Abbildung 18). Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression beträgt 0,99(6), wodurch dieser Zusammenhang bestätigt wird. Die ermittelte Übertragungsfunktion lautet wie folgt:

$$m_{\text{Eintrag}} = 0,52 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot t + 0,05 \text{ g} \quad (30)$$

Im Durchschnitt kam es innerhalb der ersten 23 h zu einem Ammoniakübertrag von 0,52 g/h. Damit ist der Übertrag etwas geringer als bei Strippung 3 (0,62 g/h). Insgesamt konnte in 23 h ein Übertrag von rund 11,(8) g realisiert werden. Alle Messwerte für die Ermittlung des Ammoniakübertrags sind in Anhang 11 beigefügt.

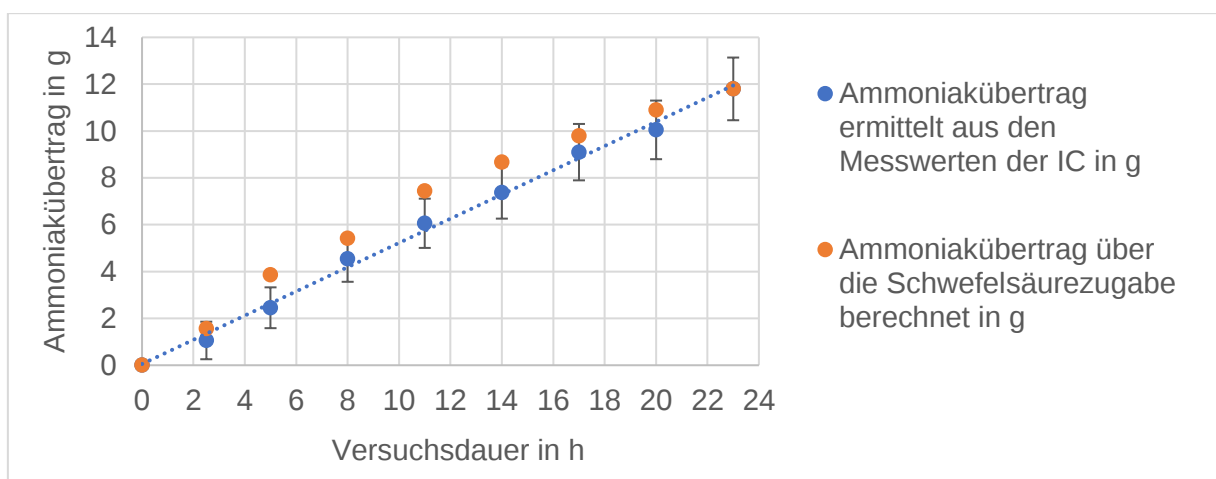


Abbildung 18: Ammoniakübertrag bei Strippung 6

Im Vergleich zu Strippung 5 wird deutlich, dass der Ammoniakaustrag ebenfalls stark temperaturabhängig ist. Im Rahmen von Strippung 5 betrug die Temperatur im großen Reaktor konstant 20 °C. Der Verbrauch an Natronlauge war bei beiden Versuchen ungefähr gleich groß. Durch die Erhöhung der Temperatur bei Strippung 6 auf 50 °C konnte die Übertragungsgeschwindigkeit während der ersten 23 h fast verdreifacht werden.

Im großen Reaktor wurden für die pH-Einstellung in Summe 176 ml Natronlauge (50 Ma.-%) verwendet. Wird dies auf die vorgelegte Gärrestmenge bezogen, ergibt sich ein Verbrauch von 38,7 ml/kg. Für die Einstellung des pH-Werts im kleinen Reaktor wurden insgesamt 52,5 ml konzentrierte Schwefelsäure (98 Ma.-%) verwendet. Dies entspricht einem Verbrauch von 25,5 ml/kg Gärrest. Der pH-Anstieg sowie die Zugabemenge an Schwefelsäure nehmen bei gleichzeitig konstantem Ammoniakübertrag mit der Zeit langsam ab (von 6,3 ml am ersten auf 3,6 ml am letzten Versuchstag). Dies ist möglicherweise darin begründet, dass durch den Luftstrom Kohlenstoffdioxid aus dem kleinen Reaktor (saurer Gärrest) ausgetragen und im großen Reaktor (basischer Gärrest) als Hydrogencarbonationen bzw. Carbonationen gebunden wird. Mit fortschreitender Versuchsdauer sinkt im kleinen Reaktor der CO₂-Austrag, da der Carbonatpuffer durch das Entweichen des Kohlenstoffdioxids erschöpft wird. Daraus folgt, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen keine exakten Aussagen über den Ammoniakeintrag im kleinen Reaktor anhand des pH-Verlaufs bzw. der Schwefelsäurezugabe möglich sind. Hinzu kommt, dass das Verhältnis aus Ammoniakübertrag geteilt durch den Schwefelsäureverbrauch stark von den Versuchsbedingungen abhängig ist (wie z. B. pH-Wert und Temperatur). Mithilfe der beiden Parameter Schwefelsäureverbrauch und pH-Anstieg ist es jedoch möglich, unter ähnlichen Versuchsbedingungen ungefähr die Größenordnung des Ammoniakübertrags abzuschätzen. Dies wird in Anhang 11 am Beispiel von Strippung 4, 5 und 6 gezeigt. In Abbildung 18 wurde über den Säureverbrauch der Ammoniakeintrag mit der folgenden Gleichung exemplarisch berechnet:

$$m_{\text{Eintrag}} = \frac{m_{\text{Eintrag}; 23 \text{ h}}}{V_{23 \text{ h}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot V_t(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad (31)$$

Besonders deutlich wird die Abweichung beim Vergleich des Ammoniakübertrags nach 86,6 h. Mit den Messwerten der IC wird ein Übertrag von 19,(8) g bestimmt. Über Gleichung (31) wird der Übertrag rund 17 % kleiner ermittelt und beträgt 16,(3) g. Für eine detailliertere Auswertung der Zusammenhänge sind weitere Versuche notwendig.

Bei der Betrachtung des pH-Verlaufs (siehe Anhang 11) nach der letzten Schwefelsäurezugabe wird deutlich, dass sich in den folgenden 63 h der pH-Wert ähnlich wie bei Strippung 5 verhält. Bei Strippung 6 steigt der pH-Wert etwas schneller zu Beginn, was durch den

größeren Ammoniakübertrag begründet ist. Des Weiteren ist auffällig, dass das Gleichgewicht zwischen Ein- und Austrag schon bei ca. pH 8,4 erreicht wird.

In Tabelle 24 wird der Ammoniakübertrag in Bezug auf den Chemikalienverbrauch für Strippung 5 und 6 angegeben. Auch bei diesem Vergleich wird offensichtlich, dass die Effizienz in Bezug auf den Chemikalienverbrauch mit steigendem Ammoniakübertrag deutlich zunimmt. Für eine Bewertung der Wirtschaftlichkeit ist zu beachten, dass das Beheizen des Gärrests zusätzlich Energie benötigt. Dies wird bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt.

Tabelle 24: Effizienzvergleich von Strippung 5 und 6

	Strippung 5 (20 °C im großen Reaktor)		Strippung 6 (50 °C im großen Reaktor)	
	Nach 23 h	Nach 87,7 h	Nach 23 h	Nach 86,6 h
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	3,09	7,03	6,11	10,22
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{OH}^-)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,47	3,35	3,53	5,91
$\frac{m_{\text{Eintrag}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{OH}^-)} \text{ in } \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,0	2,27	2,24	3,74

4.5.2 Strippung 7

Bei Strippung 7 wurde zur externen Ansäuerung die Gesamtmenge an Schwefelsäure aus Strippung 6 (externe Ansäuerung + Korrekturzugaben während der Strippung) zugegeben. Analog wurde mit der Natronlauge vorgegangen. Infolge der Chemikalienzugabe kam es zu starken Veränderungen des Gärrests. Im Basischen stieg die Viskosität des Gärrests deutlich an (er wurde gelartig). Dies führte dazu, dass sich der Schlauch für die Begasung während der Aufheizphase mehrmals um den Rührer wickelte. Infolgedessen musste die Drehzahl des Rührers von 20 auf 15 1/min reduziert werden, wodurch die Durchmischung im großen Reaktor zusätzlich behindert wurde. Nach 60 min wurden beim Rühren sowie beim Aufsteigen der Gasblasen im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen keine Unterschiede mehr festgestellt. Daraufhin wurde die Drehzahl des Rührers wieder auf 20 1/min erhöht. Das Phänomen des Anstiegs der Viskosität zu Beginn der Kreislaufstrippung wurde schon bei Strippung 5 und 6 festgestellt, jedoch nicht in diesem Ausmaß. Auch im Säuren wurden deutliche Unterschiede zu den vorangegangenen Versuchen festgestellt. Nach dem Einrühren der Schwefelsäure unter dem Abzug konnte im kleinen Reaktor ein deutlicher Druckanstieg während der Aufheizphase des großen Reaktors beobachtet werden. Des Weiteren konnte der charakteristische Geruch von Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Beim Öffnen der

Reaktoren nach einer Versuchsdauer von 2,5 h war eindeutig Unterdruck im System. Dies deutet auf eine deutliche Abnahme des Gasaustrags im kleinen Reaktor sowie auf ein Lösen der Gase im basischen Gärrest hin. Auch farblich sowie in Bezug auf die Filtereigenschaft waren auffällige Unterschiede zu erkennen.

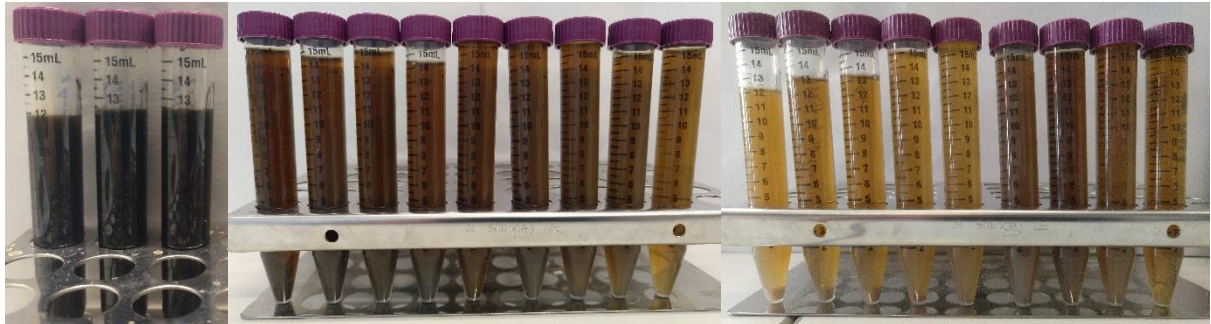


Abbildung 19: Gärrestproben von Strippung 1 (pH 7), Strippung 6 (pH 5) und Strippung 7

Bei pH 7 kann mit bloßem Auge keine Verfärbung im Vergleich zum Originalgärrest festgestellt werden. Im Gegensatz dazu sind deutliche Unterschiede bei pH 5 erkennbar. Die filtrierten Proben des Gärrests aus Strippung 6 (mittleres Bild) sind von 0 h (links) bis 23 h (rechts) sortiert. Mit fortschreitender Versuchsdauer ist zusätzlich zur Verfärbung eine Abnahme der Trübung zu erkennen. Die Gärrestproben von Strippung 7 (rechte Seite der Abbildung) sind ebenfalls von links nach rechts von 0 h bis 23 h sortiert. Beim Vergleich der Proben untereinander von Strippung 7 wird deutlich, dass die Farbe des Gärrests sich markant mit dem pH-Wert ändert. Von links nach rechts gesehen steigt der pH-Wert mit zunehmender Versuchsdauer an. Gleichzeitig geht die Farbe des Gärrests vom Gelben ins Braune über. In der ersten Probe (0 h) betrug der pH-Wert 1,5. Bei der siebten Probe (17 h) wurde der maximale pH-Wert von 5,7 erreicht. Danach wurde der pH-Wert durch kontinuierliche Korrekturen bei pH 5 eingestellt.

Neben der Verfärbung des Gärrests wurde bei allen Proben (aus dem kleinen Reaktor) eine Ausfällung beobachtet, was durch die Sedimentation sichtbar wurde. Die Veränderungen der Gärresteigenschaften waren jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

Der pH-Verlauf wurde für Strippung 7 ebenfalls in beiden Reaktoren über die komplette Versuchsdauer aufgezeichnet. Die Ergebnisse wurden graphisch dargestellt und können in Anhang 12 eingesehen werden. Unter den Versuchsbedingungen von Strippung 7 kam es, wie in Abbildung 20 dargestellt, zum folgenden Ammoniakübertrag:

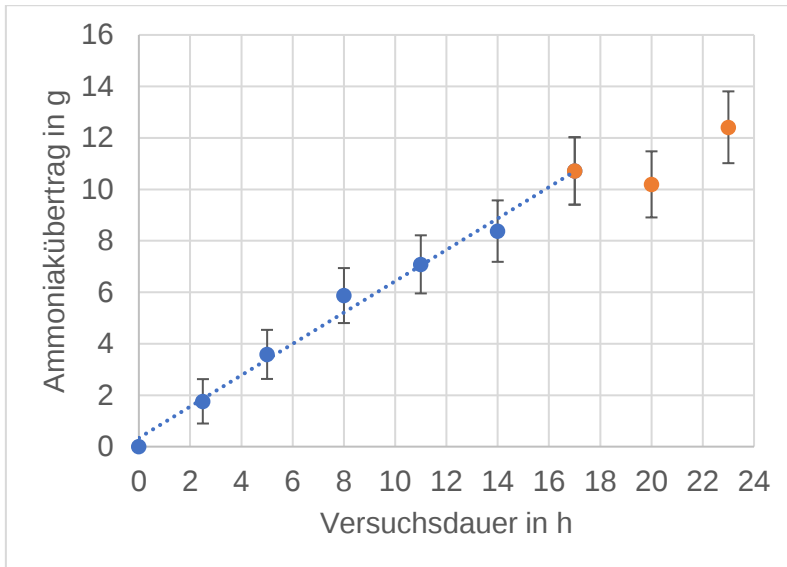


Abbildung 20: Ammoniakübertrag bei Strippung 7

Innerhalb der ersten 17 h kann in guter Näherung von einer linearen Übertragungsfunktion ausgegangen werden. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression für diesen Zeitbereich beträgt 0,99. In Gleichung (32) wird die Übertragungsfunktion für die ersten 17 h angegeben:

$$m_{\text{Eintrag}} = 0,6 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot t - 0,34 \text{ g} \quad (32)$$

Die Übertragungsgeschwindigkeit betrug im Mittel ca. 0,6 g/h, wodurch insgesamt 10,(7) g Ammoniak innerhalb der 17 h übertragen wurden. Gleichzeitig stieg der pH-Wert im kleinen Reaktor von pH 1,4 auf pH 5,7. Um eine weitere Erhöhung zu vermeiden, wurden am letzten Tag zusätzliche pH-Korrekturen durchgeführt. Im großen Reaktor sank der pH-Wert von pH 12 auf pH 10,9 innerhalb der 17 h, weshalb ebenfalls eine zusätzliche Korrektur am letzten Versuchstag durchgeführt wurde. In Summe konnten in 23 h 12,(4) g Ammoniak übertragen werden. Ein möglicher Grund für den starken Abfall der Übertragungsgeschwindigkeit von rund 50 % am letzten Versuchstag könnte daran liegen, dass der Schlauch in der Pumpe aufgrund von Verschleiß während der Kreislaufstrippung eingerissen ist. Die genaue Ursache für die starke Abnahme konnte nicht ermittelt werden.

4.5.3 Diskussion

Im Vergleich der beiden letzten Versuche wird deutlich, dass bei einer einmaligen Zugabe zu Beginn eine höhere Übertragungsgeschwindigkeit erreicht wird. Innerhalb der ersten 17 h konnte bei Strippung 7 rund 18 % mehr Ammoniak übertragen werden als bei Strippung 6. Gleichzeitig wurde der Arbeitsaufwand während der Kreislaufstrippung gesenkt. Negativ wirkt sich jedoch die einmalige Zugabe auf den Verbrauch der Chemikalien aus. Bei Strippung 7 war nach 17 h Versuchsdauer der pH-Wert im sauren Gärrest bei 5,7. Damit lag er im Vergleich um 0,45 höher als bei Strippung 6 nach 23 h. Im basischen Gärrest betrug der pH-Wert nach 17 h bei Strippung 7 10,9. Bei Strippung 6 hingegen war er nach 23 h noch bei pH 11. Damit ist der Ammoniakübertrag bei gleichem Chemikalienverbrauch bei Strippung 7 (nach 17 h) ca. 10 % geringer als bei Strippung 6 (nach 23 h).

Anhand der pH-Verläufe von Strippung 6 und 7 wird deutlich, dass zu Beginn eines Versuchstags ein erhöhter pH-Wert im basischen Gärrest im Vergleich zum Vortag gemessen wurde (siehe Anhang 12). Die pH-Unterschiede sind wahrscheinlich auf das Abkühlen (auf Zimmertemperatur über Nacht) und Wiederaufheizen des Gärrests auf 50 °C zurückzuführen. Eine mögliche Ursache für den höheren pH-Wert könnte sein, dass zu Beginn der Kreislaufstrippung der Gärrest noch nicht die Zieltemperatur von 50 °C erreicht hatte. Eine Temperaturmessung im großen Reaktor war nicht möglich. Des Weiteren könnte es sein, dass das chemische Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammoniumionen, welches durch die Temperaturänderung verschoben wurde, noch nicht eingestellt war.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In einigen Gebieten Deutschlands wird der Nitratgrenzwert für Gewässer überschritten. Der Hauptgrund für die hohe Nitratbelastung ist dabei die Überdüngung von landwirtschaftlichen Nutzflächen infolge der intensiven Landwirtschaft. Zur Vermeidung derartiger Umweltbelastungen wurde die Ausbringung von Wirtschaftsdünger strenger geregelt. Damit dennoch eine flexible Ausbringung gewährleistet werden kann, sind zusätzliche Aufbereitungsverfahren notwendig. Ein Ansatz für die Separation des Stickstoffs ist dabei die Kreislaufstrippung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste wichtige Erkenntnisse für die Leistungsfähigkeit der Kreislaufstrippung zur Separation von Ammoniak im Gärrest gewonnen. Dafür wurde systematisch der Einfluss des pH-Werts im Gärrest analysiert. Der Schwerpunkt der Arbeit lag dabei auf der Untersuchung des Ammoniakeintrags sowie -austrags in Abhängigkeit des pH-Werts. Ebenfalls wurde der Einfluss einer kontinuierlichen pH-Korrektur während der Kreislaufstrippung im Vergleich zu einer einmaligen Chemikalienzugabe untersucht. In den Vorversuchen zur Kreislaufstrippung wurden zusätzlich die Auswirkung der externen Ansäuerung sowie der Einfluss der Puffereigenschaften des Gärrests auf den Chemikalienbedarf untersucht.

Die Abhängigkeit des Ammoniakeintrags vom pH-Wert wurde im Gärrest bei 20 °C untersucht. Dabei konnte zwischen pH 5 und pH 7 kein signifikanter Unterschied in Bezug auf den Ammoniakeintrag festgestellt werden.

Der Ammoniakaustrag hingegen ist bei 20 °C stark pH-Wert-abhängig. Bei pH 10 konnte nahezu kein Ammoniakübertrag in den sauren Gärrest realisiert werden. Bei gleicher Temperatur wurde bei pH 12 ein moderater Ammoniakübertrag gemessen. Über einen längeren Zeitraum war es möglich, bei pH 12 eine gute Trennung des Ammoniaks in den Gärrestteilmfraktionen zu erreichen. Durch eine Erhöhung der Temperatur im basischen Gärrest auf 50 °C konnte der Ammoniakaustrag deutlich gesteigert werden.

Die Ergebnisse der kontinuierlichen pH-Korrektur zeigen im Vergleich mit der einmaligen Chemikalienzugabe zu Beginn der Kreislaufstrippung, dass durch die Einmalzugabe der Verbrauch an Chemikalien leicht ansteigt. Gleichzeitig wurde eine etwas größere Übertragungsgeschwindigkeit in den ersten 17 h gemessen.

