



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Schlussbericht 18. Dezember 2014

MBRplus

Optimierung des Membran-Bio-Reaktor-System (MBRplus)

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Biomasse
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Kofinanzierung:

axpo Naturstrom-Fonds, CH-8036 Zürich

Auftragnehmer:

ARGE MBRplus
c/o Ingenieurbüro HERSENER
untere Frohbergstrasse 1
CH-8542 Wiesendangen
info@agrenum.ch

Autoren:

Jean-Louis Hersener, Ingenieurbüro HERSENER, hersener@agrenum.ch
Urs Meier, MERITEC GmbH
Franz Liebermann, Representa AG

BFE-Bereichsleiterin: Sandra Hermle
BFE-Programmleiterin: Sandra Hermle
BFE-Vertragsnummer: SI/500934-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Begriffe	5
Zusammenfassung	6
Abstract	7
1. Ausgangslage	8
2. Ziele	8
2.1. Membranscreening	8
2.2. Vergärungsversuche in der MBRplus-Anlage	8
3. Material und Methoden	9
3.1. Membranscreening	9
3.2. MBRplus Versuchsanlage	11
4. Resultate	12
4.1. Membranscreening	12
4.1.1 Rückhalt organischer Säuren an der Membran	12
4.1.2 Fluxleistung während des Aufkonzentrierens	14
4.1.3 Beurteilung von Deckschichtbildung bzw. Membranfouling	15
4.2. Vergärung von Rindergülle in der MBRplus-Versuchsanlage	16
4.2.1 Einfluss der Separierung auf die Gasmenge	16
4.2.2 Einfluss der Lagerdauer von Dünngülle auf den Gasertrag	16
4.2.3 Vergärungsversuche im MBRplus-System	18
4.2.4 Rückhalt organischer Säuren	18
4.2.5 Verfahrens- und betriebstechnische Erfahrungen	20
4.2.6 Vergleich der SSDF und der UF mit Rohrmembranen	20
4.2.7 Wirtschaftlichkeitsabschätzung	22
4.2.8 Kosten-Nutzen-Abschätzung	23
5. Diskussion	25
5.1. Membranscreening	25
5.2. Versuche mit der MBRplus-Anlage	28
6. Folgerungen	30
7. Ausblick	31
8. Literatur	32
Danksagung	32

Abkürzungen und Begriffe

BfE	Bundesamt für Energie
BLW	Bundesamt für Landwirtschaft
CIP	Reinigungseinheit für die UF (engl. cleaning in place)
CSTR	konventioneller Biogasreaktor (engl. continuous stirred tank reactor)
d	Tag (engl. day)
Dünngülle	flüssiger Teil nach der Separierung von Rohgülle
Feststoff	fester Anteil nach der Separierung von Rohgülle
Flux	Durchsatzleistung an der Membran, Angabe in Liter pro m ² Membranfläche und Stunde (l/m ² · h), auch Fluxleistung
h	Stunde
HRT	hydraulische Verweilzeit (engl. hydraulic retention time)
l	Liter
kWh _{el}	Kilowattstunde elektrisch
MBR	M embran- B io- R eaktor, in diesem Bericht als anaerob-betriebener Reaktor
MBR-II	halbtechnische Versuchsanlage mit konventioneller Ultrafiltration
MBRplus	halbtechnische Versuchsanlage mit rotierenden Ultrafiltrationsmembranen
MF	Mikrofiltration
MSR	Mess-, Steuer- und Regeltechnik
nm	Nanometer, 1.0 · 10 ⁻⁹ m
RB	Raumbelastung, Angabe in kg OTS/m ³ · d
Rohgülle	Gülle, wie sie in der Güllegrube in der Praxis anfällt. Gemisch aus Kot, Harn und Wasser
ser	swiss electric research
SRT	Schlammaufenthaltsdauer (engl. sludge retention time)
SSDF	S ingle- S haft- D isk- F ilter, rotierendes Filtersystem für die Ultrafiltration
TS	Trockensubstanz, Angabe in Prozent
OTS	Organische Substanz, Angabe in Prozent der Trockensubstanz
ÜSS	Überschussschlamm, in diesem Bericht UF-Retentat, das in die Nachgärung gelangt
UF	Ultrafiltration
UF-Permeat	Teilstrom aus der UF, der die Membran passiert
UF-Retentat	Teilstrom aus der UF, der die Membran nicht passiert, im Bericht auch nur mit Retentat bezeichnet

Zusammenfassung

Verschiedene UF- und MF-Membranscheiben mit Porengrößen von 30 bis 2000 nm, die im SSDF-System (**S**ingle-**S**haft-**D**isk-**F**ilter) verwendbar sind, wurden mit Rohrmembranen verglichen. Der Rückhalt organischer Säuren liegt bei UF-Membranscheiben bei 89 bis 95 % und ist mit UF-Rohrmembranen vergleichbar. Die Fluxleistungen der Membranscheiben liegen bei $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gegenüber der Rohrmembran mit $17 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Ein Fouling wird bei der MF-Membranscheibe vermutet. Die Aufkonzentrierungsfaktoren bei Membranscheiben betragen bis zu Faktor 3.4 gegenüber der Rohrmembran mit Faktor 2.3.

Die Vergärungsversuche von Rinderdünggülle im MBRplus mit der SSDF erbrachten bei einer HRT von 10 Tagen und verschiedenen SRT zwischen 60 und 20 Tagen mit 150 bis 170 l/kg OTS gegenüber der gelagerten Dünggülle mit knapp 90 l nach 10 Tagen im Labor eine höhere Gasausbeute. Mit der SSDF können verglichen mit Rohrmembranen höhere TS-Konzentrationen von bis gegen 9 % mit entsprechenden Fluxleistungen von mehr als $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gefahren werden. Die Betriebsgrenzen bezüglich TS-Konzentration wurden von der MSR der Fermentertechnik bestimmt. Mit dem UF-Retentat und dem UF-Permeat gelangen insgesamt etwa 9 % an organischen Säuren bei einer SRT von 20 Tagen und 5.5 % bei einer SRT von 25 Tagen aus dem System. Das MBRplus-System mit rotierenden Membranscheiben zeigt gegenüber dem MBR-II einen bis zu 82 % deutlich geringeren Strombedarf. Ein wirtschaftlicher Betrieb des MBRplus ist ab $10'000 \text{ m}^3$ Gülle/Jahr möglich. Im Vergleich dazu sind für den MBR-II $30'000 \text{ m}^3$ im Jahr nötig.

Abstract

Different UF- and MF-disk-membranes with pore sizes ranging from 30 to 2000 nanometers, mounted in the SSDF-System (**S**ingle-**S**haft-**D**isk-**F**ilter) were examined for recovery of organic acids, flux, concentration and fouling. With these new membranes the rejection of organic acids reached approximately 90 %, or about the same result as with conventional tubular cross flow membranes. Flux performance of the filter disks is about $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, which is substantially higher compared to the $17 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ reached with tubular membranes. With the disk filter system concentration factors of 3.4 x can be reached or 50 % more than the 2.3 x achieved with tubular membranes.

Digestion trials in a semi-industrial scale membrane-bio-reactor plant (MBRplus) were carried out with the liquid separated from cattle manure slurry. At a constant HRT of 10 days with various SRT between 60 and 20 days, 150 to 170 l/kg OM were achieved in comparison with 90 l and a HRT of 10 days in laboratory batch trials. With the single shaft disk filter system higher performance levels of both, flux and concentration were achieved. The SSDF-system consumes up to 82 % less electric power during operation, than conventional cross flow systems. In order to run the SSDF-System economically, about 10'000 m³/year of digester effluent are necessary. To achieve the same result with an MBR operated using conventional cross flow filtration about 30'000 m³/year are necessary.

1. Ausgangslage

Die Resultate aus dem MBR-II-Projekt, das von Axpo, ser, BfE und BLW mitfinanziert wurde, zeigen bei der Vergärung von separierter Dünngülle (ohne Feststoffe) im MBR (Membran-Bio-Reaktor) mit mehr als einer doppelt so hohen Gasmenge und doppelt so schnell ein hohes Effizienzsteigerungspotenzial gegenüber konventionellen Rührkesselreaktoren [Meier et al., 2013]. Neben weiteren Vorteilen zeichnet sich das System durch ein hygienisch einwandfreies Filtrat (Permeat) aus der UF aus.

Der MBR basiert auf der Vergärung von Grobpartikel freien Flüssigkeiten, wie separierte Dünngülle. Die Feststoffe gelangen nicht in die Vergärung. Mit den verwendeten Rohrmembranen in der UF sind TS-Gehalte von maximal 6.5 % erreichbar. Um einen einwandfreien Anlagenbetrieb gewährleisten zu können, sind geringere TS-Gehalte einzuhalten.

Rindergülle hat sich in der Untersuchung zur Steigerung der Biogasmenge mittels Vorbehandlung als weitgehend resistent gegenüber allen angewandten Methoden gezeigt [Wartmann et al. 2012].

Neue rotierende Filtersysteme bei der Ultrafiltration, sogenannte **S**ingle **S**haft **D**isk **F**ilter (SSDF), zeigen insbesondere auf Seiten des Energiebedarfs deutliche Vorteile gegenüber den im MBR-II-Projekt eingesetzten Rohrmembranen. Die neuen Membranen könnten im Betrieb einen höheren TS-Anteil zulassen. Beide Punkte lassen darauf schliessen, dass mit dem SSDF-System die Wirtschaftlichkeitsschwelle früher erreichbar sein sollte.

Die in Frage kommenden Membranen für die UF bzw. MF müssen vor einer Umsetzung in einer halbtechnischen Versuchsanlage MBRplus auf ihre Leistungsfähigkeit bezüglich Säurerückhalt und Fluxleistung (Durchsatzleistung) geprüft werden. Der Säurerückhalt an der Membran gibt Aufschluss, wie hoch ein möglicher Verlust an organischen Säuren für die Gasbildung ausfallen könnte. Die Fluxleistung ist ein Kriterium zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit.

2. Ziele

2.1. Membranscreening

- Nachweis des Rückhalts organischer Säuren von unterschiedlichen UF-bzw. MF-Membranen.
- Messen der Fluxleistung an der Membran während des Aufkonzentrierens.
- Beurteilung möglicher Deckschichtbildung bzw. Membranfouling.
- Vergleich mit der bisher eingesetzten UF-Membran in der MBR-II-Versuchsanlage.

2.2. Vergärungsversuche in der MBRplus-Anlage

- Umbau der vorhandenen UF der MBR-II-Versuchsanlage auf das SSDF-System.
- Betrieb der MBRplus-Versuchsanlage mit separierter Rinderdünngülle zum Nachweis der verfahrenstechnischen Grenzen.
- Anlagenbetrieb bei einer Aufenthaltsdauer (HRT) von 10 Tagen (d) und unterschiedlichem Schlammalter (SRT). Allenfalls soweit möglich Versuche mit HRT von 5 d.
- Die ökonomischen und energetischen Vorteile des MBRplus gegenüber dem bisherigen MBR-II-Verfahren erarbeiten.

3. Material und Methoden

3.1. Membranscreening

Für die Versuche steht eine SSDF-Laboranlage zur Verfügung (Abbildung 1). Es können nach Bedarf mehrere runde Membranscheiben montiert werden. Die Anlage verfügt über eine Steuerung mit der der Druck, die Rotationsgeschwindigkeit der Membranen und die Permeatrückspülung geregelt werden.

Das Totvolumen der Anlage beläuft sich auf 1.5 l. Die Beschickung der Anlage erfolgt mit einer Schlauchquetschpumpe.

Der Druck im Membranmodul wird über eine Druckregelung manuell eingestellt.

Nach jedem Versuch ist die Membran mit entsprechenden Chemikalien gereinigt worden. Nach Bedarf kann die Membran ausgebaut und im Muffelofen bei 550°C während ca. 1 h ausgeglüht und damit von sämtlichen organischen Verschmutzungen gereinigt werden. Somit sind für alle Versuche die gleichen Ausgangsbedingungen gewährleistet.

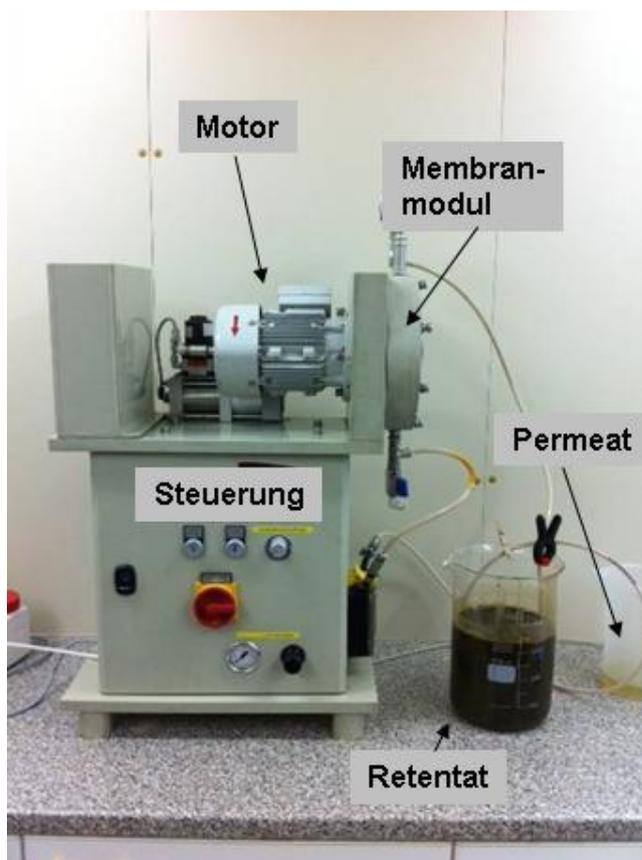


Abbildung 1: Die SSDF-Laboranlage mit der das Membranscreening erfolgt.

