

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

30/11/2021

Projekttitlel:

Ammonia-to-Power

Projektnummer: 858839

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Ausschreibung	3. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/09/2017
Projektende	30/11/2021
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	50 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	AEE - Institut für Nachhaltige Technologien
AnsprechpartnerIn	Dipl. Ing. Christoph Brunner
Postadresse	AEE - Institut für Nachhaltige Technologien Feldgasse 19, A-8200 Gleisdorf
Telefon	+43 (0)3112 5886-470
Fax	+43 (0)3112 5886-18
E-mail	c.brunner@aee.at
Website	www.aee-intec.at

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Ammonia-to-Power

Energie aus ammoniumhaltigen Abfallströmen mittels Vakuum-Membrandestillation und
Ammoniak-Brennstoffzelle

AutorInnen:

AEE INTEC

Christian Platzer
Elena Guillen-Burrieza
Bettina Muster-Slawitsch
Christoph Brunner

TU Graz

Bernhard Stöckl
Christoph Hochenauer

AVL LIST

Bernd Reiter
Martin Hauth

AWV Gleisdorfer Becken

Peter Schiefer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	5
1 Einleitung.....	7
1.1 Aufgabenstellung.....	9
1.2 Schwerpunkte des Projektes.....	12
1.3 Einordnung in das Programm.....	14
1.4 Verwendete Methoden.....	15
1.5 Aufbau der Arbeit.....	16
2 Inhaltliche Darstellung.....	17
2.1 Ammoniakabtrennung mittels Vakuum-Membrandestillation (VMD).....	17
2.1.1 Chemische Grundlagen des Ammoniums und des Ammoniaks.....	17
2.1.2 Der Vakuum - Membrandestillationsverfahren (VMD).....	20
2.1.3 Charakteristik der Membran.....	22
2.1.4 Relevante Betriebsparameter der VMD.....	27
2.1.5 Bewertungskennzahlen des VMD-Verfahrens.....	37
2.1.6 Identifikation geeigneter Membrane für die Ammoniakgewinnung mittels VMD.....	40
2.1.7 Auswahl der experimentell untersuchte Abwasserströme.....	42
2.1.8 Ammoniakabtrennung mittels VMD - Experimentelles Vorgehen.....	43
2.1.9 VMD - Experimente für drei Anwendungsfälle - Ergebnisse und Diskussion.....	49
2.1.10 Entwicklung und Validierung eines numerisches mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell.....	72
2.1.11 Ergebnisse und Diskussion der VMD Entwicklung.....	80
2.1.12 Identifizierte Forschungsfragen zum Themenkomplex NH ₃ -Gewinnung mittels VMD: 81	
2.2 Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung.....	83
2.2.1 Einleitung.....	83
2.2.2 Versuchsaufbau – Stack Level.....	85
2.2.3 Ergebnisse und Diskussion.....	86
2.2.4 Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung – System Level.....	96
2.2.5 Design und Aufbau eines 5-kW-Ammoniak-SOFC-CHP-Systems.....	104
2.2.6 Inbetriebnahme und System-Performancetests (AVL).....	107
2.3 Entwicklung eines Real-Scale Anlagenkonzeptes.....	112
2.3.1 Der Anwendungsfall Kläranlage Gleisdorf.....	112
2.3.2 Ausbau und Erweiterung der ARA Gleisdorf aktuell in der Planungsphase.....	113
2.3.3 Kenndaten des A2P-Systems - Ermittlung der verfügbaren Ammoniak Fuelmenge und das SOFC-Leistungspotential.....	114
1.1.1 Bestimmung der erforderlichen Membranfläche für das VMD-System:.....	115

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

1.1.2	Integrations- und Scale-up Konzept für den Kläranlagenstandort Gleisdorf.....	116
1.1.3	Diskussion Anwendungsfall Ammonia-to-Power System für die ARA Gleisdorf ..	119
2.4	Technoökonomische Analyse	120
2.4.1	Einsparung, Erträge und Ammortisationsdauer	120
2.4.2	Entwicklung eines Standard- und Worst Case Scenario:.....	121
2.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	123
2.5	Erhebung des Marktpotentiales in Bezug auf mögliche Zielanwendungen	125
2.5.1	Vorgehensmodel der Marktanalyse (Marktstudie)	129
2.5.2	Identifikation potentieller Abwasserströme (Marktkapazität).....	133
2.5.3	Grundlage der Marktstudie.....	134
2.5.4	Darstellung der Untersuchungsbereiche	137
2.5.5	Ergebnis der Marktstudie (Marktpotential).....	155
3	Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	159
3.1.1	Themenkomplex – Vakuum-Membrandestillationsverfahren zur Ammoniak-Gas- Gewinnung aus flüssigen Reststoffen	159
3.1.2	Themenkomplex - Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung – Short Stacks ...	160
3.1.3	Themenkomplex - Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung - System Level...	160
4	Ausblick und Empfehlungen.....	162
5	Literaturverzeichnis.....	163
6	Anhang	172
7	Kontaktdaten.....	179

1 Einleitung

In unzähligen flüssigen organischen Reststoffen wie beispielsweise in Produktionsabwässern von Industrien, in kommunalen Abwässern, Zentraltwässern, Kondensaten aus der Abgasreinigung, Deponiesickerwässern, Gülle, Jauche oder Gärresten sind in erhebliche Mengen Ammoniumionen (NH_4^+) 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 (NH_3) und der darin gebunden Wasserstoff (H_2) als wertvoller Energieträger ungenutzt verloren.

Ammonium aus flüssigen Reststoffströmen kann zukünftig als Quelle für erneuerbaren Ammoniak dienen und als grüner Treibstoff und CO_2 -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.

Die effiziente Rückgewinnung von „Grünen Ammoniak“ als Gas und die Nutzbarmachung und energetische Verwertung von Ammoniak in einer Brennstoffzelle erforderte die Entwicklung neuer angepasster Technologien und einer innovativen Technologiekombination.

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.

Das Ergebnis des Projektes ist ein neu entwickeltes Vakuum-Membrandestillationsverfahren (VMD) zum Recyceln von Ammoniak aus flüssigen Reststoffströme mit genauen Kenntnissen über die geeignetsten Prozess- und Betriebsparameter und ein validiertes numerisches mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell zur Analyse der theoretischen Bedingungen für eine Entkopplung von Ammoniaktransport und der Triebkraft der Wasserdampfdiffusion über die Membran.

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

Zudem gab es noch keine Erkenntnisse über die notwendige Reinheit des Brennstoffs für einen prozesssicheren Betrieb von SOFCs. Die Systemarchitektur der SOFC (Wärmeauskopplung für die VMD, Ammoniak-Vorreformer, Ammoniak Förderung bzw. Speicherung,

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Anodengaszirkulation, Materialverträglichkeit, Systembetriebsweise) wurde ausgehend von einer bestehenden Entwicklungsplattform von Grund auf neu für den Ammoniakbetrieb entwickelt, ebenso die notwendigen Betriebsprozeduren (Thermomanagement, Regeltechnik).

1.1 Aufgabenstellung

Motivation:

In **Kläranlagen** (ARAs) wird, da der Eintrag großer Mengen von Ammonium im Abwasser schädliche Auswirkungen auf die Umwelt hat, dieser durch spezielle Reinigungsschritte reduziert. Besonders bei der Schlammbehandlung bzw.-entwässerung von kommunalen Kläranlagen fallen erhebliche Mengen hochkonzentrierter Abwässer in Form von Rücklauf-Trübwasser an. Die Rückführung des ungereinigten Schlammwasser in die Kläranlage erfordert einen hohen zusätzlichen Energieaufwand in der Abwasserbehandlung.

So erfordert allein die Entfernung der Stickstofffracht aus dem Rücklauf-Trübwasser der Schlammbehandlung von Faultürmen, das sogenannte **Zentratwasser**, in Österreich mehr als 47.000 MWh/a an elektrischer Energie. Dem steht gegenüber das allein in Österreich das energetische Potential dieser Stickstofffracht umgerechnet 49.000 MWh/a ausmacht (Heizwert NH_3 5,2 kWh/ kg NH_3). Aufgrund fehlender Rückgewinnungstechnologien geht auch das zugehörige Ammoniak und der darin gebundene Wasserstoff als wertvoller Energieträger verloren.

Bei der Gewinnung von Biogas aus Reststoffen bleibt ein äußerst stickstoffreicher **Biogas-Gärrest** zurück. Umliegende Landwirtschaftsflächen reichen in stark bewirtschafteten Viehveredelungsregionen häufig nicht aus, um den in Gärresten und Gülle enthaltenen Ammoniumstickstoff ohne negative Umwelteinflüsse auf Felder aufbringen zu können. Der Ammoniumstickstoff in diesen Gärresten kann ebenfalls als wertvoller Energieträger genutzt werden.

Ein weitere zukünftiger Anwendungsfeld für die Technologie können **Autobahnraststätten** (ASFINAG) sein. Die Abwasserkonzentration ist hier überdurchschnittlich hoch, da im Gegensatz zu Haushaltsabwässern kaum eine Verdünnung der Toilettenabwässer erfolgt. Die Ableitung bzw. Entsorgung dieser Abwässer sorgt einerseits für hohe Kosten auf Seiten der Raststätten Betreibern. Andererseits führt die hohe Stickstoffbefrachtung zu Problemen bei der biologischen Abwasserbehandlung in der Kläranlage (ungünstiges Ammonium-Kohlenstoffverhältnis). Der **Urin** trägt auf Raststätten mit bis zu 70 Prozent an der Stickstoffbefrachtung des Abwassers bei. Eine getrennte Sammlung des Urins könnte auf einem Rastplatz relativ einfach erfolgen und eine selektive Rückgewinnung von Ammoniak (NH_3) aus dem Urin mittels „Ammonia-to-Power“-Verfahren wäre aufgrund der hohen Ammonium-Konzentrationen besonders effizient möglich.

Auch in einer Reihe von Industriezweigen fallen stickstoffhaltige Abwässer im großen Umfang an und müssen derzeit kosten- und energieintensiv gereinigt werden. Insbesondere in der Lebensmittelindustrie, in Gerbereien und in der Lederverarbeitenden Industrie, in der Tiermehlproduktion und Tierkörperverwertung sowie in der Düngemittelindustrie fallen Abwässer mit einer hohen Stickstoffbefrachtung an und bieten damit optimale Rahmenbedingungen für den „Ammonia-to-Power“ Ansatz.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bisher im Zuge des Denitrifikationsprozesses der Stickstoff nicht nur in die Luft verloren geht, sondern, dass derzeit dafür auch ein erheblicher Energieaufwand erforderlich ist. Der Wertstoff Stickstoff geht damit für jede weitere Nutzung verloren. Die Herausforderung, den Stickstoff einerseits energieeffizient aus dem Abwasser zu entfernen und in Form von Ammoniak, den enthaltenen Wasserstoff als Brennstoff für eine Brennstoffzelle nutzbar zu machen, wurde innerhalb des Projektes durch eine neue innovative Technologiekombination „Membrandestillations & Ammoniak SOFC-Brennstoffzelle“ gelöst.

Das Lösungskonzept - Das Ammonia-to-Power Verfahren:

Der „Ammonia-to-Power“ Lösungsansatz sieht vor mittels einer Technologiekombination von „Membrandestillation (VMD) & Ammoniak-Brennstoffzelle (SOFC)“ Niedertemperaturabwärme zu verwenden (siehe Abbildung 1) um Ammoniak für die Erzeugung von elektrischer Energie zu generieren. Niedertemperaturabwärme wird als thermische Energiequelle herangezogen um mittels Vakuum-Membrandestillation-Verfahren aus stickstoffhaltigen Reststoffströmen Ammoniak als Gas abzutrennen. Das Ammoniakgas dient als Brennstoff für die SOFC-Brennstoffzelle zur elektrischen Energie- und Wärmeerzeugung. Die Abwärme der Brennstoffzelle ist wiederum als thermische Antriebsenergie für die VMD nutzbar. Der Lösungsansatz entspricht damit gleichermaßen dem „Waste Heat to Power“ Ansatz, indem quasi ungenutzte Niedertemperaturabwärme über die Nutzung von Ammoniak in höherwertiger elektrischer Energie und Hochtemperaturabwärme umgewandelt. Im Projekt „Ammonia-to-Power“ wurde erstmals die innovative Technologiekombination entwickelt und erforscht. In nachstehender Abbildung 1 wird in vereinfachter Form die A2P-Technologie dargestellt, wobei hier die VMD sowie die SOFC als Blackbox dargestellt werden:

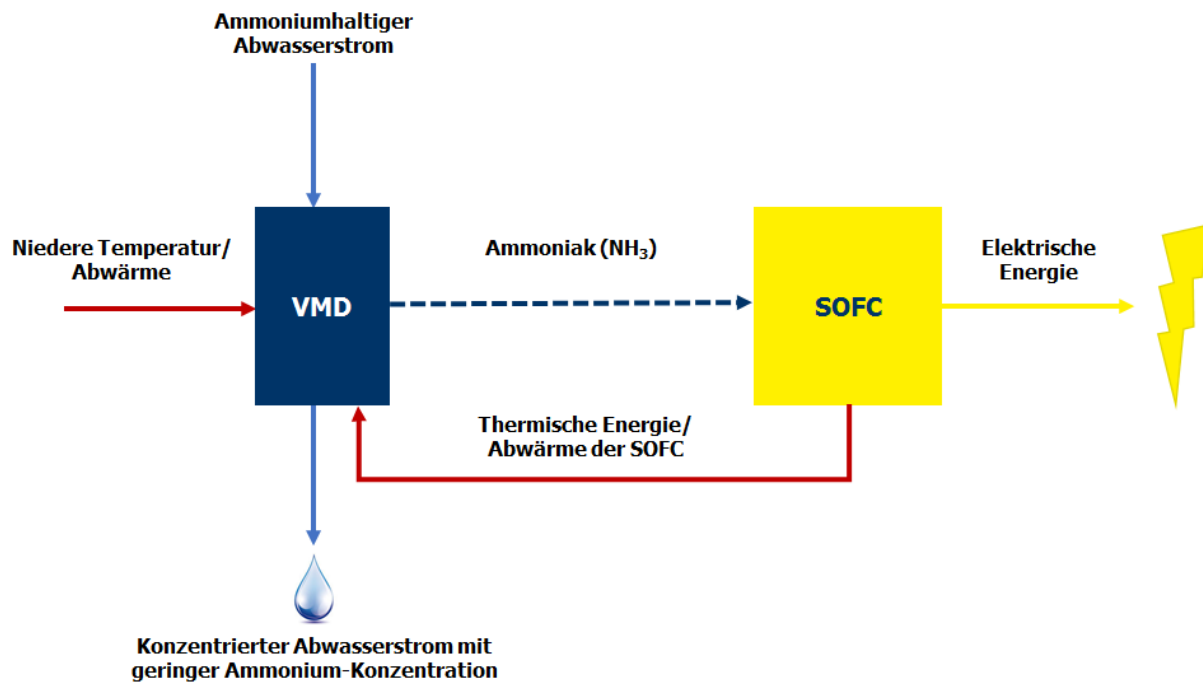


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung der A2P-Technologiekombination (AEE INTEC)

Aufgabenstellung:

Ziel des Projekts „Ammonia-to-Power“ war es ein energieeffizientes und nachhaltiges Verfahren zur Rückgewinnung des Ammoniaks aus flüssigen Reststoffströmen und zur energetischen Verwertung zu entwickeln. Dies ist durch die Anpassung und Weiterentwicklung des Vakuum-Membrandestillations (VMD)-Verfahren zur effizienten NH₃-Gewinnung und eines Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) System an die chemischen, physikalischen und prozesstechnischen Besonderheiten des Ammoniaks erfolgt.

