

Energieforschungsprogramm

Präsentation des Projektes auf der KLI.EN Homepage /

publizierbare Kurzfassung / publizierbarer Zwischenbericht

Titel des Projekts	<i>„Ammonia-to-Power“ Energiegewinnung aus ammoniumhaltigen Abfallströmen mittels Vakuum-Membrandestillation und Ammoniak-Brennstoffzelle</i>
Synopsis	<i>Im Rahmen des Projektes wurde von AEE INTEC ein Vakuum- Membrandestillationsverfahren (VMD) zur Ammoniakgasgewinnung aus Abwässern und flüssigen Reststoffströmen erforscht. Von AVL LIST und der TU-Graz wurde eine Feststoff-Brennstoffzelle (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) zur energetischen Verwertung des recycelten Ammoniaks entwickelt.</i>
Kurzfassung / Abstract	<i>In unzähligen flüssigen organischen Reststoffen wie beispielsweise in Produktionsabwässern von Industrien, in kommunalen Abwässern, Zentraltwässern aus Faultürmen, Kondensaten aus der Abgasreinigung, Deponiesickerwässern, Gülle, Jauche oder Gärresten sind in erhebliche Mengen Ammoniumionen (NH₄⁺) gebunden. Da der Eintrag von Ammonium in großen Mengen schädliche Auswirkungen auf die Umwelt hat, ist es notwendig diesen durch zusätzliche Aufbereitungsschritte beispielsweise in Kläranlagen zu reduzieren. Mangels effizienter Rückgewinnungstechnologien ging bisher auch die zugehörige konjugierte Base Ammoniak (NH₃) und der darin gebunden Wasserstoff (H₂) als wertvoller Energieträger ungenutzt verloren. Ammonium aus flüssigen Reststoffströmen kann zukünftig als Quelle für erneuerbaren Ammoniak dienen und als grüner Treibstoff und CO₂-freier Energievektor in Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) genutzt werden, wodurch die Umwelt und der Stickstoffkreislauf entlastet und grüner Wasserstoff aus organischen Quellen sinnvoll in den Energiekreislauf rückgeführt werden kann. Mit einer speziellen Vakuum-Membrandestillationstechnik (VMD) steht erstmals eine Technologie zu Verfügung, um aus flüssigen Abfallprodukten das gasförmige Ammoniak nutzbar zu machen. Dass das Ammoniak in Gasform vorliegt ist Grundvoraussetzung für eine energetische Verwertung des Ammoniaks in einer Brennstoffzelle. Durch die Kombination „VMD-Verfahrens mit einer Ammoniak- Brennstoffzelle“ ist es möglich aus flüssigen Reststoffströmen über den Zwischenschritt der Ammoniakabtrennung elektrische Energie zu erzeugen. Mit dem Projekt „Ammonia-to-Power“ wurde erstmals der Grundstein für eine energieeffiziente, wirtschaftliche und industrielle Anwendung zur Rückgewinnung und energetischen Verwertung von Ammoniak aus flüssigen Abfallprodukten gelegt.</i>

Das Ergebnis des Projektes ist ein von **AEE INTEC** neu entwickeltes Vakuum-Membrandestillationsverfahren zum Recyceln von Ammoniak aus flüssigen Reststoffströme mit genauen Kenntnissen über die geeignetsten Prozess- und Betriebsparameter und der NH_3 -Selektivität sowie ein validiertes numerisches Mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillations-Modell zur Analyse der theoretischen Bedingungen für eine Entkopplung von Ammoniaktransport und der Triebkraft der Wasserdampfdiffusion über die Membran.