Alle Versuche weisen zu Beginn einen kontinuierlichen Ammoniakübertrag auf (außer bei der Kreislaufstrippung zum Ammoniakaustrag bei pH 10, hier unplausible Stagnation zu Versuchsbeginn). Mit fortschreitender Versuchsdauer flacht der Ammoniakübertrag langsam ab. Der genaue Zeitpunkt der Abnahme des Ammoniakübertrags ist von den Versuchsbedingungen abhängig. Eine Vorhersage, wann es zur Abnahme des Ammoniakübertrags kommt, ist derzeit noch nicht möglich.

Die Versuche zur gezielten Abscheidung von CO_2 durch externe und offene Ansäuerung vor der eigentlichen Kreislaufstrippung ergaben theoretisch ein sehr großes Einsparungspotenzial an Base durch die Vermeidung des CO_2 -Eintrags im großen Reaktor. Die hohen Erwartungen konnten in den Versuchen der Kreislaufstrippung nicht im vollen Umfang bestätigt werden. Zum Teil ist dies durch die Versuchsbedingungen begründet.

Die Titrations des Gärrests haben gezeigt, dass schon bei Gärrest aus derselben Biogasanlage das Puffervermögen großen Schwankungen unterliegt. Daraus ergibt sich, dass der Chemikalienbedarf der Kreislaufstrippung nicht nur von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Der Fermentationsprozess der Biogasanlage hat ebenfalls essenziellen Einfluss auf den Verbrauch. Bei den untersuchten Gärrestchargen konnte eine Differenz des Natronlaugebedarfs (50 Ma.-%) von 26 % bei der Erhöhung des pH-Werts auf pH 11 festgestellt werden. Bei der Absenkung des pH-Werts durch die Zugabe von Schwefelsäure (98 Ma.-%) auf pH 5 fiel dieser Unterschied noch größer aus, hier betrug er 36 %.

Für die weiteren Untersuchungen ist der Einsatz der IC für die Bestimmung des Ammoniakübertrags kritisch zu hinterfragen, da diese ausschließlich die gelösten Ammoniakmoleküle sowie Ammoniumionen erfasst. Durch die Vielzahl an Ionen im Gärrest könnte es durch den Ammoniak eintrag zur Ausfällung von Ammoniumsalzen kommen. Infolgedessen würde der Ammoniakübertrag fehlerhaft bestimmt werden. Eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs wäre deswegen für die Auswertung des Ammoniakübertrags von Vorteil. Hinzu kommt, dass bei der Stickstoffbilanz für die Düngung in der Praxis ebenfalls der Gesamtstickstoff von Interesse ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Themenkomplex der Kreislaufstrippung nicht allumfassend untersucht werden, weshalb es noch einige offene Forschungsfragen gibt. Eine der wichtigsten Aufgaben ist dabei die systematische Erforschung des Temperatureinflusses auf den Ammoniakübertrag. Die bisher erhobenen Daten sind diesbezüglich sehr vielversprechend. Hinzu kommt, dass in der Praxis für die Erwärmung des Gärrests möglicherweise die Abwärme der Blockheizkraftwerke genutzt werden kann. In weiteren Versuchen soll ebenfalls erforscht werden, ob durch die Verwendung eines Zwischenmediums, z. B. Schwefelsäure, die Trennleistung gesteigert werden kann. Ebenfalls besteht Optimierungspotenzial bei der Begasung des Gärrests. In Folgeversuchen sollte deshalb untersucht werden, welchen Einfluss eine Steigerung des Gasvolumenstroms bei der Kreislaufstrippung auf den Ammoniakübertrag besitzt. Darüber hinaus kann möglicherweise durch eine Erhöhung der Kontaktzeit sowie der Kontaktfläche zwischen Gasblase und Gärrest eine Verbesserung des Ammoniakübertrags ermöglicht werden.

Unter den bisher gewählten Versuchsbedingungen ist ein relativ hoher Einsatz an Säure und Base notwendig, was sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit sowie auf die Ökobilanz des Verfahrens auswirkt. Aus diesem Grund ist der Einsatz der Technologie unter Betrachtung der bisherigen Ergebnisse für die Praxis kritisch zu sehen. Eine abschließende Beurteilung ist

derzeit nicht möglich, da nicht alle Einflussfaktoren auf den Ammoniakübertrag untersucht wurden. Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ist zum Beispiel eine Mischung verschiedener Säuren bzw. Basen möglich, um so den Düngewert des Gärrests gezielt zu steigern. Des Weiteren sollte die Verwendung von kostengünstigeren Chemikalien weiter untersucht werden. Beispielsweise wäre eine teilweise oder vollständige Substitution der Natronlauge durch Calciumhydroxid denkbar.

Prinzipiell ist der Ansatz durch einen einfachen Prozess, den Gärrest in eine stickstoffarme und stickstoffreiche Teilfraktion zu trennen, sehr gut. Auf diese Weise wäre eine Düngung im Herbst möglich, ohne die Grenzwerte der Düngeverordnung zu überschreiten. Gleichzeitig wird dadurch eine Überdüngung mit Stickstoff vermieden, was sich positiv auf die Ökosysteme auswirkt.

6 Literaturangaben

- [1] Rat der europäischen Gemeinschaft: Richtlinie 91/676/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen. Richtlinie 91/676/EWG, 1991.
- [2] Douhaire, Caroline: Unionsrechtliche Anforderungen an das Düngerecht. In: Springer Nature 2020 42 (2020), Nr. 9, S. 596 – 603.
- [3] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen. (Düngeverordnung - DüV), 2017.
- [4] Fraunhofer IKTS, Dresden und Hermsdorf (Hrsg.): Schwarz, Björn: Vorhabenbeschreibung. N-Shift – Verfahren für eine Nährstoffverschiebung in Wirtschaftsdüngern für eine effizientere Ausbringung – Phase 1: Labormaßstab, Dresden, 2020.
- [5] Fachverband Biogas: Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland in den Jahren 1992 bis 2020 [Graph]. In Statista, 2020. Unter: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167671/umfrage/anzahl-der-biogasanlagen-in-deutschland-seit-1992/>, Zugriff am 2021-03-04, 14:00.
- [6] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (Hrsg.): LEITFADEN -BIOGAS Von der Gewinnung zur Nutzung. Qualität und Verwertung des Gärrückstandes. Gülzow-Prüzen: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2016.
- [7] Sendtko, Andreas: Düngung, Heidelberg, 2018. Unter: <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/duengung/19690>, Zugriff am 2021-02-18, 11:47.
- [8] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): C. Bannik, B. Engelmann, R. Fendler, J. Frauenstein, H. Ginzky, C. Hornemann, O. Ilvonen, B. Kirschbaum, G. Penn-Bressel, J. Rechenberg, S. Richter, L. Roy, R. Wolter: Grundwasser in Deutschland, Berlin, 2008.

- [9] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft u. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Barthel, Eike, Burucker, Gabriele, Germershausen, Lars, Hilliges, Falk, Neumann, Peter, Rückert, Harald, Simon-O'Malley, Simone, Steinmann, Frank, Blondzik, Katrin, Ullrich, Antje, Künitzer, Anita, Mönnich, Julian, Walther, Frank, Kleber, Sven, Birkenbihl, Jonas, van Beusekom, Justus, Wey, Tina, Hendriscke, Caroline, Hüsche, Stefan, Selg, Rolf, Müller, Andreas, Stock, Oliver, Greef, Jörg-Michael, Ostermann, Anne, Osterburg, Bernhard, Kreins, Peter u. Hendrichke, Caroline: Nitratbericht 2020, 2020.
- [10] Schnelle-Kreis, Jürgen, Sklorz, Martin, Herrmann, Hartmut u. Zimmermann, Ralf: Atmosphärische Aerosole. Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung. In: Chemie in unserer Zeit 41 (2007), Nr. 3, S. 220 – 230.
- [11] Öttl, Dietmar: Reduzierung der Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft. 6. Umweltökologisches Symposium 2018. Raumberg-Gumpenstein: Höhere Bundeslehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft Raumberg-Gumpenstein, 2018.
- [12] Schönherr, Falk: Halbtechnische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation beim Belebungsverfahren in Abhängigkeit des Kohlensäuresystems. Neubiberg, Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Dissertation, 2009.
- [13] Kits, K. Dimitri, Jung, Man-Young, Vierheilig, Julia, Pjevac, Petra, Sedlacek, Christopher J., Liu, Shurong, Herbold, Craig, Stein, Lisa Y., Richter, Andreas, Wissel, Holger, Brüggemann, Nicolas, Wagner, Michael u. Daims, Holger: Low yield and abiotic origin of N₂O formed by the complete nitrifier *Nitrospira inopinata*. In: Nature communications 10 (2019), Nr. 1, S. 1 – 12.
- [14] Vollmer, Adam, Sitzmann, Helmut u. Steinbrecht, Karin: Ammoniak, Stuttgart, 2017. Unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-02123>, Zugriff am 2021-02-21, 19:00.
- [15] Wiberg, Nils: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter & Co, 2008.
- [16] Becker, Frank-Michael, Bossek, Hubert u. Engelmann, Lutz; Ernst, Christine; Fanghänel, Günter; Höhne, Heinz; Kalenberg, Astrid; Lenertatt, Rudi; Liesenberg, Günter; Liesenberg, Manuela; Löffler, Rainer; Meyer, Lothar; Pews-Hocke, Christa; Raum, Bernd; Schmidt, Gerd-Dietrich; Seidel, Peter; Simon, Helga; Stamm, Reinhard; Weber, Karlheinz; Wehser, Adria: Formelsammlung. bis zum Abitur. 2. Auflage. Berlin: Cornelsen Schulverlag GmbH, 2014.
- [17] IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: Ammoniak, wasserfrei. Unter: https://gestis-api.dguv.de/api/print/de/001100?excluded_chapters=&id=2b8ffd7c0651e49c77fccb1d6fb4d95520f4e03f9c01425cb66563d5b848bbdb, Zugriff am 2021-02-23, 13:00.

- [18] Löffler, Georg, Petrides, Petro E. u. Heinrich, Peter C.: Biochemie und Pathobiochemie. 8. Auflage. Berlin: Springer, 2006.
- [19] Leick, Barbara Cornelia Elisabeth: Emission von Ammoniak (NH₃) und Lachgas (N₂O) von landwirtschaftlich genutzten Böden in Abhängigkeit von produktionstechnischen Maßnahmen. Hohenheim, Universität Hohenheim, Institut für Pflanzenernährung, Dissertation, 2003.
- [20] Harris, Daniel C.: Lehrbuch der quantitativen Analyse. 8. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [21] Haneke, Jörgen: Mikrobiologische und hydrochemische Charakterisierung von hoch Stickstoffhaltigen Waschflüssigkeiten in großtechnischen Abluftreinigungsanlagen an Mastschweineställen. Hannover, Tierärztliche Hochschule Hannover, Institut für Tierhygiene, Tierschutz und Nutztierethologie, Dissertation, 2011.
- [22] Weichgrebe, Dirk: Kompendium Biogas. Heft 155. Hannover: ISAH, 2015.
- [23] Lüdecke, Christa u. Lüdecke, Dorothea: Thermodynamik. Physikalisch-chemische Grundlagen für Naturwissenschaftler und Ingenieure der thermischen Verfahrenstechnik. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2020.
- [24] Kurzweil, Peter: Chemie. Grundlagen, technische Anwendungen, Rohstoffe, Analytik und Experimente. 11. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2020.
- [25] Zak, Manuel: Einfluss pflanzlicher Biofilmträger auf die Vergärung von Speiseresten. Ulm, Universität Ulm, Institut für Systematische Botanik und Ökologie, Dissertation, 2012.
- [26] Hecht, Melanie, Clemens, Joachim u. Wulf, S.: Entwicklung eines einfachen und für den Landwirt durchführbaren Verfahrens zur Überwachung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL, Forschungsbericht Nr. 151, 2007.
- [27] Kolter, Thomas: kurzkettige Fettsäuren, Stuttgart, 2017. Unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-03184>, Zugriff am 2021-02-27, 18:00.
- [28] Kluge, Rainer: Inhaltsstoffe von Gärprodukten und Möglichkeiten zu ihrer geordneten pflanzenbaulichen Verwertung. Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg, Projektbericht 2008, Dezember 2008.
- [29] Alexeeva-Steiniger, Julia, Haupt, Thomas, Hartmann, Matthias u. Londong, Jörg: Entwicklung einer industriellen Anlage zur Bio-Wasserstoff / Methangewinnung im geschlossenen Nährstoffkreislauf. Nährstoffrückgewinnung aus Gärresten der Biogasproduktion durch vorgeschaltete physikalisch / chemische Verfahren. Weimar, Bauhaus-Universität Weimar, Professur Siedlungswasserwirtschaft, Abschlussbericht, 30.06.2009.

Anhangsverzeichnis

Anhang 1:	Versuchsanlage.....	Blatt 2
Anhang 2:	Fehlerbetrachtung	Blatt 3
Anhang 3:	Daten der Vorversuche zur Ausgasung von Gärrest durch Zugabe von Schwefelsäure	Blatt 11
Anhang 4:	Volumenstrommessung.....	Blatt 13
Anhang 5:	Daten der Titrationsen.....	Blatt 14
Anhang 6:	Strippung 1.....	Blatt 17
Anhang 7:	Strippung 2.....	Blatt 21
Anhang 8:	Strippung 3.....	Blatt 25
Anhang 9:	Strippung 4.....	Blatt 29
Anhang 10:	Strippung 5.....	Blatt 36
Anhang 11:	Strippung 6.....	Blatt 43
Anhang 12:	Strippung 7.....	Blatt 51

Anhang 1: Versuchsanlage

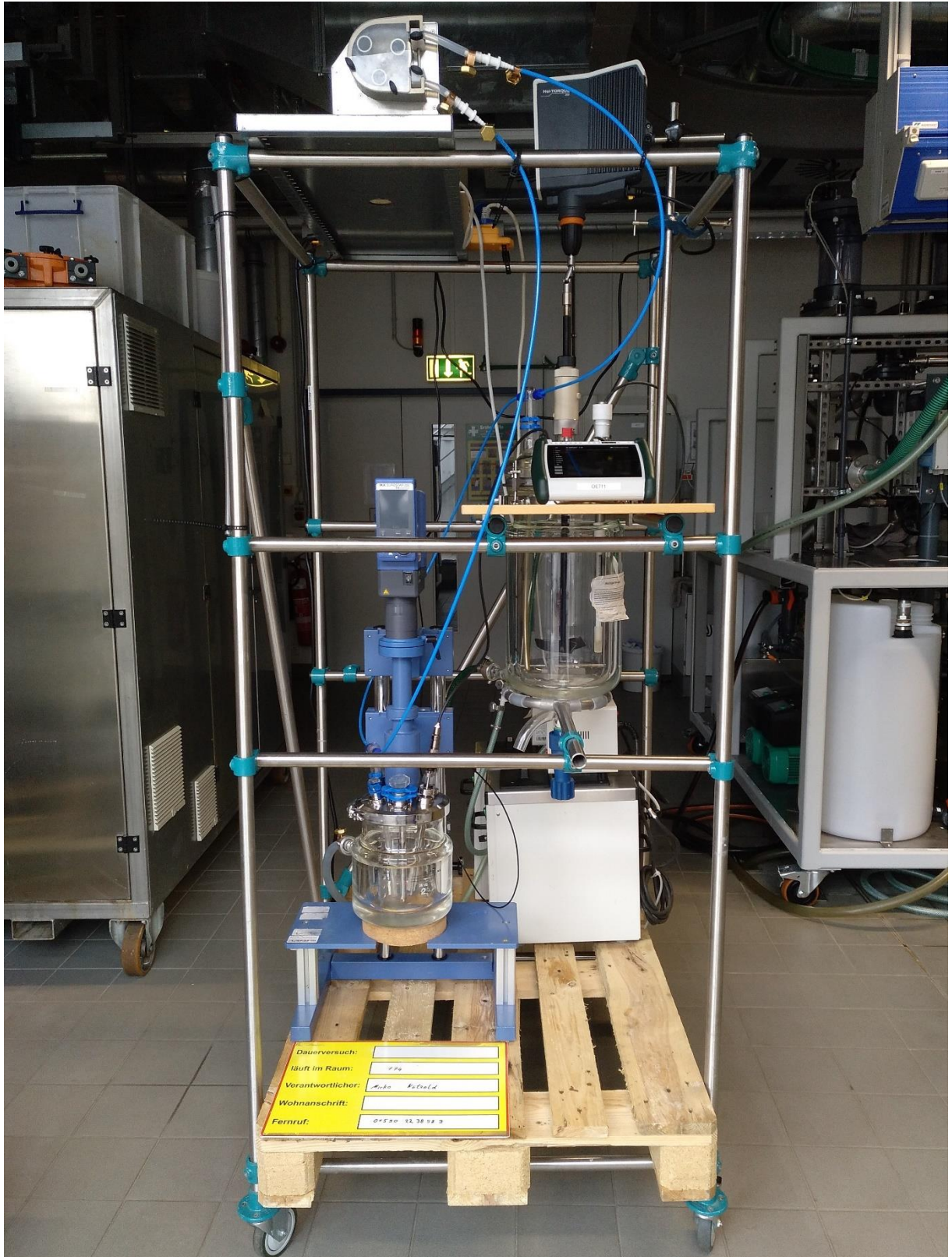


Abbildung: Versuchsanlage

Anhang 2: Fehlerbetrachtung

Im Folgenden werden die Messunsicherheiten der Versuche dargelegt. Zuerst wird auf die quantifizierbaren und anschließend auf die nicht quantifizierbaren Messunsicherheiten eingegangen.

Für die flüssige Phase nach der Siebpressschnecke wurde die Dichte nicht explizit bestimmt. Im Rahmen einer Chargenuntersuchung, welche durch den Biogasanlagenbetreiber in Auftrag gegeben wurde, wird die Dichte der Flüssigphase nach der Zentrifuge mit $1,012 \text{ g/cm}^3$ angegeben. Für die Dichte der Flüssigphase nach der Siebpressschnecke ist nicht mit großen Abweichungen zu rechnen. Sie wird deswegen für alle Berechnungen in dieser Arbeit mit 1 g/cm^3 angenommen.

Quantifizierbare Messunsicherheiten

Als Erstes werden die möglichen Messunsicherheiten bei der Einstellung und Korrektur des pH-Werts bei der Zugabe der Säure und Base näher erläutert.

Tabelle: Messunsicherheiten bei der Volumenbestimmung der zugegebenen Säure/Base

Verwendetes Messverfahren	Toleranz			
Finnpipette-Digital 2 – 10 ml der Firma Thermo Fisher Scientific	Toleranz bei	2000 μl	5000 μl	10000 μl
	Messunsicherheit	$\pm 7,50 \mu\text{l}$	$\pm 11,00 \mu\text{l}$	$\pm 15,00 \mu\text{l}$
Finnpipette-Digital 1 – 5 ml der Firma Thermo Fisher Scientific	Toleranz bei	1000 μl	2500 μl	5000 μl
	Messunsicherheit	$\pm 7,50 \mu\text{l}$	$\pm 5,50 \mu\text{l}$	$\pm 7,50 \mu\text{l}$
Finnpipette-Digital 100 – 1000 μl der Firma Thermo Fisher Scientific	Toleranz bei	100 μl	500 μl	1000 μl
	Messunsicherheit	$\pm 0,83 \mu\text{l}$	$\pm 1,10 \mu\text{l}$	$\pm 1,50 \mu\text{l}$
Glasmesszylinder 50 ml	Auf Einguss kalibriert (bei $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) $\pm 0,5 \text{ ml}$			
Glasmesszylinder 100 ml	Auf Einguss kalibriert (bei $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) $\pm 1 \text{ ml}$			
Glasmesszylinder 250 ml	Auf Einguss kalibriert (bei $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) $\pm 2 \text{ ml}$			

Von einer Bestimmung der Genauigkeit der Messzylinder auf Ausguss wurde verzichtet, da für eine Abschätzung der benötigten Chemikalien die Genauigkeit ausreicht. Um den Rückstand nach Ausgießen der Natronlauge zu berücksichtigen, wurde pauschal für die Abschätzung der Messunsicherheit die doppelte Toleranz der Messzylinder angenommen. Auch bei der Fehlerbetrachtung der Pipetten ist darauf zu achten, dass es beim Pipettieren von Natronlauge zu größeren Abweichungen kommen kann. Dies ist in der höheren Viskosität im Vergleich zu Wasser begründet. In der nachstehenden Tabelle wird exemplarisch die Auswirkung der Mesunsicherheit der Chemikaliengabe am Beispiel von Strippung 1 gezeigt.