Das Ergebnis des Projektes ist eine optimierte **Vakuum-Membrandestillationsanlage** im Labormaßstab mit einem geeigneten Membrantestzelle und optimierten Betriebsparametern, sowie ein **5 kW_{el} Ammoniak-SOFC CHP** (combined heat and power)-System, worauf aufbauend ein Real-Scale-Konzept ausgearbeitet für die Kläranlage Gleisdorf ausgearbeitet wurde und eine Technoökonomische Bewertung des neuen Verfahrens erfolgte.

Da es eine solches Lösungskonzept gegenwärtig noch nicht gibt, wurde im Rahmen des Projekts das **Marktpotential** für die neue Technologie in Österreich und der EU analysiert. Das Marktpotential für Ammonia-to-Power Systeme in der EU ist erheblich. Hohes Marktpotential und Umsetzungspotential wurde bei kommunalen Kläranlagen (rund 27.000 ARAs mit geeigneter Ausbaugröße) und Biogasanlagen (rund 7.000 Anlage in mit geeigneter Anlagengröße) identifiziert.

1.2 Schwerpunkte des Projektes

Das Ziel ein energieeffizientes und nachhaltiges Verfahren zur Rückgewinnung des Ammoniaks aus flüssigen Reststoffströmen und dessen energetischen Verwertung in einer Brennstoffzelle zu verwirklichen erforderte das Membrandestillations (MD)-Verfahren und das Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) System an die chemischen, physikalischen und prozesstechnischen Besonderheiten des Ammoniaks weiterzuentwickeln und anzupassen.

Der Projektverlauf gliederte sich in vier wesentliche Themenfelder:

1. Der **Technologieentwicklung** des **Vakuum-Membrandestillationsverfahren** mit Entwicklung, Test und Analyse des MD-Systems und eines Membranmodul
2. Der **Entwicklung** und den Tests mit dem **Solid Oxide Fuel Cell- System im Ammoniakbetrieb**
3. Die Entwicklung von **Real-Scale Anlagenkonzepte** für den Kläranlagenstandort Gleisdorf und einer Autobahnraststätte der ASFINAG auf Grundlage der Ergebnisse der Technologieentwicklung.
4. Und einer **Technoökonomische Untersuchung** des neue „Ammonia-to-Power“ - Verfahrens

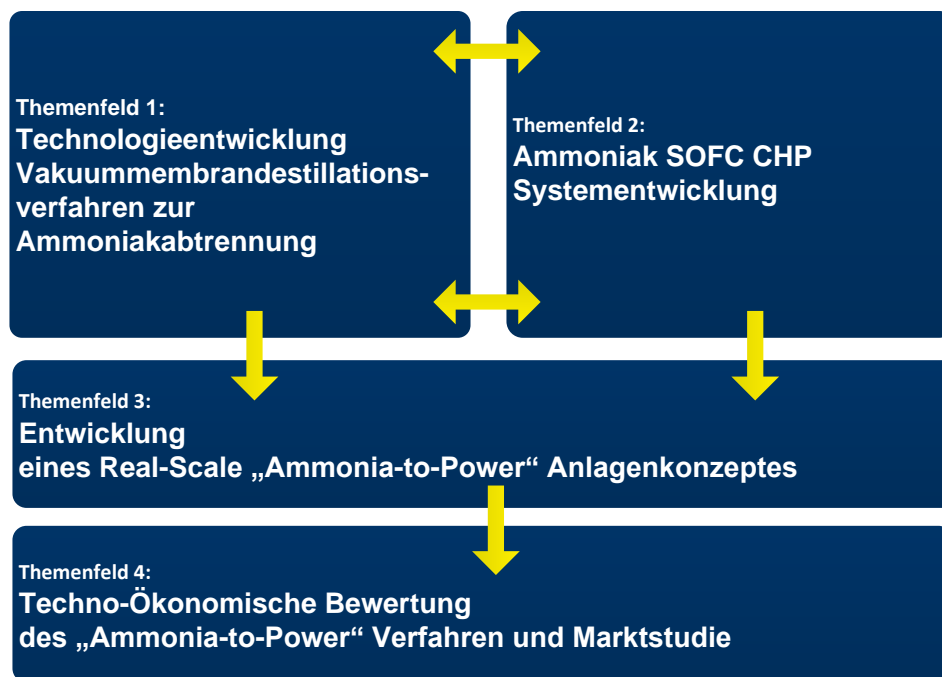


Abbildung 2: Themenfelder des Projektes "Ammonia-to-Power"

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

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

keine belastbaren Ergebnisse. Zudem gab es noch keine Erkenntnisse über die notwendige Reinheit des Brennstoffs für einen prozesssicheren Betrieb von SOFCs. Die Systemarchitektur der SOFC (Wärmeauskopplung für MD, Ammoniak-Vorreformer, Ammoniak Förderung bzw. Speicherung, Anodengaszirkulation, Materialverträglichkeit) musste für den Ammoniakbetrieb von Grund auf neu entwickelt werden, ebenso die notwendigen Betriebsprozeduren (Thermomanagement, Regeltechnik).

Das Ergebnis des Projektes ist ein Vakuum-Membrandestillationsverfahren mit einem neu entwickelten Vakuum-Membranmoduldesign, das für die speziellen **Anforderungen zur Ammoniakabtrennung** entwickelt wurde, sowie genaue Kenntnisse zur Verfahrenssteuerung und -Regelung und über die **optimalen Prozessparameter**.

Für die anschließende Verstromung des Ammoniaks wurde ausgehend von einer bestehenden Entwicklungsplattform das Ammoniak-SOFC-Gesamtsystem neu entwickelt (Vorreformer, Anodenkreislauf, Ammoniakversorgung, Systembetriebsweise).

Darüber hinaus ist ein technisches und wirtschaftliches Konzept für ein Scale-Up erarbeitet worden. Das SOFC-Verfahren wurde als 5kW_{el} Baustein-System konzipiert und kann damit flexibel in 5kW_{el} Schritten an die jeweiligen Leistungsanforderungen angepasst werden.

1.3 Einordnung in das Programm

Das „Energieforschungsprogramm 2016“ des Klima- und Energiefonds soll zur Bereitstellung sicherer, nachhaltiger und leistbarer Energie- und Mobilitätslösungen beitragen. Das Programm bezieht sich auf die gesamte Wertschöpfungskette, von der Energieaufbringung bis hin zur Verwendung.

Ammonia-to-Power wurde innerhalb des Schwerpunkts „*Themenfeld 2 - Energieeffizienz und Energieeinsparung*“ zum Subschwerpunkt „Brennstoffzelle und Wasserstoff“ eingereicht. Neben dem Primärthemenfeld *TF 2/2.3 Brennstoffzelle und Wasserstoff* werden im Projekt zudem Fragestellungen des Themenfeldes *TF 2/2.1 Energieeffizienz in Industrie und Gewerbe* adressiert.

Das vorliegende Projekt trägt zu den 3 Programmzielen des Forschungs- und Technologieprogramms „Energieforschung 3. Ausschreibung“ bei, indem mit dem „Ammonia-to-Power“ Verfahren eine Technologie entwickelt wurde, welches die Energieeffizienz der Abwasserbehandlung in kommunalen und industriellen Anwendungsbereichen steigert und eine Erhöhung des Anteil von erneuerbaren Energien am Energiemix bewirkt, die Kosten für die Bereitstellung neuer erneuerbarer Energievektoren wie „Grünem Ammoniak“ senkt und durch Aufbau von Technologiekompetenz in den Bereichen der Brennstoffzellenentwicklung, der Entwicklung von Membrantrennverfahren und der Anlagenentwicklung und des Prototypenbau die Wettbewerbsfähigkeit österreichischer Unternehmen und Forschungsinstitute nachhaltig stärkt.

1.4 Verwendete Methoden

In der methodischen Vorgehensweise zum Erreichen der Zielsetzung und Beantwortung der wissenschaftlichen Fragestellungen wurde das Projekt „Ammonia-to-Power“ nach dem für Systementwicklungen klassischen Wasserfallmodell strukturiert, wobei Tätigkeiten auf den Erkenntnissen und Ergebnissen seines jeweiligen Vorgängers aufbauten. Die Technologieentwicklung des VMD- Verfahrens und die SOFC-Verfahrensentwicklung wurden parallel umgesetzt wurde.

Der schrittweise Ablauf unter Berücksichtigung der Projektstruktur erfolgte wie in *Abbildung 2: Themenfelder des Projektes "Ammonia-to-Power"* dargestellt:

Themenfeld 1 - VMD Verfahrensentwicklung - Die methodische Vorgehensweise umfasste:

1. Identifikation von **geeigneten Membranmaterialien** sowie (spätere) experimentelle Prüfung der Eignung von MD-Membranen unter Einsatzbedingungen mit den drei Stoffsystemen „Zentratwasser“, „Biogasgärrest“ und „Urin“.
2. Theoretische und **labortechnische Voruntersuchungen** der drei Stoffsysteme „Zentratwasser“, „Biogasgärrest“ und „Urin“ und ihrer Bestandteile
3. Identifikation einer geeigneten **Membranmodulkonfiguration** für die Ammoniakabtrennung aus flüssigen Reststoffen sowie konstruktive Umsetzung eines Technikums-Membranmoduls bzw. einer Testzelle
4. Entwicklung und Validierung eines **numerisches Mehrkomponentenmodell** für die Vakuum-Membrandestillation zur Ammoniakrückgewinnung aus Flüssigkeitsströmen. Die Validierung erfolgt im Rahmen der Versuchsreihen
5. Entwicklung und Konzeption und Aufbau einer **VMD-Membrandestillationsanlage** im Labor der AEE INTEC
6. Durchführen von **Versuchsreihen** und Analyse und Darstellung der Messergebnisse in 2 Phasen:
 - a. Phase 1 – Voruntersuchungen, Machbarkeitsstudie und Versuchsreihen mit künstlichem Abwasser
 - b. Phase 2 – Durchführung und Analyse der Versuchsreihen mit den Stoffsystemen „Zentratwasser“, „Biogasgärrest“ und „Urin“.

Themenfeld 2- SOFC Systementwicklung - Die methodische Vorgehensweise umfasste:

1. Simulative Untersuchung verschiedener Architekturen, mit kalibrierten Stack Model aus den Short Stack Tests.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

2. Experimentelle Evaluierung der Balance-of-Plant Komponenten (Reformer)
3. System Test, Prüfstands unterstützt um verschiedene Architekturen zu verifizieren.

Die methodische Vorgehensweise im Themenfeld 3 – Entwicklung eine Real-Scale Anlagenkonzeptes und Themenfeld 4 – Technoökonomische Bewertung umfasste:

1. Ausarbeitung eines **Konzepts** für eine **Real Scale „Ammonia-to-Power“-Systems** inkl. einer groben Anlagenbemessung für die Anwendungsfälle „Kläranlage Abwasserverband Gleisdorfer Becken“ mit dem Stoffsystem Zentratwasser und einer ASFINAG Autobahnraststätte mit dem Stoffsystem Urin
2. **Monetäre, stoffliche und energetische Bewertung** des Einsatzes des neuen Ammonia-to-Power Verfahrens (**Technoökonomische Bewertung**)
3. Ermittlung des **Marktpotentials** in Bezug auf mögliche Zielanwendungen und –märkte.

1.5 Aufbau der Arbeit

Der vorliegende Bericht ist folgendermaßen aufgebaut:

- Zunächst wird in Kapitel 2 dargestellt, welche Arbeitsschritte zu den Ergebnissen führten.
- Kapitel 3 umfasst die inhaltliche Darstellung der Projektarbeit. Hier finden sich neben einer Beschreibung der Technologie, die im Projekt entwickelten Innovationen sowie ihre Evaluierung.
- Die wesentlichen Projektergebnisse werden in Kapitel 4 zusammengefasst.
- Kapitel 5 gibt einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen und zeigt Empfehlungen sowie den identifizierten Forschungsbedarf der noch notwendig ist um die Technologie zur endgültigen Marktreife zu führen.
- In Kapitel 6 ist weiterführende Literatur gelistet, Kapitel 7 enthält als Anhang Ergebnisse

2 Inhaltliche Darstellung

2.1 Ammoniakabtrennung mittels Vakuum-Membrandestillation (VMD)

Zur Entwicklung des Prozesskonzeptes, werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Ammoniakabtrennung aus flüssigen Stoffströmen, also das Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht sowie die Vakuum-Membrandestillationsverfahren (VMD) erarbeitet und beschrieben.

Zusammenfassung:

Ammonium (NH_4^+) steht im Dissoziationsgleichgewicht mit Ammoniak (NH_3). Mit Hilfe von Temperatur oder pH –Wert Änderungen kann eine Verschiebung des Ammonium-Ammoniak Dissoziationsgleichgewicht in die Richtung Ammoniak erzielt werden.

Das in der Flüssigkeit gelöste Ammonium wird damit in der Membrandestillationsanlage in die Gasphase (= Ammoniak) überführt und kann nun durch die Membran diffundieren. Damit kann der Ammoniak gasförmig abgetrennt werden und ist zur Verwertung in einer SOFC Brennstoffzelle verfügbar. Bei der Vakuum-Membrandestillation (VMD) wird auf der Permeatseite der Membran durch eine Vakuum-Pumpe ein Unterdruck angelegt. Der Unterdruck des Vakuums auf der Permeatseite ist dabei geringer als der Sättigungsdampfdruck der vom Feed zu trennenden flüchtigen Bestandteilen (Ammoniak).