Die eingesetzte PTFE Membran hat sich als gut geeignet erwiesen, mit erfolgreicher Abtrennung von NH_3 ohne Wetting-Phänomene bei den eingesetzten herausfordernden Medien Zentratwasser aus einem Faulturm, Biogasgärrest aus Schlächtereiabfällen und Urin. Das Potential mit dem VMD-Verfahren bei Temperaturen zwischen $40\text{-}60^\circ\text{C}$ aus diesen Abwasserströmen Ammoniak als Gas zu extrahieren wurde erfolgreich aufgezeigt und realisiert, mit bisher experimentell erreichten NH_3 Konzentration von bis zu 50 g/l . Die numerisch validierten Modelle zeigen eine maßgebliche Steigerung durch Einsatz spezieller Membrane und Modulkonfigurationen. Es wurde zudem erfolgreich gezeigt, dass in hochkonzentrierten Abwasserströmen ($1 - 8,5\text{ g/l N-NH}_4$) mit dem VMD-Verfahren die Stickstoffbefrachtung um mehr als 80% reduziert werden kann. Das Verfahren ist damit grundsätzlich geeignete Stickstoff effizient aus stark belasteten Abwässern zu entfernen.

Der Einsatz von Ammoniak in einer SOFC war bisher nur in sehr geringem Umfang untersucht worden. In Bezug auf SOFC-Degradation gab es beim Betrieb mit Ammoniak noch überhaupt keine belastbaren Ergebnisse.

Im Zuge dieses Projektes wurde die direkte elektrochemische Umwandlung von Ammoniak mittels einer SOFC in den Laboratorien der **TU Graz - Institut für Wärmetechnik** untersucht. Während dieser Forschungstätigkeit wurde eine Vielzahl von Experimenten mit unterschiedlichen SOFC Typen durchgeführt, welche mit verschiedenen ammoniakhaltigen Brennstoffgemischen betrieben wurden. Die dazugehörigen Betriebsparameter wurden hierfür schrittweise weiterentwickelt und verbessert. So wurde bei den initialen, grundlegenden Untersuchungen ein signifikanter Leistungsabfall wahrgenommen, wenn die Zelle mit Ammoniak anstatt mit äquivalenten Wasserstoff/Stickstoff Gemischen betrieben wurde. Temperatur-, Abgas- und elektrochemische Impedanzmessungen zeigten eindrucksvoll den Einfluss der unvollständigen endothermen Ammoniakzersetzung, welche auch verantwortlich für den Leistungsabfall war. Die nachfolgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten deutliche Spuren von Nitrierung an den Nickel-Bauteilen. Die Reduzierung der Brennstoffvolumenströme und somit die Erhöhung der Brennstoffausnutzung bewirkte einen signifikanten Anstieg der Ammoniakumsetzung und reduzierte den thermischen Einfluss der Ammoniakumwandlungsreaktion. Des Weiteren wurde auch die Mischung von Methan mit befeuchtetem Ammoniak untersucht, was sich als exzellente Brenngaskombination herausstellte. Mit einer hohen Brennstoffausnutzung konnten mit Ammoniak – mit und ohne Wasserdampf und Methanbeimengung – stabile Betriebspunkte

	<p>erreicht werden und der Einfluss der Nickelnitrierung signifikant reduziert werden. Abschließend wurde ein Langzeitversuch mit befeuchtetem Ammoniak (30% Wasserdampfanteil) in hoher Brennstoffausnutzung (80%) an einem Stack mit zehn elektrolytgestützten Zellen durchgeführt. Dieser zeigte kein erhöhtes Degradationsverhalten verglichen mit Stacks, die mit Wasserstoff betrieben wurden. Diese Ergebnisse beweisen die hervorragende Verwendbarkeit von Ammoniak als Brennstoff für SOFCs.</p> <p>Die Systemarchitektur der Ammoniak SOFC (mit Wärmeauskopplung für VMD, Ammoniak-Vorreformer, Ammoniak-Förderung bzw. Speicherung, Anodengaszirkulation, Materialverträglichkeit, Systembetriebsweise) wurde von der AVL List GmbH ausgehend von einer bestehenden Entwicklungsplattform von Grund auf neu für den Ammoniakbetrieb entwickelt, ebenso die notwendigen Betriebsprozeduren (Thermomanagement, Regeltechnik).</p> <p>Die entwickelte SOFC Architekturvariante 3 besitzt einen Stack mit interner NH_3 Zersetzung und einer Rezirkulation. Die Rezirkulation des Anodenabgases führt zu einer weiteren Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades von bis zu 10 %. Das wird durch den Einsatz eines zusätzlichen Gebläses ermöglicht. Dieses Rezirkulation-Gebläse benötigt elektrische Leistung, jedoch wird auch der Brennstoffausnutzungsgrades des Systems gesteigert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unverbrauchtes H_2 in den Anodenpfad zurückgeführt wird.</p> <p>Wenn der Ammoniak unter Druck gespeichert wird, kann auch das Rezirkulationsgebläse eingespart werden, was zu einer weiteren Kostenreduktion der Bauteilkosten bei gleichzeitig sinkenden Betriebskosten durch Kraftstoffeinsparung führt. Abschließend kann gesagt werden, dass Ammoniak ein idealer Kraftstoff für den Betrieb eines SOFC Systems ist.</p> <p>Für die kommunale Kläranlage Gleisdorf wurde ein technisches Konzept einer Real-Scale Anlage ausgearbeitet, auf deren Grundlage eine technoökonomische Bewertung der neuen Ammonia-to-Power Technologie erfolgte.</p>
Projektleiter	Dipl. Ing. Christoph Brunner
Institut / Unternehmen	AEE - Institut für Nachhaltige Technologien
Kontaktadresse	<p>A-8200 Gleisdorf, Feldgasse 19 Tel.: +43 (0)3112 5886-470, Fax: DW 18 E-Mail: c.brunner@aee.at http://www.aee-intec.at</p>
Auflistung der weiteren Projekt- bzw. Kooperationspartner	<p>AVL LIST GmbH Technische Universität Graz TUG – IWT Institut für Wärmetechnik Abwasserverband Gleisdorfer Becken</p>