Alle getesteten Membranscheiben (Abbildung 2) verfügen über eine effektive Fläche von 0.0333 m^2 (Tabelle 1). Die erste Membran, eine Rohrmembran, mit ca. 30 nm Porengröße

ist in der MBR-II-Versuchsanlage in Betrieb. Für die Versuche wurde mit einer Membranfilterfläche von etwa 0.5 m² gefahren.
Alle Membranenscheiben werden mit der Rohrmembran verglichen.

Tabelle 1: Eingesetzte Membranen

Typ	Material	Porengrösse	Fläche	Permeatseitig rückspülbar
UF*, Rohr	ZrO ₂ -TiO ₂ /TiO ₂ -Al ₂ O ₃	ca. 30 nm	ca. 0.5 m ²	Nein
UF, Scheibe	TiO ₂ /Al ₂ O ₃	30 nm	0.0333 m ²	Ja
UF, Scheibe	SiC	40 nm	0.0333 m ²	Ja
UF, Scheibe	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	60 nm	0.0333 m ²	Ja
MF, Scheibe	Al ₂ O ₃	200 nm	0.0333 m ²	Ja
MF, Scheibe	Al ₂ O ₃	2000 nm	0.0333 m ²	Ja

UF* = Membran in der MBR-II-Versuchsanlage in Betrieb



Abbildung 2: Die untersuchten Membranen. Links Membranscheibe SiC, in der Mitte Membranscheibe TiO₂/Al₂O₃ und rechts die Rohrmembran ZrO₂-TiO₂/TiO₂-Al₂O₃.

Zu Beginn der Versuche wurde als Substrat vergorener Überschussschlamm (UF-Retentat) aus der MBR-II-Versuchsanlage eingesetzt. Mit diesem Substrat ist die Fluxleistung der Membran gemessen worden.

Zur Bestimmung des Säurerückhalts ist vergorene Gülle aus einer landwirtschaftlich betriebenen Biogasanlage, in der Schweine- und Rindergülle, Mist sowie Cosubstrate landwirtschaftlicher Herkunft vergoren werden, getestet worden. Die Biogasgülle ist für die Versuche mittels eines Filterbeutels mit einer Maschenweite von 0.5 mm zu Dünngülle filtriert bzw. separiert worden.

Die Bestimmung der organischen Säuren erfolgt mittels Gaschromatographie Flammenionisationsdetektor (GC-FID).

Die Untersuchung einer Deckschichtbildung bzw. eines Membranfoulings ist visuell vor und nach der Reinigung der Membran vorgenommen worden.

Scaling, das heisst die Ausfällung von Salzen an bzw. in der Membran, konnte über die chemische Reinigung festgestellt werden.

3.2. MBRplus Versuchsanlage

Für die Gärversuche in der MBR-Versuchsanlage wurde Rindergülle von der agroscope in Tänikon verwendet. Die Rohgülle ist mit einer Siebpressschnecke in Dünngülle und Feststoffe separiert worden. Die Dünngülle ist in entsprechende Tanks abgefüllt und für die Gärversuche zwischengelagert worden.

Die bestehende MBR-Versuchsanlage ist für die Versuche mit der SSDF-Ultrafiltration entsprechend umgebaut worden. Die ursprüngliche UF mit organischen Rohrmembranen im MBR-II wurde durch die neue UF ersetzt, wobei die Reinigungsvorrichtung für die UF (CIP) beibehalten wurde (vgl. Abbildung 3).

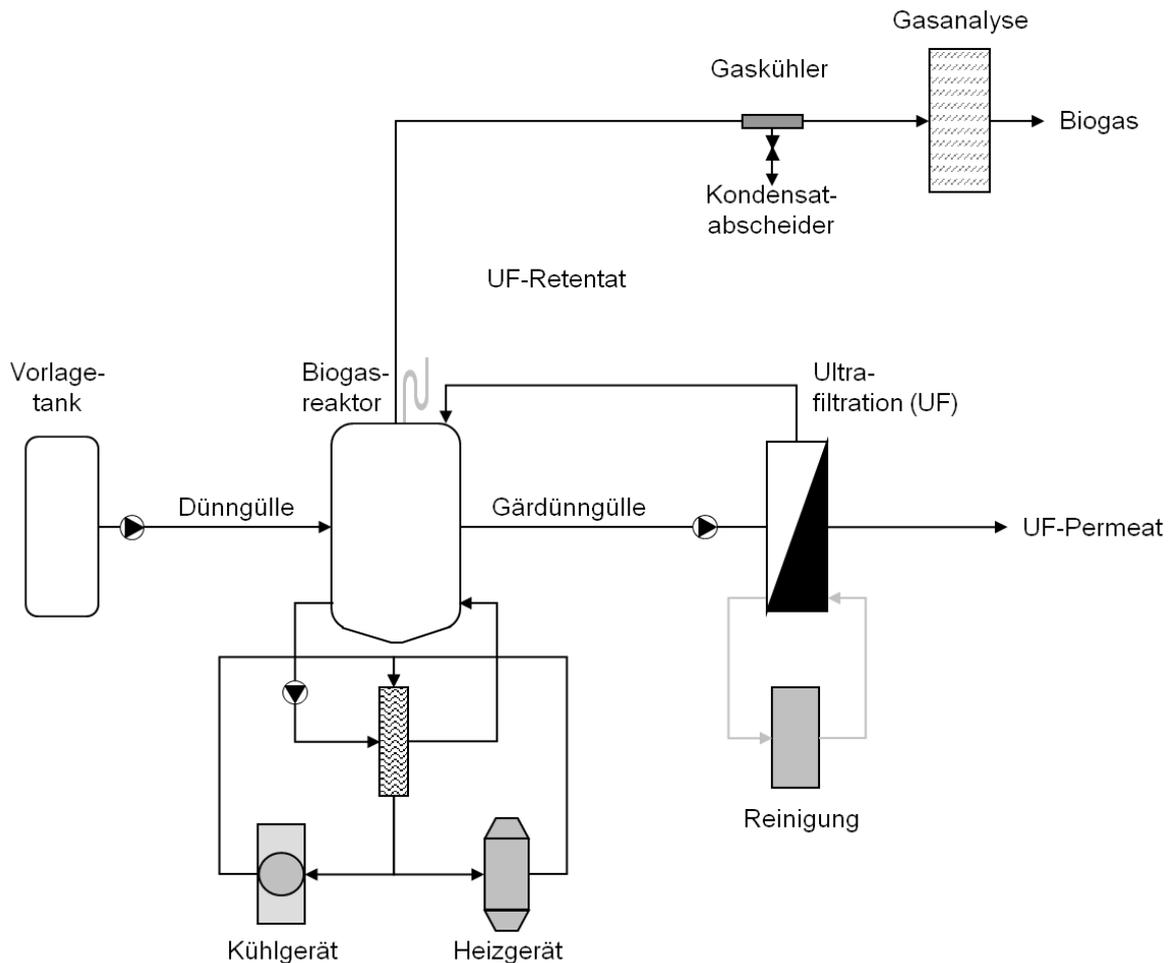


Abbildung 3: Skizze der halbtechnischen Versuchsanlage (MBRplus) mit der neuen UF (SSDF). Ein Teil des UF-Retentats wird als Überschussschlamm (ÜSS) aus dem System entnommen.

4. Resultate

4.1. Membranscreening

4.1.1 Rückhalt organischer Säuren an der Membran

Den Säurerückhalt mit Überschussschlamm aus der MBR-II-Versuchsanlage zeigt Tabelle 2. Aufgrund der langen SRT von 80 Tagen im Reaktor weist das Material sehr geringe Säuregehalte auf. Die beiden oberen Zeilen zeigen die Resultate mit der Rohrmembran mit einem Rückhalt an Säuren von $\geq 82\%$. Die beiden Scheibenmembranen erreichen einen Rückhalt organischer Säuren von $\geq 92\%$.

Tabelle 2: Säuregehalte im Retentat bzw. Permeat bei der Filtrierung von Überschussschlamm aus der MBR-II-Versuchsanlage (Rinderdüngülle)

Membrantyp	Porengrösse	Substrat	Essigsäure	Propionsäure	Isobuttersäure	Buttersäure	Isovaleriansäure	Valeriansäure	Σ organ. Säuren als Essigsäure
	nm		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Rohr	30	UF Retentat	33	<1	<1	<1	<1	<1	33
Rohr	30	UF Permeat	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<6
Scheibe	60	UF Retentat	71	<1	<1	<1	<1	<1	71
Scheibe	60	UF Permeat	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<6
Scheibe	30	UF Permeat	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<6

In Tabelle 3 sind die Gehalte der organischen Säuren aufgelistet. Sie sind massgeblich für die Biogasbildung notwendig. Verluste, d.h. von den Membranen nicht zurückgehaltene Säuren, verringern die Biogausausbeute.

Die tieferen Gehalte, v.a. mit 2'000 nm Scheibenmembran, sind auf die Zwischenlagerung des Materials zurückzuführen.

Tabelle 3: Gehalte an organischen Säuren im Retentat bzw. Permeat bei der Filtrierung von Gärdüngülle (ca. 2 % TS) aus einer Praxisbiogasanlage

Substrat	Membrantyp	Porengrösse	Essigsäure	Propionsäure	Isobuttersäure	Buttersäure	Isovaleriansäure	Valeriansäure	Σ organ. Säuren als
		nm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
UF-Retentat	Rohr	30	394	130	6	7	1	3	511
UF-Permeat	Rohr	30	177	89	4	2	< 1	< 1	280
UF-Retentat	Scheibe	30	1140	197	14	18	5	4	1330
UF-Permeat	Scheibe	30	493	104	12	9	6	3	597
UF-Retentat	Scheibe	40	1140	197	14	18	5	4	1330
UF-Permeat	Scheibe	40	511	103	12	9	5	2	613
UF-Retentat	Scheibe	60	432	97	7	6	2	2	522
UF-Permeat	Scheibe	60	258	118	4	3	< 1	1	359
UF-Retentat	Scheibe	200	102	9	1	1	1	< 1	112
UF-Permeat	Scheibe	200	40	6	< 1	< 1	< 1	< 1	45
UF-Retentat	Scheibe	2000	35	3	<1	<1	<1	<1	37
UF-Permeat	Scheibe	2000	27	2	<1	<1	<1	<1	29

In Abbildung 4 sind die prozentualen Rückhaltsraten verschiedener Säuren dargestellt. Die Angaben basieren auf einer Massenbilanzberechnung der Mengen und Gehalte von Retentat bzw. Permeat.

Ausser der 30 nm Scheibenmembran, zweite von links, halten alle Membranen die Säuren mindestens zu 80 % zurück.

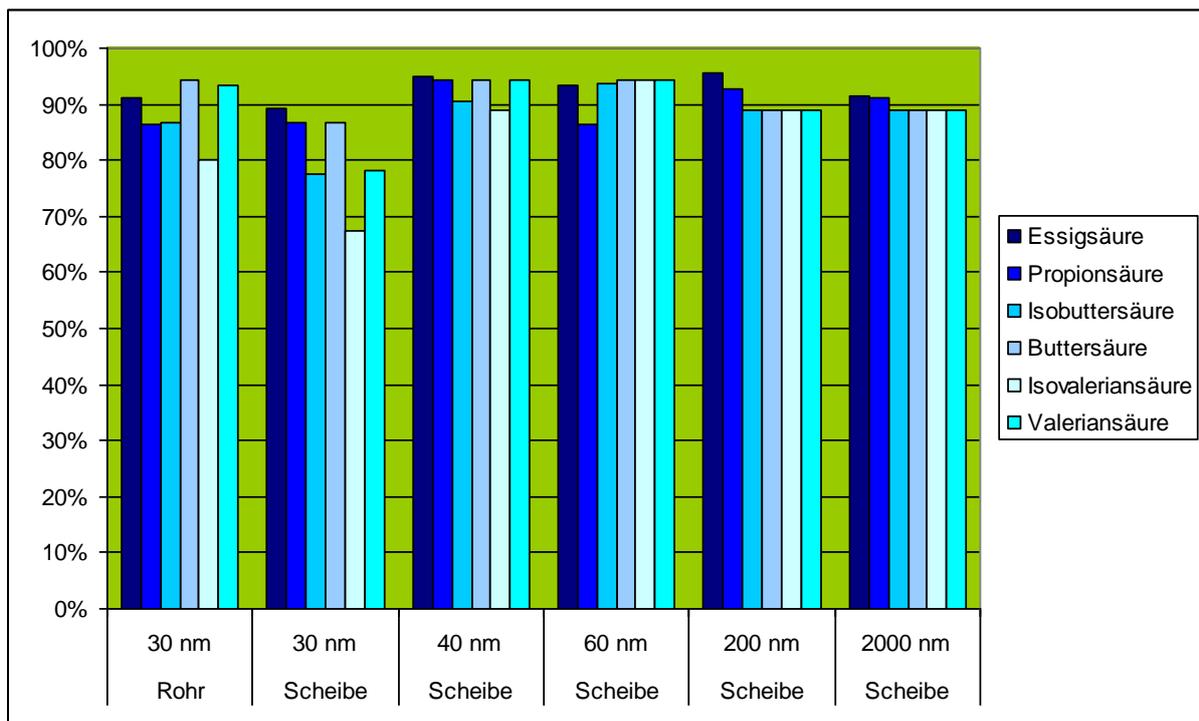


Abbildung 4: Säurerückhalt verschiedener Membranen mit Gärdünggülle aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage. Die Angaben sind mittels Massenbilanzierung berechnet.