2.1.1 Chemische Grundlagen des Ammoniums und des Ammoniaks

Das Ammonium-Ion NH_4^+ , mit einer Molmasse von M_{NH_4} ist 18,039 g/mol, setzt sich aus einem Atom Stickstoff (N) und vier Atomen Wasserstoff (H) zusammen. Ammonium ist somit eine anorganische Stickstoffverbindung, welche häufig bei der hydrolytischen Spaltung des Harnstoffs (z.B. durch Einleitung häuslicher Abwässer, industrielle Abwässer, etc.) sowie beim biochemischen Abbau von stickstoffhaltigen Substanzen (z.B. Eiweißen, Proteine, Aminosäuren) entsteht. In Gewässern sind geringe Ammonium-Mengen nachweisbar. Hohe Ammoniumkonzentrationen, welche in Form von Stickstoffsalzen gebunden sind, werden durch industrielle, agrarindustrielle, häusliche sowie kommunale Abwässer herbeigeführt (Wuhrmann, Zehender, & Woker, 1947).

In flüssiger Phase wird Ammonium-Ion als schwache Säure charakterisiert. Die zu NH_4^+ zugehörige konjugierte Base ist der in Gasphase vorliegende Ammoniak NH_3 , welcher durch die Abspaltung des H^+ -Proton gebildet wird und somit im chemischen Gleichgewicht mit ihm steht (Koelle, 2012, 2012; Seyfried, Kroiss, Rosenwinkel, Dichtl, & Weiland, 2015).

Ammoniak in Abwasserströmen liegt in zwei Formen vor: als flüchtiger, (freier) Ammoniak und als Ammonium-Ion. Bei der Rückgewinnung von Ammoniak durch diverse Abwasserbehandlungsprozesse wird versucht, das flüchtige Ammoniak abzutrennen und zu maximieren. Dabei ergibt sich ein Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium NH_4^+ und

Ammoniak NH_3 in wässrigen Lösungen, welches wie folgt in der chemischen Reaktionsgleichung beschrieben wird (EL-Bourawi et al., 2007; Wuhrmann et al., 1947):



Der Ammoniak ist ein stechend-riechendes und zudem giftiges Gas (Base), mit einer Molmasse MM_{NH_3} von 17,031 g/mol, welches im Wasser leicht löslich ist.

Das in Gleichung 2-1 angeschriebene Gleichgewicht kann mit Hilfe von Temperatur- bzw. pH-Wert Änderungen verlagert werden, d.h., dass durch die Erhöhung der Temperatur bzw. des pH-Wertes auch der Ammoniakgehalt im Wasser steigt. So beträgt das Verhältnis Ammonium zu Ammoniak bei einem pH-Wert von 7,99 zu 1, d.h. der Anteil an NH_3 beträgt maximal 1 %. Steigt der pH-Wert jedoch auf 9, so steigt auch der Anteil des NH_3 auf 30 %. Sinkt allerdings der pH-Wert, so verkleinert sich der Ammoniakanteil und der Ammoniumanteil wird größer (Danecker, 1963; Weiland, 2008; Wuhrmann et al., 1947).

Dabei ist an dieser Stelle noch anzumerken, dass nur durch die Erhöhung der Temperatur des ammoniumhaltigen Abwasserstroms (Feed-Seite) nicht das gesamte gelöste Ammoniak gelöst werden kann. Dies resultiert daraus, dass ein großer Anteil gelösten Ammoniaks im Wasser zerfällt und dabei instabile NH_4^+ -Lösungen bildet. Jedoch wird durch die Erhöhung des pH-Wertes der wässrigen Feed-Lösung das Vorhandensein des Ammoniaks begünstigt und daher die wässrige Lösung eher mit Ammoniak-Molekülen als mit Ammonium-Ionen angereichert. Dadurch wird die Entfernung des Ammoniaks erleichtert, denn der Dampfdruck von ammoniakhaltigen, wässrigen Lösungen ist höher als jener von Wasser. Demzufolge steigt der Dampfdruck der Lösung an, wenn sich die Ammoniakkonzentration erhöht (EL-Bourawi et al., 2007).

In nachstehender Gleichung wird dieser Zusammenhang zwischen Ammonium und freiem Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturniveaus bzw. pH-Werten graphisch dargestellt. Die freie Ammoniakkonzentration kann durch folgende Gleichung 2-2 ausgedrückt werden (He et al., 2018):

$$c_{[NH_3]} = \frac{c_{[TAN]}}{1 + 10^{4 \times 10^{-8} \times T^3 + 9 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,0356 \times T + 10,072 - pH}} \quad \text{Gleichung 2-2: Anteil des freien Ammoniaks}$$

$c_{[NH_3]}$ und $c_{[TAN]}$ sind dabei die Konzentrationswerte des freien Ammoniaks bzw. des Gesamtammoniumstickstoffs in mol/l; T und pH sind die Temperatur in °C bzw. der pH-Wert der Lösung.

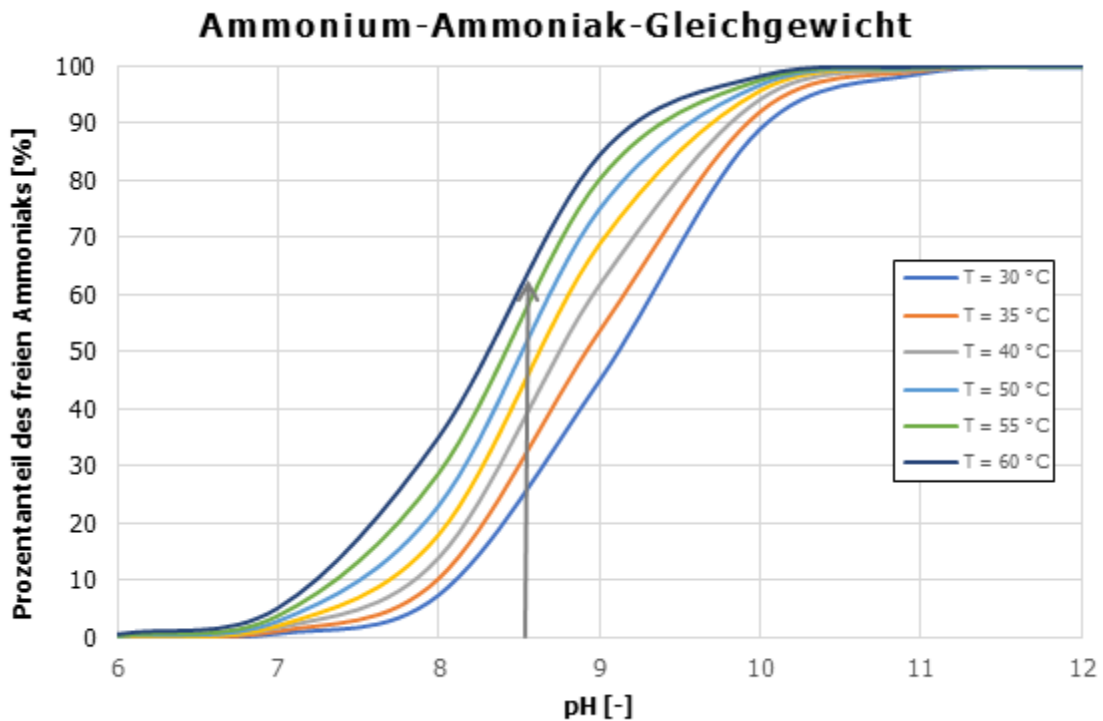


Abbildung 3: Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht in wässrigen Lösungen
(AEE INTEC in Anlehnung an He et al., 2018)

Mit dem theoretischen Wissen, dass NH_3 durch Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts freigesetzt wird, ist es möglich, von einem flüssigen, ammoniumhaltigen Abwasserstrom Ammoniak in der Gasphase abzutrennen. Die Grundlage für das Funktionieren einer Abtrennung des Ammoniaks sind somit ammoniumhaltige Reststoffströme mit einer möglichst hohen Ammoniumkonzentration. Auch ist es unerlässlich, eine optimale Ausgestaltung des Zusammenspiels von Temperatur und pH-Wert zu erstellen und zu identifizieren. Denn wie in Abbildung 3 gesehen werden kann, ist bei höheren Temperaturen bzw. höheren pH-Werten eine größere Abtrennrates des Ammoniaks möglich. Aber um höhere Temperaturen des ammoniumhaltigen Abwasserstroms (Feed-Seite) bzw. einen höheren pH-Wert zu erhalten, muss mehr Energie aufgewendet bzw. mehr Chemikalien zugeführt werden. Dadurch würden sich höhere Kosten für einen erhöhten Energiebedarf sowie auch einen erhöhten Einsatz von mehr Chemikalien ergeben, was aus Gründen der Nachhaltigkeit bzw. der Wirtschaftlichkeit vermieden werden sollte (EL-Bourawi et al., 2007).

2.1.2 Grundlagen des Vakuum - Membrandestillationsverfahren

In nachstehendem Kapitel werden zunächst die Grundlagen des Vakuum - Membrandestillationsprozess erörtert. Dabei wird zunächst allgemein auf die Funktionsweise bzw. den Aufbau eingegangen und der Prozess erläutert.

Um Ammoniak als Brennstoff für eine SOFC-Brennstoffzelle zur elektrischen Energieerzeugung nutzbar zu machen ist notwendig das Ammoniak als Gas aus den stickstoffhaltigen Reststoffströmen abzutrennen und gasförmig in entsprechender Qualität der SOFC bereitzustellen.

Ammonium (NH_4^+) steht im Dissoziationsgleichgewicht mit Ammoniak (NH_3). Mit Hilfe von Temperatur oder pH –Wert Änderungen kann eine Verschiebung des Ammonium-Ammoniak Dissoziationsgleichgewicht in die Richtung Ammoniak erzielt werden.

Das in der Flüssigkeit gelöste Ammonium wird damit in der Membrandestillationsanlage in die Gasphase (= Ammoniak) überführt und kann durch die Membran diffundieren. Dazu wird bei der Vakuum-Membrandestillation (VMD) auf der Permeatseite der Membran durch eine Vakuum-Pumpe ein Unterdruck angelegt.

Bei der **Vakuum-Membrandestillation**, welche Abbildung 4 dargestellt wird, ist die Triebkraft ein Unterdruck (Vakuum), welcher durch eine Vakuum-Pumpe auf der Permeat-Seite erzeugt wird. Auch hierbei steht die Membran in direktem Kontakt mit der Feed-Flüssigkeit. Dabei werden bei gegebenem Unterdruck die dampfförmigen Moleküle (hier: der Ammoniak) durch die Membran transportiert. Um den Dampf transportieren zu können, muss der Unterdruck auf der Permeat-Seite geringer sein als der Sättigungsdampfdruck der vom Feed zu trennendem, flüchtigem Bestandteil. In dieser MD-Konfiguration kondensiert volatiler Wertstoff nicht in der Zelle selbst, sondern geht erst in einem externen Kondensator wieder in die Flüssigphase über (Alkhudhiri, Darwish, & Hilal, 2012a; EL-Bourawi et al., 2006; Melin & Rautenbach, 2007).

Die VMD wird eingesetzt, um von wässrigen Lösungen volatile, organische Komponenten bzw. VOC (*volatile organic components*), auch Ammoniak, zu separieren (Bandini & Sarti, 1999; EL-Bourawi et al., 2007; Lawson & Lloyd, 1996).

Aufgrund eines höheren transmembranen Flusses – verglichen mit anderen MD-Konfigurationen - und geringen Wärmeverlusten durch Leitung hat die VDM zunehmend an Bedeutung gewonnen und wird bereits in vielen Applikationen bevorzugt eingesetzt. Ein weiterer Vorteil der VMD ist, dass schließlich das **Permeat gasförmig vorliegt** und somit auch als Gas für etwaige Prozesse (z.B. Verwertung in einer Brennstoffzelle) verwendet werden kann. Des Weiteren stellt die VMD ein vergleichsweise energiesparendes thermisches Trennverfahren dar, da die Betriebstemperatur unter 50 bis 60 °C liegt. In dieser Konfiguration kann somit in niedrigen Betriebstemperaturbereichen, wie bspw. der Lebensmittelindustrie bzw. bei der Abtrennung von flüchtigen Komponenten aus verdünnten wässrigen Prozesslösungen gearbeitet werden. Als Nachteil der VMD ist zum einen, dass auch wie bei der Sweeping Gas Membran Destillation

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

(SGMD), weitere Apparaturen (z.B. externer Kondensator, geeignete Vakuumpumpe) angeschafft werden müssen, was kostenintensiv ist und mehr Komplexität mit sich bringt. Des Weiteren ist es auch eine Herausforderung, ein geeignetes Design zu wählen, das u.a. Dichtheit gewährt (und Vakuum aufrechterhalten kann) und auch den eingesetzten Stoffen/Komponenten (z.B. Säurebeständigkeit) standhält. Aufgrund des Unterdrucks kann auch das Wetting in den Membran-Poren zunehmen und die Wärmerückgewinnung aufgrund des fehlenden Permeat-Rückflusses wird bei der VMD als weiterer Nachteil deklariert (Abu-Zeid et al., 2015; Alkudhiri et al., 2012a; Melin & Rautenbach, 2007; Sanchez & Tsotsis, 2002; Zhani, Zarzoum, Ben Bacha, Koschikowski, & Pfeifle, 2016; Zhao, Xu, Shang, & Chen, 2013).

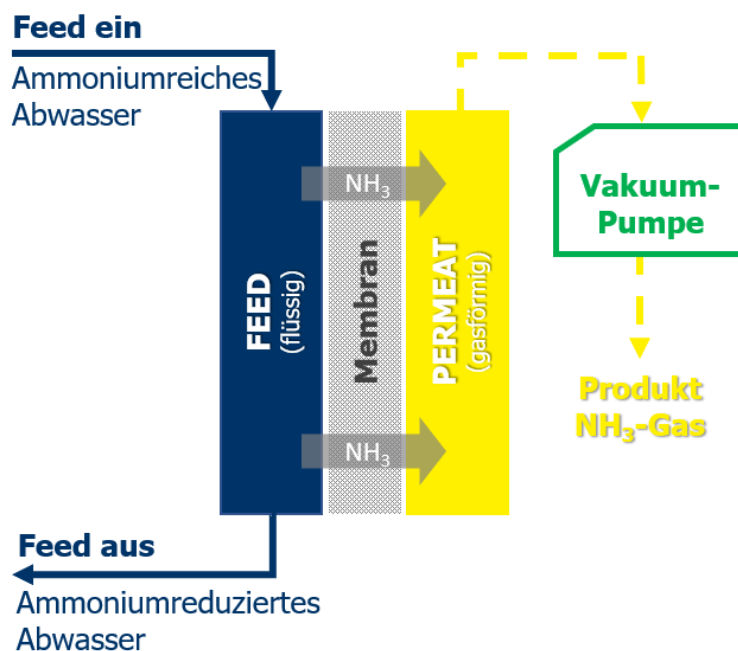


Abbildung 4: das Vakuum-Membrandestillationsverfahren zur NH₃ Abtrennung (AEE INTEC)

2.1.3 Charakteristik der Membran

Um das Funktionieren der MD zu ermöglichen, ist es notwendig, dass die Membran vor allem als Barriere zwischen der Feed- und Permeat-Seite bzw. Phasengrenze fungiert. Neben den hydrophoben Eigenschaften sind jedoch noch weitere Charaktereigenschaften der verwendeten Membran zu berücksichtigen, da diese u.a. den Ablauf und die Ergebnisse des Versuchs bzw. den transmembranen Flux beeinflussen (EL-Bourawi et al., 2006).