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

<p>Project Title</p>	<p><i>“Ammonia-to-Power” Energy recovery from ammonium-containing waste streams by means of vacuum membrane distillation and ammonia fuel cell</i></p>
<p>Synopsis</p>	<p><i>As part of the project, AEE INTEC researched a vacuum membrane distillation (VMD) process for ammonia gas recovery from wastewater and liquid residue streams. AVL LIST and TU-Graz developed a solid oxide fuel cell (SOFC) for the energetic valorisation of the recycled ammonia.</i></p>
<p>Summary / Abstract</p>	<p><i>Considerable amounts of ammonium ions (NH₄⁺) are bound in countless liquid residues, such as industrial production wastewater, municipal wastewater, centrate water, condensates from waste gas purification, landfill leachate, liquid manure, slurry or fermentation residues. Since the input of ammonium in large quantities has harmful effects on the environment, it is necessary to reduce it through additional treatment steps, for example in wastewater treatment plants. For lack of efficient recovery technologies, the associated conjugate base ammonia (NH₃) and the hydrogen (H₂) bound in it have also been lost unused as a valuable energy carrier up to now.</i></p> <p><i>In the future, ammonium from liquid residue streams can serve as a source of renewable ammonia and be used as a green fuel and CO₂-free energy vector in solid oxide fuel cells (SOFCs), thereby relieving the environment and the nitrogen cycle and meaningfully recycling green hydrogen from organic sources into the energy cycle.</i></p> <p><i>With a special vacuum membrane distillation technique (VMD), a technology is available for the first time to make ammonia usable as a gas from liquid waste products. The gas form is a basic prerequisite for the energetic utilisation of ammonia in a fuel cell. By combining the "VMD process with an ammonia fuel cell", it is possible to generate electrical energy from liquid residue streams via the intermediate step of ammonia separation.</i></p> <p><i>With the "Ammonia-to-Power" project, the foundation stone was laid for the first time for an energy-efficient, economical and industrial application for the recovery and energetic utilisation of ammonia from liquid waste products.</i></p> <p><i>The result of the project is a newly developed vacuum membrane distillation process by AEE INTEC for recycling ammonia from liquid residue streams with precise knowledge of the most suitable process and operating parameters and NH₃ selectivity, as well as a validated numerical multi-component vacuum membrane distillation model for analysing the theoretical conditions for decoupling ammonia transport and the driving force of water vapour diffusion across the membrane.</i></p> <p><i>The PTFE membrane used has proven to be well suited, with successful separation of NH₃ without wetting phenomena in the challenging media used: centrate water from a digestion tower, biogas digestate from slaughterhouse waste and urine.</i></p> <p><i>The potential to extract ammonia as a gas from these wastewater streams using the VMD process at temperatures between 40-60°C</i></p>

was successfully demonstrated and realised, with NH₃ concentrations of up to 50 g/l achieved experimentally so far. The numerically validated models show a significant increase by using special membranes and module configurations. It has also been successfully shown that in highly concentrated wastewater streams (1 - 8.5 g/l N-NH₄), the VMD process can reduce nitrogen loading by more than 80%. The process is thus fundamentally suitable for efficiently removing nitrogen from heavily polluted wastewater.