Abbildung 5 verdeutlicht die Ergebnisse der Versuche über den Säurerückhalt während der Aufkonzentrierung des Retentats. Ausser dem Versuch mit der Membran im MBR-II, bei dem aus verfahrenstechnischen Gründen nicht aufkonzentriert werden konnte, wurde bei allen anderen Versuchen jeweils 5 l vergorene Dünngülle vorgelegt. Nach dem Aufkonzentrieren lag die Retentatmenge zwischen 1.5 und 2.2 l, was einem Konzentrationsfaktor von 2.25 bis 3.3 entspricht. Es ist zu erkennen, dass bei einer Konzentrierung der Rückhalt an organischen Säuren abnimmt.

Im Betrieb einer Membrantrennanlage kombiniert mit einem Vergärungsreaktor, wie dies im MBR erfolgt, wird normalerweise nicht aufkonzentriert.

Es ist aus der Abbildung 5 zu erkennen, dass die 30 nm Scheibenmembran nach einer Konzentrierung die besten Rückhalte aufweist. Alle Membranen weisen bei Essigsäure Rückhaltewerte zwischen 73 und 82 % auf. Grössere Unterschiede sind bei den anderen Säuren festzustellen.

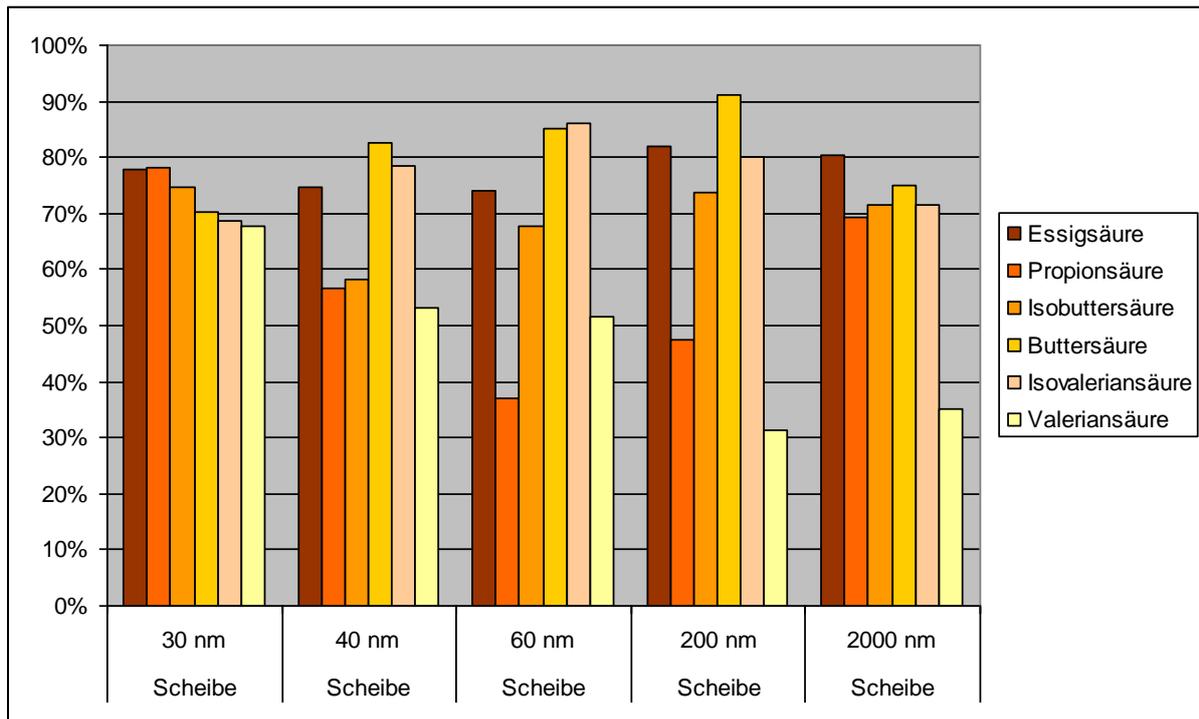


Abbildung 5: Säurerückhalt verschiedener Membranen mit Gärdünggülle aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage bei Aufkonzentrierung. Die Angaben sind mittels Massenbilanzierung berechnet.

4.1.2 Fluxleistung während des Aufkonzentrierens

Die Messungen der Fluxleistung der Membran ist mit vergorenem UF-Retentat aus der MBR-II-Versuchsanlage durchgeführt worden. Im Vergleich zur UF-Rohrmembran, die im MBR-II in Betrieb steht, weisen alle getesteten Scheiben-Membranen deutlich höhere Fluxleistungen auf (Tabelle 4). Der durchschnittliche TS-Gehalt im Retentat nach dem Aufkonzentrieren liegt bei 12.6 %.

Tabelle 4: Aufkonzentrierungsfaktoren und Membranfluxleistungen (Material: vergorenes UF-Retentat aus MBR-II-Versuchsanlage; Rinderdünggülle, Ø TS-Gehalt 2.8 %)

Typ	Porengrösse nm	Ø Temperatur °C	Inputmenge l	Retentatanteil %	Aufkonz. Faktor	Ø Fluxleistung l/(m ² · h)
Rohr	30	~ 36	70	43	2.3	17
Scheibe	30	~ 27	5.0	32	3.1	51
Scheibe	40	~ 31	5.2	31	3.2	61
Scheibe	60	~ 26	5.0	32	3.1	49
Scheibe	200	~ 27	5.5	29	3.4	50
Scheibe	2000	~ 36	5.0	30	3.3	27

Rohr = Membran in der MBR-II-Anlage

Der Versuch mit der Rohrmembran musste aufgrund auftretender Kavitation der Pumpe und damit massivem Rückgang der Fluxleistung abgebrochen werden. Der TS-Gehalt am Ende lag bei 5.8 %.

4.1.3 Beurteilung von Deckschichtbildung bzw. Membranfouling

Eine mehr oder weniger ausgeprägte Deckschicht bildet sich auf jeder Membran. Mit Hilfe der Scheibenrotation und der Rückspülung kann eine irreversible Deckschichtbildung verhindert werden (vgl. Abbildung 6).

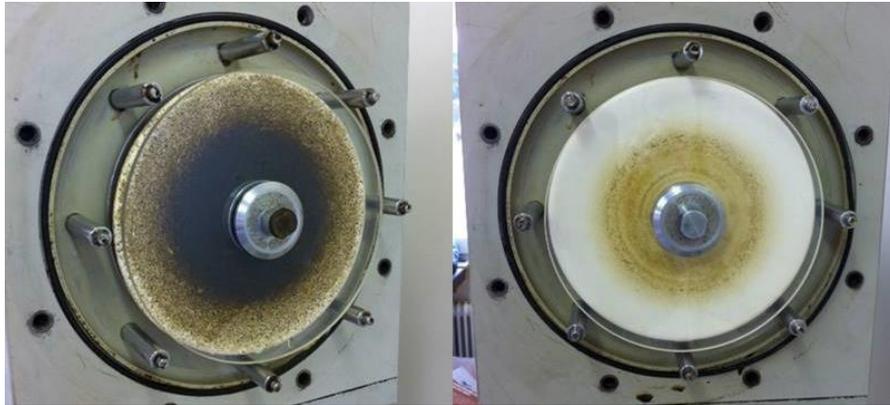


Abbildung 6: Membran nach kurzer Spülung mit Kaltwasser ohne Chemikalien (links) bzw. nach Spülung mit Heisswasser (rechts); Scheibenmembran 200 nm.

Einem sukzessiven Anwachsen der Deckschicht kann im Anlagenbetrieb mit Hilfe einer periodischen Reinigung entgegengewirkt werden.

Bei allen Membranen ausser der Scheibenmembran mit 2000 nm Porengrösse ist eine Deckschichtbildung technisch beherrschbar bzw. lässt sich mit entsprechenden Reinigungszyklen entfernen.

Indizien für ein auftretendes Membranfouling liefert einzig der Versuch mit der Scheibenmembran mit 2000 nm (vgl. Abbildung 7). Im Innern der Membran ist eine Verfärbung zu erkennen (rechtes Foto in Abbildung 7).

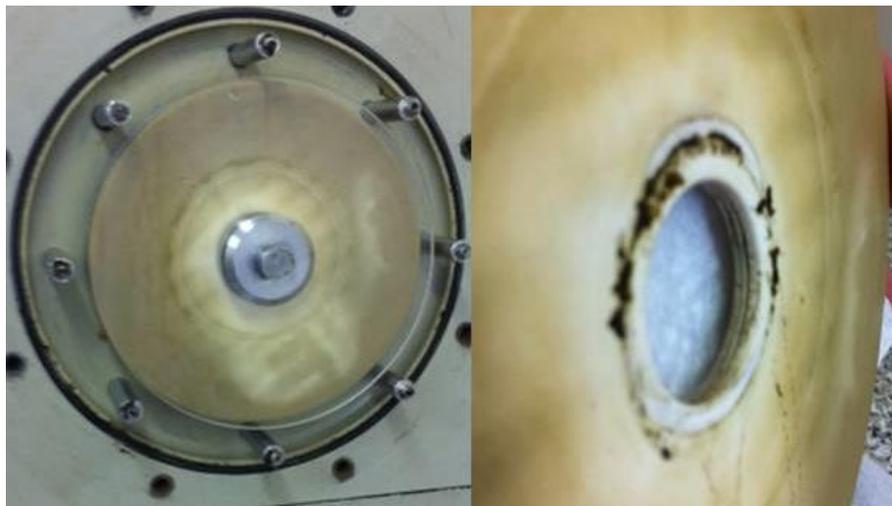


Abbildung 7: Beginnendes Membranfouling nach ca. 3.5 h Betriebszeit. Scheibenmembran mit 2000 nm Porengrösse. Die beiden Fotos wurden nach Reinigung der Membran aufgenommen. Die Schmutzpartikel unter der zentralen Achsschraube (Bild rechts) wurden bei der Reinigung nicht erfasst. Das Membranfouling ist im Innern der Membran sichtbar.

4.2. Vergärung von Rindergülle in der MBRplus-Versuchsanlage

4.2.1 Einfluss der Separierung auf die Gasmenge

Im MBR-System erfolgt die Vergärung mit Dünngülle. Die Separierung der Rindergülle ist mit einer Siebpressschnecke durchgeführt worden. Die Stoffanalyse und die Massenbilanzberechnung verdeutlicht Tabelle 5.

Tabelle 5: Stoffanalyse und Massenbilanz bei der Separierung von Rindergülle (Summe = Dünngülle + Feststoff)

Analyse	TS %	OTS in % d. TS	pH -	Ntot g/kg TS	NH4 g/kg TS	P2O5 g/kg TS	K2O g/kg TS	CaO g/kg TS	MgO g/kg TS
Rohgülle	5.3	73.3	8.2	51.8	24.5	20.2	75.0	38.0	16.9
Dünngülle	4.1	66.7	7.0	65.4	33.3	25.0	96.0	47.0	22.0
Feststoff	18.8	88.7	-	13.0	6.2	7.4	19.0	11.8	5.6
Massenbilanz	Menge kg	TS kg	OTS kg	Ntot g	NH4 g	P2O5 g	K2O g	CaO g	MgO g
Rohgülle	1000	53.2	39.0	2754.2	1302.7	1074.0	3987.8	2020.5	898.6
Dünngülle	915	37.2	24.8	2434.3	1239.5	930.6	3573.3	1749.4	818.9
Feststoff	85	16.0	14.2	207.7	98.4	118.4	303.6	188.5	89.0
Summe	1000	53.2	39.0	2642.0	1337.9	1048.9	3876.9	1938.0	907.9

Die Gasbildungsversuche von Rohgülle, Dünngülle und Feststoffe, die im Labor des Instituts für Biotechnologie an der ZHAW durchgeführt wurden, zeigen auf der Berechnungsbasis der Massenbilanz (Tabelle 5), dass die Biogasmenge von Dünngülle und Feststoff der Gasmenge von Rohgülle entspricht (Abbildung 8). Die Dünngülle trägt anteilmässig mit rund 70 % deutlich mehr zur Gasmenge bei als die Feststoffe. Die Methanerträge von Dünngülle und Feststoff liegen etwa 6 % über dem Methanertrag der Rohgülle. Die Vergärung von Rohgülle und Dünngülle sollte bei 28 Tagen erfolgen, die Feststoffe benötigen eine längere Verweildauer. Sämtliche Gasbildungsversuche wurden bei 42°C durchgeführt.