Hierbei werden die wesentlichen Charaktereigenschaften aufgezeigt, welche die Performance der Membran bei der VMD und somit den transmembranen Fluss beeinflussen (Alkhudhiri et al., 2012; EL-Bourawi et al., 2006):

- i. Material der Membran
- ii. Membrandicke
- iii. Porengröße und -verteilung
- iv. Porosität der Membran
- v. Tortuosität
- vi. Chemische Stabilität der Membranoberfläche

Nach Lawson & Lloyd (1996) wird die Beziehung zwischen dem transmembranen Fluss („Produktion/Produkt“ auf der Permeat-Seite) und den Charaktereigenschaften wie folgt dargestellt (EL-Bourawi et al., 2006):

$$J \propto \frac{r^a \varepsilon}{\delta \tau}$$

Gleichung 2-3:
Beschreibung des transmembranen Flusses durch die Membraneigenschaften

J	Transmembraner Fluss, in [kg/m ² -h]
r	Durchschnittlicher Radius der Membranporen, in [m]
a	Faktor von 1 oder 2, um Knudsen Diffusion und die Viskosität des Flusses darzustellen, in [-]
ε	Porosität der Membran, in [-]
δ	Dicke der Membran, in [m]
τ	Tortuosität, in [-]

In den nachfolgenden Kapiteln werden die angeführten Membraneigenschaften näher beschrieben und es wird aufgezeigt, wie der transmembrane Fluss dadurch beeinflusst werden kann.

Durch den Einfluss dieser Parameter kann zusammenfassend der B-Koeffizient der Membran bestimmt werden. Dadurch lässt sich der transmembrane Fluss letztlich als Funktion vom absoluten Druck, welche die treibende Kraft im VMD-Prozess darstellt, und dem B-Koeffizient beschreiben (Ramon, Agnon, & Dosoretz, 2009).

Gleichung 2-4:

Transmembranen Fluss als Funktion des absoluten Drucks & B-Koeffizienten

$$J = \Delta p \times B$$

Δp	Absoluter Druck (treibende Kraft), in [mbar]
B	B-Koeffizient der Membran, in [kg/m ² -h-mbar]

Material der Membran

Die im MD-Verfahren verwendeten Membranen weisen hydrophobe Eigenschaften auf, um das Eindringen oder auch nur das Benetzen von Flüssigkeiten in den Poren der Membran zu vermeiden. Dabei werden für MD-Prozesse Membranen verwendet, die eigentlich für die Mikrofiltration hergestellt werden, welche zumeist aus Polypropylen (PP), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polytetrafluoroethylene (PTFE) bestehen. Diese Membrane können sowohl für Flachmembrane, aber auch für röhrenförmige Module verwendet werden. Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass die thermische Leitfähigkeit so gering wie möglich ist, um einen möglichst hohen Flux zu erzielen und die Verluste durch Wärmeleitung zu reduzieren (Alkhudhiri et al., 2012; Ding, Ma, & Fane, 2003; EL-Bourawi et al., 2006; EL-Bourawi et al., 2007; Li & Sirkar, 2005).

Membrandicke

Die Dicke der Membran δ in μm hat eine bedeutende Eigenschaft bei Membrandestillationsverfahren, denn diese übt einen invers-proportionalen Einfluss auf den transmembranen Fluss aus. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Dicke der Membran der transmembrane Fluss abnimmt, da der Widerstand des Massentransports der Moleküle über die Membran erhöht wird, obwohl gleichzeitig die Wärmeverluste durch Leitung geringer werden (hohe Wärmeeffizienz). Damit eine optimierte Kombination aus Membrandicke, transmembranen Fluss, Massentransport und der Wärmeeffizienz erzielt werden kann, sollte die Membrandicke zwischen 30 und 60 μm gewählt werden (Abu-Zeid et al., 2015; EL-Bourawi et al., 2006; Laganà, Barbieri, & Drioli, 2000).

Porengröße und -verteilung

Die Porengröße spielt dahingehend eine wichtige Rolle, da diese den Output und auch die Membranbenetzung mit Flüssigkeit wesentlich beeinflussen. Denn die Porengröße verhält sich direkt-proportional zum transmembranen Fluss, d.h., dass sich mit Vergrößerung der Membranporen auch der Flux erhöht, jedoch sinkt der Flüssigkeitseintrittsdruck (*Liquid entry pressure, wetting pressure* oder LEP), der zu mehr Benetzung der Poren mit Flüssigkeit führt. Der LEP ist der maximale hydrostatische Druck, welchem die Membran standhalten kann, ohne die hydrophobe Eigenschaft zu verlieren und somit das Eindringen von Feed-Flüssigkeit in die Poren

ermöglicht. Beschrieben wird der LEP anhand der Young-Laplace für zylindrische Poren nach Franken, Nolten, Mulder, Bargeman, & Smolders (1987) (Alkhudhiri et al., 2012; Servi et al., 2017):

$$LEP = \Delta p = p_f - p_p = \frac{-2B\gamma_l \cos(\theta)}{r_{max}}$$

Gleichung 2-5:
Young-Laplace-Gleichung (LEP)

Δp	Liquid entry pressure (LEP), in [Pa]
p_f	Hydraulischer Druck auf der Feed-Seite, in [Pa]
p_p	Hydraulischer Druck auf der Permeat-Seite, in [Pa]
B	Geometrische Faktor der Pore (wobei 1 = zylindrische Poren)
γ_l	Flüssige Oberflächenspannung, in [N/m]
θ	Kontaktwinkel (<i>Contact angle</i> , CA) zwischen Flüssigkeit und Membran, in [°]
r_{max}	Maximaler Radius der Membranporen, in [m]

Ein hoher LEP-Wert resultiert daraus, dass der CA hoch ist (hoher Grad der hydrophoben Eigenschaft der Membran), die Porengröße sowie die Energie der Oberfläche gering und die Oberflächenspannung möglichst hoch ist (Alkhudhiri et al., 2012).

Da auch der Kontaktwinkel θ den LEP beeinflusst, wird dieser kurz beschrieben. Mittels des Kontaktwinkels wird gemessen, ob die Membran hydrophobe Eigenschaften aufweist. Wie in Abbildung 5 : gesehen werden kann, liegt hydrophobes Verhalten vor, wenn der $\theta >$ als 90° ist; wird hingegen ein θ geringer 90° erreicht, wird von hydrophil, also Wasser aufnehmend, gesprochen (Kim & Harriott, 1987).

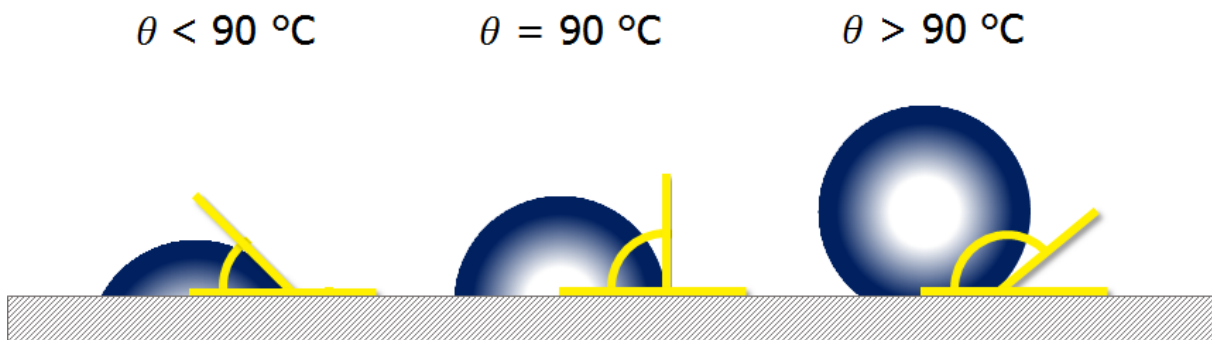


Abbildung 5 : Kontaktwinkel Messung zu unterschiedlichen Winkeln
(AEE INTEC in Anlehnung an Wenger GmbH, 2018)

Es kann die Gefahr bestehen, dass der Druck auf der Feed-Seite den zulässigen LEP übersteigt, somit die hydrophoben Eigenschaften der Membran verloren gehen und die Poren mit Flüssigkeit benetzt werden (Membranbenetzung). Um dieser Benetzung entgegenzuwirken, ist ein möglichst hoher LEP durch die Wahl einer hohen hydrophoben Eigenschaft der Membran sowie eine

geringe, maximale Porengröße von Vorteil. Nach EL-Bourawi et al. (2006) und Lawson & Lloyd (1996) liegt die Porengröße für Membrane bei MD zwischen 100 nm und 1 μm (Alkudhiri et al., 2012; Drioli, Ali, & Macedonio, 2015; EL-Bourawi et al., 2006; Lawson & Lloyd, 1996).

An dieser Stelle ist noch anzumerken, dass eine Benetzung der Membranporen mit Flüssigkeit aufgrund des vorherrschenden Unterdrucks auf der Permeat-Seite größer ist als bei anderen MD-Konfigurationen. Somit ist es sinnvoll, in dieser Konfiguration einen Membran mit geringerer Porengröße zu wählen (Abu-Zeid et al., 2015).

Porosität der Membran & Tortuosität

Eine weitere wichtige Charaktereigenschaft der Membran stellt die Porosität ε dar. Diese gibt den Anteil des Volumens der Poren, also das Hohlraumvolumen (poröser Anteil) zum gesamten Volumen der Membran an. Dabei gilt, je höher der Grad an Porosität, desto größer ist die Oberfläche, wo die Verdampfung stattfindet. Somit steigt auch direkt proportional der transmembrane Fluss unabhängig davon, welche MD-Konfiguration verwendet wird. Auch die Verluste durch Wärmeleitfähigkeit reduzieren sich, da der Wärmekoeffizient des Gases kleiner ist als des verwendeten Polymers (Baker, 2012; EL-Bourawi et al., 2006).

Typischerweise haben mikroporöse Membranen eine durchschnittliche Porosität im Bereich von 0,3-0,85 (Alkudhiri et al., 2012; EL-Bourawi et al., 2006).

In nachstehender Gleichung (Smolder-Franken-Gleichung) kann die Porosität theoretisch ermittelt werden (Alkudhiri et al., 2012; EL-Bourawi et al., 2006; Smolders & Franken, 1989).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{pol}}$$

Gleichung 2-6:

Smolder-Franken-Gleichung (Porosität)

ρ_m Dichte der Membran, in $[\text{kg}/\text{m}^3]$
 ρ_{pol} Dichte des Polymermaterials, in $[\text{kg}/\text{m}^3]$

Praktisch lässt sich die Porosität ermitteln, indem man die Membran vor und nach dem Füllen der Poren mit einer inerten Flüssigkeit wiegt (Baker, 2012).

Die Tortuosität τ einer porösen Membran zeigt das Verhältnis der durchschnittlichen Porenlänge zur Dicke der Membran auf. In Gleichung 2-7 wird die Tortuosität mit der Macki-Meaures-Gleichung beschrieben, welche u.a. zur erfolgreichsten Korrelation zur Abschätzung der Tortuosität zählt. Dabei wird hier Bezug auf den Faktor der Tortuosität dem Polymeranteil der Membran genommen (Iversen, Bhatia, Dam-Johansen, & Jonsson, 1997).

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon}$$

Gleichung 2-7:

Macki-Meaures-Gleichung (Tortuosität)

Daraus ergibt sich, je höher der Wert der Tortuosität ist, desto geringer ist der transmembrane Fluss, da mehr Widerstand gegeben ist, als bei einem niedrigeren Wert (EL-Bourawi et al., 2006; Srisurhanm Jiratananon, & Fane, 2006).

In der Abbildung 6 wird nun der Querschnitt von porösen Membranen mit unterschiedlichen τ – Werten vereinfacht dargestellt.

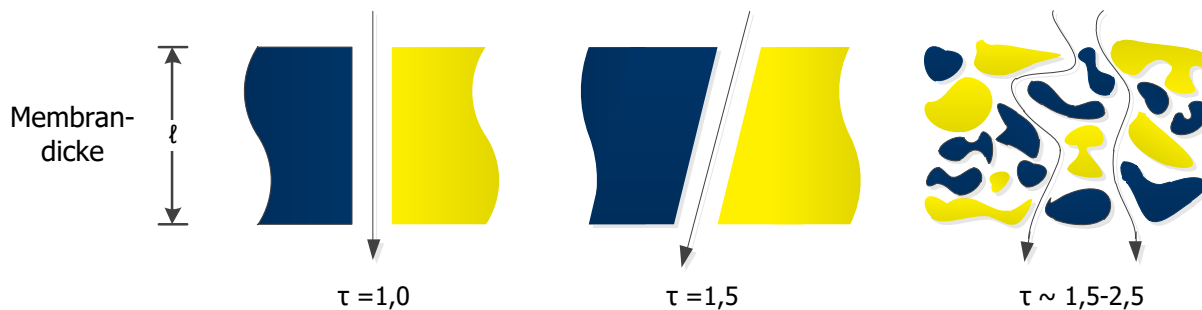


Abbildung 6: Querschnitt einer porösen Membran mit unterschiedlichen τ -Werten (AEE INTEC in Anlehnung an Baker, 2012)

Hierbei kann gesehen werden, dass zylindrische Poren im rechten Winkel zur Membranoberfläche eine Tortuosität von 1 haben, d.h. die mittlere Porenlänge entspricht der Membrandicke.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass bei einem τ von 1 die dampfförmigen Moleküle ohne Widerstand die Membran passieren können, was dem Idealfall entspricht. In der Praxis bilden die Poren jedoch keine geraden Wege, sondern einen gewundenen Weg durch die Membran. Das diffundierende Molekül muss somit in „Schlangenlinien“ durch die Membran wandern. Dabei werden höhere τ -Werte angenommen, da der Weg durch die Membran größere Widerstände aufweist und somit auch den Flux schmälert (Baker, 2012; EL-Bourawi et al., 2006).