Tabelle: Abschätzung der Messunsicherheit aufgrund der Zugabe von Schwefelsäure und Natronlauge

Datum	Zugabemenge an H ₂ SO ₄ in ml	Messunsicherheit in ml	Zugabemenge an NaOH in ml	Messunsicherheit in ml
04.01.2021	13,00	± 0,0220	220	± 4
	2,00	± 0,0055	100	± 2
	1,00	± 0,0015	2	± 0,0055
	4,00	± 0,0075	10	± 0,0150
	3,50	± 0,0055	20	± 0,0300
	3,50	± 0,0055	0	± 0,0000
05.01.2021	0,00	± 0,0000	0	± 0,0000
	4,75	± 0,0075	20	± 0,0300
	2,50	± 0,0055	10	± 0,0150
	3,00	± 0,0055	10	± 0,0150
	1,00	± 0,0015	0	± 0,0000
06.01.2021	0,00	± 0,0000	0	± 0,0000
	2,00	± 0,0055	0	± 0,0000
	1,25	± 0,0075	5	± 0,0055
	1,50	± 0,0075	0	± 0,0000
	1,40	± 0,0075	0	± 0,0000
07.01.2021	0,00	± 0,0000	0	± 0,0000
	1,40	± 0,0075	5	± 0,0055
	0,80	± 0,0015	0	± 0,0000
	1,00	± 0,0015	0	± 0,0000
	0,90	± 0,0015	0	± 0,0000

Die Summe aller Abweichungen bei der Zugabe der Natronlauge beträgt ± 6 ml. Dies entspricht einer Abweichung von mindestens 1,5 %. Für Schwefelsäure ist eine geringere Abweichung zu erwarten. In Strippung 1 beträgt sie $\pm 0,1$ ml. Daraus ergibt sich ein relativer Fehler von $\pm 0,2$ %.

Der Verdünnungseffekt durch die Messunsicherheit der Chemikalienzugabe auf die Ammoniumionenbestimmung ist sehr gering. Für die Auswertung muss dieser nicht weiter beachtet werden, da die Abweichung von weniger als ± 1 ml Schwefelsäure bezogen auf ca. 2 l Gärrest kleiner als 0,05 % ist. Bei der Zugabe von Natronlauge ist eine Abweichung von weniger als 10 ml zu erwarten. Bei einer Vorlage von ca. 4,5 l im Reaktor entspricht dies rund 0,2 %. Der Einfluss der Messunsicherheit auf die Volumenbestimmung des ausgetriebenen Gases im Rahmen der Vorversuche kann ebenfalls vernachlässigt werden.

In der nachstehenden Tabelle werden weitere Messunsicherheiten aufgelistet, welche einen Einfluss auf die Ergebnisse der Kreislaufstrippung haben.

Tabelle: Weitere Messunsicherheiten bei der Kreislaufstrippung

Sartorius Präzisionswaage MasterPro, LA5200D	Wägebereich	1010 g	5200 g
	Linearität	$\leq \pm 0,002$ g	$\leq \pm 0,01$ g
	Reproduzierbarkeit	$\leq \pm 0,001$ g	$\leq \pm 0,01$ g
pH-Elektrode InLab Expert DIN der Firma Mettler Toledo	Nullpunktabweichung laut Datenblatt (bei pH 7)		$\pm 0,25$
pH-Elektrode PL 81-225pHT VP der Firma SI Analytics	Nullpunktabweichung laut Datenblatt (bei pH 7)		$\pm 0,25$
Ionenchromatographie	± 5 % vom Messwert		

Die Messunsicherheit beim Auswiegen der Gärrestmengen für die Versuchsansätze mit der Sartorius Präzisionswaage MasterPro, LA5200D ist zum Teil etwas größer als die vom Hersteller angegebene Abweichung. Sie wird z. B. durch Luftzug bzw. unsicheren Stand des Messbechers hervorgerufen. Für die Bestimmung der Einwaage ist mit einer Abweichung von $\pm 0,03$ g zu rechnen. Somit ist die Abweichung kleiner als 1 g und muss bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

Die Messunsicherheit bei der pH-Messung besitzt nur indirekten Einfluss auf die Bestimmung des Ammoniakübertrags. Der Grund dafür ist, dass der pH-Wert nur zur Überwachung der Versuchsbedingungen dient. Für eine möglichst genaue pH-Erfassung wurden die pH-Elektroden mindestens wöchentlich, zum Großteil täglich mit zwei Pufferlösungen

abgeglichen. Bei Bedarf wurden die Elektroden neu kalibriert. Durch die engmaschige Überwachung der Elektroden ist nicht mit einer großen Drift des Messsignals zu rechnen. Bauartbedingt sinkt mit steigendem pH-Wert die Empfindlichkeit der Elektrode. Im pH-Bereich von etwa pH 9 bis pH 12 ist mit einer Genauigkeit von 0,1 zu rechnen. Bei etwa pH 4 bis pH 9 beträgt sie rund 0,05.

Für die Ermittlung der Abweichung bei der Volumenbestimmung durch die Skala der Probengefäße wurden diese mit Wasser bis zur 45-ml-Markierung gefüllt. Für die Bestimmung wurde eine Bürette mit einer Toleranz von $\pm 0,05$ ml genutzt. Die Messungenauigkeit der Bürette kann somit vernachlässigt werden.

Tabelle: Messwerte vom Abgleich der Skala des Probengefäß

Werte für Probengefäß 1 in ml	Werte für Probengefäß 2 in ml	Werte für Probengefäß 3 in ml	Werte für Probengefäß 4 in ml	Werte für Probengefäß 5 in ml	Werte für Probengefäß 6 in ml
44,0	43,5	44,1	43,2	44,5	43,7
44,4	43,5	44,2	43,5	44,4	43,7
44,7	43,7	44,4	43,5	44,4	44,0
44,2	43,4	44,1	43,4	44,3	43,7
44,7	43,4	44,4	43,2	44,2	43,9
44,5	43,7	44,4	43,1	44,4	43,8
44,4	43,0	44,1	43,3	44,0	43,9
44,8	43,2	44,1	43,5	44,3	43,8
44,4	43,4	44,3	43,2	44,4	43,8
44,3	43,5	44,2	43,4	44,5	43,8

Tabelle: Auswertung der Abweichung durch die Skalierung der Probengefäße

Mittelwerte über alle Messwerte	43,9 ml
Mittlere Abweichung	1,1 ml
Anzahl der Probennahmen während der Versuchszeit (23 h) im sauren Reaktor	8
Gesamtabweichung im sauren Reaktor	8,8 ml
Anzahl der Probennahmen während der Versuchszeit (23 h) im basischen Reaktor	4
Gesamtabweichung im basischen Reaktor	4,4 ml

Bei der Volumenbestimmung durch die Skala des Probengefäßes wird im Mittel das Volumen um 1,1 ml pro Probennahme zu groß abgeschätzt. Daraus resultiert eine Volumenabweichung am Ende des vierten Versuchstags im sauren Reaktor von rund 0,6 % durch die Korrektur der Probennahme. Im basischen Reaktor fällt die Abweichung noch geringer aus. Sie beträgt ca. 0,1 %. Aufgrund der geringen Abweichung wird in der Auswertung nicht weiter darauf eingegangen. Hinzu kommt, dass in der Regel der Austrag eher zu klein abgeschätzt wird. Beispielsweise ist dafür der Austrag infolge von zusätzlichen Reinigungen nach Aufsteigen des Gärrests im Schlauch zur Begasung zu nennen.

Im Folgenden wird näher auf den Gärrestaustag durch die pH-Messung eingegangen. Für die Bestimmung wurde eine pH-Messung im Gärrest nachgestellt und anschließend die Elektrode mit einem Tuch aus Zellstoff abgewischt. Die Massenzunahme des Tuchs ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle: Austrag durch pH-Elektrode

Messung	1	2	3	4	5	6
Austrag in ml	0,405	0,526	0,647	0,608	0,670	0,602
Messung	7	8	9	10	11	
Austrag in ml	0,625	0,702	0,635	0,494	0,374	

Bei den Versuchen zur Kreislaufstrippung (1 bis 3) wurden pro Versuch im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag) ca. 18 Messungen durchgeführt. Bei jeder Messung wurden im Durchschnitt 0,6 ml ausgetragen, was einen Gesamtaustrag von ca. 10,3 ml zur Folge hat. Wird der Gesamtaustrag auf die Vorlage im kleinen Reaktor am Ende des vierten Versuchstags von rund 1,5 l bezogen, ergibt sich eine Abweichung von ca. 0,7 %. Im großen Reaktor (Ammoniak austrag) wurden 9 pH-Messungen durchgeführt, wodurch es zu einem Austrag von ca. 5,1 ml kam. Bei einer Vorlage von 4,3 l Gärrest entspricht dies 0,1 %. Für die Strippungen 4 bis 7 wurde die Elektrode nur über Nacht aus dem Reaktor ausgebaut, wodurch der Austrag noch geringer ausfiel. Für die Auswertung des Ammoniakübertrags wird diese Fehlerquelle ebenfalls nicht weiter berücksichtigt.

Bei jeder Probennahme blieb Gärrest in der Spritze sowie im Schlauch des Probenahmeapparats zurück. Im Durchschnitt betrug der Austrag bei der Probennahme im kleinen Reaktor bei Strippung 4 bis 7 ca. 2 ml. Die ermittelten Austräge sind in den Anhängen der einzelnen Versuche aufgeführt. Für Strippung 1 bis 3 wurde der mittlere Austrag, welcher bei Strippung 4 bis 6 ermittelt wurde, für die Berechnung des Ammoniakübertrags verwendet. Im großen Reaktor wurden im Durchschnitt rund 3,6 ml Gärrest pro Probennahme ausgetragen.

Bei insgesamt 4 Probennahmen kommt es so zu einem Austrag von rund 14,4 ml. Dies entspricht bei einer Vorlage von 4,3 l Gärrest gerade einmal 0,3 %, wodurch der Einfluss auf den Ammoniakübertrag vernachlässigbar gering ist.

Im folgenden Abschnitt werden die Messunsicherheiten für die Volumenbestimmung des ausgetriebenen Gases im Rahmen der Vorversuche näher erläutert.

Tabelle: Messunsicherheiten bei der Volumenbestimmung des ausgetriebenen Gases

4-l-Plastikmesszylinder (ΔV_{Mes})	$\pm 29 \text{ ml}$
Abweichungen der maximalen Befüllung des 5000-ml-Messbechers (wurde für die Bestimmung des Volumens der Gasbeutel bei pH 7 im Gärrest verwendet) (ΔV_B)	$\pm 50 \text{ ml}$
Abweichungen der maximalen Befüllung des weißen Probenahmeeimers (wurde für die Bestimmung des Volumens der Gasbeutel bei pH 6 im Gärrest verwendet) (ΔV_B)	$\pm 100 \text{ ml}$
Abweichungen der maximalen Befüllung des schwarzen Eimers (20 l) (wurde für die Bestimmung des Volumens der Gasbeutel bei pH 5 im Gärrest verwendet) (ΔV_B)	$\pm 200 \text{ ml}$
Plattformwaage Midrics 2 der Firma Sartorius (Δm)	$\pm 50 \text{ g}$

Mit den folgenden Gleichungen wurde die Messunsicherheit für die Volumenbestimmung bei der externen Ansäuerung ermittelt. Die Dichte des Leitungswassers (ρ_w) wurde mit 1 g/cm^3 angenommen. Die Zahlenwerte für die Bestimmung des Gesamtgasvolumens sind in Anhang 3 aufgeführt.

$$V_{\text{ges}} = (m_v - m_{\text{nach Ver.}}) \cdot \frac{1}{\rho_w} + V_{\text{Tüte}} + V_{\text{Fl}} - V_{\text{Gär}} - V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\Delta V = \pm (2 \cdot \Delta m \cdot \frac{1}{\rho_w} + \Delta V_B + \Delta V_{\text{Mes}})$$

Die Abschätzung der Messunsicherheit ergibt eine maximale Volumenabweichung von rund $\pm 3 \%$ für alle drei Versuche (Ansäuerung auf pH 5, 6 und 7).

Die Messunsicherheit des Gasanalysators hat wahrscheinlich im Vergleich zu der Volumenbestimmung geringen Einfluss auf die Messgenauigkeit. Zu beachten ist, dass die Vergleichswerte (siehe Tabelle unten) zum Teil weit von den Messbereichen abweichen. Damit eine sichere Messung des Gasanalysators gewährleistet ist, wird dieser in regelmäßigen Abständen automatisch überprüft und bei Bedarf durch Fachpersonal kalibriert.

Tabelle: Messunsicherheit des Gasanalysators Visit 04 der Messtechnik EHEIM GmbH

Gas	Sollwert	angezeigter Wert
CO ₂ in Vol.-%	45,0	44,9
H ₂ S in ppm	300	301
CH ₄ in Vol.-%	55,0	54,9

Die Bestimmung des Volumenstroms dient nur zur Abschätzung der ungefähren Größenordnung. Deshalb wird die Messabweichung des Trommel-Gaszähler von + 0,16 % für die Auswertung nicht weiter beachtet.

Nicht quantifizierbare Messunsicherheiten

Bei jedem Versuch zur Kreislaufstrippung kommt es zu einem undefinierten Austrag an Ammoniak beim Einrühren der Natronlauge. Gleiches gilt für den Austrag von Kohlenstoffdioxid beim Einrühren der Schwefelsäure. Infolgedessen werden die Ausgangsbedingungen geringfügig verändert. Durch die Temperierung auf 50 °C kam es zu einem gesteigerten Übertrag an Wasserdampf. Der verdünnende Effekt im sauren Reaktor sowie der Einfluss auf den basischen Reaktor wird aufgrund der großen Vorlagemenge an Gärrest in den Reaktoren klein ausfallen. Um die Ammoniakverluste bei der Probenvorbereitung für die IC (Zentrifugation und Filtration) zu minimieren, wurden die Proben vor der Filtration im Kühlschrank abgekühlt. Es wird davon ausgegangen, dass die Verluste durch die Ausgasung gering sind. Eine weitere Quelle für Messabweichungen könnte eine Variation des Volumenstroms in der Versuchsanlage sein, da leichte Verstopfungen in den Plastikschläuchen zur Begasung des Gärrests unvermeidbar waren. Die Ammoniakverluste sowie die Verdünnung der Gasphase durch die Öffnung der Reaktoren bei der Probennahme und Korrektur des pH-Werts können ebenfalls nicht vermieden werden. Positiv auf den Verbrauch an Natronlauge wirkt sich der Verlust an Kohlenstoffdioxid während der pH-Korrektur aus. Dies muss beim Vergleich der benötigten Reagenzien berücksichtigt werden.

Während der Lagerung der filtrierte Proben für die Auswertung durch die IC wurde in den sauren Proben eine Ausfällung beobachtet. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist

unbekannt. Es ist jedoch mit einem geringen Einfluss auf die Ammoniumionenkonzentration zu rechnen, da die Messwerte in der Regel keine unerwarteten Abweichungen aufweisen. Eine genaue Auswertung des Ammoniak- und Ammoniumionengehalts in den basischen Proben war nicht möglich. Die Ursache für die großen Abweichungen bei der Bestimmung des Ammoniakübertrags durch die IC-Messwerte der basischen Proben (großer Reaktor) im Vergleich zum ermittelten Übertrag aus den sauren Proben (kleiner Reaktor) konnte nicht endgültig geklärt werden.

Eine weitere Quelle für Messunsicherheiten stellt die Verdünnung der Proben zur Vermessung mit der IC dar.

Bei den Versuchen zur Ausgasung im Rahmen der Vorversuche konnten ebenfalls folgende nicht quantifizierbare Fehler auftreten. Möglicherweise haben sich im Gasbeutel und in der Saugflasche nicht dieselben Konzentrationsverhältnisse eingestellt. Bei starker Gasentwicklung nach dem Schwenken des Versuchsansatzes konnte zum Teil Gas entweichen. Dies war anhand des charakteristischen Geruchs wahrnehmbar. Insgesamt ist der Verlust relativ klein einzuschätzen.

Anhang 3: Daten der Vorversuche zur Ausgasung von Gärrest durch Zugabe von Schwefelsäure

Alle Versuche zur Ausgasung wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt (ca. 21 °C). Zu jedem Versuchsansatz wurden 2 ml Sonnenblumenöl zugegeben, um die Schaumbildung etwas zu reduzieren. In der folgenden Tabelle werden die weiteren Versuchsbedingungen aufgeführt.