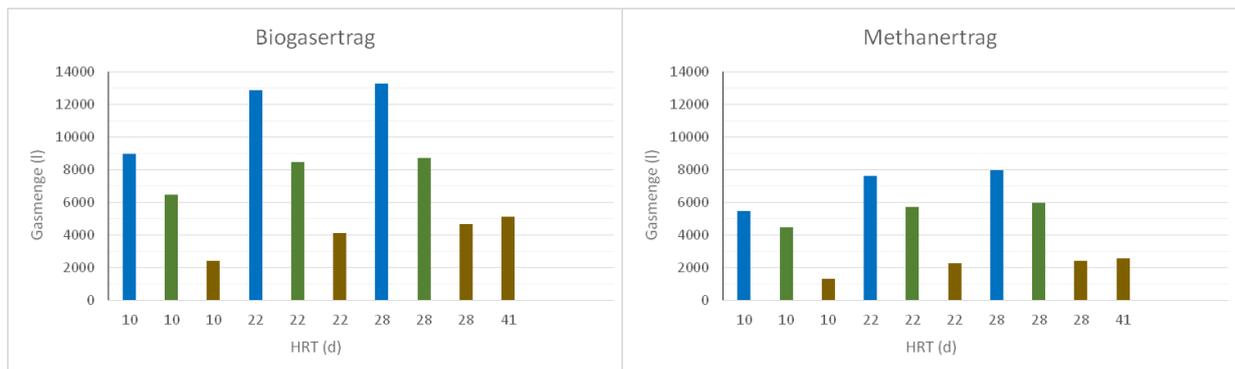


Abbildung 8: Verteilung des Biogas- und Methanertrags bei der Separierung von Rindergülle (blaue Säule = Rohgülle; grüne Säule = Dünngülle; braune Säule = Feststoff). Der Methangehalt für Rohgülle liegt bei 60 %, für Dünngülle bei 68 % und für die Feststoffe bei 55 %.

4.2.2 Einfluss der Lagerdauer von Dünngülle auf den Gasertrag

Die MBR-Anlage stand während 150 Tagen für die Versuche in Betrieb. Vor Versuchsbeginn wurde die Rinderrohgülle separiert und entsprechende Mengen an Dünngülle produziert. Damit sollte sichergestellt werden, dass während der gesamten Versuchsdauer die gleiche

Gülle verwendet werden kann. Rund 18 m³ Dünngülle wurden in 1'000 l Tanks bei Umgebungstemperatur in einer Maschinenhalle zwischengelagert.

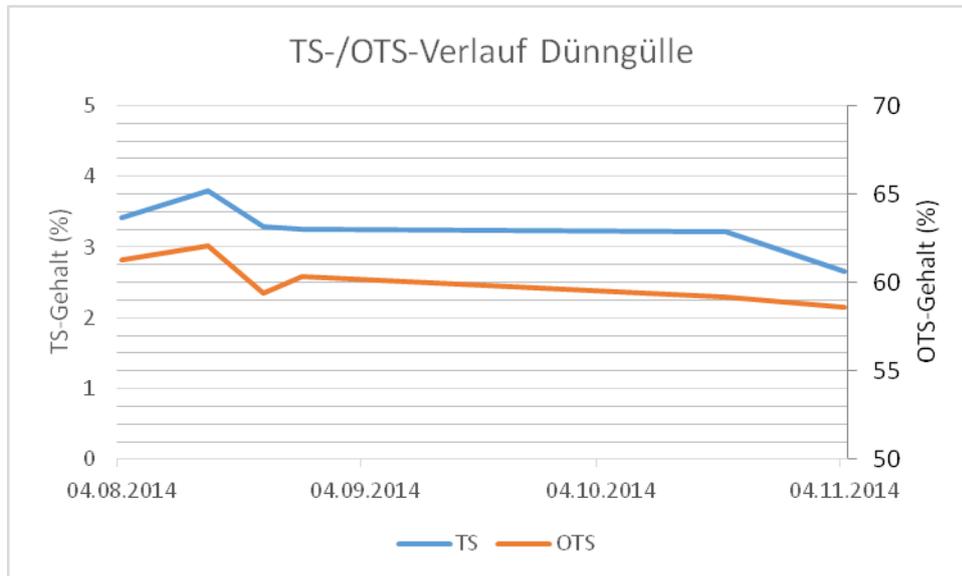


Abbildung 9: Verlauf der TS- und OTS-Gehalts in der Dünngülle während der Zwischenlagerung. Die Zeitdauer vom August bis November entspricht den Gärversuchen im MBRplus.

Abbildung 9 zeigt die stetige Abnahme des TS- bzw. OTS-Gehalts in der Dünngülle während der Zwischenlagerung für die Vergärungsversuche im MBR. Zu Beginn lag der TS-Gehalt bei etwa 3.4 % mit knapp 62 % OTS-Anteil. Am Ende der Versuche betrug der TS-Gehalt noch 2.6 % bzw. 58.6 % OTS. Dies entspricht bei gleicher Beschickungsmenge des MBR-Reaktors einem OTS-Verlust von rund 25 %.

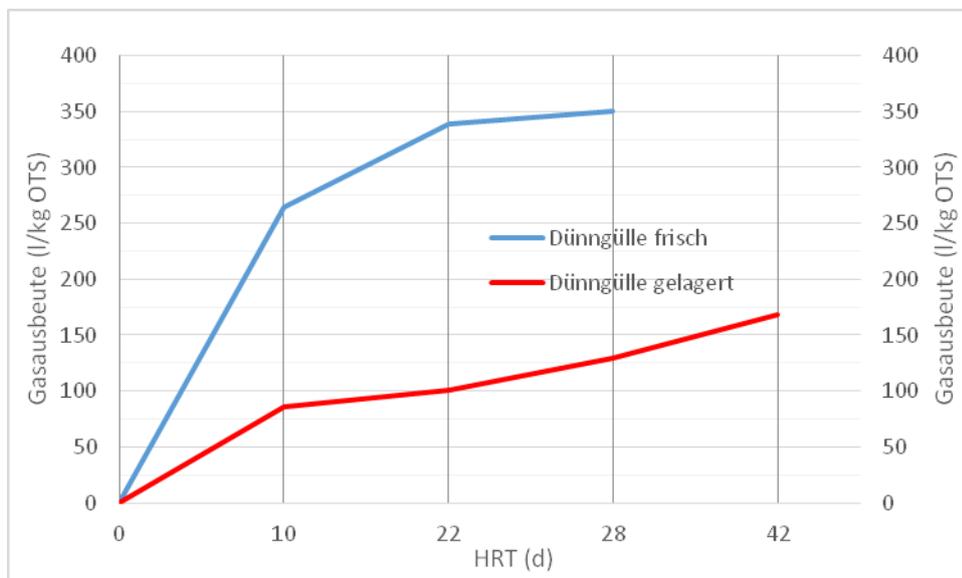


Abbildung 10: Gasausbeute frischer und gelagerter Dünngülle. Die gelagerte Dünngülle wurde nach etwa 10 Wochen Lagerdauer beprobt. Dargestellt sind nur die Werte bei 10, 22, 28 und 42 Tagen Verweildauer.

Abbildung 10 verdeutlicht den Gasverlust durch die Lagerung der für die Versuche verwendeten Dünngülle. Der Methangehalt frischer Dünngülle betrug ungefähr 68 % gegenüber ca. 62 % der gelagerten Dünngülle. Mit der gelagerten Dünngülle sind die Vergärungsversuche im MBRplus durchgeführt worden.

4.2.3 Vergärungsversuche im MBRplus-System

Alle Versuche im MBRplus sind mit einer HRT von 10 Tagen gefahren worden (Tabelle 6). Die SRT ist von 60 Tagen kontinuierlich auf 20 Tage reduziert worden. Der letzte Versuch erfolgte mit einer SRT von 25 Tagen.

Tabelle 6: Vergärungsversuche im MBRplus mit Rinderdünngülle

Parameter Einheit	CH ₄ %	CO ₂ %	CH ₄ +CO ₂ %	Gasmenge l/h	Gasausbeute l/kg OTS	RB kg OTS/m ³ ·d	Reaktortemp. °C	TS i.Retentat %
HRT 10 d, SRT 60 d								
Mittelwert	60	36	95	25	174	2.0	41.4	8.10
Min	58	34	92	19	126	1.7	40.2	7.60
Max	60	37	97	33	271	2.4	42.1	8.90
HRT 10 d, SRT 40 d								
Mittelwert	59	37	96	21	164	1.9	41.4	7.46
Min	57	37	94	14	111	1.2	40.7	6.60
Max	60	38	98	36	238	2.5	41.7	8.61
HRT 10 d, SRT 20 d								
Mittelwert	57	41	97	16	170	1.4	42.4	4.35
Min	56	40	95	11	116	0.8	42.4	3.79
Max	58	41	99	19	304	2.1	42.5	5.15
HRT 10 d, SRT 25 d								
Mittelwert	55	43	98	12	148	1.5	42.5	4.59
Min	54	42	96	9	100	0.9	42.5	4.00
Max	57	44	100	15	190	2.5	42.6	5.28

Die Gasausbeute beträgt in allen Versuchen rund 150 bis 170 l/kg OTS bei einem CH₄-Gehalt zwischen 55 und 60 %. Die Reaktortemperatur lag bei 42°C. Der TS-Gehalt im Retentat (Fermenterinhalt) nahm von 8 auf 4.5 % ab.

Das UF-Retentat, das als Überschussschlamm aus dem System gelangt, wurde im Labor auf die Gasbildung (Nachgärung) hin untersucht. Nach 10 Tagen betrug die Gasmenge 62 l und nach 42 Tagen 86 l/kg OTS mit einem CH₄-Gehalt von 63 %.

4.2.4 Rückhalt organischer Säuren

Während zwei unterschiedlicher Betriebsphasen, SRT 20 bzw. 25 Tage, wurden die Säuregehalte von Fermenterinhalt, UF-Retentat und UF-Permeat analysiert (Abbildung 11). Das UF-Retentat stellt den Überschussschlamm, der aus dem System ausgeschleust wird, dar.

Das Schlammalter zeigt einen Einfluss auf den Säurerückhalt. Im UF-Retentat sind bei einer SRT von 20 Tagen etwa 5 % der organischen Säuren bezogen auf die gesamte Säuremenge im Fermenter enthalten. Bei einer SRT von 25 Tagen sind es 4 %.

Im UF-Permeat liegen die entsprechenden Säuremengen bei 4 % bei einer SRT von 20 Tagen bzw. bei 1.5 % bei einer SRT von 25 Tagen.

Mit dem UF-Retentat und dem UF-Permeat gelangen somit insgesamt etwa 9 % an organischen Säuren bei einer SRT von 20 Tagen und 5.5 % bei einer SRT von 25 Tagen aus dem System.

Das UF-Retentat gelangt nach dem MBR in ein Nachgärlager und es entstehen dadurch keine Säureverluste.

Das UF-Permeat wird aus dem System ausgeschleust, was einen Verlust der Säuren entspricht.

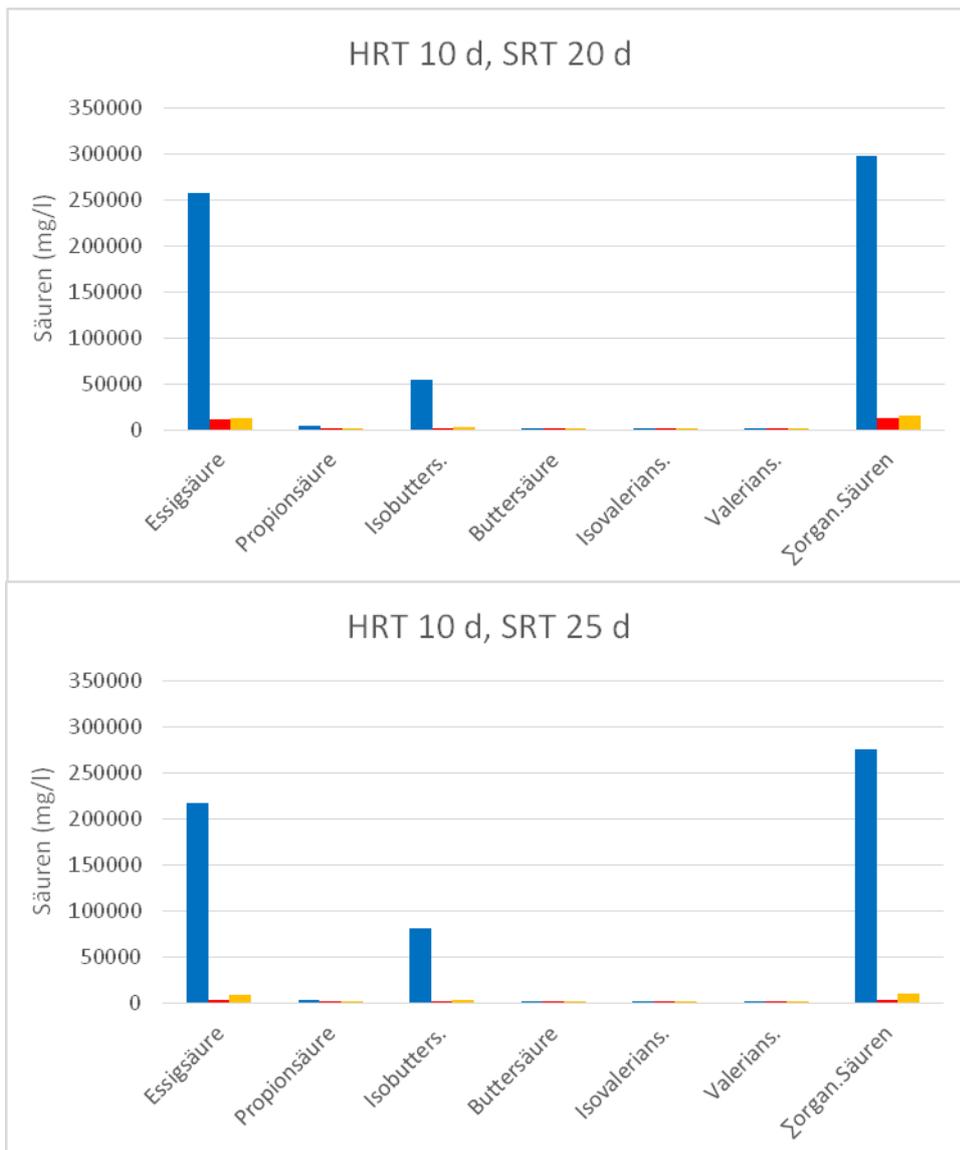


Abbildung 11: Säurerückhalt bzw. Säuremengen im UF-Retentat bzw. UF-Permeat während der Vergärung im MBRplus bei unterschiedlichen SRT von 20 Tagen (oben) bzw. 25 Tagen (unten). Blaue Säule = Fermenterinhalt; rote Säule = UF-Permeat; gelbe Säule = UF-Retentat (Überschussschlamm).