In der MD wird im Durchschnitt ein τ -Wert von 1 bis 2,5 angenommen, wobei bereits schon höhere Werte von 3,9 gemessen wurden (EL-Bourawi et al., 2006; Fernández-Pineda, Izquierdo-Gil, & García-Payo, 2002).

Chemische Stabilität

Da im Bereich von MD mit verschiedenen Substanzen und Abwasserströmen (säure- und basenbeständig) gearbeitet wird, spielt auch die chemische Stabilität eine wesentliche Rolle, um die Langzeitstabilität zu gewährleisten. Deshalb sollte die verwendete Membran geprüft werden, ob diese für den jeweiligen Zweck geeignet ist. Deshalb ist auch herauszufinden, wie die Substanz mit der Membran reagiert, da dies Einfluss auf die Membranmatrix, wie auch die Oberflächenbeschaffenheit hat (Drioli et al., 2015; EL-Bourawi et al., 2006; Tomaszewska, 2001).

2.1.4 Relevante Betriebsparameter der VMD

Da nicht nur die Charaktereigenschaften der Membran Einfluss auf die Funktionsweise der MD bzw. den transmembranen Fluss ausüben, werden auch die wesentlichen Einfluss- bzw. Betriebsparameter angeführt. Es ist zudem wichtig zu wissen, welche Parameter Einfluss auf den Prozess bzw. den transmembranen Fluss haben und ob sich diese gering oder stark auf das Ergebnis auswirken. Bei der VMD sind es folgende (EL-Bourawi et al., 2006; EL-Bourawi et al., 2007):

1. Volumenstrom bzw. Strömungsgeschwindigkeit auf der Feed-Seite
2. Feed-Temperatur
3. Feed-Konzentration
4. Vakuum-Druck (Unterdruck) auf der Permeat-Seite
5. pH-Wert

Nachstehend werden diese Einflussgrößen kurz beleuchtet und aufgezeigt, inwieweit der transmembrane VMD-Fluss durch Variieren dieser Parameter bzw. durch den Einfluss von etwaigen Störgrößen beeinflusst wird; der Fokus wird dabei auf ammoniumhaltige Feed-Ströme gelegt.

Volumenstrom & Strömungsgeschwindigkeit

Durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf der Feed-Seite der transmembrane Flux auf der Vakuum-Seite erhöht wird. Dabei konnten Chen, Ho & Yeh (2009) aufzeigen, dass negative Effekte, wie die Temperatur- und Konzentrationspolarisation aufgrund höherer Strömungsgeschwindigkeiten reduziert werden können (Abu-Zeid et al., 2015).

Auch bei der Abtrennung von Ammoniak konnte EL-Bourawi et al. (2007) beweisen, dass der NH_3 -Abscheidegrad durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten aufgrund geringerer Temperatur- und Konzentrationspolarisation mit der Zeit zunimmt. Denn dadurch werden mehr Turbulenzen bzw. Verwirbelungen an der Feed-Zulaufgrenzschicht neben der Membranoberfläche erzeugt, was zu einer Verbesserung des Wärme- und Stofftransports zur Membranoberfläche und somit zur erhöhten Ammoniakabscheidung führt. Weiters wird bestätigt, dass durch die Erhöhung der Zulaufgeschwindigkeit sowohl der transmembrane Fluss und der Stoffübergangskoeffizient ansteigen als auch der NH_3 -Separationsfaktor in vergleichweisem Ausmaß erhöht wird (EL-Bourawi et al., 2007).

Der NH_3 -Abscheidegrad $R\%$ oder auch die Ammoniakabtrennrates von wässrigen Lösungen wird wie folgt berechnet (EL-Bourawi et al., 2007):

$$R\% = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100$$

Gleichung 2-8:
NH₃-Abscheidegrad

$R\%$	Abscheidegrad von NH ₃ , in [%]
c_0	NH ₃ -Anfangskonzentration, in [g/l]
c_t	NH ₃ -Endkonzentration, in [g/l]

Der NH₃-Separationsfaktor ist ein qualitatives Instrument, um den Trenngrad des Ammoniakabbauprozesses ermitteln zu können. Der Separationsfaktor S_t wird wie folgt berechnet (EL-Bourawi et al., 2007):

$$S_t = \frac{(c_{NH_3}/c_{H_2O})_p}{(c_{NH_3}/c_{H_2O})_f}$$

Gleichung 2-9:
NH₃-Separationsfaktor

S_t	Separationsfaktor von NH ₃ , in [-]
c_{NH_3}	Konzentration von NH ₃ , in [g/l]
c_{H_2O}	Konzentration von Wasser, in [g/l]
<i>Index p</i>	Konzentration auf der Permeat-Seite
<i>Index f</i>	Konzentration auf der Feed-Seite

Der Separationsfaktor ist eine wichtige Größe, da festgestellt werden muss, wie viel NH₃ auf der Vakuum-Seite produziert werden kann und wie groß der Anteil an Wasser im transmembranen Fluss ist. Dabei wird hier sowohl die Feed- als auch die Vakuum-Seite für die Berechnung des Separationsfaktors herangezogen.

Im Falle der A2P-Experimente ist es wichtig zu wissen, wie viel Ammoniak vom Feed-Strom abgetrennt werden. Dabei wird versucht lediglich NH₃ mit möglichst geringem Wasseranteil abzutrennen, um es im Anschluss in einer besseren Qualität als Brennstoff verwenden zu können. Daher wird als Bewertungskennzahl dafür die Selektivität oder Trennschärfe ermittelt, welche wie folgt berechnet wird:

$$\beta = \frac{J_{NH_3}}{J_{gesamt}} = \frac{J_{NH_3}}{J_{wasser} + J_{NH_3}}$$

Gleichung 2-10:
Selektivität

β	Selektivität/Trennschärfe von NH ₃ , in [-]
J_{NH_3}	NH ₃ -Fluss, in [kg/m ² -h]
J_{gesamt}	Wasser-Fluss, in [kg/m ² -h]
J_{gesamt}	Gesamter transmembraner Fluss, in [kg/m ² -h]

Dabei wird für die Berechnung der Selektivität lediglich die Vakuum-Seite (Kondensator) betrachtet, da es ggf. auf der Feed-Seite etwaige Leckagen gibt und somit die tatsächliche NH₃-

Menge dadurch verringert oder verfälscht wird. J_{NH_3} , J_W und J_{gesamt} werden jeweils mit den dafür vorgesehenen Messgeräten (Waage und pH-Wert der Kondensator-Lösung) berechnet.

Feed-Temperatur

Wie in den anderen MD-Konfigurationen spielt die Feed-Temperatur auch in der VMD eine bedeutende Rolle, da mit höheren Feed-Temperaturen einhergehend auch der transmembrane Fluss zunimmt. Dies resultiert daraus, dass durch Erhöhung der Feed-Temperatur auch der Dampfdruck des Feed (hier der Dampfdruck von NH_3) ansteigt und somit der Druckunterschied über die Membran ($\Delta p = p_{f,hydrostatisch} - p_{vakuum} = \text{Triebkraft}$) von der Feed- auf die Permeat-Seite vergrößert wird. Der exponentielle Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der Auswirkung der Feed-Temperatur auf den Flux kann über die Antoine-Gleichung beschrieben werden (Abu-Zeid et al., 2015; Boubakri, Hafiane, & Bouguecha, 2017; Chiam & Sarbatly, 2013; EL-Bourawi et al., 2006; Qianliang, Jun, Zhenghui, Liwei, & Panpan, 2011):

$$\ln(p_{sat}) = A - \frac{B}{T_f + C}$$

Gleichung 2-11:
Antoine-Gleichung

p_{sat}	Sättigungsdampfdruck, in [Pa]
A	empirische, stoffbezogene Parameter, in [-]
B	empirische, stoffbezogene Parameter (molare Verdampfungsenthalpie), in [-]
C	empirische, stoffbezogene Parameter, in [-]
T_f	Temperatur der wässrigen Lösung im Feed-Kreislauf, in [K]

Auch bei der Abtrennung von Ammoniak wurden durch höhere Feed-Temperaturen auch signifikant höhere Abscheidegrade erzielt. Jedoch wird bei höheren Feed-Temperaturen ein niedrigerer NH_3 -Separationsfaktor erzielt, da auch der Wasserdampfdruck mit höheren Temperaturen ansteigt (EL-Bourawi et al., 2007).

Da es jedoch durch Ammonium-Ionen in der Feed-Lösung (nicht-volatile Ionen) zu einer Erniedrigung des Dampfdrucks des Wassers führt, ist es notwendig auch den Partialdruck des Ammoniaks miteinzubeziehen. Daher wird das Raoult'sche Gesetz angewendet. Dies gibt den Partialdruck der Komponenten einer flüssigen Mischung in der koexistierenden Gasphase wieder und kann wie folgt beschrieben werden (Wedler, 1987):

$$p_i = x_i \times p_i^*$$

Gleichung 2-12:
Raoult'sche Gesetz

p_i	Partialdampfdruck eines Stoffes i über der Lösung, in [mbar]
x_i	Stoffmengenanteil des Lösungsmittels, in [-]
p_i^*	Dampfdruck des Stoffes i in reinem Zustand (Lösungsmittel), in [mbar]

Dabei ist in einer idealen Lösung der Dampfdruck p_i einer Komponente i proportional zum Dampfdruck p_i^* der reinen Komponente i und hängt vom Molenbruch x_i in der flüssigen Phase ab. Dabei ist der Molenbruch wie folgt berechnet:

$$\frac{p_i}{p_i^*} = x_j = \frac{n_j}{n_i + n_j}$$

Gleichung 2-13:
Stoffmengenanteil der
gelösten Substanz

x_j	Stoffmengenanteil der gelösten Substanz bzw. relative Dampfdruckerniedrigung, in [-]
n_i	Stoffmenge des Lösungsmittels, in [mol]
n_j	Stoffmenge des gelösten Stoffes, in [mol]

Um dieses Gesetz anhand eines Beispiels veranschaulichen zu können, wird nachfolgend der Dampfdruck von Wasser (eine Komponente) mit dem gesättigten Dampfdruck von Wasser mit Ammoniumsulfat (Zwei-Komponenten-Gemisch) bei 30 °C und 10 g_{NH4}/l in 20 Liter destilliertem Wasser verglichen. Daraus ergeben sich folgende Dampfdrücke (Haynes, 2015; Internetchemie.info, 2017):

- $p_{w,30^\circ C} = 42,45 \text{ mbar}$
- $p_{w+(NH_4)_2SO_4,30^\circ C} = 38,6 \text{ mbar}$

Daraus kann abgeleitet werden, dass der Dampfdruck sich in einem Zwei-Komponenten-Gemische, hier durch die Beimischung von Ammoniumsulfat (in Form von Salz), reduziert. Die einzelnen Dampfdrücke von Wasser und Ammoniumsulfat bei verschiedenen Temperaturen bei einer Konzentration von 10 g_{NH4}/l wurden aus der Literatur entnommen (Haynes, 2015).

Feed-Konzentration

Der Einfluss der Feed-Konzentration zum VMD-Fluss hängt im Wesentlichen von der abzutrennenden Komponente ab, d.h. es ist zu unterscheiden, ob es sich um nicht-volatile (z.B. Salze) oder volatile (z.B. Alkohol) Substanzen handelt (Chiam & Sarbatly, 2013).

Sind nicht-flüchtige Substanzen das abzutrennende Medium, dann reduziert sich der transmembrane Fluss durch den Anstieg der Feed-Konzentration, da diese nun in der Feed-Flüssigkeit gelöst vorliegen. Der Grund dafür ist, dass der Partialdruck durch die nicht-volatile Komponente verringert wird, die Triebkraft der MD aber abnimmt. Weiters ist der geringere Partialdruck auch auf die Konzentrationspolarisation zurückzuführen, wobei hier eine Grenzschicht an der Membran gebildet wird und die Konzentration auf der Feed-Seite zunimmt (Chiam & Sarbatly, 2013; EL-Bourawi et al., 2007).

Handelt es sich jedoch um volatile Komponenten in wässrigen Lösungen, dann steigt der Flux mit zunehmender Konzentration durch die gelösten volatilen Substanzen in der Feed-Flüssigkeit an.

Dies resultiert daraus, dass der Partialdruck und der Aktivitätskoeffizient des flüchtigen, gelösten Stoffes ansteigen (Chiam & Sarbatly, 2013).

Bei der Abtrennung von Ammoniak mittels VMD wurde von EL-Bourawi et al. (2007) aufgezeigt, dass der gesamte transmembrane Fluss (Wasser und NH_3) mit hoher Feed-Konzentration zunimmt. Dies resultiert daraus, dass die wässrige, NH_3 -haltige Feed-Lösung einen höheren Dampfdruck aufweisen kann als reines Wasser und durch den Anstieg der NH_3 -Konzentration einhergehend auch der Dampfdruck ansteigt. Weiters wurde angemerkt, dass bei NH_3 -Feed-Konzentrationen über 0,65 M die Abtrennrates von Ammoniak reduziert wird. Das ist darauf zu schließen, dass sich die Viskosität der Flüssigkeit erhöht und die Flussgeschwindigkeit durch eine geringe Reynoldszahl verschlechtert. Durch diesen Effekt werden auch die Temperatur- und Konzentrationspolarisation begünstigt, was Auswirkung auf den Massentransport hat (EL-Bourawi et al., 2007).

Vakuum-Druck (Unterdruck) auf der Permeat-Seite

Der Vakuum-Druck auf der Permeat-Seite ist in der VMD-Konfiguration ein wichtiger Faktor, da dieser sowohl den transmembranen Fluss als auch die Betriebs- und Funktionsweise der VMD wesentlich beeinflusst. Jedoch ist aufgrund des vorherrschenden Unterdrucks auf der Permeat-Seite die Wahrscheinlichkeit höher, dass Wetting in den Membranporen auftritt (Abu-Zeid et al., 2015).