Tabelle: Versuchsbedingungen beim Ausgasen

Ausgasen bei pH 7		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Vorlage an Gärrest ($V_{\text{Gär.}}$) in g	1000,19	1000,15
Zugabe an H_2SO_4 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4)$) in ml	6,7	6,7
Versuchszeit (t) in h	7,63	7,67
pH-Wert am Ende	6,83 (nach 7,6 h)	6,83 (nach 7,7 h)
Ausgasen bei pH 6		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Vorlage an Gärrest ($V_{\text{Gär.}}$) in g	1000,08	1000,06
Zugabe an H_2SO_4 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4)$) in ml	14,95	15
Versuchszeit (t) in h	7,25	7,1
pH-Wert am Ende	6,03 (nach 8,5 h)	5,99 (nach 8,3 h)
Ausgasen bei pH 5		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Vorlage an Gärrest ($V_{\text{Gär.}}$) in g	1000,00	1000,02
Zugabe an H_2SO_4 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4)$) in ml	21	21
Versuchszeit (t) in h	7,67	7,67
pH-Wert am Ende	5,21 (nach 8,1 h)	5,01 (nach 8,1h)

Tabelle: Messwerte zur Volumenbestimmung

Ausgasen bei pH 7		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Masse des vollen Messbechers/Eimers (m_v) in kg	6,35	6,35
Masse des Messbechers/Eimers nach Verdrängung durch den Gasbeutel ($m_{nach\ Ver.}$) in kg	3,05	3,45
Volumen des leeren Gasbeutels ($V_{Tüte}$) in l	0,11	0,11
Volumen der Saugflasche mit Ansatzstück (V_{Fl}) in l	3,476	3,485
Ausgasen bei pH 6		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Masse des vollen Messbechers/Eimers (m_v) in kg	11,65	11,65
Masse des Messbechers/Eimers nach Verdrängung durch den Gasbeutel ($m_{nach\ Ver.}$) in kg	5,05	5,85
Volumen des leeren Gasbeutels ($V_{Tüte}$) in l	0,11	0,11
Volumen der Saugflasche mit Ansatzstück (V_{Fl}) in l	3,476	3,485
Ausgasen bei pH 5		
	Ansatz 1	Ansatz 2
Masse des vollen Messbechers/Eimers (m_v) in kg	21,00	21,00
Masse des Messbechers/Eimers nach Verdrängung durch den Gasbeutel ($m_{nach\ Ver.}$) in kg	13,25	13,25
Volumen des leeren Gasbeutels ($V_{Tüte}$) in l	0,105	0,100
Volumen der Saugflasche mit Ansatzstück (V_{Fl}) in l	3,476	3,485

Anhang 4: Volumenstrommessung

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Volumenstroms in der Versuchsanlage mit leeren Reaktoren

Gesamtzeit in h	Anzeige des Gaszählers in l	Zeit pro Intervall in min	Durchströmtes Volumen pro Zeitintervall in l	Volumenstrom in l/min
0,0	290648	-	-	0,00
0,5	290696	32,98	48	1,46
1,0	290739	29,80	43	1,44
1,7	290797	40,28	58	1,44
2,3	290851	37,50	54	1,44
3,0	290911	41,78	60	1,44
3,7	290969	40,55	58	1,43

Mittelwert des Volumenstroms: 1,44 l/min

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Volumenstroms in der Versuchsanlage mit Gärrest in den Reaktoren

Gesamtzeit in h	Anzeige des Gaszählers in l	Zeit pro Intervall in min	Durchströmtes Volumen pro Zeitintervall in l	Volumenstrom in l/min
0,0	291156	-	-	-
2,4	291356	141,4	200	1,41
3,5	291454	69,4	98	1,41
4,6	291545	64,5	91	1,41
5,5	291622	54,8	77	1,41
6,1	291669	33,5	47	1,41
7,1	291753	59,8	84	1,41
8,0	291833	57,1	80	1,40

Mittelwert des Volumenstroms: 1,41 l/min

Anhang 5: Daten der Titrationsen

Gärrest vom 09.09.2020 (Daten wurden im Rahmen des Praxismoduls erfasst)

Konzentration der Natronlauge: 10,01 mol/l

Konzentration der Schwefelsäure: 18,4 mol/l

Masse des Gärrests bei der Titration mit Schwefelsäure ($m_{\text{Vor.}}$): 300,715 g

Masse des Gärrests bei der Titration mit Natronlauge ($m_{\text{Vor.}}$): 301,732 g

Tabelle: Daten zum Gärrest vom 09.09.2020

Zugabe an NaOH in ml	$n(\text{OH}^-)$ pro $m_{\text{Vor.}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	pH-Wert		Zugabe an H_2SO_4 in ml	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$ pro $m_{\text{Vor.}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	pH-Wert
0,0	0,000	7,85		0,00	0,000	7,84
0,3	0,010	8,12		0,15	0,018	7,57
0,6	0,020	8,29		0,30	0,037	7,37
1,0	0,033	8,48		0,45	0,055	7,24
1,4	0,047	8,62		0,60	0,073	7,15
1,8	0,060	8,74		0,80	0,098	7,19
2,2	0,074	8,85		1,00	0,122	7,15
2,6	0,087	8,94		1,20	0,147	7,13
3,1	0,104	9,03		1,40	0,171	7,09
3,6	0,121	9,12		1,80	0,220	7,05
4,3	0,144	9,23		2,20	0,269	6,88
5,0	0,167	9,32		2,60	0,318	6,76
6,0	0,201	9,45		3,00	0,367	6,69
7,0	0,234	9,56		3,50	0,428	6,47
8,0	0,268	9,66		4,00	0,490	6,29
9,0	0,301	9,77		4,50	0,551	6,08
10,0	0,335	9,87		5,00	0,612	5,90
11,0	0,368	9,98		5,50	0,673	5,68
12,0	0,402	10,09		6,00	0,734	5,55
13,0	0,435	10,21		6,50	0,795	5,36
14,0	0,469	10,35		7,00	0,857	4,97
15,0	0,502	10,5				
15,7	0,526	10,63				
16,4	0,549	10,8				
17,1	0,572	11,03				

Gärrest vom 04.12.2020

Konzentration der Natronlauge: 10,01 mol/l

Konzentration der Schwefelsäure: 18,4 mol/l

Masse des Gärrests bei der Titration mit Schwefelsäure ($m_{\text{Vor.}}$): 300,715 g

Masse des Gärrests bei der Titration mit Natronlauge ($m_{\text{Vor.}}$): 331,282 g

Tabelle: Daten zum Gärrest vom 04.12.2020

Zugabe an NaOH in ml	$n(\text{OH}^-)$ pro $m_{\text{Vor.}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	pH-Wert		Zugabe an H_2SO_4 in ml	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$ pro $m_{\text{Vor.}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	pH-Wert
0	0,000	8,12		0,0	0,000	8,11
0,3	0,009	8,34		0,5	0,061	7,19
0,6	0,018	8,52		1,0	0,122	6,96
1,1	0,034	8,76		1,5	0,184	7,13
1,6	0,049	8,93		2,0	0,245	6,83
2,3	0,070	9,12		2,5	0,306	6,89
3,0	0,091	9,27		3,0	0,367	6,65
3,7	0,113	9,39		3,5	0,428	6,41
4,7	0,143	9,55		4,0	0,490	6,10
5,7	0,174	9,68		4,5	0,551	5,92
6,7	0,204	9,81		5,5	0,673	5,45
7,7	0,235	9,93		6,5	0,795	4,51
8,7	0,265	10,05				
9,7	0,296	10,17				
10,7	0,326	10,29				
11,7	0,357	10,43				
12,7	0,387	10,59				
13,7	0,418	10,79				
14,7	0,448	11,06				
15,7	0,479	11,54				
16,2	0,494	11,92				
16,7	0,509	12,29				
17,2	0,524	12,55				
17,7	0,540	12,73				
18,2	0,555	12,86				

Gärrest vom 05.02.2021

Konzentration der Natronlauge: 19 mol/l

Konzentration der Schwefelsäure: 18,4 mol/l

Masse des Gärrests bei der Titration mit Schwefelsäure ($m_{\text{Vor.}}$): 301,827g

Masse des Gärrests bei der Titration mit Natronlauge ($m_{\text{Vor.}}$): 302,483 g

Tabelle: Daten zum Gärrest vom 05.02.2021

Zugabe an NaOH in ml	$n(\text{OH}^-)$ pro $m_{\text{Vor.}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	pH-Wert		Zugabe an H_2SO_4 in ml	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$ pro $m_{\text{Vor.}}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	pH-Wert
0,0	0,000	7,88		0,0	0,000	7,89
0,3	0,019	8,37		0,5	0,061	7,02
0,6	0,038	8,64		1,0	0,122	6,88
0,9	0,057	8,84		1,5	0,183	7,21
1,2	0,075	9,05		2,0	0,244	6,76
1,5	0,094	9,19		2,5	0,305	6,70
1,9	0,119	9,34		3,5	0,427	5,92
2,4	0,151	9,5		4,0	0,488	5,65
3,1	0,195	9,71		4,5	0,549	5,06
3,9	0,245	9,93		5,0	0,610	4,16
4,7	0,295	10,14		5,5	0,671	2,73
5,7	0,358	10,45				
6,7	0,421	10,96				
7,7	0,484	12,07				
7,9	0,496	12,26				
8,1	0,509	12,45				
8,3	0,521	12,57				

Anhang 6: Strippung 1

Versuchsdauer:	23 h (Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)
Gärrest vom:	04.12.2020
Verwendete Säure:	Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)
Gesamtzugabe an Schwefelsäure:	48,5 ml
Verwendete Base:	Natronlauge $10,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Gesamtzugabe an Natronlauge:	402 ml
Rührergeschwindigkeit:	großer Reaktor → 40 1/min kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)
Temperatur:	kleiner Reaktor 20 °C großer Reaktor 50 °C
Sonnenblumenöl:	2 ml im sauren Reaktor

Tabelle: Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2001,00	4518,48
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	1926,10	4723,09

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabemenge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabemenge an NaOH in ml
04.01.2021	0,00	-	6,72	6,82	13,00	-	11,24	220
04.01.2021	1,25	7,79	7,01	-	3,00	10,41	-	102
04.01.2021	2,50	8,13	6,96	6,92	4,00	11,50	11,80	10
04.01.2021	3,75	8,09	6,86	-	3,50	11,30	-	20
04.01.2021	5,00	8,03	6,75	-	3,50	11,60	-	0
05.01.2021	5,00	6,86	-	6,86	0,00	11,94	-	0
05.01.2021	6,50	8,19	6,50	-	4,75	11,23	-	20
05.01.2021	8,00	7,77	6,61	6,64	2,50	11,53	-	10
05.01.2021	9,60	7,97	6,42	-	3,00	11,50	-	10
05.01.2021	11,00	7,53	6,83	6,88	1,00	11,78	12,31	0
06.01.2021	11,00	6,88	-	6,88	0,00	12,23	-	0
06.01.2021	12,50	8,15	6,66	-	2,00	11,55	-	0
06.01.2021	14,00	7,86	6,86	6,88	1,25	11,43	-	5
06.01.2021	15,50	8,03	6,77	-	1,50	11,53	-	0
06.01.2021	17,00	7,91	6,71	6,78	1,40	11,58	12,12	0
07.01.2021	17,00	6,83	-	6,83	0,00	12,06	-	0
07.01.2021	18,50	7,86	6,59	-	1,40	11,42	-	5
07.01.2021	20,00	7,64	6,80	6,86	0,80	11,56	-	0
07.01.2021	21,50	7,87	6,79	-	1,00	11,51	-	0
07.01.2021	23,00	7,78	6,82	6,85	0,90	11,57	12,06	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

 pH-Wert gemessen bei ca. 20 °C

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

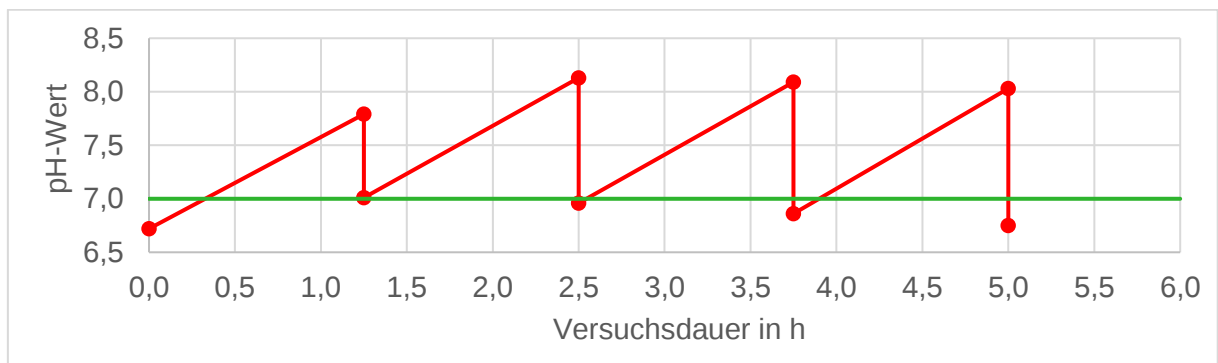


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

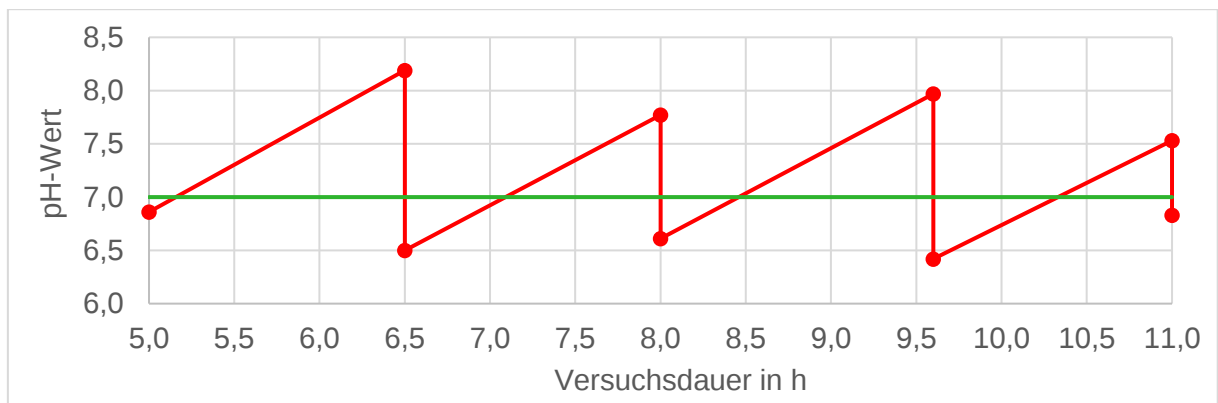


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

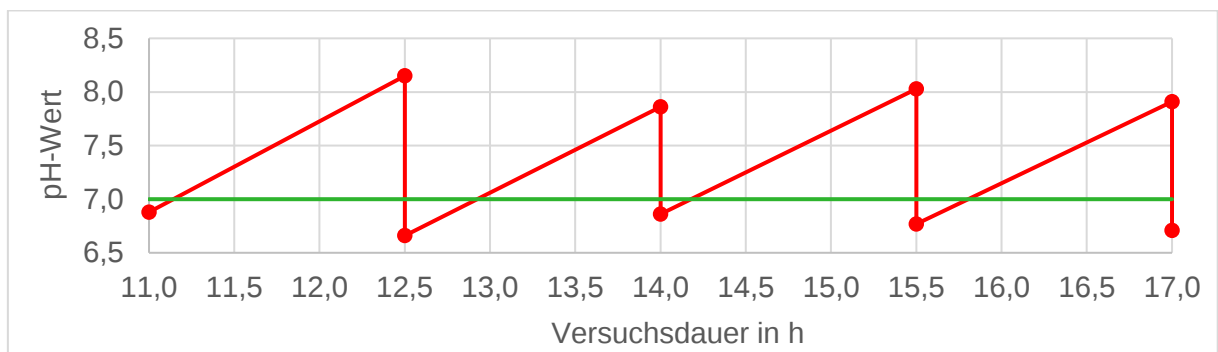


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

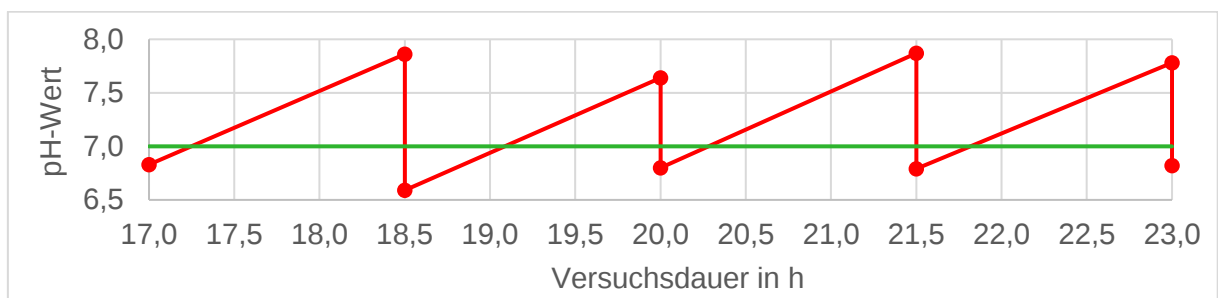


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	Abschätzung des zusätzlichen Austrags bei Probennahme in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verschobene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	0	0	1926	3643	2654	0,0	0,0	± 0,0
2,5	50	2	1881	4470	-	1,6	1,5	± 0,7
5	85	4	1799	5704	2465	4,0	3,8	± 0,9
8	43	2	1761	7742	-	7,7	7,3	± 1,0
11	80	4	1681	8604	1804	9,3	8,7	± 1,1
14	42	2	1641	9232	-	10,4	9,8	± 1,2
17	82	4	1558	10914	1393	13,1	12,4	± 1,3
20	45	2	1513	10776	-	13,0	12,2	± 1,3
23	50	2	1463	11918	1023	14,7	13,9	± 1,4

Für die Abschätzung der zusätzlichen Gärrestausträge bei der Probennahme im kleinen Reaktor durch das Probennahmegerät wurde der Mittelwert der Verluste bei Strippung 4, 5 und 6 verwendet (2 g). Dies ist darin begründet, dass bei Strippung 1 bis 3 der Austrag noch nicht mitbestimmt wurde.

Für die Bestimmung des Ammoniakübertrags nach 5 h, 11 h und 17 h wurde der Mittelwert der Ammoniumkonzentration aus der Messung am Abend und am Morgen gebildet. Die Messwerte der IC weisen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Proben auf.

Anhang 7: Strippung 2

Versuchsdauer: 23 h
(Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)

Gärrest vom: 04.12.2020

Verwendete Säure: Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Gesamtzugabe an Schwefelsäure: 55,9 ml

Verwendete Base: Natronlauge $10,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gesamtzugabe an Natronlauge: 370 ml

Rührergeschwindigkeit: großer Reaktor → 40 1/min
kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)

Temperatur: kleiner Reaktor 20 °C
großer Reaktor 50 °C

Sonnenblumenöl: 2 ml im sauren Reaktor

Tabelle: Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2103,94	4508,7
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	2060,28	4750,92

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabemenge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabemenge an NaOH in ml
12.01.2021	0,00	-	5,63	5,73	32,0	-	11,89	240
12.01.2021	1,25	5,98	5,98	-	0,0	10,56	-	100
12.01.2021	2,50	6,35	6,00	6,09	1,0	11,77	-	0
12.01.2021	3,75	6,98	6,09	-	1,8	11,58	-	0
12.01.2021	5,00	7,36	6,03	6,08	2,8	11,68	12,23	0
13.01.2021	5,00	6,16	5,90	5,93	1,0	12,18	-	0
13.01.2021	6,50	6,62	6,01	-	1,4	11,35	-	20
13.01.2021	8,00	7,05	5,99	6,03	2,0	11,70	-	0
13.01.2021	9,50	7,06	5,97	-	2,1	11,65	-	0
13.01.2021	11,00	6,84	6,04	6,07	1,5	11,60	12,32	0
14.01.2021	11,00	6,21	5,86	5,92	1,2	12,31	-	0
14.01.2021	12,50	6,48	5,84	-	1,4	11,65	-	0
14.01.2021	14,00	6,44	5,88	5,91	1,4	11,53	-	0
14.01.2021	15,50	6,38	5,84	-	1,3	11,47	-	5
14.01.2021	17,00	6,33	5,81	5,93	1,3	11,58	12,41	0
15.01.2021	17,00	5,93	5,93	5,93	0,0	12,36	-	0
15.01.2021	18,50	6,29	5,71	-	1,3	11,60	-	0
15.01.2021	20,00	6,15	5,80	5,83	0,7	11,54	-	0
15.01.2021	21,50	6,26	5,81	-	1,0	11,52	-	0
15.01.2021	23,00	6,17	5,82	5,86	0,7	11,42	12,13	5