4.2.5 Verfahrens- und betriebstechnische Erfahrungen

Die MBR-Anlage stand für die Versuche während 150 Tagen, von Mitte Juni bis Mitte November 2014, in Betrieb. Die MSR der Vergärungsanlage ohne UF wurde in der ersten Versuchsphase (HRT 10 d, SRT 60 d) bis an die Grenzen des TS-Konzentration gefahren. Bei mehr als 8.5 % TS im UF-Retentat konnte der Fermenterinhalt nicht mehr ausreichend umgewälzt werden. Da der Reaktor kein Rührwerk aufweist, sondern über eine externe Umwälzpumpe gerührt wird, sind unterschiedliche Temperaturverhältnisse im Fermenter aufgetreten. Versuche mit noch einer kürzeren HRT waren daher nicht durchführbar. Der bestehende Wärmetauscher erfüllte auch bei hohen TS-Gehalten die erforderliche Wärmeübertragung.

Die SSDF kann, im Gegensatz zur UF mit Rohrmembranen, problemlos hohe TS-Konzentrationen von gegen 9 % mit Fluxleistungen von mehr als $30 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ verarbeiten. Die Leistungsgrenzen der SSDF wurden nicht erreicht. Mit den im MBR-II-Projekt verwendeten Rohrmembranen wurde die Einsatzgrenze bei 6.5 % TS im UF-Retentat erreicht. Bei hohen TS-Gehalten liegen die Fluxleistungen der Rohrmembranen deutlich unter $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$. Der Betriebsdruck der SSDF lag während den Versuchen zwischen 0.5 und 0.2 bar (\varnothing 0.35 bar).

Die technische Umsetzung der SSDF-Anlage bedingt eine Einbindung in die bestehende MSR-Struktur der restlichen MBR-Anlage. Dies bereitete Probleme, da die versuchstechnisch bedingten erforderlichen Fluxmengen der UF für eine vollautomatische Prozesssteuerung sehr gering sind. Es musste eine halbautomatische Steuerungslösung implementiert werden. Dies dürfte mit ein Grund für die hohen Stillstandzeiten der SSDF mit 28 Tagen von 150 Tagen entsprechend beinahe 19 % gewesen sein.

Während der Versuchsdauer mussten zweimal beschädigte Scheibenmembranen gewechselt werden. Bei einer zu hohen Überströmmenge übersteigt die hydraulische Belastung die Festigkeit der Scheibe, was zum Bruch führen kann, da die Scheibenmembranen nur in der Mitte des Moduls fixiert sind (vgl. Abb. 6 und 7). Mit einer entsprechenden MSR kann eine Beschädigungsgefahr vermindert werden.

Die permeatseitige Rückspülung der Membran hat sich als wirkungsvolle Massnahme zur Beherrschung einer Deckschichtbildung herausgestellt. Die SSDF musste im Verlauf der 150 Tage dauernden Versuche nur zweimal chemisch gereinigt werden. Mit der Einstellung der entsprechenden Steuerungsparameter für die Rückspülung kann einfach auf sich ändernde Inpuleigenschaften, beispielsweise ansteigende OTS-Konzentration, reagiert werden.

Als wesentliche Vorteile der SSDF-Anlage gegenüber der konventionellen Rohrmembran sind der geringere Energieaufwand und die höhere Fluxleistung zu nennen.

4.2.6 Vergleich der SSDF und der UF mit Rohrmembranen

Der Einsatz des SSDF-Systems im MBRplus mit keramischen Scheibenmembranen benötigt im Vergleich zu der UF mit organischen Rohrmembranen im MBR-II einen geringeren Strombedarf (vgl. Abbildung 12). Bei der Behandlung von 10'000 t im Jahr benötigt die SSDF rund 50'000 kWh, die Rohrmembranen etwa 290'000 kWh, was einer Einsparung von 83 % entspricht. Bei 30'000 t im Jahr liegt die Einsparung bei knapp 78 %.

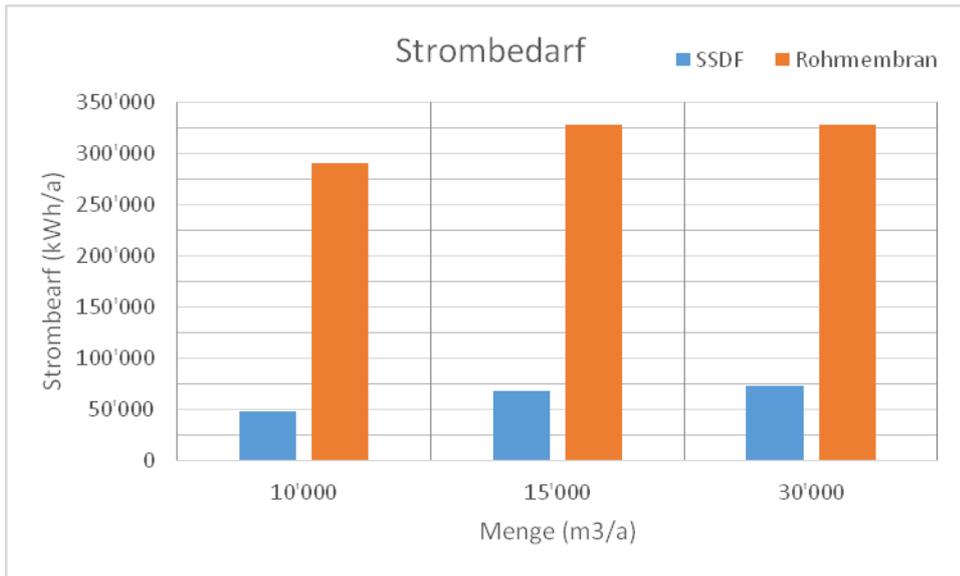


Abbildung 12: Strombedarf der SSDF (im MBRplus) und der UF mit organischen Rohrmembranen (im MBR-II). Der Strombedarf betrifft nur den Bedarf der UF ohne die Separierung und die Vergärung.

Der geringere Strombedarf der SSDF in der MBRplus-Anlage wirkt sich auf die laufenden Kosten aus. Die Kostenreduktion im Vergleich zu den Rohrmembranen im MBR-II beläuft sich auf 50 %.

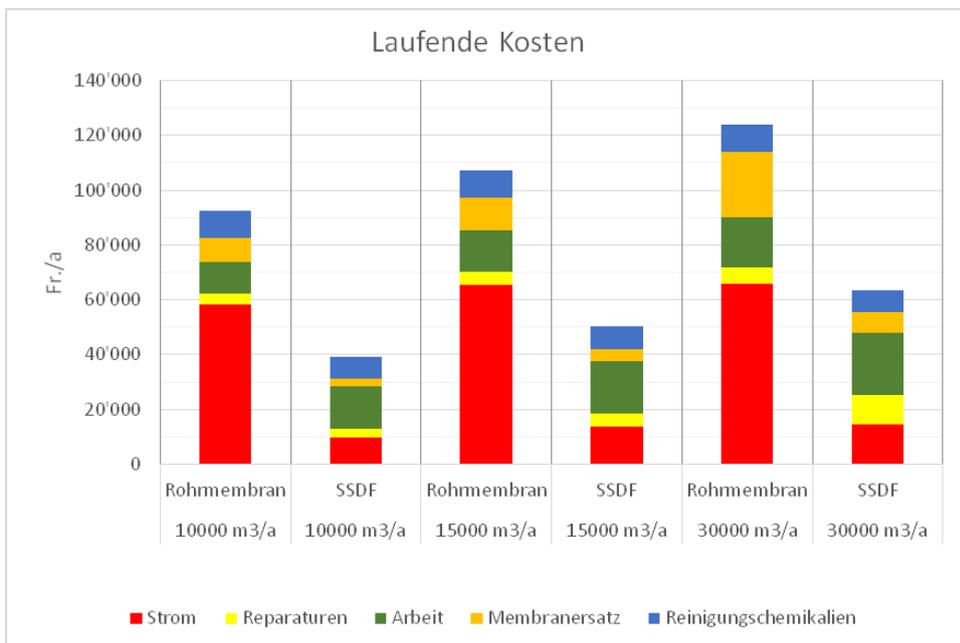


Abbildung 13: Laufende Kosten der SSDF (MBRplus) im Vergleich mit der Rohrmembran (MBR-II). In den Kosten sind die Aufwendungen für die Separierung und für die Vergärung nicht enthalten.

4.2.7 Wirtschaftlichkeitsabschätzung

Die Kalkulation für den Investitionsbedarf des MBR-II, MBRplus und des Rührkessel (CSTR) basiert auf einer Vergärung mit Fermenter und Nachgärer mit einer Gesamtverweildauer für alle 3 Verfahren von 90 Tagen.

Die Separierung beinhaltet eine Siebpressschnecke inklusive Vorgrube und Feststofflager. Organische Membranen für die UF im MBR-II und keramische Scheibenmembranen im MBRplus sind berechnet worden.

In den Investitionskosten sind bei allen Varianten die Kosten für Gebäude nicht berechnet.

Beim Investitionsbedarf zeigt der MBRplus gegenüber dem MBR-II Vorteile bei 10'000 m³ pro Jahr. Höhere Investitionskosten sind bei 15'000 m³ bzw. 30'000 m³ zu verzeichnen.

Im Vergleich mit einer konventionellen Vergärung im Rührkessel (CSTR) ist das MBR-System um Fr. 200'000.- und mehr teurer.

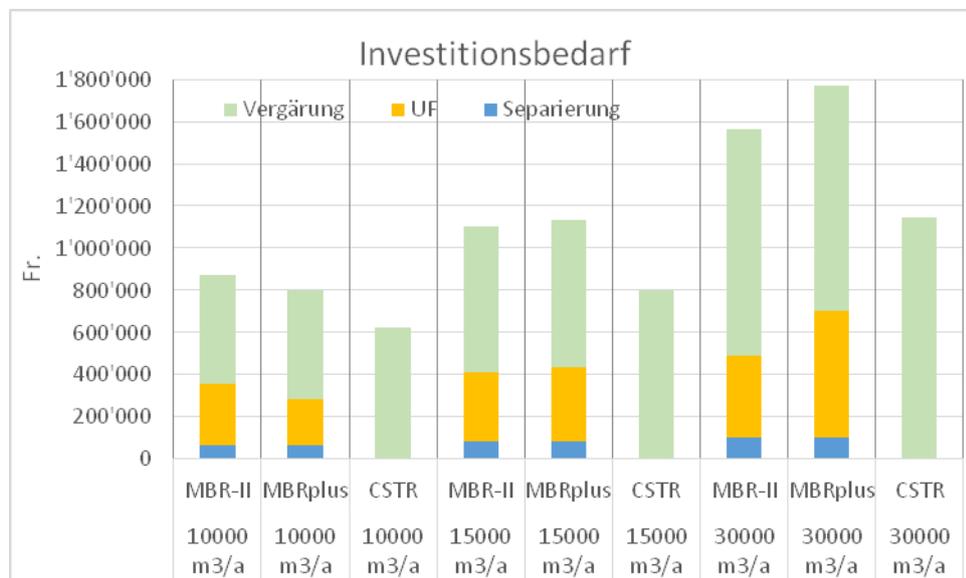


Abbildung 14: Investitionsbedarf für den MBR-II, den MBRplus und die konventionelle Vergärung im Rührkessel (CSTR)

Für die Berechnung der Betriebskosten sind Abschreibungen, Kapitalzinsen, Arbeit, Reparaturen sowie Strom berücksichtigt worden. Die detaillierten Berechnungsgrundlagen finden sich im MBR-II-Schlussbericht [Meier et al., 2013].