Mit der Erhöhung des Vakuums (= geringerer Druck auf der Permeat-Seite) steigt auch der transmembrane Flux in der VMD-Konfiguration an, da die Triebkraft, also der Druckunterschied über die Membran, erhöht wird. EL-Bourawi et al. (2007) hat weiters aufgezeigt, dass der transmembrane Fluss, bestehend aus Wasser und mitgeführtem Ammoniak (Ammoniak-Abscheidegrad), erhöht wird, wenn das Vakuum größer ist. Dies ist auf einen höheren Stoffübergangskoeffizienten zurückzuführen. Ein höheres Vakuum auf der Permeat-Seite wirkt sich aber negativ auf den NH_3 -Separationsfaktor aus, denn dadurch gelangen auch mehr Wassermoleküle auf die Permeat-Seite. Auf Grundlagen dieser Erkenntnisse ist es ratsam, einen Vakuum-Druck zu wählen, welcher die Verdampfung eines möglichst hohen Anteils an Ammoniak in einer wässrigen Lösung begünstigen und nur einen geringeren Anteil an Wasserdampfmolekülen durch die Membran diffundieren lässt, um einen höheren NH_3 -Separationsfaktor erzielen zu können. Dabei sollte ein Vakuum-Druck gewählt werden, der höher als der Wasserdampfdruck, aber niedriger als der NH_3 -Dampfdruck zur entsprechenden Temperatur ist, um den Transport von Wasser zu reduzieren (Abu-Zeid et al., 2015; Chiam & Sarbatly, 2013; EL-Bourawi et al., 2006; EL-Bourawi et al., 2007).

pH-Wert

Durch die Erhöhung des pH-Wertes der wässrigen Feed-Lösung wird dessen Ammoniakgehalt stärker begünstigt als jener der Ammonium-Ionen. Der Grund dafür ist, dass sich die chemische Gleichgewichtsreaktion (siehe Gleichung 2-1) nach links zur Produktion von NH_3 aufgrund einer höheren Löslichkeit durch einen höheren pH-Wert verschiebt (EL-Bourawi et al., 2007).

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

EL-Bourawi et al. (2007) konnte nach Versuchen mit hohen und niedrigen Anfangskonzentrationen bzw. mit und ohne Anpassung des pH-Wertes im Feed feststellen, dass auch bei niedrigeren Anfangskonzentrationen die Anpassung des pH-Wertes den NH_3 -Separationsfaktor wesentlich beeinflusst. Durch die Zugabe einer Lauge, wie bspw. Natriumhydroxid ($NaOH$; pH-Wert = 13), wird der pH-Wert der wässrigen Feed-Lösung erhöht. Das Vorhandensein des freien Ammoniaks wird dadurch begünstigt und somit wird der Abscheidegrad und der NH_3 -Separationsfaktor wesentlich erhöht (EL-Bourawi et al., 2007).

In der Abbildung 7 wird das Gleichgewicht von Ammonium-Ammoniak in Bezug auf den pH-Wert graphisch dargestellt. Die Reaktionsgleichung dafür kann der Gleichung 2-1 entnommen werden.

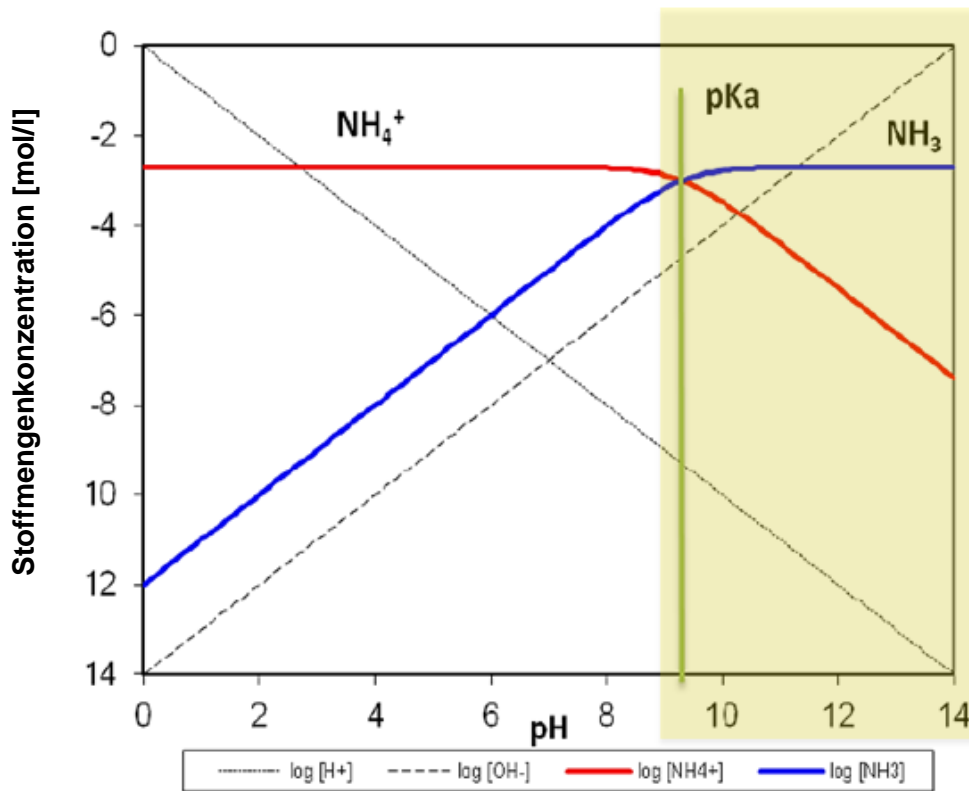


Abbildung 7: Abhängigkeit des Ammonium-Ammoniak-Gleichgewichts in Bezug auf den pH-Wert (Licon Bernal, E. E., Casas Garriga, S., Alcaraz, A., Cortina Pallás, J. L., & Valderrama Angel, C. A., 2012)

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass das freie Ammoniak bei einem pH-Wert größer 9 begünstigt wird und dadurch vollständig in der Gasphase vorliegt. Daher wird auch bei den folgenden Versuchen der pH-Wert adjustiert, um auch den NH_3 -Flux erhöhen zu können und somit möglichst viel NH_3 produziern zu können.

2.1.4.1 Wärme- & Stofftransportmechanismus in VMD-Prozessen

Der Übertragungsmechanismus bei VMD-Prozessen bringt gleichzeitig Stoff- und Wärmetransport mit sich. Dabei findet die Wärmeübertragung in der flüssigen, festen und gasförmigen Phase statt, wohingegen der Stofftransport lediglich in der flüssigen und gasförmigen Phase erfolgt (Abu-Zeid et al., 2015; EL-Bourawi et al., 2006).

Nachstehend werden diese beiden Mechanismen überblicksmäßig beschrieben, wobei der Fokus auf den Wärme- und Stofftransport in VMD-Prozessen gelegt wird.

Wärmetransport

MD-Prozesse sind ein nicht-isothermisches Verfahren. Hierbei treten zwei Wärmetransportmechanismen auf: latente Verdampfungswärme und Wärmeleitung. Diese Widerstände beim Wärmetransport werden in der Abbildung 8 graphisch dargestellt.

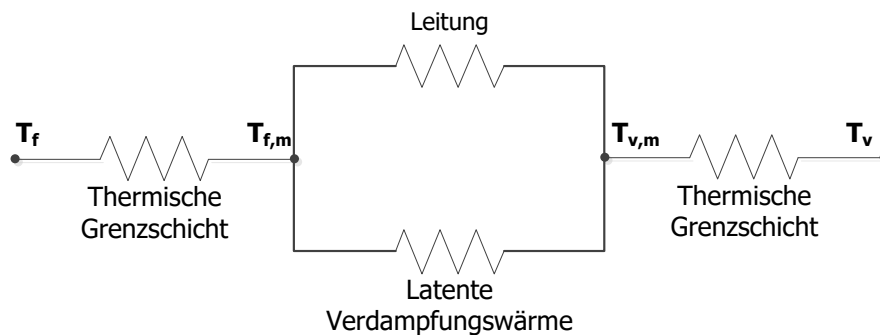


Abbildung 8: Widerstand des Wärmetransports in MD-Systemen
(AEE INTEC in Anlehnung an Alkudhiri et al., 2012)

In der VMD treten gleichzeitig der Wärme- und Stofftransport auf, wobei die Temperatur der Feed-Temperatur von der Temperatur der Membranoberfläche (Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche) abweicht.

Die für die Grenzflächenverdampfung erforderliche Wärme wird durch den Wärmestrom über die Flüssigphase zugeführt, wobei der Wärmeübergang auf der Vakuum-Seite vernachlässigt wird (siehe Abbildung 9).

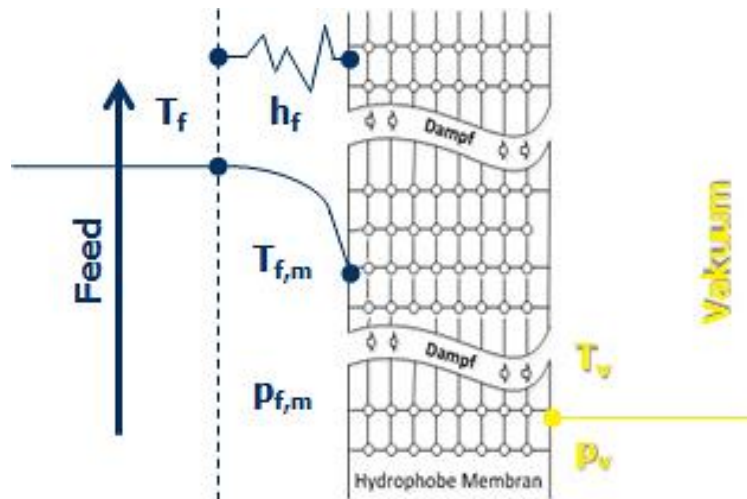


Abbildung 9: Schematische Darstellung des VMD-Temperaturprofils und des thermischen Transportwiderstands

(AEE INTEC in Anlehnung an Fan & Peng, 2012)

Die Wärmeübertragung durch Konvektion in der Feed-Grenzschicht (siehe Abbildung 9) kann wie folgt ausgedrückt werden (Fan & Peng, 2012):

$$Q_f = \dot{Q}_{\overline{v}} = h_f(T_f - T_{f,m})$$

Gleichung 2-14:
Wärmetransport durch Konvektion

Q_f	Effektiver Wärmestrom durch Konvektion (Feed-Seite), in [J/m ² -s]
Q_v	Effektiver Wärmestrom durch Konvektion (Vakuum-Seite), in [J/m ² -s]
h_f	Wärmetransportkoeffizient in der Feed-Grenzschicht, in [W/m ² -K]
$T_{f,m}$	Temperatur der Membranoberfläche auf der Feed-Seite, in [K]

Hierbei wird angenommen, dass im Gleichgewicht, die Wärme auf der Feed- und Vakuum-Seite gleich sind. Da aber auf der Vakuum-Seite keine thermische Energie vorhanden ist, aufgrund des vorherrschenden Vakuums, kann dies in der Gleichung 2-14 vernachlässigt werden, daher wurde Q_v aufgrund einer leichtern Verständlichkeit durchgestrichen.

Es wird bei der VMD angenommen, dass die Wärmeleitung durch die Gasphase und das Membranmaterial aufgrund des vorherrschenden Vakuum-Drucks auf der Permeat-Seite vernachlässigt werden (geringe Wärmeverluste durch Leitung) und somit der Wärmetransport in der VMD-Konfiguration wie folgt beschrieben werden kann:

$$h_f(T_f - T_{f,m}) = J\Delta H_v$$

Gleichung 2-15:
Wärmetransportkoeffizient

ΔH_v	Verdampfungswärme, in [J/kg]
--------------	------------------------------

Anzumerken ist an dieser Stelle, dass der Wärmetransportkoeffizient in der Grenzschicht mit Hilfe eines Modells empirisch ermittelt wird. Dabei wird auf die Herangehensweise von Fan & Peng (2012) verwiesen.

Stofftransport

Der Massen- oder Stofftransport ist durch das Vorherrschen eines Vakuums auf der Permeatseite im Vergleich zu anderen MD-Konfigurationen höher, da höhere Partialdruckgradienten und damit höhere transmembrane Flüsse erreicht werden können. Aufgrund dieser Tatsache werden in der VMD zwei zusätzliche Vorteile miteinander kombiniert: geringere Verluste durch Wärmeleitung bei reduzierten Widerständen im Stoffaustausch (Mohammadi & Safavi, 2009; Tang et al., 2014).

Membranen, die in der VMD genutzt werden, sind hydrophob. Der Mechanismus des Stofftransports über eine poröse Membran wird durch drei grundlegende Mechanismen gesteuert: Knudsen-Diffusion, Poiseuille-Strömung und molekulare Diffusion. Diese Widerstände des Stofftransports werden in nachstehender Abbildung 10 veranschaulicht (Alkhudhiri et al., 2012; Tang et al., 2014):

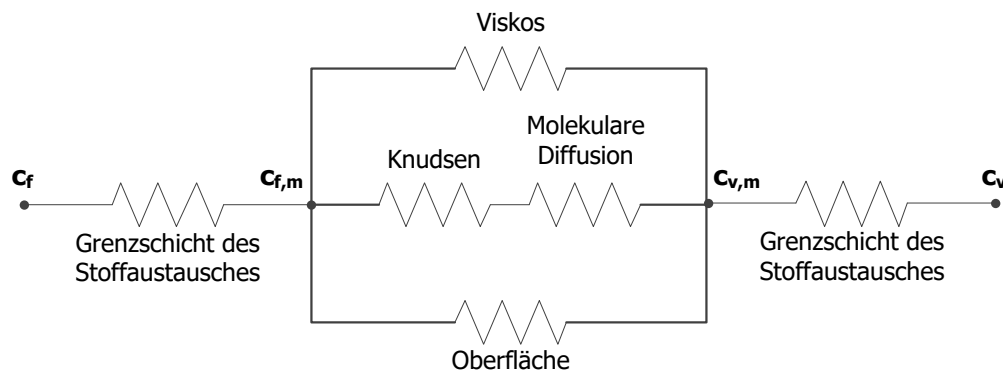


Abbildung 10: Widerstand des Stofftransports in MD-Systemen

(AEE INTEC in Anlehnung an Alkhudhiri et al., 2012)

In VMD findet die Verdampfung direkt auf der Feed-Seite statt, wobei die Membran die Selektivität, welche mit dem Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht verbunden ist, nicht beeinflusst. Denn hier wird der Vakuum-Druck reduziert, sodass dieser unter dem Gleichgewichtsdampfdruck liegt. Hierbei dominiert beim Stofftransport ein konvektiver Transportmechanismus. Das resultiert daraus, dass aufgrund des vorherrschenden Vakuums auf der Permeat-Seite der molekulare, mittlere-freie Weg des diffundierenden Dampfes beträchtlich größer ist als die Membranporen. Daher dominiert in der VMD der Knudsen-Mechanismus. Daraus resultiert, dass der Massentransport vor allem durch die Porengröße der Membran bzw. des vorherrschenden Vakuums abhängig ist (Mohammadi & Safavi, 2009; Tang et al., 2014).