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

 pH-Wert gemessen bei ca. 20 °C

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

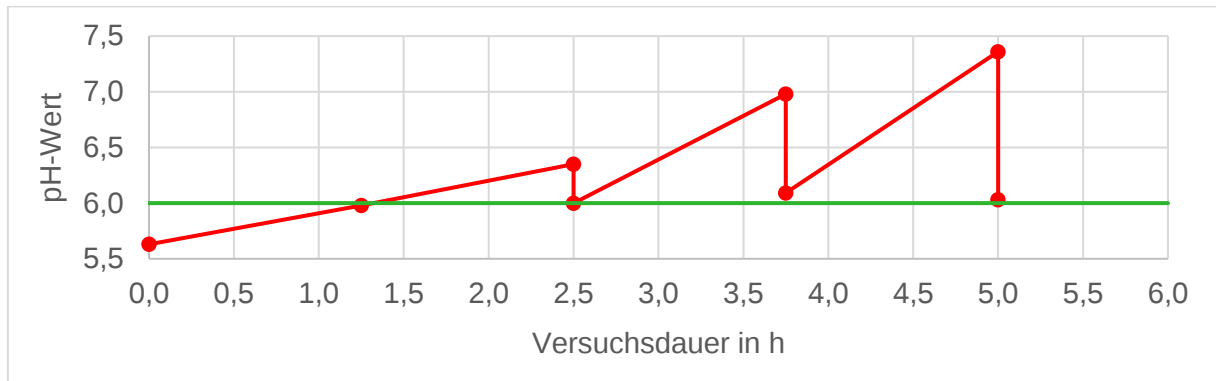


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

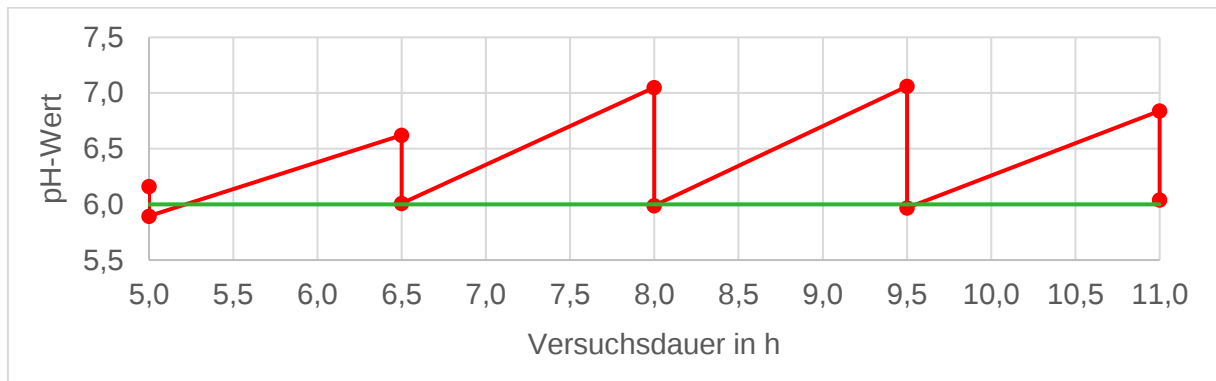


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

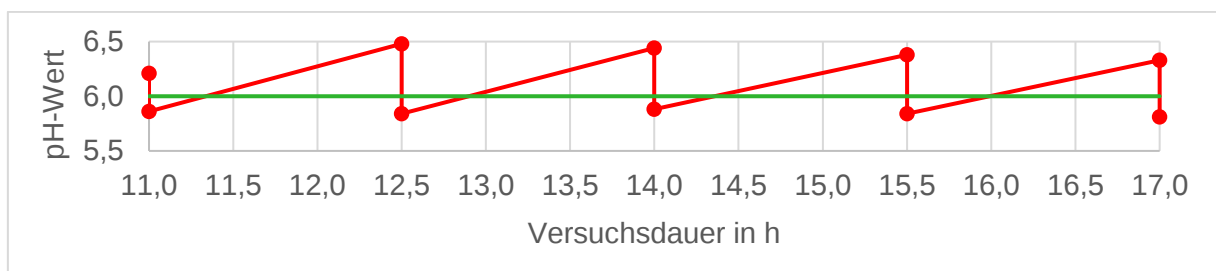


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

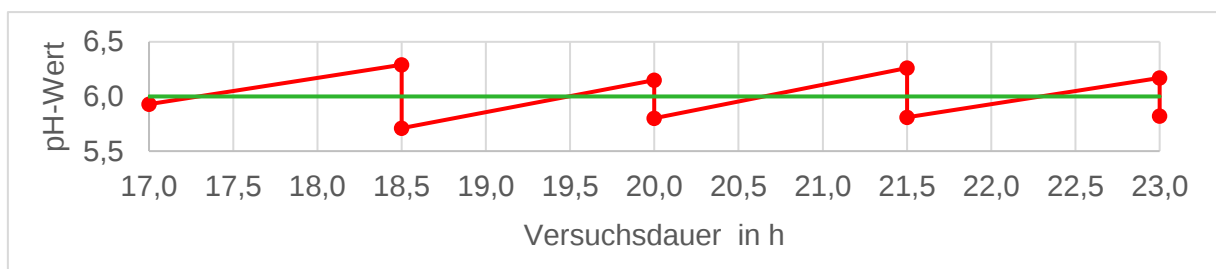


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	Abschätzung des zusätzlichen Austrags bei Probennahme in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verschobene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	0	0	2060	5326	3138	0,0	0,0	± 0,0
2,5	43	2	2016	6820	-	3,1	2,9	± 1,2
5	86	4	1932	7415	2716	4,3	4,1	± 1,2
8	44	2	1889	9060	-	7,5	7,1	± 1,4
11	86	4	1804	10603	1798	10,5	9,9	± 1,5
14	43	2	1762	11961	-	13,0	12,3	± 1,7
17	87	4	1673	10967	1372	11,3	10,6	± 1,6
20	44	2	1629	11686	-	12,5	11,8	± 1,6
23	47	2	1582	13522	1043	15,5	14,6	± 1,8

Für die Abschätzung der zusätzlichen Gärrestausträge bei der Probennahme im kleinen Reaktor durch das Probennahmegerät wurde der Mittelwert der Verluste bei Strippung 4, 5 und 6 verwendet (2 g). Dies ist darin begründet, dass bei Strippung 1 bis 3 der Austrag noch nicht mitbestimmt wurde.

Die rot markierten Messwerte wurden wahrscheinlich zu klein bestimmt, weshalb sie nicht für die Auswertung verwendet wurden.

Für die Bestimmung des Ammoniakübertrags nach 5 h, 11 h und 17 h wurde der Mittelwert der Ammoniumionenkonzentration aus der Messung am Abend und am Morgen gebildet. Die Messwerte der IC weisen keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen beiden Proben auf.

Anhang 8: Strippung 3

Versuchsdauer: 23 h
(Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)

Gärrest vom: 04.12.2020

Verwendete Säure: Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Gesamtzugabe an Schwefelsäure: 63,7 ml (von 0 bis 23 h)

Verwendete Base: Natronlauge $10,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Gesamtzugabe an Natronlauge: 360 ml

Rührergeschwindigkeit: großer Reaktor → 40 1/min
kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)

Temperatur: kleiner Reaktor 20 °C
großer Reaktor 50 °C

Sonnenblumenöl: 2 ml im sauren Reaktor

Tabelle: Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2100,85	4502,15
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	2050,80	4713,86

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabemenge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabemenge an NaOH in ml
19.01.2021	0,00	-	4,20	4,57	42,00	-	11,23	220
19.01.2021	1,25	5,21	4,72	-	1,00	10,40	-	100
19.01.2021	2,50	5,51	4,11	4,35	2,60	11,49	-	20
19.01.2021	3,75	5,35	4,76	-	1,00	11,72	-	0
19.01.2021	5,00	5,59	4,91	5,03	1,30	11,68	12,49	0
20.01.2021	5,00	5,11	4,40	-	0,90	11,57	12,20	0
20.01.2021	6,25	5,40	4,76	-	1,00	11,47	-	10
20.01.2021	8,00	5,66	4,92	4,95	1,65	11,66	-	0
20.01.2021	9,50	5,70	4,92	-	1,55	11,57	-	0
20.01.2021	11,00	5,75	4,88	5,05	1,60	11,54	12,44	0
21.01.2021	11,00	5,16	4,96	-	0,40	12,47	-	0
21.01.2021	12,50	5,61	4,63	-	1,60	11,60	-	0
21.01.2021	14,00	5,49	4,87	4,94	1,00	11,56	-	0
21.01.2021	15,50	5,60	4,65	-	1,50	11,52	-	0
21.01.2021	17,00	5,40	4,73	4,84	1,00	11,45	12,30	10
22.01.2021	17,00	5,02	5,02	-	0,00	12,60	-	0
22.01.2021	18,50	5,56	4,69	-	1,30	11,70	-	0
22.01.2021	20,00	5,30	4,60	4,73	0,90	11,65	-	0
22.01.2021	21,50	5,37	4,63	-	0,90	11,60	-	0
22.01.2021	23,00	5,36	4,88	4,97	0,50	11,60	12,53	0
25.01.2021	87,67	8,34	4,42	4,42	6,4 **	11,37	11,96	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

** Es wurde eine Probe von 106,28 g entnommen und mit 0,4 ml Schwefelsäure versetzt.

 pH-Wert gemessen bei ca. 20 °C

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

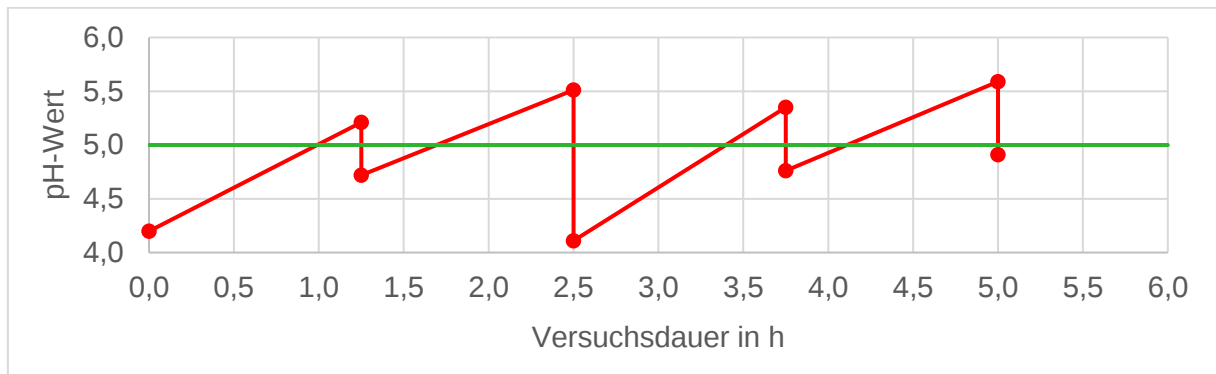


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)

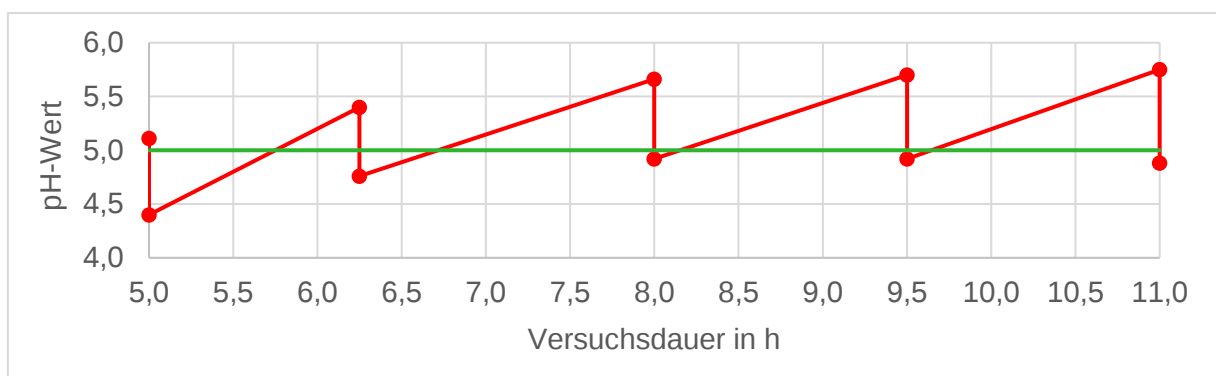


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)

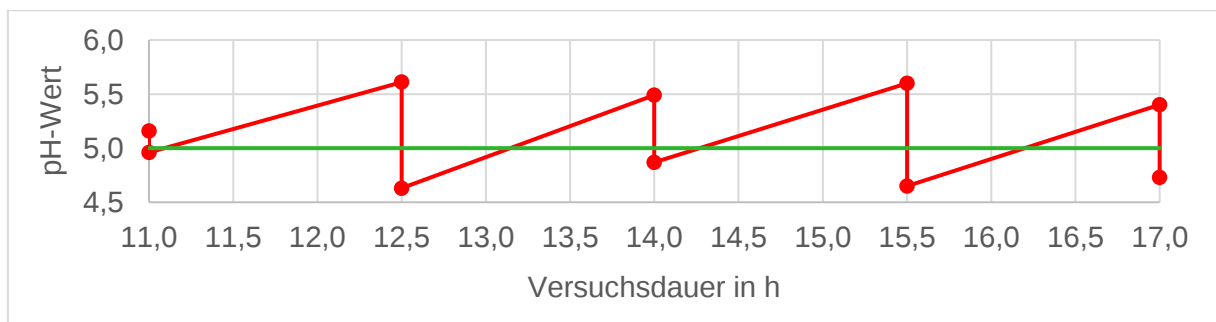


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)

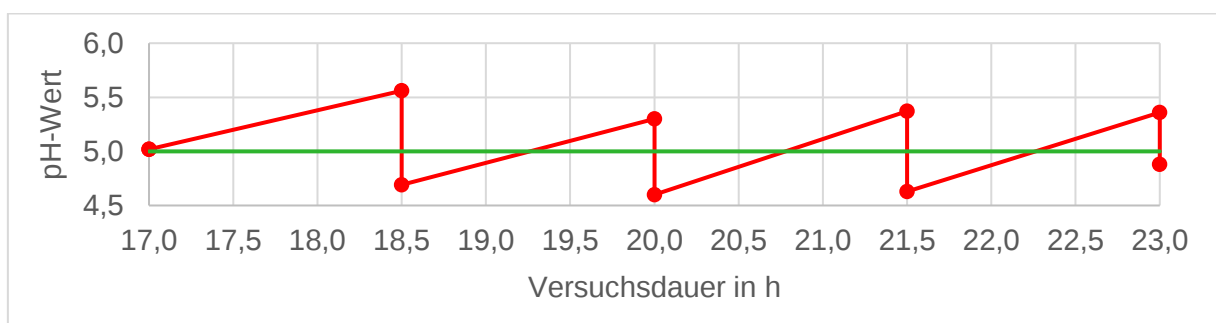


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag)

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	Abschätzung des zusätzlichen Austrags bei Probennahme in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verschobene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	0	0	2051	5076	3585	0,0	0,0	± 0,0
2,5	41	2	2011	6551	-	3,1	2,9	± 1,1
5	41	2	1971	6712	3540	3,4	3,2	± 1,1
8	40	2	1932	7875	-	5,7	5,4	± 1,3
11	47	2	1886	8988	2205	7,9	7,4	± 1,4
14	47	2	1840	9377	-	8,7	8,2	± 1,4
17	42	2	1799	11207	1598	12,0	11,4	± 1,6
20	45	2	1754	11686	-	13,0	12,2	± 1,6
23	45	2	1709	13522	1202	16,2	15,3	± 1,8
89,7	-	-	-	14201	15	17,3	16,4	± 1,8

Für die Abschätzung der zusätzlichen Gärrestausträge bei der Probennahme im kleinen Reaktor durch das Probennahmegerät wurde der Mittelwert der Verluste bei Strippung 4, 5 und 6 verwendet (2 g). Dies ist darin begründet, dass bei Strippung 1 bis 3 der Austrag noch nicht mitbestimmt wurde.

Anhang 9: Strippung 4

Versuchsdauer: 23 h
(Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)

Gärrest vom: 05.02.2021

Verwendete Säure: Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Schwefelsäurezugabe von 0 bis 23 h: 36,90 ml

Gesamtzugabe an Schwefelsäure: 46,15 ml

Verwendete Base: Natronlauge 50 Ma.-% ($19 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Gesamtzugabe an Natronlauge: 100 ml

Rührergeschwindigkeit: großer Reaktor → 20 1/min (erst nach 60 min)
kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)

Temperatur: kleiner Reaktor 20 °C
großer Reaktor 20 °C

Sonnenblumenöl: 2 ml in beide Reaktoren

Tabelle: Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2075,20	4567,50
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	2041,87	4567,73

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
22.03.2021	0,00	-	4,85	5,05	32,00	-	9,94	9,68	50
22.03.2021	0,83	5,04	-	-	0,00	9,52	9,60	-	10
22.03.2021	1,67	5,05	-	-	0,00	9,61	9,80	-	20
22.03.2021	2,50	5,13	4,82	4,96	0,80	9,81	10,08	-	20
22.03.2021	3,33	4,90	-	-	0,00	10,14	-	-	0
22.03.2021	4,17	5,04	-	-	0,00	10,13	-	-	0
22.03.2021	5,00	5,11	4,83	5,03	0,50	10,13	-	10,22	0
23.03.2021	5,00	5,00	-	-	0,00	10,06	-	-	0
23.03.2021	6,00	5,07	-	-	0,00	10,13	-	-	0
23.03.2021	7,00	5,14	4,82	-	0,50	10,13	-	-	0
23.03.2021	8,00	4,99	-	5,08	0,00	10,14	-	-	0
23.03.2021	9,00	5,08	-	-	0,00	10,14	-	-	0
23.03.2021	10,00	5,18	4,84	-	0,50	10,14	-	-	0
23.03.2021	11,00	4,97	-	5,12	0,00	10,15	-	10,60	0
24.03.2021	11,00	5,12	4,76	-	0,50	10,16	-	-	0
24.03.2021	12,00	4,94	-	-	0,00	10,16	-	-	0
24.03.2021	13,00	5,07	-	-	0,00	10,16	-	-	0
24.03.2021	14,00	5,15	4,94	5,03	0,30	10,16	-	-	0
24.03.2021	15,00	5,06	-	-	0,00	10,16	-	-	0
24.03.2021	16,00	5,18	4,87	-	0,40	10,16	-	-	0
24.03.2021	17,00	5,02	-	5,13	0,00	10,16	-	10,30	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
25.03.2021	17,00	5,14	4,84	-	0,40	10,16	-	-	0
25.03.2021	18,00	4,96	-	-	0,00	10,15	-	-	0
25.03.2021	19,00	5,07	-	-	0,00	10,15	-	-	0
25.03.2021	20,00	5,20	4,78	4,96	0,50	10,15	-	-	0
25.03.2021	21,00	4,97	-	-	0,00	10,15	-	-	0
25.03.2021	22,00	5,09	-	-	0,00	10,15	-	-	0
25.03.2021	23,00	5,22	4,81	4,92	0,50	10,15	-	10,32	0
25.03.2021	25,13	5,14	4,73	-	0,50	-	-	-	0
26.03.2021	39,35	5,90	4,90	-	2,00	10,18	-	-	0
26.03.2021	47,27	5,78	4,47	-	1,60	10,15	-	-	0
27.03.2021	71,47	5,90	4,60	-	2,65	10,10	-	-	0
29.03.2021	108,32	5,98	4,81	5,09	2,50	9,99	-	10,13	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