Bei der UF kommen zusätzlich Kosten für die Reinigung und den Membranersatz hinzu.

Die UF im MBR-II trägt mit anteilmässig rund zwei Dritteln massgeblich zu den Betriebskosten bei. Beim MBRplus sind etwa 45 % der Betriebskosten dem Betrieb der UF zuzurechnen.

Der MBRplus mit rotierenden Membranen weist klar tiefere Betriebskosten als der MBR-II auf (vgl. Abbildung 15).

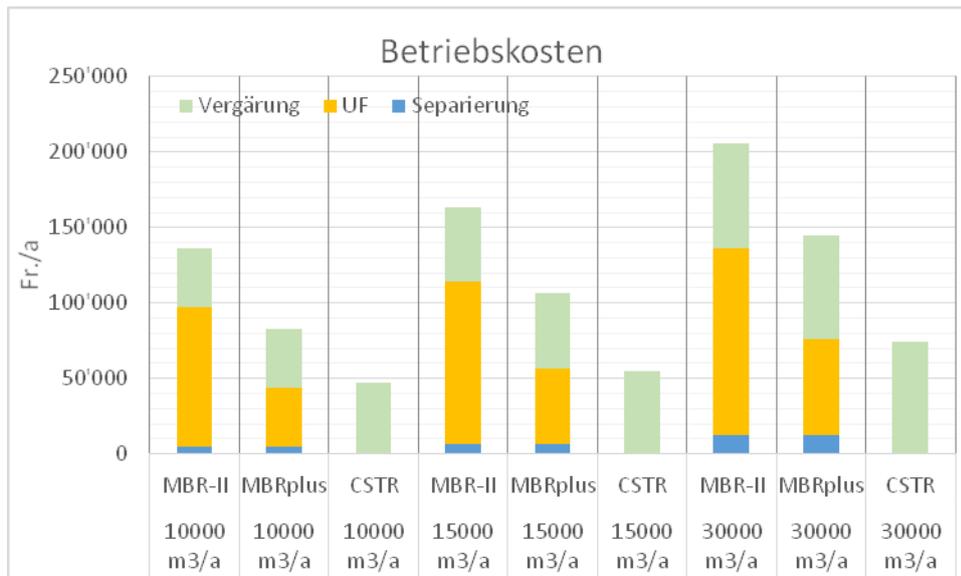


Abbildung 15: Vergleich der Betriebskosten für den MBR-II, den MBRplus und die konventionelle Vergärung im Rührkessel (CSTR)

4.2.8 Kosten-Nutzen-Abschätzung

In der Kosten-Nutzen-Abschätzung sind die drei Verfahren CSTR, MBR-II und MBRplus miteinander verglichen worden (Abbildung 16). Für den CSTR ist Rinderrohgülle mit 5.3 % TS und für den MBR-II bzw. MBRplus Rinderdünngülle mit 4.1 % TS, wie sie frisch aus der Separierung angefallen sind, kalkuliert worden (vgl. Tabelle 5 und Abbildung 8).

In Abhängigkeit des Gasertrages und des elektrischen Wirkungsgrades des Blockheizkraftwerks (BHKW) von 38 % sind die entsprechenden Nettostromerlöse, d.h. Bruttostrombereitstellung abzüglich Strombedarf der gesamten Anlage, kalkuliert worden. Für die beiden MBR-Systeme wurde der Strombedarf für die Separierung, die UF und die Vergärung berechnet. Der CSTR benötigt für die Vergärung elektrische Energie. Die Berechnung der Stromerlöse erfolgte auf der Grundlage der kostendeckenden Einspeisevergütung (KEV-Rechner) inkl. Wärmebonus (Rp. 2.3/kWh).

Der Verlauf der Stromerlöse steigt mit zunehmender Gasausbeute an (Abbildung 16). Im Weiteren sind die Betriebskosten den Erlösen gegenübergestellt. Die Betriebskosten sind für 10'000, 15'000 und 30'000 m³/Jahr angegeben. Sie sind in der Abbildung 16 als Gerade dargestellt.

Für jedes System ist der wirtschaftliche Bereich entsprechend farblich markiert.

Die Vergärung von Rinderrohgülle im CSTR ist bei 10'000 m³ Rinderrohgülle ab rund 330 l Biogas/kg OTS wirtschaftlich. Mit steigender Jahresmenge verringern sich die erforderlichen Biogaserträge auf rund 260 l bei 15'000 m³/a bzw. etwa 190 l bei 30'000 m³/a.

Die Vergärung von Rinderdünngülle im MBR-II ist nur bei 30'000 m³/a und einer Gasausbeute von 630 l/kg OTS wirtschaftlich.

Die Vergärung im MBRplus ist bei 10'000 m³/a mit einer Gasausbeute ab 680 l/kg OTS wirtschaftlich. Bei 15'000 m³/a sind etwa 620 l und bei 30'000 m³/a etwa 450 l notwendig.

Für einen wirtschaftlichen Betrieb benötigt das MBRplus-System mindestens das Doppelte an Gasertrag gegenüber dem CSTR und der MBR-II mindestens das Dreifache.

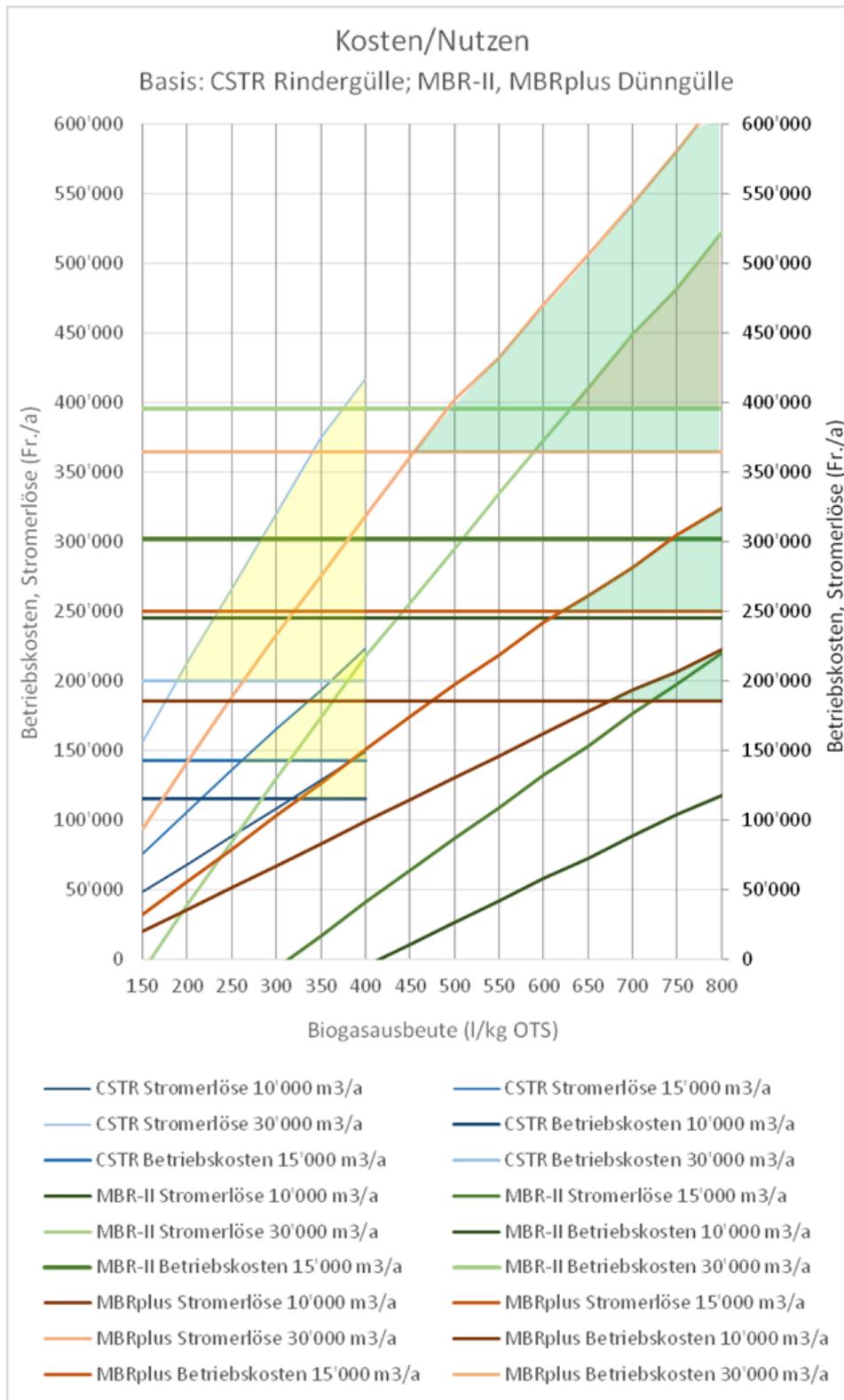


Abbildung 16: Kosten-Nutzen-Vergleich zwischen der konventionellen Rührkessel (CSTR), dem MBR-II mit organischen Membranen und dem MBRplus mit rotierenden, keramischen Membranscheiben. Der Bereich für einen wirtschaftlichen Betrieb beim CSTR ist gelb, beim MBR-II orange und beim MBRplus grün eingefärbt.

5. Diskussion

5.1. Membranscreening

Organische Säuren werden im Verlauf des anaeroben Abbauprozesses in Essigsäure, H₂ und CO₂ abgebaut (vgl. Abbildung 17). Am Ende des Prozesses liegt CH₄ und CO₂ vor.

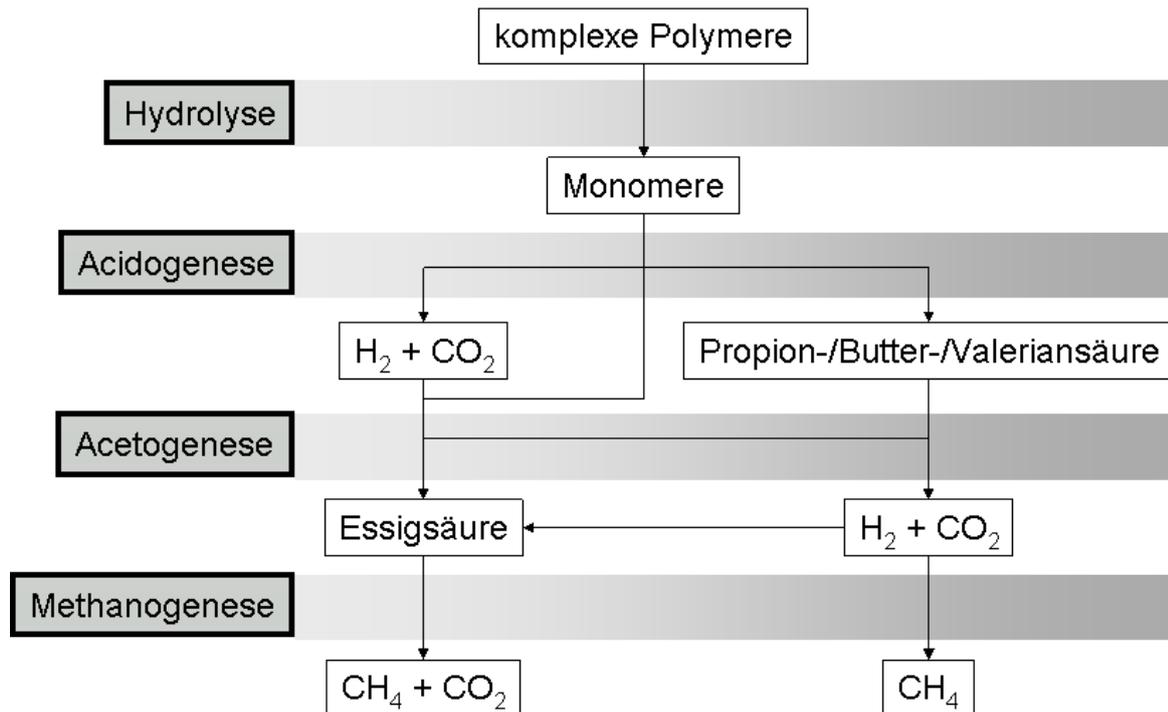


Abbildung 17: Schematischer Überblick über den anaeroben Abbauprozess mit den entsprechenden organischen Säuren der jeweiligen Abbaustufe [nach Hecht et al., 2007].

Für das MBR-Verfahren bedeutet ein Verlust von Säuren, das heisst ein Durchtritt von Säuren durch die Membran, eine entsprechend geringere produzierbare Gasmenge. Da hingegen mit der UF bis zu einer Porengrösse von 200 nm keine Bakterien ins Permeat gelangen, bedeutet der Verlust an Säuren keine Emission von Biogas, weil kein weiterer Abbau zu CH₄ und CO₂ im Permeat erfolgt. Dies haben entsprechende Untersuchungen gezeigt, bei denen das UF-Permeat im Batchversuch ohne Animpfung kein Biogas gebildet hat [Meier et al., 2013].

Im Biogasfermenter liegt der pH-Wert bei etwa 7.5 bis 8.0. Die organischen Säuren liegen aufgrund ihrer pKs-Werte (Tabelle 7) somit in dissoziierter Form vor.