2.1.4.2 Polarisisation in VMD-Prozessen

Die Wasserverdampfung findet an der Flüssigkeit-Dampf-Grenzschicht der heißen Feed-Seite der Membran statt, was zu einer gleichzeitigen Reduzierung der Feed-Temperatur und einem Anstieg der gelösten Komponenten bzw. einem Anstieg der Konzentration in der Feed-Lösung führt, was auf die so genannte Temperatur- und Konzentrationspolarisation hinweist. Nachstehend werden die Polarisationsprofile in VMD-Prozessen dargestellt (Chiam & Sarbatly, 2013):

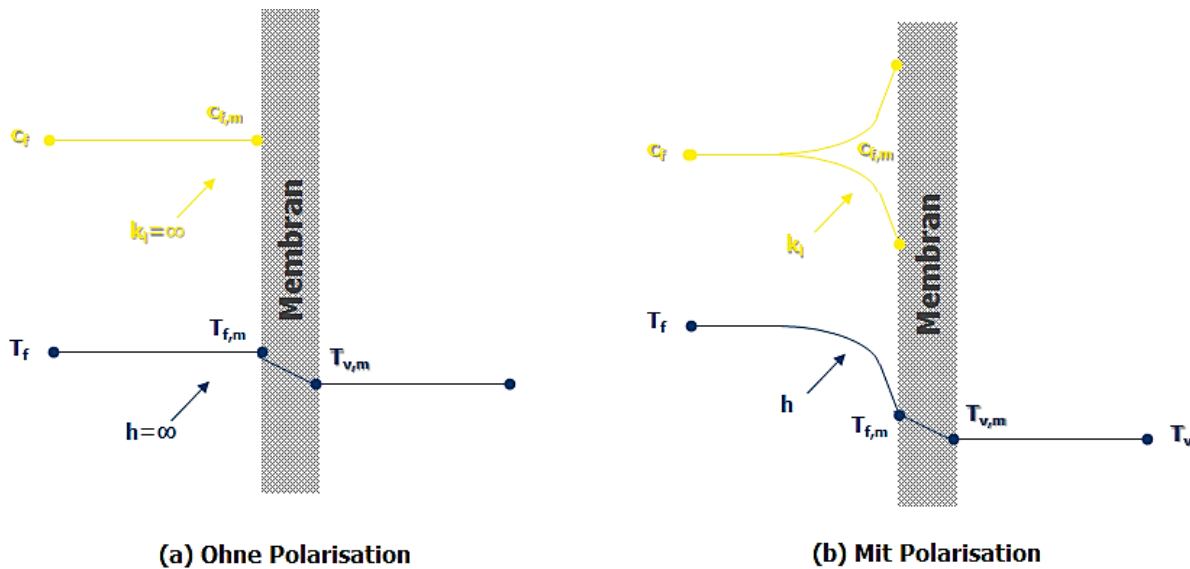


Abbildung 11: Polarisationsprofile in VMD-Prozessen: (a) keine Temperatur- und Konzentrationspolarisation und (b) Temperatur- und Konzentrationspolarisation (AEE INTEC in Anlehnung an Chiam & Sarbatly, 2013)

Die Polarisierungsschichten an der Feed-Seite der Membran können das Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht verändern. In der Abbildung 11 wird der VMD-Prozess mit und ohne Polarisation dargestellt. Sofern keine Temperatur- bzw. Konzentrationseffekte vorkommen, sind diese vernachlässigbar, da auch keine Widerstände bei der Wärme- und Stoffübertragung stattfinden, wie in Abbildung 11(a) dargestellt. Denn in diesem Fall ist die Konzentration des zu transportierenden Moleküls über die Membran geringer als die Gleichgewichtskonzentration an der Membranoberfläche. Treten sowohl Temperatur- als auch Konzentrationspolarisationseffekte gleichzeitig im System auf - wie in Abbildung 11(b) dargestellt - reduziert sich entsprechend der Wärme- und der Stoffübertragungskoeffizient (Chiam & Sarbatly, 2013).

Denn bei der Temperaturpolarisation findet auf der heißen Feed-Seite der Membran die Verdampfung und auf der kalten Seite die Kondensation statt, wodurch sich eine thermische Grenzschicht auf beiden Seiten der Membran bildet. Dies bringt einen zusätzlichen Widerstand des Wärmetransports mit sich (Alkhudhiri et al., 2012; Chiam & Sarbatly, 2013).

Konzentrationspolarisation kommt in VMD-System vor, wenn die Konzentration der nicht-transportierenden Komponente an der Membranoberfläche höher ist als die entsprechende Konzentrationspolarisation in der flüssigen Phase (Abu-Zeid et al., 2015; Banat, Al-Asheh, & Qtaishat, 2005; Chiam & Sarbatly, 2013).

2.1.5 Bewertungskennzahlen des VMD-Verfahrens

Um den MD-Prozess sowohl technisch als auch ökonomisch evaluieren zu können, werden bestimmte Größen definiert, um eine aussagekräftige Bewertung bezüglich der Funktionsweise des Prozesses abgeben zu können. Diese Kennzahlen dienen dazu, unterschiedliche Anlagen und dessen Betriebsweisen miteinander vergleichen bzw. etwaige Optimierungspotentiale identifizieren zu können.

Nachstehend wird auf drei Kennzahlen, den transmembraner Fluss, den benötigten Energiebedarf und Performance Ration, näher eingegangen und kurz beschrieben. Diese drei werden zumeist gemeinsam angegeben, um valide Aussagen treffen und einen Vergleich anstellen zu können.

Transmembraner Fluss

Die wichtigste und gängigste Bewertungskennzahl bei MD-Prozessen ist der transmembrane Fluss J . Diese Kennzahl gibt Auskunft über die Menge des transportierten Dampfes durch die Membran und spiegelt somit die Effizienz der Abscheidung wider.

Das Gewicht des Permeats wird bei der VMD in einer externen Kühlfalle (Kondensator) gesammelt und mittels einer Waage, auf der sich der Kondensator befindet, kontinuierlich gemessen, um den VMD-Fluss zu ermitteln. Dabei kann der transmembrane Fluss, der Dampf, der die Membran durchdringt, experimentell wie folgt ermittelt werden (Chiam & Sarbatly, 2013; Tang et al., 2014):

$$J = \frac{m_p}{A_m t}$$

Gleichung 2-16:

Experimentell-ermittelter transmembraner Fluss

J	Transmembraner Fluss, in [kg/m ² -s]
m_p	Masse des Permeats (Dampfe/Gas) auf der Waage, in [kg]
A_m	Membranfläche, in [m ²]
t	Dauer des Experimentes, in [s]

Dabei wird die produzierte Masse des Permeats m_p in einem externen Kondensator gesammelt und die Zunahme an Masse wird mittels einer elektronischen Waage (wo sich der Kondensator befindet) gemessen. Die Membranfläche A_m ist jede Fläche, welche effektiv zur Verfügung steht, um Permeat zu produzieren. Es handelt sich dabei um jene Fläche, die mit der Feed-Flüssigkeit

in direktem Kontakt steht und der entstehende Dampf durch die vorhandene Fläche der Membran permeieren kann (Chiam & Sarbatly, 2013).

Energiebedarf

Weiteres ist es wichtig herauszufinden, wie viel Energie für den VMD-Prozess aufgewendet werden muss. Dabei ist der spezifische Energiebedarf q_s zu ermitteln, um die Performance des Energieverbrauchs der VMD bewerten zu können. Dieser wird in Anlehnung an Chiam & Sarbatly (2013) aufgestellt:

$$q_s = \frac{q_l}{\dot{m}_p}$$

Gleichung 2-17:
Spezifischer Energiebedarf

q_s	Spezifischer Energiebedarf, in [kWh/kg; kWh/m ³]
q_l	Gesamter Energieverbrauch (thermisch & elektrisch) des Systems, in [kW]
\dot{m}_p	Massenfluss des Permeats, in [kg/h; m ³ /h]

q_l besteht dabei aus der Summe von $\dot{Q}_{f,therm}$, \dot{Q}_{vakuum} und $\dot{Q}_{kühl}$. Um den gesamten Energieverbrauch des Systems berechnen zu können, ist es somit notwendig, weitere Gleichungen für den thermischen und elektrischen Energieverbrauch aufzustellen. Denn der VMD-Prozess benötigt neben der Pumpenergie zum Zirkulieren der Feed-Flüssigkeit bzw. Wärmezufuhr zum Erreichen Feed-Temperatur $\dot{Q}_{f,therm}$ auch die Pumpleistung der Vakuumpumpe auf der Permeat-Seite \dot{Q}_{vakuum} (Chiam & Sarbatly, 2013).

Der thermische Energiebedarf des Prozesses auf der Feed-Seite lässt sich für den VMD-Prozess wie folgt beschreiben (Chiam & Sarbatly, 2013):

$$\dot{Q}_{f,therm} = \dot{m}_f \times c_p (T_{f,ein} - T_{f,aus})$$

Gleichung 2-18:
Heizbedarf des Feed-Kreislaufs

$\dot{Q}_{f,therm}$	Thermischer Energiebedarf des Prozesses, in [kW]
\dot{m}_f	Durchflussmenge der Feed-Flüssigkeit, in [kg/h]
c_p	spezifische Wärmekapazität, in [kJ/kg-K]
$T_{f,ein}$	Eintrittstemperatur Feed, in [°C]
$T_{f,aus}$	Austrittstemperatur Feed, in [°C]

Die Wärme bzw. thermische Energie, welche für den Prozess aufgewendet werden muss, nimmt den größten Anteil des gesamten Energiebedarfs mit > 90 % ein (Chiam & Sarbatly, 2013; Curcio & Drioli, 2005; Sarbatly & Chiam, 2013).

Für Testanlagen im Labormaßstab kann der Energiebedarf, der aufgewendet werden muss, um ein bestimmtes Vakuum-Level zu erreichen, durch die aufgewendete, elektrische Energie der Vakuumpumpe \dot{Q}_{vakuum} bzw. des externen Temperiersystems $\dot{Q}_{kühl}$ abgeschätzt werden (Chiam & Sarbatly, 2013; Criscuoli, Carnevale, & Drioli, 2008; Sarbatly & Chiam, 2013).

Der spezifische Energiebedarf sinkt, wenn der transmembrane Fluss steigt. Folglich kann der spezifische Energiebedarf optimiert werden, indem eine geeignete Kombination des Membran-Moduls, der Charaktereigenschaften der Membran, der Einflussparameter sowie des Designs gewählt werden (Chiam & Sarbatly, 2013).

Performance Ratio (PR)

Der Performance Ratio oder kurz PR gibt Auskunft über den Energiebedarf des MD-Prozesses und stellt eine wichtige Kennzahl dar, um auch die thermische Effizienz des Systems evaluieren zu können. Hierbei wird das Verhältnis der Verdampfungsenthalpie des zu trennenden Stoffes auf die tatsächlich zur Erzeugung der Destillatmenge benötigte Energiemenge bezogen aufgezeigt. In der Arbeit von Koschikowski, Wieghaus & Rommel (2003) wird dieser wie folgt berechnet:

$$PR = \frac{\Delta h_v \dot{m}_p}{\dot{Q}_{f,therm}}$$

Gleichung 2-19:
Berechnung des PR

PR Performance Ratio, in [-]
 Δh_v Verdampfungsenthalpie des abzutrennenden Stoffes, in [J/kg]

Dabei kann gesagt werden, dass bei einem Wert von 1 keine Verluste an die Umgebung stattfinden. Ist der Wert jedoch kleiner 1, dann wird Wärme an die Umgebung verloren. Daraus folgt, dass bei Experimenten mit höhere PR-Werte auch einen bessere thermische Leistung erbracht und die Wärme besser genutzt wird (Summers, Arafat, & Lienhard, 2012)

2.1.6 Identifikation geeigneter Membrane für die Ammoniakgewinnung mittels VMD

Im Vordergrund der Versuchsreihen von Ammonia-to-Power steht die Abtrennung von gasförmigem Ammoniak aus ammoniumhaltigen Reststoffströmen.

Folgende Stoffsysteme sind für die Ammoniakgewinnung von besonderem Interesse. Es erfolgte eine Überprüfung der Beständigkeit von Membranen bzw. der Materialien für diese Systeme:

- Abwasserstrom aus Kläranlagen - Zentratwasser
- Stoffströme aus Biogasanlagen - Gärrest
- Abwasserstrom Urin (rein)

Die Grundlage des Auswahlverfahrens einer geeigneten Membran für das Einsatzgebiet in den vorliegenden Stoffsystemen bildet eine Literaturrecherche.

Unterschiedliche Membranen werden für die Membrandestillation angewandt. Es wurde eine Literaturrecherche zum Einsatz von Membranen in unterschiedlichen Anwendungen durchgeführt und bestehende Forschungsergebnisse aufgelistet. Alle Rechercheergebnisse sind in „*Tabelle 32: Ergebnisse aus der Literaturrecherche über den Einsatz von Membranen in unterschiedlichen Anwendungen*“ (siehe Anhang) zusammengefasst.

Anhand der Liste wurde eine grobe Vorauswahl der später in Betracht gezogenen Membranen getroffen.

In Tabelle 1 sind Bereiche für einige Membrancharakteristika welche der Anwendung einer MD entsprechen aufgelistet.

Tabelle 1: Charakteristische Werte und deren für die Membrandestillation gebräuchliche Bereiche

Membrandicke	Porosität	Mittlerer Poren Durchmesser	Tortuosität
20 – 200 µm	40 – 90 %	0,1 - 1	1,5 – 2,5

Um die Beständigkeit unterschiedlicher Polymere in Bezug auf die eingesetzten Stoffsysteme zu identifizieren, wurde Tabelle 2 erstellt.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Tabelle 2: Darstellung der Beständigkeit unterschiedlicher Polymere gegenüber den Inhaltsstoffen der relevanter Stoffsysteme

Chemikalien			Polymer					
			Bürkert			Kuhnke		
			PTFE	PVDF	PP	PTFE	PVDF	PP
Ammoniak gasförmig	100%	NH ₃	+	+	+	1/1	1/3	1/1
Ammoniumsulfat	k.A	(NH ₄) ₂ SO ₄	+	+	+	1/1	1/1	1/1
Ammoniumsulfid	k.A	(NH ₄) ₂ S	+	+	+	1/1	1/1	1/1
Ammoniumsulfit	k.A	(NH ₄) ₂ SO ₃	+	+	+	k.A	k.A	k.A
Ammoniumhydroxid (Ammoniakwasser)	k.A	NH ₄ OH	+	+	+	1/1	1/3	1/1

Legende zu Tabelle 3: Bürkert: + bedeutet geeignet, k.A. keine Angabe vorhanden/keine Aussage möglich
 Kuhnke: Je Medium sind zwei Werte angegeben. linke Zahl = Wert bei +20°C / rechte Zahl = Wert bei +50°:
 1 sehr gut beständig/geeignet, 2 gut beständig/geeignet, 3 eingeschränkt beständig, 4 nicht beständig,
 () Schätzwert

Für die eingesetzten Stoffströme, die hauptsächlich auf die Beständigkeit des beinhalteten Ammoniums bzw. des abzutrennenden Ammoniaks (gasförmig) zu überprüfen sind, zeigte sich das für die Membranen und Modulkomponenten die Kunststoffe PTFE, PVDF und PP geeignet sind.