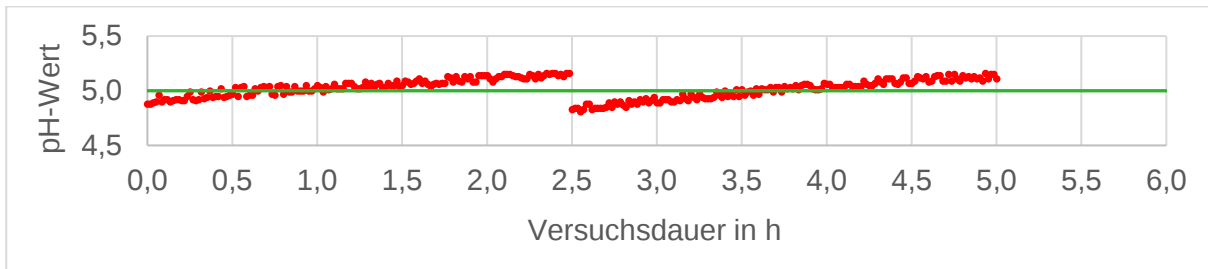


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

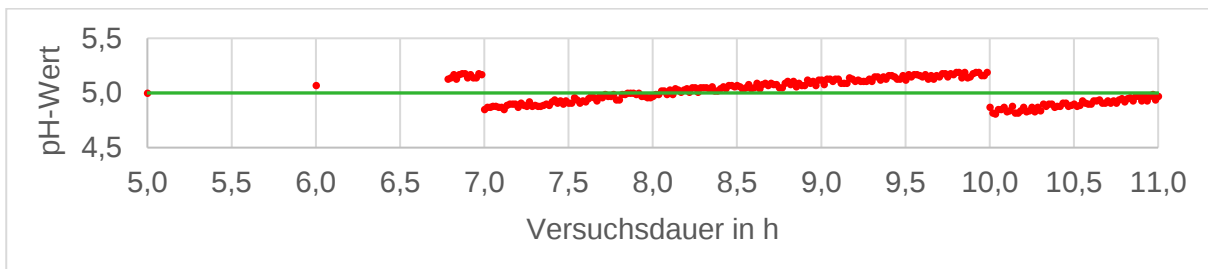


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

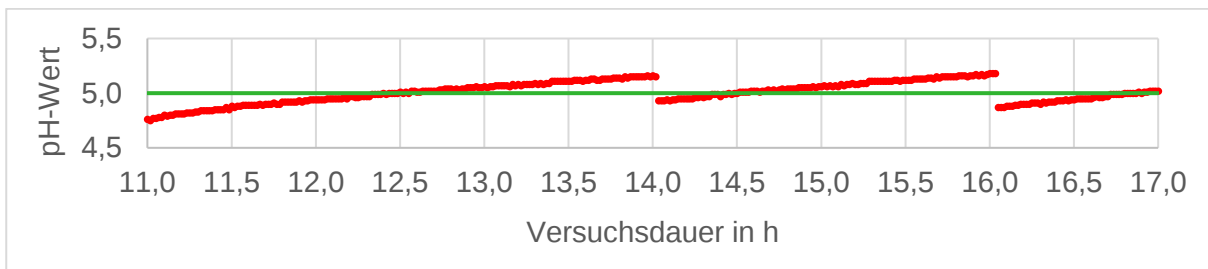


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

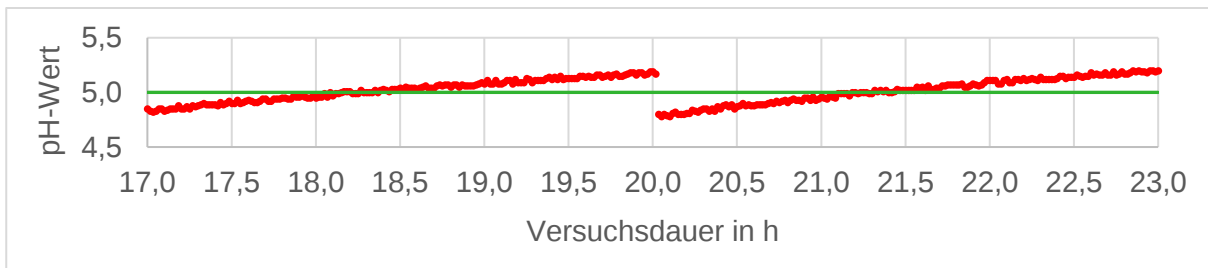


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

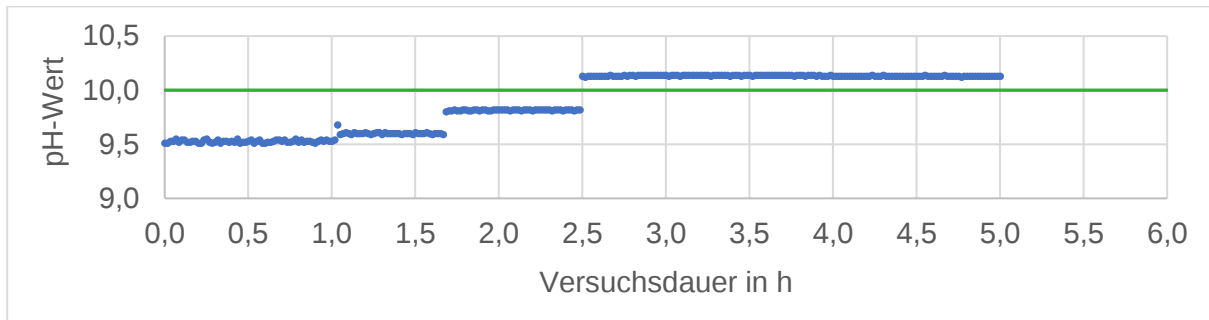


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

Der Rührer im großen Reaktor (Ammoniakaustrag) wurde erst nach 60 min angeschaltet. Dies ist der Grund, warum der pH-Wert nicht gleich nach der Zugabe der Natronlauge anstieg.

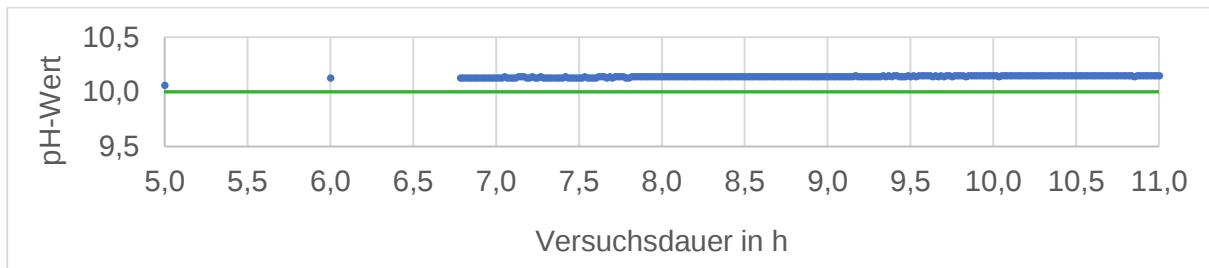


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

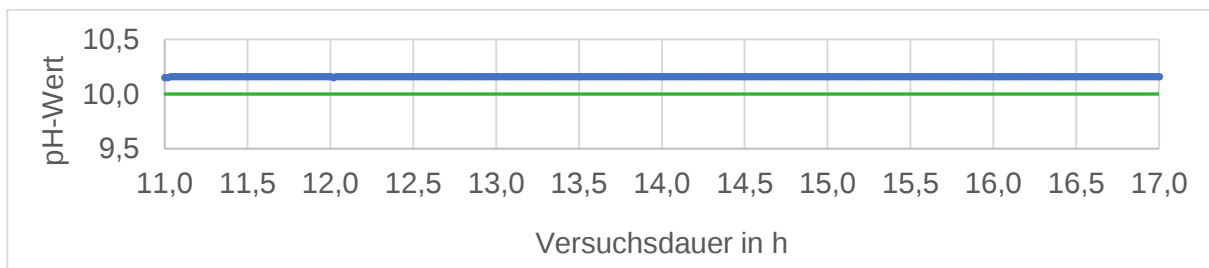


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

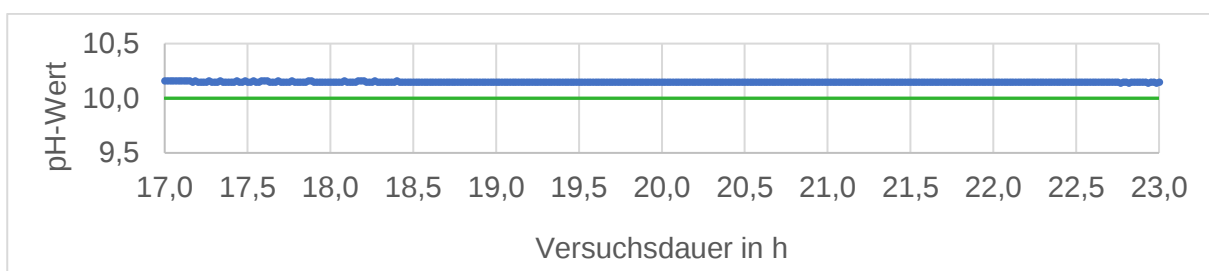


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

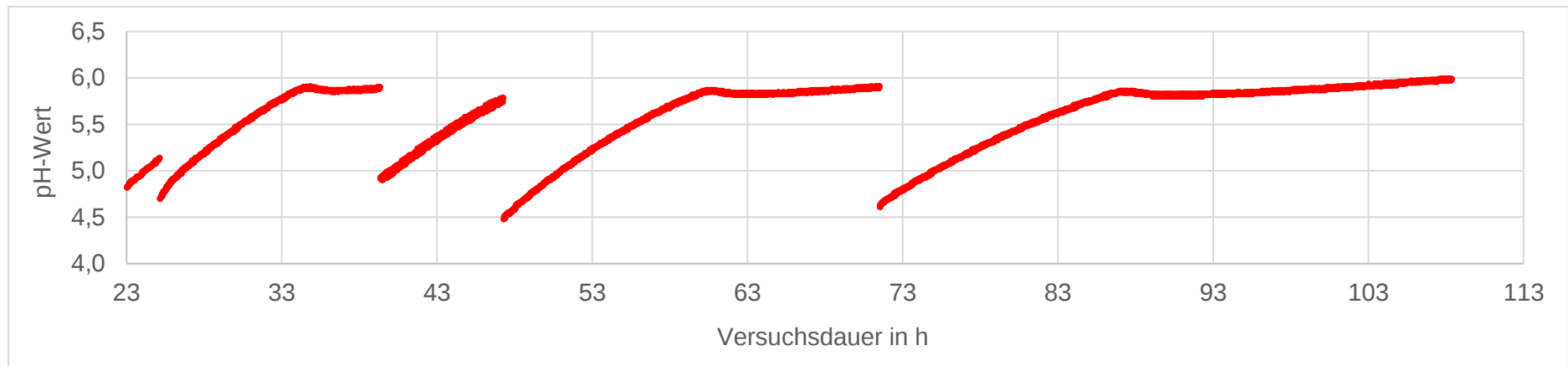


Abbildung: Tag 4 bis 8, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag) ohne kontinuierliche pH-Korrektur

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	zusätzlicher Austrag bei Probennahme im kleinen Reaktor in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verschobene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	-	-	2042	2717	3025	0,000	0,000	-
2,5	46	1,30	1995	2560	-	- 0,318	- 0,300	± 0,509
5	47	2,21	1947	2681	2999	- 0,075	- 0,071	± 0,520
8	47	3,15	1897	2616	-	- 0,200	- 0,188	± 0,514
11	47	2,20	1848	2485	2592	- 0,447	- 0,422	± 0,503
14	44	1,89	1803	2635	-	- 0,169	- 0,159	± 0,516
17	47	1,86	1755	2779	2630	0,092	0,087	± 0,528
20	47	4,56	1704	2882	-	0,276	0,260	± 0,537
23	45	1,73	1658	3008	2798	0,492	0,464	± 0,547
108,32	50	0,86	1616	4562	1488	3,110	2,937	± 0,671

Anhang 10: Strippung 5

Versuchsdauer: 23 h
(Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)

Gärrest vom: 05.02.2021

Verwendete Säure: Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Schwefelsäure Zugabe von 0 bis 23 h: 38,9 ml

Gesamtzugabe an Schwefelsäure: 48,0 ml

Verwendete Base: Natronlauge 50 Ma.-% ($19 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Gesamtzugabe an Natronlauge: 158 ml

Rührergeschwindigkeit: großer Reaktor → 20 1/min
kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)

Temperatur: kleiner Reaktor 20 °C
großer Reaktor 20 °C

Sonnenblumenöl: 2 ml in beide Reaktoren

Tabelle: Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2049,96	4525,50
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	1989,30	4610,03

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchs- dauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
06.04.2021	0,00	-	-	5,20	30,7	-	-	10,99	120,0
06.04.2021	1,02	5,27	4,96	-	0,6	11,94	-	-	0,0
06.04.2021	1,67	5,14	4,86	-	0,5	11,82	12,14	-	9,0
06.04.2021	2,50	5,09	-	5,19	0,0	12,01	-	-	0,0
06.04.2021	3,42	5,27	4,91	-	0,6	11,91	-	-	0,0
06.04.2021	4,22	5,14	4,83	-	0,5	11,85	12,11	-	9,0
06.04.2021	5,00	5,07	-	5,16	0,0	12,04	-	12,09	0,0
07.04.2021	5,00	5,16	4,88	-	0,5	11,60	12,08	-	10,0
07.04.2021	6,00	5,08	-	-	0,0	12,04	-	-	0,0
07.04.2021	7,00	5,24	4,84	-	0,6	11,99	-	-	0,0
07.04.2021	8,00	5,05	-	5,16	0,0	11,96	-	-	0,0
07.04.2021	9,00	5,24	4,87	-	0,5	11,94	-	-	0,0
07.04.2021	10,00	5,12	-	-	0,0	11,92	-	-	0,0
07.04.2021	11,00	5,30	4,91	5,03	0,6	11,89	-	12,07	0,0
08.04.2021	11,00	5,16	4,80	-	0,5	11,78	12,42	-	10,0
08.04.2021	12,00	5,11	-	-	0,0	12,31	-	-	0,0
08.04.2021	13,00	5,27	4,84	-	0,6	12,25	-	-	0,0
08.04.2021	14,00	5,07	-	5,18	0,0	12,20	-	-	0,0
08.04.2021	15,00	5,27	4,79	-	0,6	12,17	-	-	0,0
08.04.2021	16,00	5,07	-	-	0,0	12,14	-	-	0,0
08.04.2021	17,00	5,28	4,87	5,00	0,5	12,11	-	12,24	0,0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
09.04.2021	17,00	5,10	-	-	0,0	11,95	-	-	0,0
09.04.2021	18,00	5,30	4,82	-	0,6	12,06	-	-	0,0
09.04.2021	19,00	5,09	-	-	0,0	12,07	-	-	0,0
09.04.2021	20,00	5,30	4,80	4,97	0,5	12,07	-	-	0,0
09.04.2021	21,00	5,08	-	-	0,0	12,07	-	-	0,0
09.04.2021	22,00	5,31	4,91	-	0,5	12,06	-	-	0,0
09.04.2021	23,00	5,12	-	5,24	0,0	12,06	-	12,20	0,0
09.04.2021	24,15	5,39	4,75	-	0,7	-	-	-	0,0
12.04.2021	87,65	8,87	4,99	5,10	8,4	12,05	-	12,21	0,0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