Beispielsweise bei Essigsäure gemäss: $\text{H}_3\text{C-COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{C-COOH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Die Ladung der Säurreste bzw. der konjugierten Base ist negativ. Die angegebenen Säureanionen würden aufgrund ihrer Grösse ungehindert die Poren der Membran passieren und in das Permeat gelangen. Da die Membranoberfläche hingegen auch negativ geladen ist, werden die Säureanionen von der Membran abgestossen.

Positiv geladene Ionen, wie das NH_4^+ -Ion, passieren die UF-Membran praktisch ungehindert und gelangen in das Permeat [Meier et al., 2013], was auch Untersuchungen von [Maas et al., 2008] mit der Filtrierung von Gärsubstrat aus Gülle und nachwachsenden Rohstoffen mittels SSDF zeigen.

Tabelle 7: Charakterisierung der organischen Säuren [Hecht et al., 2007]

Name	Anzahl C-Atome	pKs-Wert
Essigsäure	2	4.74
Propionsäure	3	4.85
Isobuttersäure	4	4.82
Buttersäure	4	4.82
Isovaleriansäure	5	4.82
Valeriansäure	5	4.82

Die gemessenen Säurerückhalte der Scheibenmembranen sind mit denjenigen aus der Untersuchung über das MBR-System mit Rohrmembranen vergleichbar [Meier et al., 2013].

Die Säuregehalte im Zulauf zur Membrantrennanlage weisen grosse Unterschiede auf. Beispielsweise sind Gehalte bei Essigsäure von knapp 100 bis mehr als 1000 mg/l gemessen worden. Da die Probenahme aus einer Praxisanlage erfolgte und zusätzlich zu unterschiedlichen Zeiten beprobt werden musste, wird der Grund der Gehaltsunterschiede bei der Probenahme vermutet. Insbesondere die hohen Werte zu Beginn der Versuche dürften auf eine ungenügende Homogenisierung des Fermenterinhalt der Biogasanlage zurückzuführen sein.

Ein Problem bei der Membranfiltration ist das sogenannte Fouling. Es bilden sich dabei auf der Membran Ablagerungen die als Deckschicht bezeichnet wird. Organische als auch anorganische Substanzen können zum Fouling führen. Es wird zudem zwischen Oberflächen- und Porenfouling unterschieden. Fouling führt zu einer Verringerung der Durchlässigkeit der Membran und zu einer Beeinflussung der Trenncharakteristik [Maas et al., 2008, Gorenflo et al., 2003].

In Untersuchungen bei Membranbioreaktoren in der kommunalen Abwasserreinigung konnte gezeigt werden, dass extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) für die Deckschichtbildung verantwortlich sind [Rosenberger et al., 2006]. Eine Deckschicht auf der Membran trägt vermutlich zusätzlich dazu bei, dass organische Säuren von der Membran zurückgehalten werden. Vor allem die Ergebnisse der MF-Membran mit 2000 nm Porengrösse mit einem Rückhalt von etwa 90 % deuten auf diese Möglichkeit hin.

Membranfouling kann aus eigener Erfahrung mittels geeigneter Reinigungsstrategie, unabhängig vom Filtrationsverfahren, kontrolliert werden.

Bei Rohrmembranen wird mittels der Überströmgeschwindigkeit ein Anwachsen der Deckschicht kontrolliert. Dies führt zu einem entsprechend hohen Energiebedarf. Mit dem SSDF-System hingegen kann die Deckschicht wesentlich energiesparender beherrscht werden (vgl. Abbildung 18) [Liebermann 2012].

Neben Membranfouling tritt Membranscaling, das heisst die Ausfällung von Salzen an und in der Membran, auf. Scaling wird durch die Carbonathärte, vor allem von Ca- und Mg-Ionen hervorgerufen und kann nur über eine chemische Reinigung beseitigt werden.

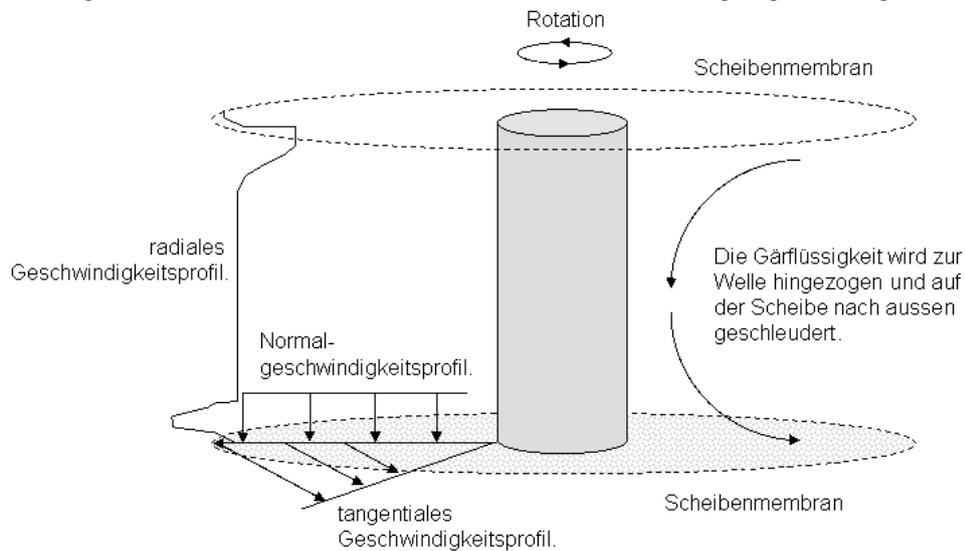


Abbildung 18: Filtrationssystem mit rotierenden Membranen. Das radiale Geschwindigkeitsprofil erlaubt eine schonende und energiesparende Betriebsweise der Filtration mit wirkungsvoller Abreinigung der Deckschicht auf der Membran. Im Vergleich zu Rohrmembranen lassen sich bis zu 84 % an Energie einsparen [Liebermann, 2012].

Versuche mit dem SSDF-System zeigten, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen Permeatflux und Rotationsgeschwindigkeit der Membranen besteht [Maas et al., 2008].

Bei den Resultaten der Fluxleistung mit vergorener Rinderdüngülle werden Werte von ungefähr $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ für die 30, 60 bzw. 200 nm Al_2O_3 -Scheibenmembranen erreicht. Die SiC-Membran mit 40 nm hat einen Flux von $60 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Sowohl die Al_2O_3 -Scheibenmembran mit 2000 nm als auch die Rohrmembran kommt lediglich auf die Hälfte bzw. einen Drittel dieser Leistung. Eigene Versuche mit Schweinedüngülle [Hersener, Meier, 2003] haben im Einsatz mit organischen UF-Flachmembranen vergleichbare Fluxleistungen wie mit den Scheibenmembranen erbracht. Allerdings ist dazu zu bemerken, dass die Filtrierung von Schweinedüngülle wesentlich höhere Fluxleistungen zeigt als Rindergülle. Organische Membranen haben zudem mit ca. 2 Jahren eine erheblich kürzere Lebensdauer als keramische Membranen. Im praktischen Einsatz haben sich die organischen Flachmembranen nicht bewährt.

An einer Praxisanlage konnte das SSDF-System umgesetzt werden [Liebermann, 2012]. In der Anlage mit einer Verarbeitungskapazität von 40 000 Jahrestonnen werden Grassaft und Abfälle vergoren. Das BHKW hat eine Leistung von $1\,400 \text{ kWh}_{\text{el}}$. Das UF-Retentat wird in den Nachgärreaktor zurückgeführt. Die eingesetzten Membranen weisen eine Porengrösse von 60 nm auf und bestehen aus demselben Material, wie die in unseren Versuchen getestete Membran.

5.2. Versuche mit der MBRplus-Anlage

Die verwendete Rinderrohgülle wurde, um Gehaltsschwankungen zu vermeiden, ein einziges Mal separiert und die gesamte Menge an Rinderdünggülle für die Vergärungsversuche im MBRplus in 1'000 l Container in einer Halle zwischengelagert. Nach einer Lagerdauer von etwa 10 Wochen ist ein deutlicher Verlust an OTS von ca. 25 % und gleichzeitig eine stark reduzierte Gasausbeute von 130 l/kg OTS im Vergleich zu frischer Dünggülle mit 350 l/kg OTS zu verzeichnen. Neuere Untersuchungen über Methanverluste bei der Lagerung von Rindergülle weisen in Abhängigkeit der Jahreszeit zwischen 241 und 314 l CH₄/kg OTS (Wintergülle) und 34 bis 61 l CH₄/kg OTS (Sommergülle) aus [Staerfl et al., 2012]. Da Rindergülle natürlicherweise anaerobe Bakterien enthält, ist mit einem entsprechenden Energieverlust zu rechnen.

Eigene Untersuchungen zur Bestimmung des Energieinhalts von Rindergülle verdeutlichen, dass frische Gülle ohne Harnanteil mit einem TS-Gehalt von 18.9 % einen Heizwert H_u von 16.45 MJ/kg TS aufweist [Meier et al., 2013]. Rinderrohgülle aus der Lagergrube hingegen einen TS-Gehalt von 3.5 % und einem Heizwert H_u von 15.21 MJ hat, was einer Abnahme des Energieinhalts von rund 8 % entspricht. Etwas höhere Abnahmen mit gut 10 % wurden bei Schweinegülle gemessen.

Die erzielten Gasausbeuten im MBRplus mit rund 170 l/kg OTS bei einer HRT von 10 Tagen liegen um etwa 80 l über derjenigen von Dünggülle im Laborversuch bei gleicher Verweilzeit. Im Laborversuch erzielte die Dünggülle erst nach 42 Tagen mit 168 l/kg OTS dieselben Gasausbeuten wie im MBRplus. Zusätzlich entwickelte das UF-Retentat, das als Überschussschlamm in die Nachgärung gelangt 86 l Biogas/kg OTS nach 42 Tagen. Insgesamt rund 250 l/kg OTS, was annähernd dem doppelten Gasertrag der Dünggülle im CSTR entspricht. Im Vergleich zu den Resultaten im MBR-II fallen die sehr geringen Gasausbeuten auf. Im MBR-II konnten bis zu 630 l/kg OTS erzielt werden. Dies allerdings mit Mischdünggülle aus 50 % Schweine- und 50 % Rinderdünggülle [Meier et al., 2013]. Ein Grund dürfte in der Zwischenlagerung der Dünggülle mit entsprechenden Methanverlusten liegen.

In Untersuchungen zur Vorbehandlung von Rindergülle zur Vergärung von R. Warthmann hat sich gezeigt, dass Rindergülle ausgesprochen resistent gegenüber praktisch sämtlichen Vorbehandlungsmethoden ist [Warthmann et al., 2012]. Auch im MBRplus konnte praktisch kein Einfluss der SRT auf die Gasausbeute beobachtet werden. Nicht einmal bei einem Schlammalter von 60 Tagen mit einer Gasausbeute von 174 l/kg OTS wurde eine deutlich höhere Ausbeute im Vergleich zu den 170 l/kg OTS bei 20 Tagen Schlammalter erreicht.

Im Vergleich zu den Versuchen mit dem MBR-II im Labor mit UF-Retentat aus Schweinegülle bei 10 Tagen HRT und einer SRT von 60 Tagen sind mit 110 l/kg OTS eine geringe Gasausbeute erzielt worden. Der TS-Gehalt stieg bei diesem Versuch von knapp 3 % auf 11 % an [Meier et al., 2013]. Im MBRplus konnte bei gleichem Schlammalter ebenfalls eine kontinuierliche Zunahme des TS-Gehalts auf bis gegen 9 % beobachtet werden. Dies deutet daraufhin, dass bei einer HRT von 10 Tagen der Abbau der OTS unvollständig ist und eine Akkumulation im Fermenter erfolgt.

Der Bereich der Gasausbeuten von Milchviehgülle liegt in Abhängigkeit der HRT zwischen 150 bis etwa 250 l/kg OTS [Wellinger et al., 1991]. Bei einer Verweildauer von 10 Tagen sind aufgrund der höheren Raumbelastung die Ausbeuten tiefer als bei HRT von mehr als 20 Tagen. Die frisch beprobte Rinderrohgülle erzielte bei einer HRT von 10 Tagen 230 l/kg OTS

und nach 28 Tagen 340 l. Der Methangehalt lag bei rund 60 %. Die frisch separierte Rinderdünggülle erreichte 260 bzw. 350 l/kg OTS mit einem Methangehalt von 68.5 %.

Aus den Vergärungsversuchen im MBRplus kann gefolgert werden, dass mit Rindergülle eine Steigerung der Gasausbeute erreichbar ist. Eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit vermutlich aber nur über eine Verlängerung der HRT erzielt werden könnte.

Die UF mit dem SSDF-System benötigt im Vergleich zu der UF mit organischen Membranen (MBR-II) zwischen 78 bis 82 % weniger Strom. Zusätzlich erreicht die SSDF höhere Fluxleistungen mit mindestens $30 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ als die UF mit Rohrmembranen. Dies führt zu einem im Vergleich mit dem MBR-II wirtschaftlicheren Anlagenbetrieb. Der Investitionsbedarf für den MBRplus ist bei einer Verarbeitungsmenge von $10'000 \text{ m}^3$ im Jahr um rund 10 % tiefer als für den MBR-II. Mit zunehmender Jahresmenge nimmt die Differenz ab.