The use of ammonia in an SOFC had previously only been investigated to a very limited extent. With regard to SOFC degradation, there have been no reliable results at all for operation with ammonia.

*In the course of this project, the direct electrochemical utilization of ammonia via SOFCs was evaluated at the laboratories of the **Institute of Thermal Engineering (TU Graz)**. Therefore, the direct utilization of ammonia in different types of SOFCs, such as anode and electrolyte supported SOFCs, is investigated. Basic experiments in low fuel utilization revealed excellent performance of ammonia fuels, though the power outputs of equivalent hydrogen/nitrogen-based fuels were not achieved. Using electrochemical impedance, temperature and off-gas measurements demonstrated the impact of the incomplete endothermic ammonia decomposition, which was responsible for the performance gap. Post-mortem analyses by means of scanning electron microscopy of the anode microstructures identified the nitriding effects of nickel, as enlargements, agglomeration and microscopic pores of nickel were present. Next, the SOFCs were operated under high fuel utilization conditions solely with ammonia/steam as well as with the addition of water vapour and methane. During these experiments, excellent ammonia and methane conversions were obtained and the stability of the cells used was confirmed over a period of at least 48 h. With the increase in fuel utilization, a significant reduction in nickel nitridation could be achieved. Finally, a long-term test over 1000 h at 80% fuel utilization conditions was carried out on a stack with ten electrolyte-supported cells. The durability test did not reveal elevated degradation rates compared to stacks fueled with hydrogen-based fuels, therefore showing the great potential of ammonia as a fuel for SOFCs*

The result of the project is a newly developed vacuum membrane distillation process for recycling ammonia from liquid residue streams with precise knowledge of the most suitable process and operating parameters and a validated numerical multi-component vacuum membrane distillation model for analysing the theoretical conditions for decoupling ammonia transport and the driving force of water vapour diffusion across the membrane.

*The system architecture of the ammonia SOFC (heat extraction for MD, ammonia pre-reformer, ammonia transport and storage, anode gas recirculation, material compatibility, system operation) was developed from scratch by **AVL List GmbH** based on an existing development platform for ammonia operation, as were the necessary operating procedures (thermal management, control technology).*

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

	<p><i>The SOFC architecture variant 3 developed has a stack with internal NH₃ decomposition and recirculation. The recirculation of the anode exhaust gas leads to a further increase in electrical efficiency of up to 10 %. This is made possible by the use of an additional blower. This recirculation blower requires electrical power, but it also increases the fuel utilisation efficiency of the system. This is due to the fact that unused H₂ is recirculated into the anode path.</i></p> <p><i>If the ammonia is stored under pressure, the recirculation blower can also be saved, which leads to a further reduction in component costs while at the same time decreasing operating costs due to fuel savings. In conclusion, it can be said that ammonia is an ideal fuel for operating an SOFC system.</i></p> <p><i>In addition, a technical concept for a real-scale plant was developed for the municipal sewage treatment plant in Gleisdorf, on the basis of which a techno-economic evaluation of the new ammonia-to-power technology was carried out.</i></p>
Projekt manager	<i>Dipl. Ing. Christoph Brunner</i>
Institute / Company	<i>AEE - Institute for Sustainable Technologies</i>
Contact address	<i>A-8200 Gleisdorf, Feldgasse 19 Tel.: +43 (0)3112 5886-470, Fax: DW 18 E-Mail: c.brunner@aee.at http://www.aee-intec.at</i>
Partners of the consortium	<i>AVL LIST GmbH Technische Universität Graz TUG – IWT Institut für Wärmetechnik Abwasserverband Gleisdorfer Becken</i>