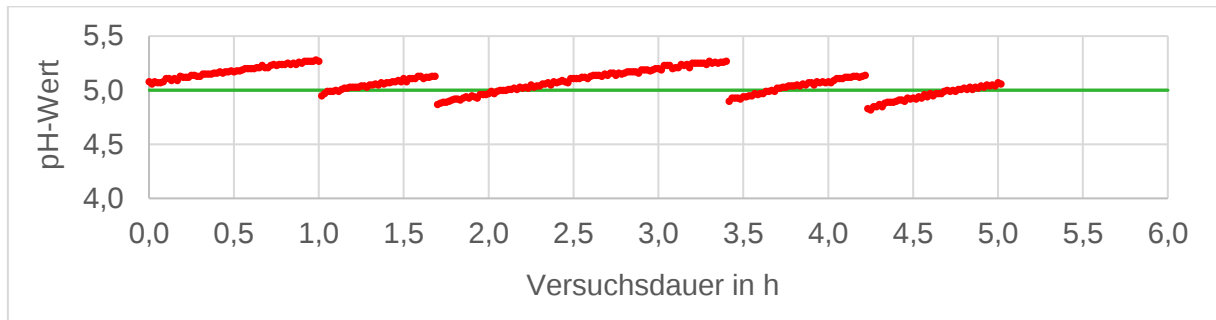


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

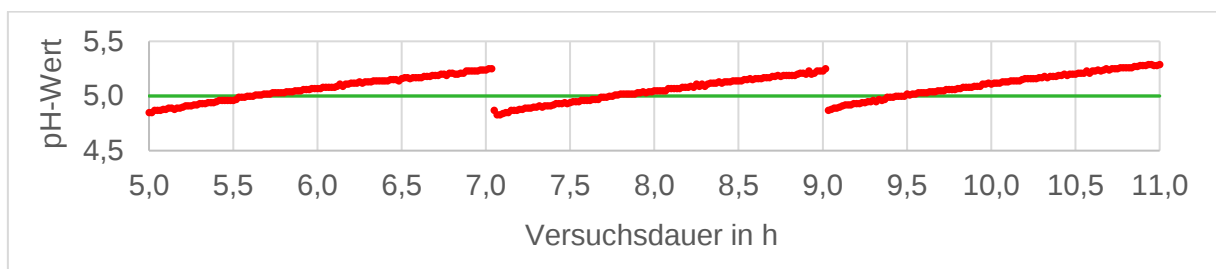


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

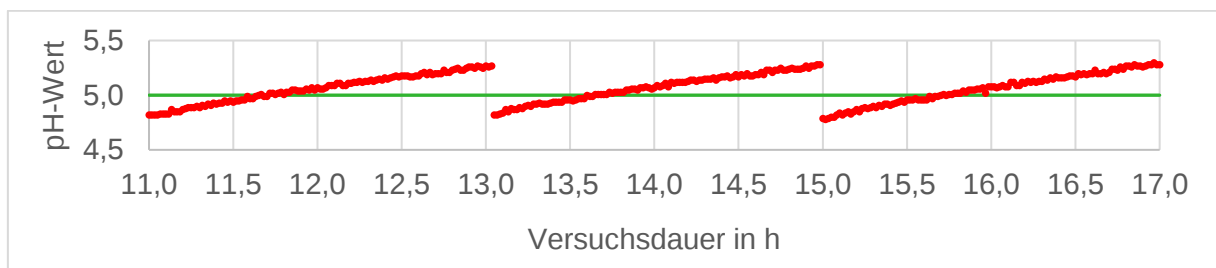


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

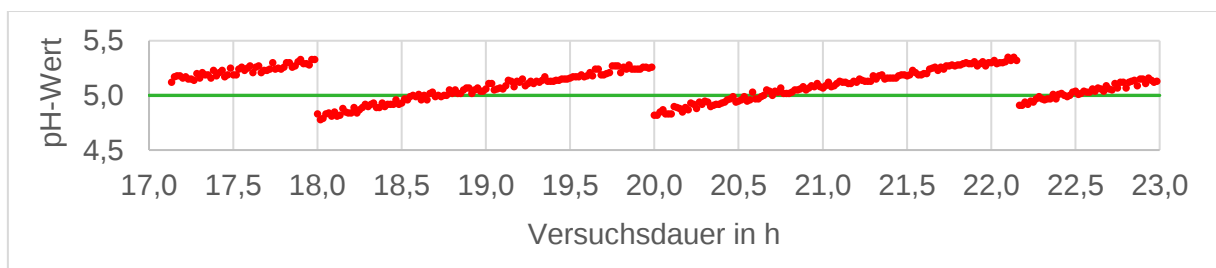


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

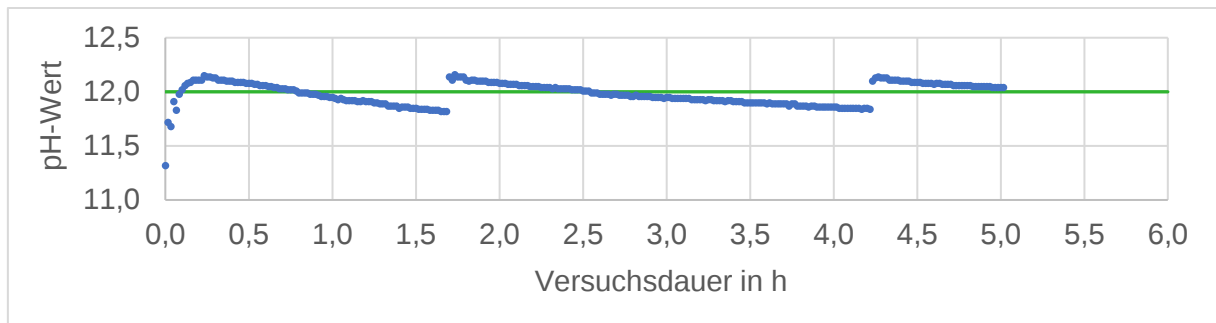


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

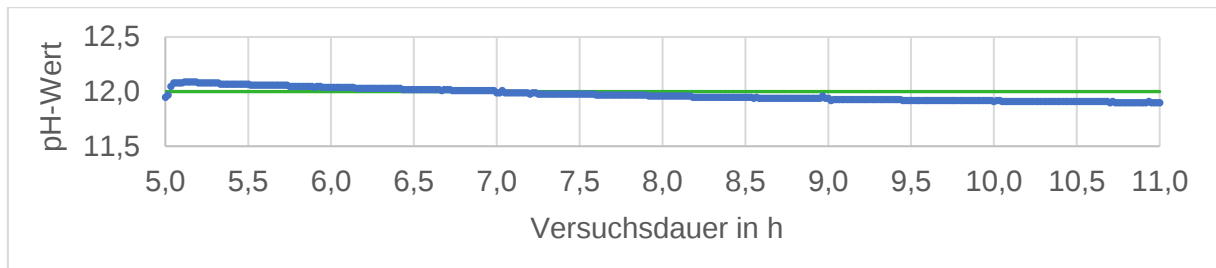


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

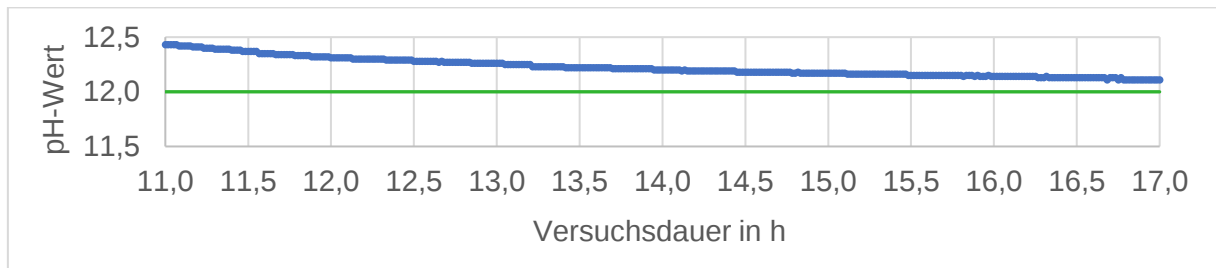


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

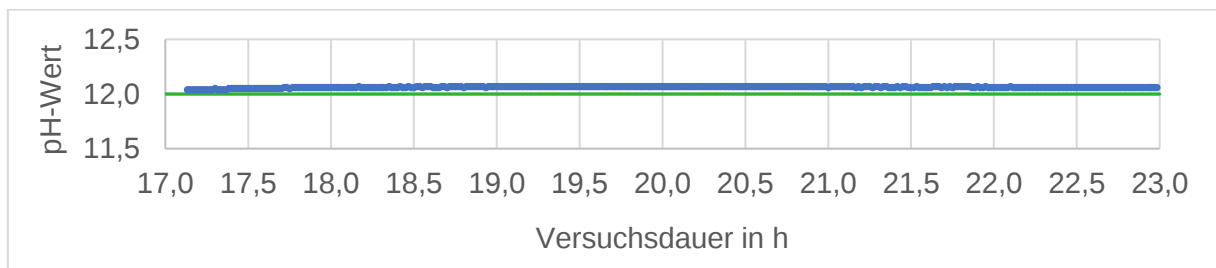


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

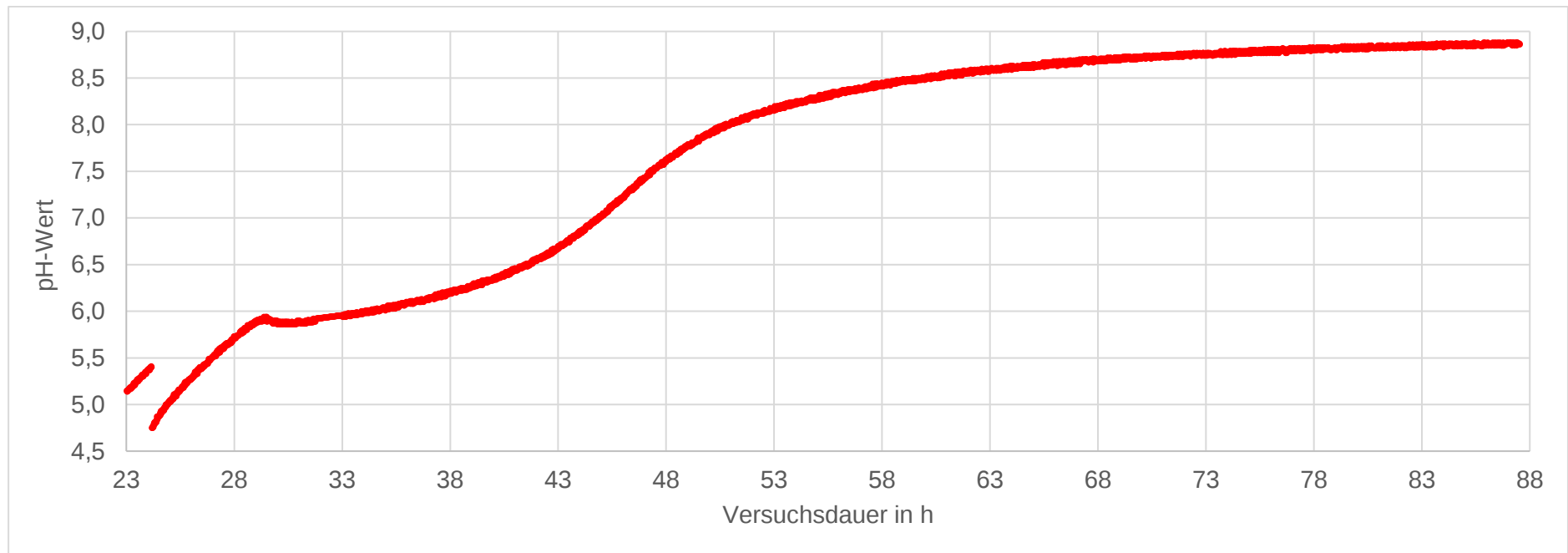


Abbildung: Tag 4 bis 7, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag) ohne kontinuierliche pH-Korrektur

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	zusätzlicher Austrag bei Probennahme im kleinen Reaktor in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verschobene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	-	-	1989	3453	2892	0	0,0	± 0,0
2,5	48	1,70	1941	3977	-	1,1	1,0	± 0,7
5	46	1,52	1894	4141	2622	1,4	1,3	± 0,7
8	48	1,78	1846	4233	-	1,6	1,5	± 0,7
11	46	2,21	1798	4831	2788	2,7	2,5	± 0,8
14	48	1,43	1750	4924	-	2,8	2,7	± 0,8
17	44	2,08	1705	5415	2792	3,7	3,5	± 0,8
20	43	1,40	1662	5634	-	4,1	3,9	± 0,8
23	45	0,95	1616	6000	2497	4,7	4,4	± 0,9
87,65	55	1,48	1569	9643	1459	10,7	10,1	± 1,2

Anhang 11: Strippung 6

Versuchsdauer: 23 h
(Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)

Gärrest vom: 05.02.2021

Verwendete Säure: Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Schwefelsäure Zugabe von 0 bis 23 h: 52,5 ml

Gesamtzugabe an Schwefelsäure: 60,60 ml

Verwendete Base: Natronlauge 50 Ma.-% ($19 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Gesamtzugabe an Natronlauge: 176 ml

Rührergeschwindigkeit: großer Reaktor → 20 1/min
kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)

Temperatur: kleiner Reaktor 20 °C
großer Reaktor 50 °C

Sonnenblumenöl: 2 ml in beide Reaktoren

Tabelle Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2056,82	4552,7
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	1997,01	4660,68

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
13.04.2021	0,00	7,92	5,06	5,14	31,4	7,92	11,50	11,66	130
13.04.2021	0,83	5,35	4,99	-	0,9	10,77	10,91	-	10
13.04.2021	1,67	5,36	4,99	-	0,9	10,69	10,91	-	10
13.04.2021	2,50	5,45	5,00	5,11	1,0	10,68	10,99	-	16
13.04.2021	3,33	5,50	4,73	-	1,5	11,14	-	-	0
13.04.2021	4,17	5,44	4,89	-	1,0	11,01	-	-	0
13.04.2021	5,00	5,47	4,93	5,00	1,0	10,94	-	11,61	0
14.04.2021	5,00	5,14	4,83	-	0,6	10,90	11,32	-	10
14.04.2021	6,00	5,38	4,91	-	0,8	11,18	-	-	0
14.04.2021	7,00	5,49	4,89	-	1,0	11,08	-	-	0
14.04.2021	8,00	5,53	4,91	5,01	1,0	11,02	-	-	0
14.04.2021	9,00	5,53	4,89	-	1,0	10,96	-	-	0
14.04.2021	10,00	5,51	4,82	-	1,0	10,94	-	-	0
14.04.2021	11,00	5,50	4,90	5,08	1,0	10,93	-	11,76	0
15.04.2021	11,00	5,12	4,75	-	0,6	11,11	-	-	0
15.04.2021	12,00	5,32	4,75	-	0,8	11,06	-	-	0
15.04.2021	13,00	5,32	4,79	-	0,7	11,04	-	-	0
15.04.2021	14,00	5,38	4,90	5,06	0,7	11,04	-	-	0
15.04.2021	15,00	5,40	4,84	-	0,7	11,04	-	-	0
15.04.2021	16,00	5,47	4,94	-	0,7	11,04	-	-	0
15.04.2021	17,00	5,32	4,88	4,99	0,6	11,04	-	12,02	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
16.04.2021	17,00	5,06	-	-	0,0	11,23	-	-	0
16.04.2021	18,00	5,49	4,84	-	0,8	11,13	-	-	0
16.04.2021	19,00	5,33	4,87	-	0,6	11,09	-	-	0
16.04.2021	20,00	5,33	4,83	4,99	0,6	11,07	-	-	0
16.04.2021	21,00	5,36	4,84	-	0,6	11,05	-	-	0
16.04.2021	22,00	5,23	4,70	-	0,5	11,04	-	-	0
16.04.2021	23,00	5,25	4,83	4,95	0,5	11,02	-	12,07	0
16.04.2021	23,68	5,14	4,68	-	0,5	-	-	-	0
19.04.2021	86,60	8,42	4,80	4,96	7,6	10,77	-	11,59	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

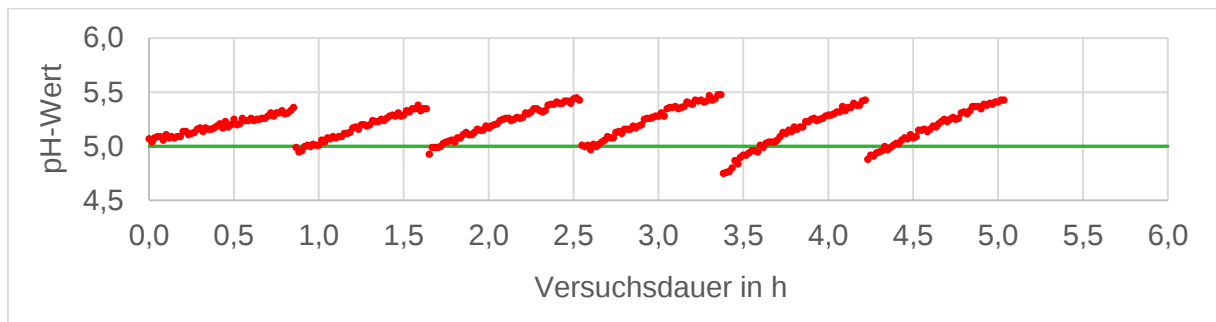


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

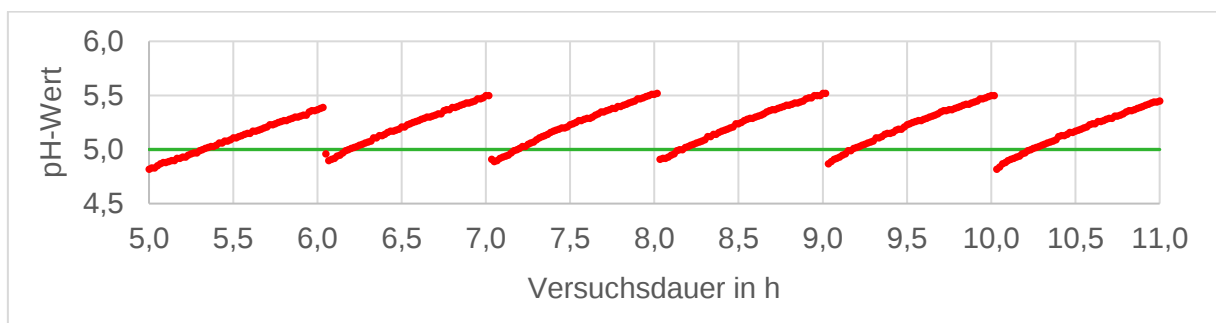


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

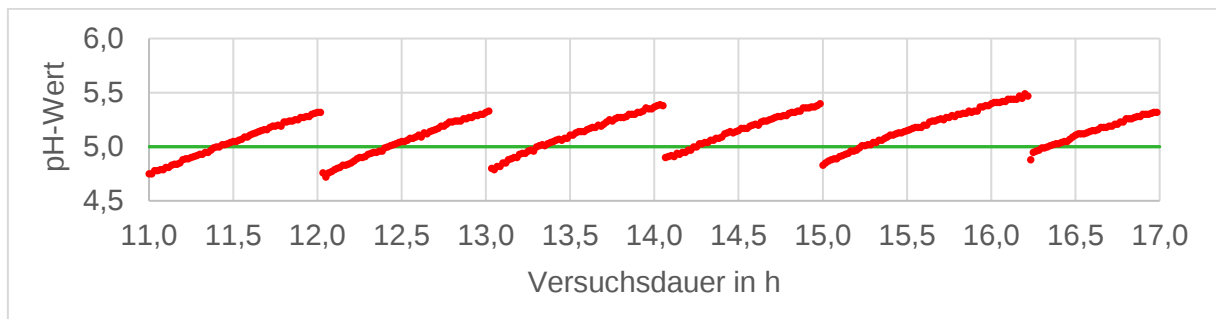


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

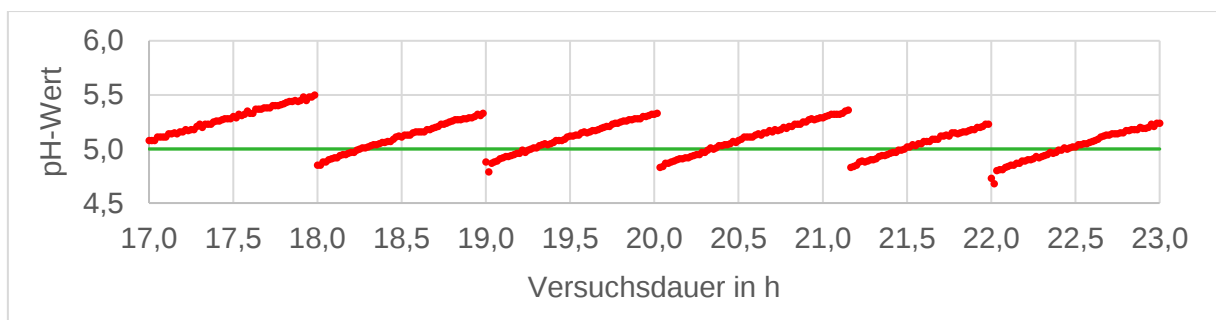


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Die grüne Linie in den Diagrammen kennzeichnet den Ziel-pH-Wert.

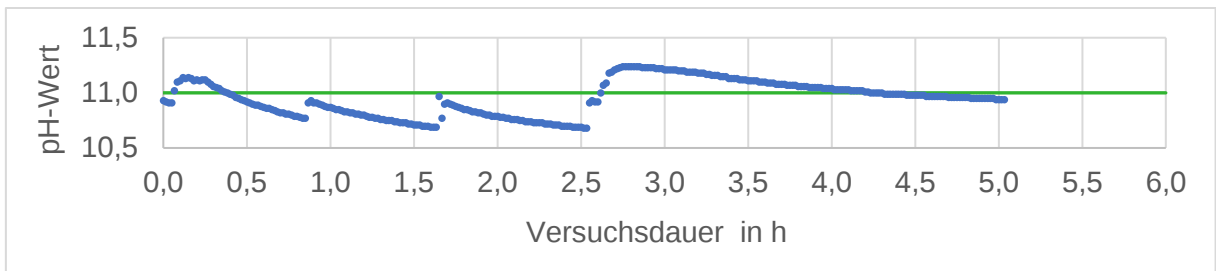


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

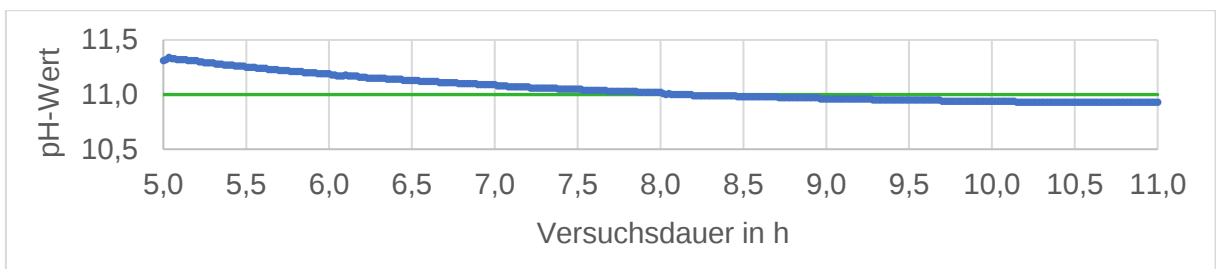


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

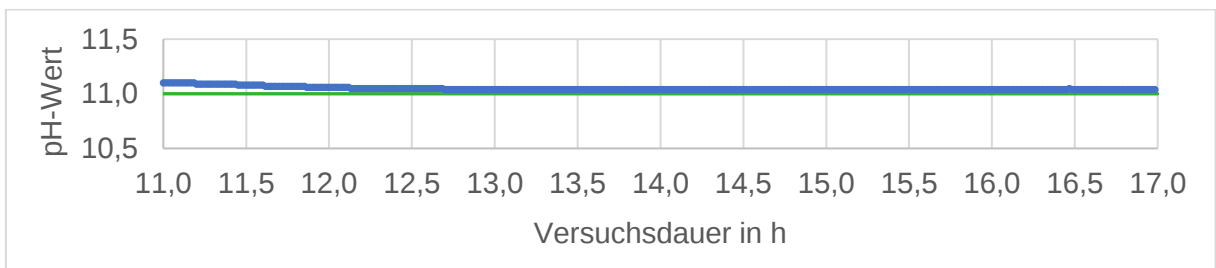


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

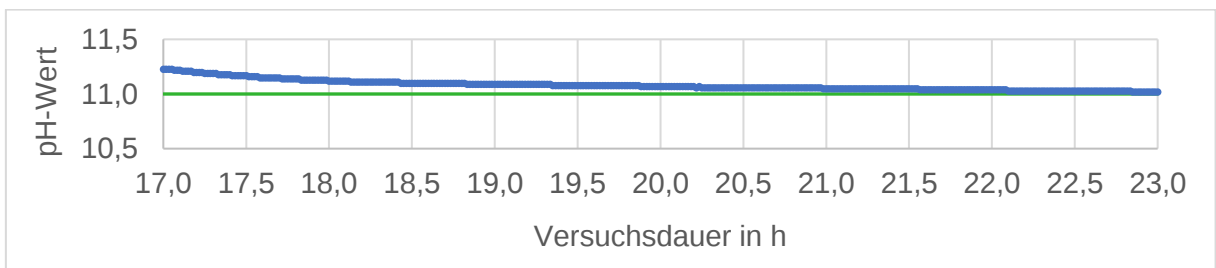


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

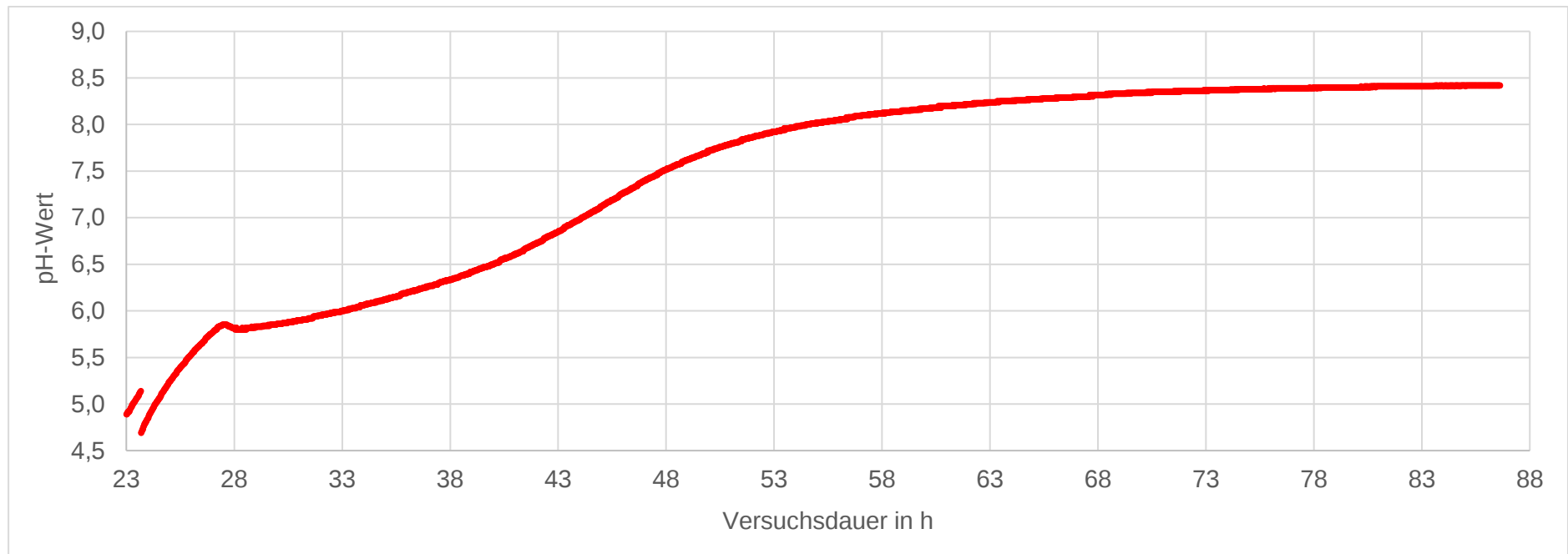


Abbildung: Tag 4 bis 7, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniak eintrag) ohne kontinuierliche pH-Korrektur