Für die Berechnung des Kosten-Nutzen-Vergleichs von konventioneller Vergärung im CSTR mit dem MBR-II und dem MBRplus wurde für den CSTR eine Gasausbeute von bis zu 400 l/kg OTS zu Grunde gelegt. [Wellinger et al., 1991] weist einen Bereich für Milchviehgülle von bis zu 280 l/kg OTS aus. Allerdings wird dies erst bei einer HRT von mehr als 30 Tagen erreicht. Für die beiden MBR-Verfahren ist ein Bereich für die Gasausbeute bis 800 l/kg OTS kalkuliert worden. Im MBR-II konnte mit Mischdünggülle (50 % Schweine- und 50 % Rindergülle) bei 10 Tagen HRT 617 l/kg OTS erzielt werden [Meier et al., 2013]. Das UF-Retentat, das als Überschussschlamm anfällt, wird nachvergoren und entwickelt dabei noch zusätzlich 187 l/kg OTS an Gas. Somit kann der Bereich mit bis zu 800 l Gasausbeute pro kg OTS als realistisch erachtet werden.

Neben dem Gasertrag bzw. Methanertrag spielt die Verdünnung der Gülle mit Wasser eine entscheidende Rolle im Hinblick auf die Frage eines wirtschaftlichen Anlagenbetriebs (Abbildung 19). Nach eigenen Berechnungen mit einem Heizwert H_u von 15.2 MJ/kg TS [Meier et al., 2013] erzielt die Rinderrohgülle einen elektrischen Wirkungsgrad von 37.5 %. Der Verdünnungsfaktor der Rinderrohgülle betrug 1 : 0.7, d.h. auf einen Teil Gülle gelangen 0.7 Teile Wasser hinzu.

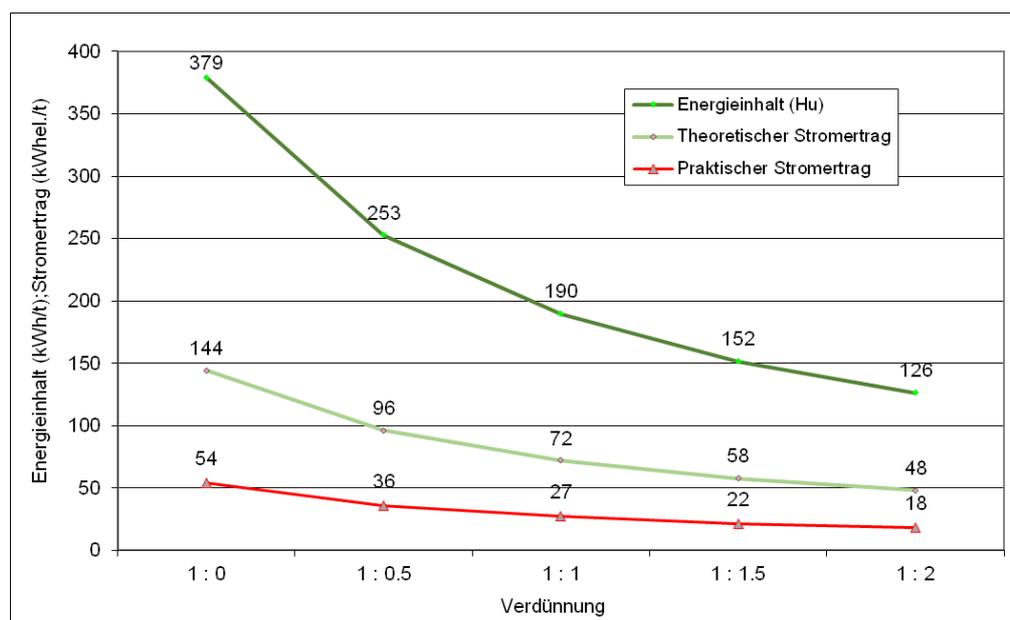


Abbildung 19: Energieinhalt (H_u), theoretischer Stromertrag und praktischer Stromertrag von Rinderrohgülle in Abhängigkeit der Verdünnung mit Wasser.

Die Verdünnung der Gülle wird in der Praxis vielfach nicht beachtet und kann sich negativ auf das Betriebserfolg auswirken. Einerseits durch zu kleines Fermentervolumen und andererseits durch abnehmenden Gasertrag aufgrund höherer Raumbelastung.

6. Folgerungen

Das Membranscreening ist mit vergorener Rinderdünggülle für die Aufkonzentrierung und Fluxleistungsermittlung bzw. mit filtriertem Gärsubstrat aus einer Praxisbiogasanlage für die Säurerückhaltebestimmung untersucht worden.

Alle analysierten organischen Säuren, Essig-, Propion-, Isobutter-, Butter-, Isovalerian und Valeriansäure werden von den UF-Membranscheiben mit Porengrößen zwischen 30 und 60 nm zu 89 bis 95 % an der Membran zurückgehalten. Die bisher im MBR-II eingesetzte UF-Rohrmembran mit 30 nm hat einen Rückhalt 89 %. MF-Membranscheiben mit 200 bzw. 2000 nm halten die Säuren mit 95 bzw. 91 % zurück.

Die Fluxleistungen der UF-Membranscheiben und der MF-Membranscheibe mit 200 nm liegen bei $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und sind damit etwa dreimal höher, als diejenige der Rohrmembran mit $17 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Die 2000 nm MF-Membranscheibe erreicht $27 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Der höchste Flux mit $60 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ hat die SiC-Membranscheibe erzielt.

Eine Deckschichtbildung (Membranfouling) tritt bei allen Membranen auf. Von Fouling in die Poren der Membran kann bei der MF-Membranscheibe mit 2000 nm aufgrund des Trübedurchschlags zu Beginn des Filtrationsprozesses ausgegangen werden. Im Gegensatz zur Rohrmembran, bei der die Deckschichtbildung mit Hilfe entsprechender Überströmgeschwindigkeit begrenzt ist, erfolgt dies bei den Membranscheiben mittels Rotation und Rückspülung der Membran. Alle Membranen müssen nach gewissen Betriebszeiten gereinigt werden, damit ein biologisches Fouling in die Membranporen verhindert werden kann.

Verglichen mit der bisher eingesetzten UF-Rohrmembran können mit den Membranscheiben wesentlich höhere Aufkonzentrierungsfaktoren von bis zu Faktor 3.4 gegenüber 2.3 gefahren werden. Eine Verstopfung der Membranscheiben ist nicht festgestellt worden. Im Gegensatz dazu tritt bei der Rohrmembran Kavitation der Pumpe auf, was zu einem rapiden Rückgang der Fluxleistung führt. Im praktischen Einsatz zeigten Untersuchungen im MBR-II-Projekt bei hohen TS-Konzentrationen im UF-Retentat Verstopfungen der Membrankanäle.

Die Vergärungsversuche in der halbtechnischen MBRplus-Versuchsanlage mit dem neuen SSDF-System wurden mit Rinderdünggülle durchgeführt.

Die Dünggülle erzielte im Batchansatz nach 42 Tagen Aufenthaltsdauer im Labor $170 \text{ l}/\text{kg}$ OTS. Im MBR wurde derselbe Gasertrag schon nach 10 Tagen Verweildauer erreicht. Das UF-Retentat bildet in der Nachgärung noch zusätzlich 80 l Biogas. Dies entspricht einer Steigerung der Gasausbeute um 50 %. Die gegenüber frischer Gülle geringen Gasausbeuten sind auf entsprechende Verluste während der Zwischenlagerung der Dünggülle zurückzuführen.

Das MBRplus-System mit rotierenden Membranscheiben zeigt gegenüber dem MBR-II einen deutlich geringeren Strombedarf. Einsparungen von bis zu 82 % sind erreichbar. Die höheren Fluxleistungen mit mehr als $30 \text{ l}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ bei TS-Konzentrationen von bis zu 9 % im UF-Retentat liegen etwa doppelt so hoch wie bei Rohrmembranen. Dadurch fallen die laufenden

Kosten, was sich positiv auf einen wirtschaftlichen Anlagenbetrieb auch bei kleineren Verarbeitungsmengen auswirkt.

Ein wirtschaftlicher Betrieb des MBRplus ist bei 10'000 m³/Jahr ab einer Gasausbeute von 680 l/kg OTS möglich. Im Vergleich dazu liegt die Wirtschaftlichkeitsschwelle für den MBR-II bei 30'000 m³ im Jahr mit einer Gasausbeute von mindestens 630 l/kg OTS. Diese hohen Gaserträge sind nur mit frischer Gülle erreichbar.

7. Ausblick

Das MBR-System kann mit einer neuen UF auf der Basis rotierender Membranscheiben dank geringeren Strombedarf und gesteigerten Fluxleistungen wirtschaftlicher betrieben werden als mit der konventionellen Cross-Flow-Filtration.

Im Bereich der Abwasserbehandlung nimmt das Interesse am MBR-System für die anaerobe Behandlung zu. Verschiedene Hersteller sind neuerdings in dem Bereich mit entsprechenden Anlagenkonzepten tätig. Vorteile des MBR-Systems, wie kleinere Fermenter, partikel-freies und hygienisch einwandfreies UF-Permeat sowie hohe CSB-Reduktionen überwiegen die Nachteile. Unsere Untersuchungen zum MBR dürften mit zu einer grösseren Beachtung dieses Systems beigetragen haben, was sich auch mit entsprechenden Besuchen diverser Firmen auf der Versuchsanlage untermauern lässt.

Im landwirtschaftlichen Bereich spielen diese Vorteile eine geringe Rolle. Entscheidend wirken sich die Kosten auf die Verbreitung eines neuen Verfahrens in der Praxis aus. Es sei denn, die Nährstoffflüsse, Emissionen und Möglichkeiten einer effizienteren Hofdüngerbewirtschaftung spielen eine tragende Rolle bei der Auswahl und Förderung des Verfahrens.

Das MBRplus-Verfahren könnte durch die Vorbehandlung der Rinderdüng Gülle, mit dem Ziel eine weitere Steigerung der Gasausbeute zu erzielen, eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit erreichen. Eine weitere Optimierung mit dem Ziel die Feststoff-Fraktion aus der Separierung mittels einer Vorbehandlung, beispielsweise über eine Zerkleinerung oder Elektronenstrahlung, soweit aufzubereiten, dass diese Fraktion im MBR-System mitvergoren werden könnte, liesse eine zusätzliche Effizienzsteigerung erwarten.

Eigene Voruntersuchungen zur Behandlung des UF-Retentats aus dem MBRplus vor der Nachgärung mit Elektronenstrahlung steigerte die Gasausbeute um gut 50 % im Vergleich zum Batchansatz im Labor.

8. Literatur

Gorenflo A., Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Hrsg. F. H. Frimmel, Band 38, Karlsruhe, 2003.

Hecht M., Clemens J., Wulf S., Entwicklung eines einfachen und für den Landwirt durchführbaren Verfahrens zur Überwachung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz / INRES, Pflanzenernährung, Rheinisch Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Forschungsbericht Nr. 151, 2007.

Hersener J.-L., Meier U., Membranevaluation zur Vergärung von Gülle im Membranreaktor (UF-Membran), Schlussbericht im Auftrag des Bundesamt für Energie, 2003.

Liebermann F., Filteranlage mit rotierenden Membranscheiben, wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik, Nr. 5, 2012.

Maas R., Bagedorn V., Friedrich E., Friedrich H., Influence of different parameters on membrane flux and nutrient retention of digester effluent filtrate in a single-disk-filter. Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und System IKTS, 10th World Filtration Congress Leipzig 2008.

Meier U., Hersener J.-L., Künzli S., Kühni M., Baier U., MBR-II, Vergärung von Gülle und Cosubstraten im Membran-Bio-Reaktor, Schlussbericht 2013.

Rosenberger S., Laabs C., Lesjean B., Gnirss R., Amy G., Jekel M, Schrotter J.-C., Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, Water Research 40, 2006.

Staerfl S., Bosshard Chr., Graf C., Zeitz J., Kreuzer M. und Soliva C., Einfluss von Jahreszeit und Fütterung auf die Methanemissionen aus Schweizer Milchviehgülle. ETH Zürich, Institut für Agrarwissenschaften, 8092 Zürich und Agroscope Reckenholz-Tänikon ART, 8046 Zürich, Agrarforschung Schweiz 3 (6), 2012.

Warthmann R., Baum S., Baier U., Meier U., Hersener J.-L., Massnahmen zur Optimierung der Vergärung durch Vorbehandlung, Prozess- und Verfahrenstechnik und Hilfsstoffe, Schlussbericht im Auftrag des Bundesamt für Energie, 2012.

Wellinger A., Baserga U., Edelmann W., Egger K., Seiler B., Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen, Verlag Wirz Aarau, 2. Aufl., 1991.

Danksagung

Die Verfasser danken der Firma Representa AG, Dübendorf, für die, für die Versuche zur Verfügung gestellte Labor-Membrantrennanlage von Novoflow und die Membranen.

Das Projekt wurde ermöglicht durch die freundliche Unterstützung des Bundesamtes für Energie und des axpo-Naturstromfonds.