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	zusätzlicher Austrag bei Probennahme im kleinen Reaktor in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verscho bene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	47	-	1997	3970	2879	0,0	0,0	± 0,0
2,5	45	1,60	1953	4524	-	1,1	1,1	± 0,8
5	49	2,14	1906	5272	2961	2,6	2,5	± 0,9
8	47	1,60	1860	6418	-	4,8	4,5	± 1,0
11	48	2,16	1813	7273	2345	6,4	6,1	± 1,1
14	48	1,48	1767	8030	-	7,8	7,4	± 1,1
17	45	2,29	1721	9051	1902	9,6	9,1	± 1,2
20	46	1,50	1676	9624	-	10,6	10,0	± 1,3
23	47	2,10	1628	10720	1337	12,5	11,8	± 1,3
86,60	55	1,53	1580	15810	131	20,9	19,7	± 1,7

Tabelle: Überblick über den Zusammenhang zwischen pH-Verlauf, Zugabemenge an Schwefelsäure und des Ammoniakübertrags

	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4
Strippung 4				
Durchschnittlicher Anstieg des pH-Werts in 1/h	0,11	0,11	0,14	0,13
Zugabe an Schwefelsäure in ml	1,3	1,5	1,1	1,0
Übertragungsgeschwindigkeit in g/h	-	-	0,07	0,07
Strippung 5				
Durchschnittlicher Anstieg des pH-Werts in 1/h	0,25	0,20	0,23	0,24
Zugabe an Schwefelsäure in ml	2,7	2,2	1,7	1,6
Übertragungsgeschwindigkeit in g/h	0,18	0,18	0,18	0,18
Strippung 6				
Durchschnittlicher Anstieg des pH-Werts in 1/h	0,59	0,62	0,56	0,46
Zugabe an Schwefelsäure in ml	6,3	6,4	4,8	3,6
Übertragungsgeschwindigkeit in g/h	0,52	0,52	0,52	0,52

Anhang 12: Strippung 7

Versuchsdauer: 23 h
(Tag 1 = 5 h; Tag 2 = 6 h; Tag 3 = 6 h; Tag 4 = 6 h)

Gärrest vom: 05.02.2021

Verwendete Säure: Schwefelsäure 98 Ma.-% ($18,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Schwefelsäure Zugabe von 0 bis 23 h: 56,4 ml

Verwendete Base: Natronlauge 50 Ma.-% ($19 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)

Gesamtzugabe an Natronlauge: 186 ml

Rührergeschwindigkeit: großer Reaktor → 20 1/min
kleiner Reaktor → 30 1/min (Zum Einrühren der Schwefelsäure wurde die Drehzahl erhöht, dabei war die Anlage jedoch nicht in Betrieb.)

Temperatur: kleiner Reaktor 20 °C
großer Reaktor 50 °C

Sonnenblumenöl: 2 ml in beide Reaktoren

Tabelle: Gärrestvorlage

	Kleiner Reaktor (Ammoniak eintrag)	Großer Reaktor (Ammoniak austrag)
Vorlage im Becherglas für die externe Ansäuerung in g	2056,57	4552,82
Substratvorlage im Reaktor zu Beginn der Kreislaufstrippung (Gärrest + Chemikalien) in g	2041,58	4740,00

pH-Korrektur

- im kleinen Reaktor immer vor der Probennahme
- im großen Reaktor immer nach der Probennahme

Tabelle: Daten zur Überwachung der Kreislaufstrippung

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
20.04.2021	0,00	-	1,40	1,48	52,5	-	11,98	12,95	176
20.04.2021	0,83	1,45	-	-	0,0	11,56	-	-	0
20.04.2021	1,67	1,51	-	-	0,0	11,40	-	-	0
20.04.2021	2,50	1,58	-	1,62	0,0	11,33	-	-	0
20.04.2021	3,33	1,73	-	-	0,0	11,31	-	-	0
20.04.2021	4,20	1,89	-	-	0,0	11,28	-	-	0
20.04.2021	5,00	1,84	-	1,84	0,0	11,25	-	12,49	0
21.04.2021	5,00	1,85	-	-	0,0	11,53	-	-	0
21.04.2021	6,00	1,96	-	-	0,0	11,22	-	-	0
21.04.2021	7,00	2,11	-	-	0,0	11,18	-	-	0
21.04.2021	8,00	2,27	-	2,35	0,0	11,16	-	-	0
21.04.2021	9,00	2,47	-	-	0,0	11,13	-	-	0
21.04.2021	10,00	2,78	-	-	0,0	11,10	-	-	0
21.04.2021	11,00	3,21	-	3,23	0,0	11,08	-	12,42	0
22.04.2021	11,00	3,22	-	-	0,0	11,31	-	-	0
22.04.2021	12,00	3,77	-	-	0,0	11,05	-	-	0
22.04.2021	13,00	4,44	-	-	0,0	10,99	-	-	0
22.04.2021	14,00	4,92	-	4,98	0,0	10,95	-	-	0
22.04.2021	15,00	5,28	-	-	0,0	10,93	-	-	0
22.04.2021	16,00	5,55	-	-	0,0	10,91	-	-	0
22.04.2021	17,00	5,64	-	5,66	0,0	10,89	-	12,33	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

Datum	Versuchsdauer* in h	pH-Wert im sauren Reaktor vor Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert im sauren Reaktor nach Zugabe von H ₂ SO ₄	pH-Wert in saurer Probe nach mindestens 1 h	Zugabe- menge an H ₂ SO ₄ in ml	pH-Wert im basischen Reaktor vor Zugabe von NaOH	pH-Wert im basischen Reaktor nach Zugabe von NaOH	pH-Wert in basischer Probe nach mindestens 1 h (abgekühlt)	Zugabe- menge an NaOH in ml
23.04.2021	17,00	5,49	4,80	-	1,3	11,16	-	-	0
23.04.2021	18,00	5,24	4,75	-	0,6	10,97	-	-	0
23.04.2021	19,00	5,18	4,83	-	0,4	10,89	11,26	-	10
23.04.2021	20,00	5,21	4,90	4,99	0,4	11,24	-	-	0
23.04.2021	21,00	5,29	4,87	-	0,5	11,18	-	-	0
23.04.2021	22,00	5,27	4,80	-	0,5	11,15	-	-	0
23.04.2021	23,00	5,15	5,02	5,02	0,2	11,12	-	12,69	0

* Reine Versuchsdauer (Zeit, in der die Pumpe in Betrieb war)

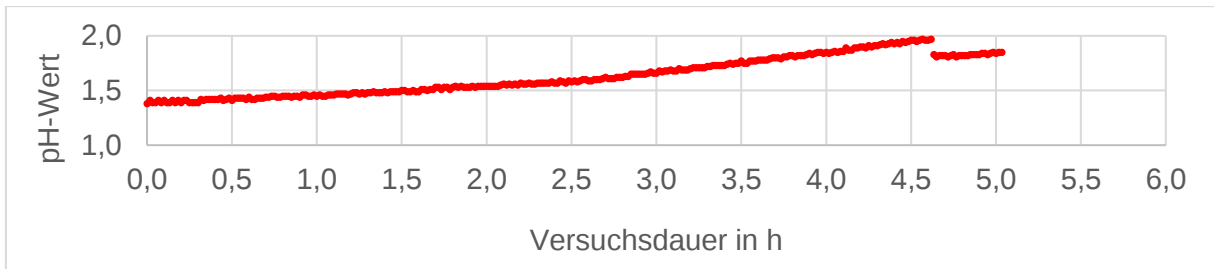


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

Von 2,5 h bis 4,6 h war der Rührer im kleinen Reaktor ausgeschaltet (aus Versehen).

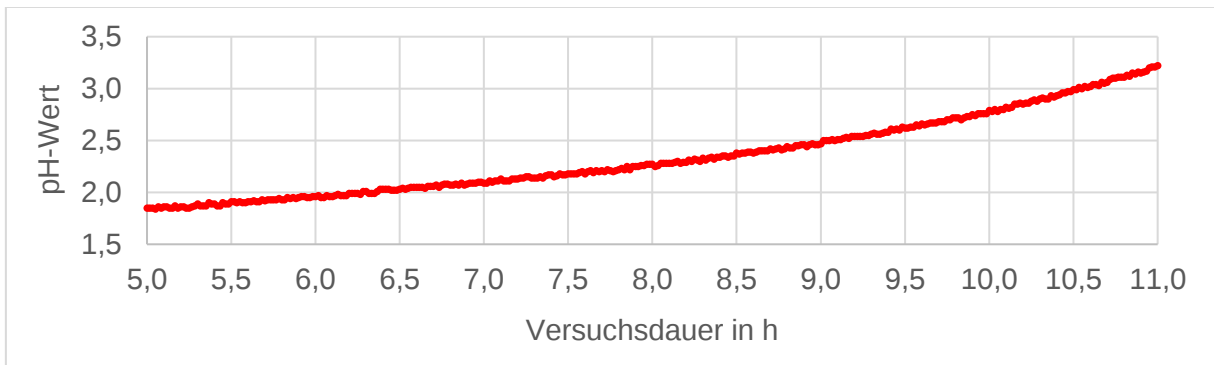


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

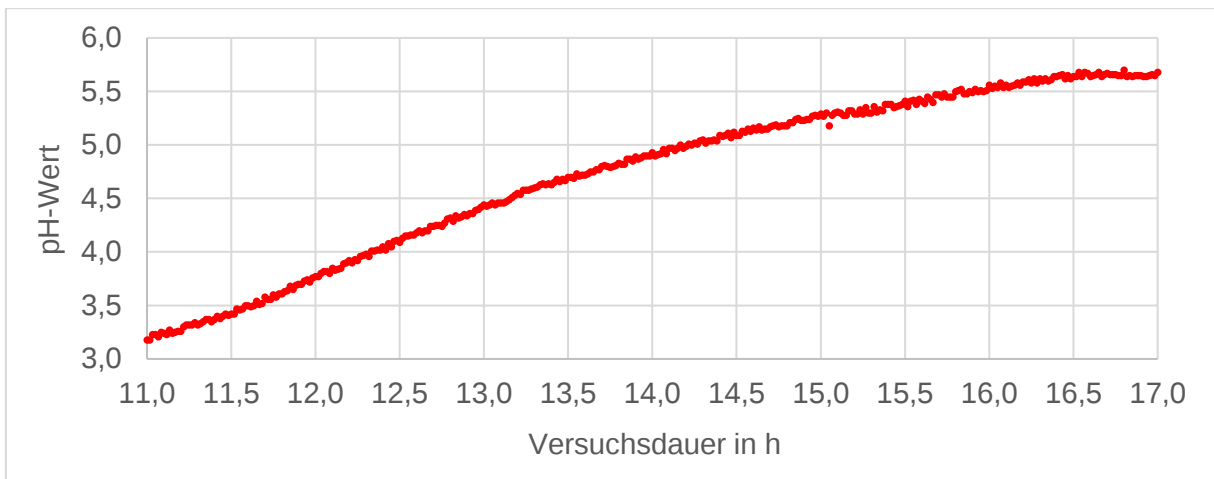


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

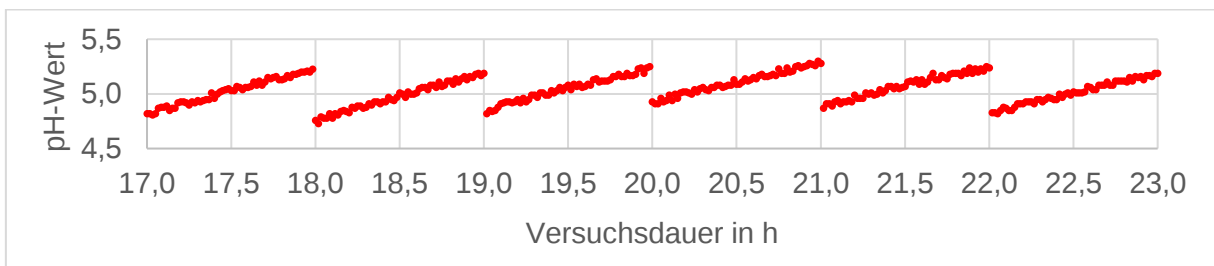


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im kleinen Reaktor (Ammoniakereintrag)

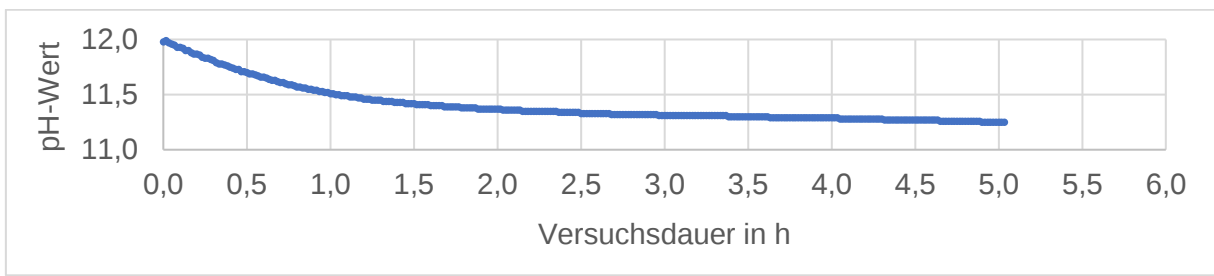


Abbildung: Tag 1, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

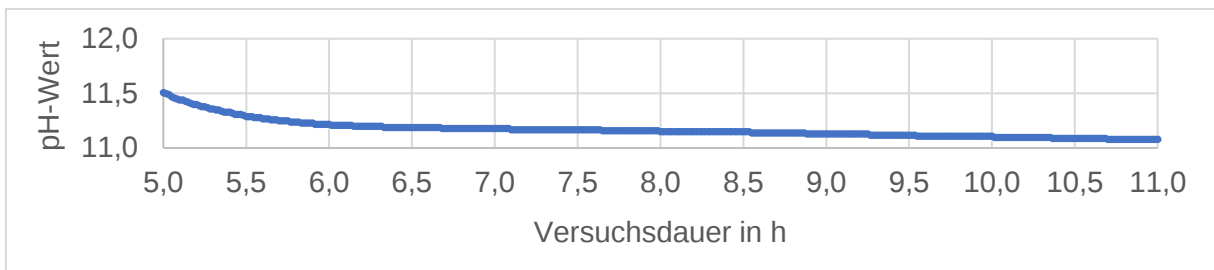


Abbildung: Tag 2, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

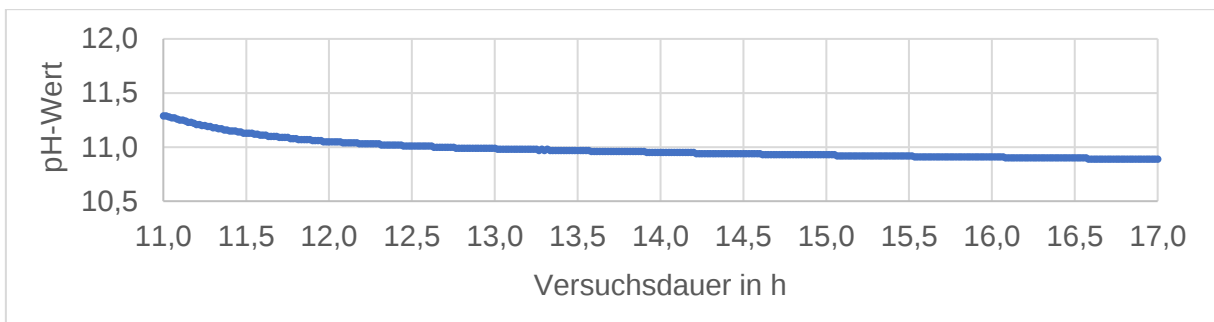


Abbildung: Tag 3, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

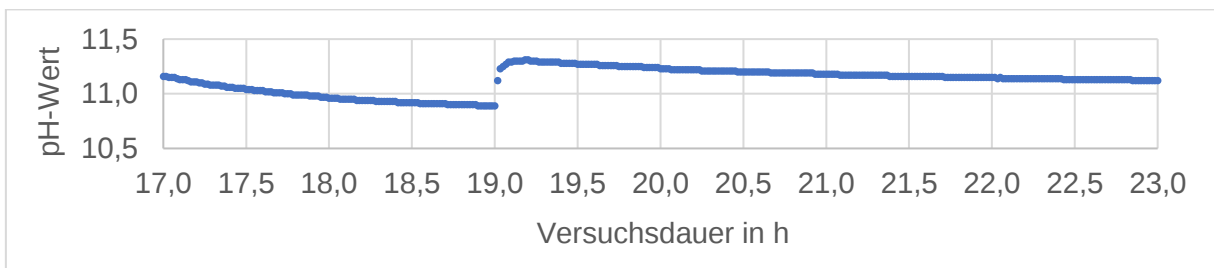


Abbildung: Tag 4, pH-Verlauf im großen Reaktor (Ammoniakaustrag)

Tabelle: Daten zur Bestimmung des Ammoniakübertrags

Zeit in h	Probenmenge saurer/kleiner Reaktor in ml	zusätzlicher Austrag bei Probennahme im kleinen Reaktor in ml	berechnetes Volumen im Reaktor nach Probennahme in ml	Ammonium- konzentration im kleinen Reaktor in mg/l	Ammonium- konzentration im großen Reaktor in mg/l	Absolute Anreicherung an Ammonium in g	Verschobene Menge an Ammoniak in g	Messunsicher- heit der Ammoniak- verschiebung in g
0	48	-	2042	4018	3553	0,0	0,0	± 0,0
2,5	48	3,07	1991	4931	-	1,9	1,8	± 0,9
5	50	1,89	1939	5901	2964	3,8	3,6	± 1,0
8	47	1,23	1893	7150	-	6,2	5,9	± 1,1
11	45	1,09	1844	7829	2322	7,5	7,1	± 1,1
14	48	1,11	1795	8571	-	8,9	8,4	± 1,2
17	49	0,99	1745	9950	1713	11,3	10,7	± 1,3
20	43	1,00	1704	9619	-	10,8	10,2	± 1,3
23	49	2,40	1654	10990	1466	13,1	12,4	± 1,4

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit lag in gleicher oder ähnlicher Weise noch keiner Prüfungsbehörde vor und wurde bisher noch nicht veröffentlicht.

Ort, Abgabedatum

Unterschrift des Verfassers