2.1.7 Auswahl der experimentell untersuchten Abwasserströme

Folgende drei potentielle Anwendungsfälle bzw. stickstoffreiche Abwasserströme wurden als für das „Ammonia-to-Power“ System geeignet ausgewählt und experimentell untersucht. Alle drei Stoffsysteme sind durch einen i.d.R. hohen Stickstoffgehalt gekennzeichnet:

- Anwendungsfall ZENTRATWASSER:
Motivation: Um in der kommunalen Abwasserbehandlung die hohe stoffliche Rückbelastung durch Schlammwässer (Zentratwasser) aus dem Faulturm zu beenden wurde untersucht der Stickstoff mittels VMD aus dem hochkonzentriertem Stoffstrom abgetrennt.
- Anwendungsfall GÄRRESTE:
Die Stickstoffmenge die auf landwirtschaftlichen Flächen aufgebracht werden darf ist limitiert (Überdünnung). Es wurde untersucht den in Biogas Gärresten gebundene Stickstoff mittels energieeffizienter VMD-Verfahren abgetrennt und in Form von Ammoniak-Gas nutzbar zu machen. Ziel war den Stickstoff aus den Gärresten so weit zu entfernen, dass eine Verwertung der Gärreste auch auf intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen möglich bleibt. Angestrebt ist eine Abscheiderate von 70-80%.
- Anwendungsfall Gelbwasser/Urin:
Auf Autobahn-Rastplätzen fallen große Mengen hoch konzentriertes Abwasser an. Gleichzeitig sind die Entsorgungskosten für den Betreiber hoch. Es wurde untersucht den Stickstoff aus dem konzentrierten Gelbwasser/Urin (Ablauf der Urinale) abzutrennen und zur Energieversorgung der Rastplätze zu verwenden.

Tabelle 3: Experimentell untersuchte Stoffsysteme bzw. Abwässer

	Stoff-System	Quelle:
1.	Künstliches Abwasser	Künstlich erzeugte AS Lösung (Ammoniumsulfat in technischer Qualität) in unterschiedlichen Konzentrationen
2.	Zentratwasser	Abwasserverband Gleisdorfer Becken (Zentratwasser/Presswasser Faulschlamm aus dem Faulturm der Kläranlage Gleisdorf)
3.	Biogas Gärrest	Biogasgärrest aus der Biogasanlage eines Schlachtbetriebes
4.	Urin	Autobahnraststätte der ASFINAG, unverdünnter Urin ohne Spülwasser

2.1.8 Ammoniakabtrennung mittels VMD - Experimentelles Vorgehen

2.1.8.1 Versuchsplanung

Ziel der Experimente im Labor ist es aufzuzeigen, dass die VMD zur Abtrennung von Ammoniak genutzt werden kann und anschließend das Ammoniak in geeigneter Qualität und Menge vorliegt, um in der Brennstoffzelle elektrisch und thermisch verwertet werden zu können. Des Weiteren galt es herauszufinden, welcher Vakuum-Druck von der Brennstoffzelle bereitgestellt werden muss, um NH_3 in dieser Qualität und Menge abtrennen zu können. Daher werden verschiedene Vakuum-Drücke bei unterschiedlichen Parametereinstellungen (z.B. Feed-Konzentrationen, - Temperaturen, pH-Werte, etc.) getestet, um zu sehen, ob und inwieweit die NH_3 -Abtrennrage sich dadurch beeinflusst wird.

Dabei war es wichtig, dass die Versuche bei gleichen Parametereinstellungen (wie bspw. Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Vakuum-Druck, pH-Wert, etc.) unter stabilen Bedingungen durchgeführt werden konnten, um valide Resultate zu erzielen und darauf aufbauend die Daten auswerten zu können. Dazu ist es auch wichtig, dass jene Parameter kontrollierbar und die Versuche zu jedem Zeitpunkt reproduzierbar sind. Werden diese drei wesentlichen Voraussetzungen erfüllt, kann ein Ergebnis als valide eingestuft und in weiterer Folge als Forschungsergebnis verwendet werden.

Nachfolgende Abbildung zeigt die wesentlichen Forschungsfragen die der Versuchsplanung zugrundegelegt wurden.

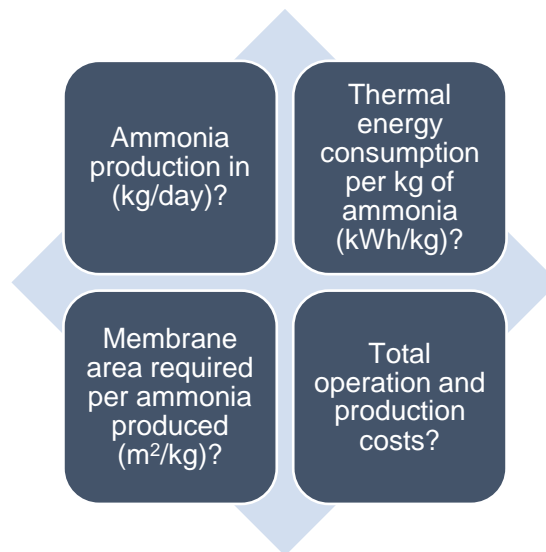


Abbildung 12: Wesentliche Forschungsfragen der VMD-Versuchsplanung

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Das Kernstück der VMD ist die VMD-Zelle, wo die tatsächliche Separation von Abwasser und Ammoniak stattfindet. Diese Zelle besteht aus zwei Seiten (Feed- und Vakuum-Zelle), welche durch die Membran abgetrennt werden. Durch die Feed-Zelle wird die erwärmte Feed-Flüssigkeit zirkuliert; in der Vakuum-Zelle liegt das abgetrennte Ammoniak in Gasphase vor, welches durch den vorherrschenden Unterdruck der angeschlossenen Vakuum-Pumpe in den externen Produkt-Kondensator (Bubbler) befördert wird. Dabei kondensiert das Gas in dem externen Kondensator und wird dort gesammelt. Der Kondensator ist erforderlich um das erzeugte Produkt (Ammoniak) quantitativ und qualitativ zu erfassen und zu bewerten.

In Verbindung mit Brennstoffzelle (Technologiekombination VMD-SOFC) ist der Kondensator nicht mehr notwendig. Da das Ammoniakgas dann direkt der Brennstoffzelle zugeführt wird.

Der Kondensator (Bubbler) wurde einen externen Kühlkreislauf angeschlossen, um die Kondensation des Gases zu begünstigen. Der Feed-Kreislauf besteht aus einem Feed-Tank mit interner Heizspirale, wo die Feed-Lösung gelagert wird und auf ein beliebiges Temperaturniveau eingestellt werden kann, einer Feed-Pumpe (zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit) und einem weiteren externen Wärmetauscher, um sicherzustellen, dass die Eintrittstemperatur in der Testzelle exakt erreicht wird.

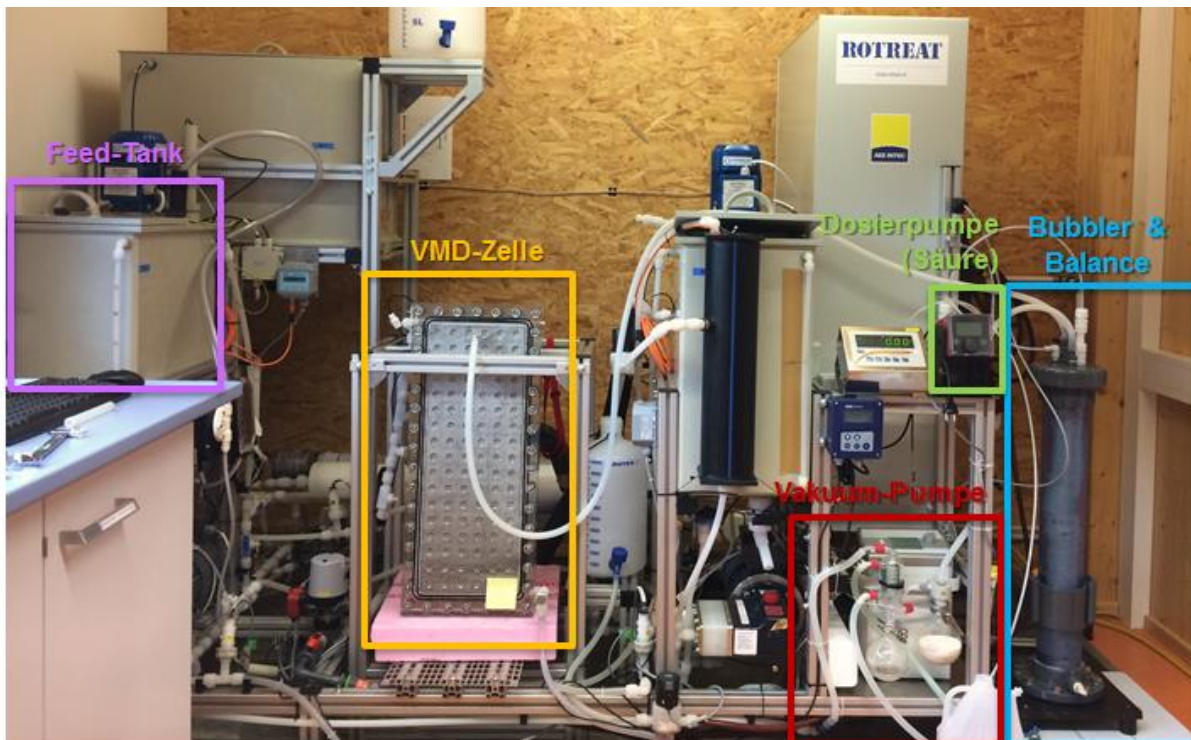


Abbildung 14: Adaptierte VMD-Versuchsanlage im Labor der AEE INTEC, mit der Vakuum-VMD-Membrantestzelle (1. Generation), dem Produkt-Kondensator (Bubbler) auf einer Waage und Säuredosierpumpe zur Messung der erzeugten der Ammoniakmenge sowie der Vakuumpumpe

2.1.8.3 VMD-Testzellendesign

Für die VMD-Verfahrensentwicklung im Rahmen des A2P-Projektes wurde eine **Plattenmodultestzelle** (Flachmembrane) entwickelt und realisiert.

Bei einem Platten- oder Rahmenmodul befinden sich die Membran und die Spacer gemeinsam zwischen zwei flachen Platten, welche auch in mehrere Schichten angeordnet sein können. Diese kann für alle MD-Konfigurationen eingesetzt werden, wobei bei diesen Modulen eine Packdichte von rund 100 bis 400 m²/m³ realisierbar sind (Alkudhiri et al., 2012a; Camacho et al., 2013).

Der Vorteil dieser Module ist ein relativ simpler Aufbau und der Möglichkeit die Membrane vergleichsweise einfach wechseln zu können. Zudem hat sich gezeigt, dass die Module auch bei partikelreichen Abwasserströmen relativ betriebssicher sind, was bei Behandlung von Substraten wie beispielsweise Biogasgärresten einen entscheidenden Faktor ist.

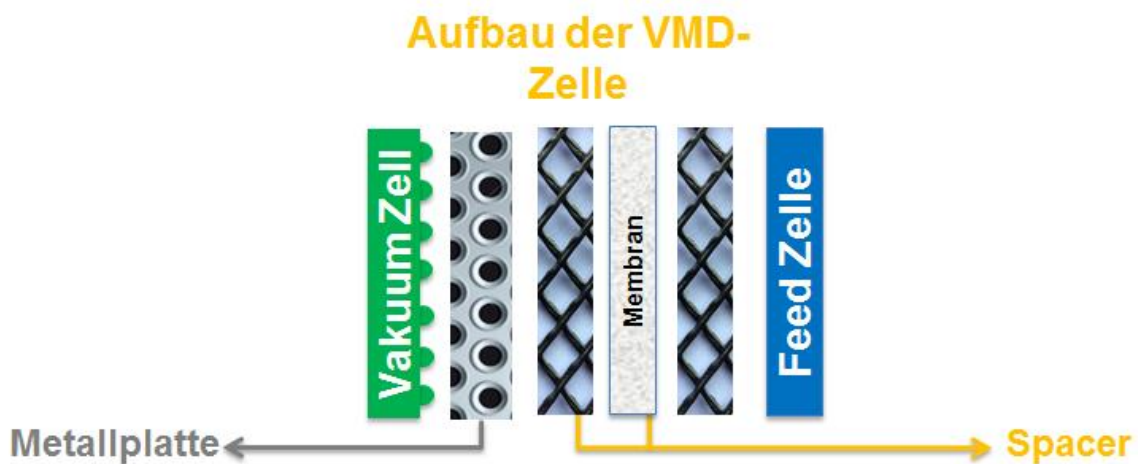


Abbildung 15: Aufbau der VMD-Testzelle. Die perforierte Stütz- bzw. Trägerplatte aus Metall war in der verbesserten 2. Generation der VMD-Testzelle nicht mehr notwendig (AEE INTEC)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

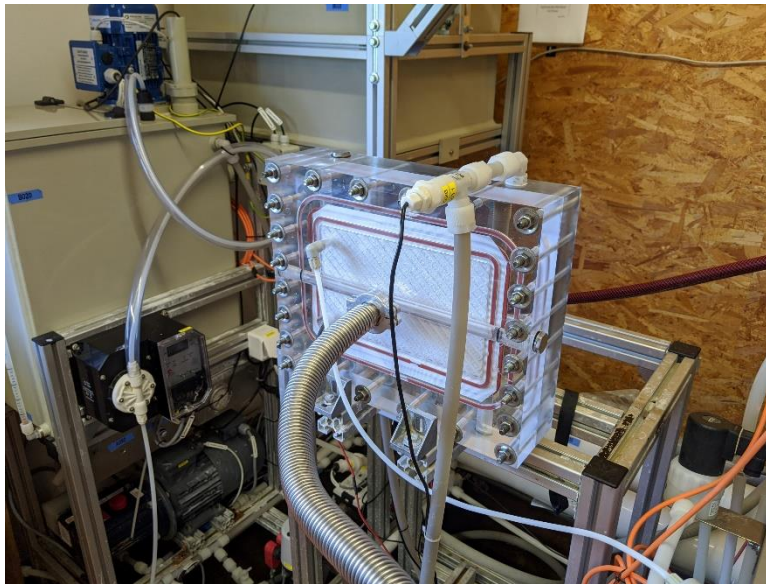


Abbildung 16: VMD – Testzelle (2. Generation) zur Ammoniakgewinnung in der Versuchsanlage (AEE INTEC)

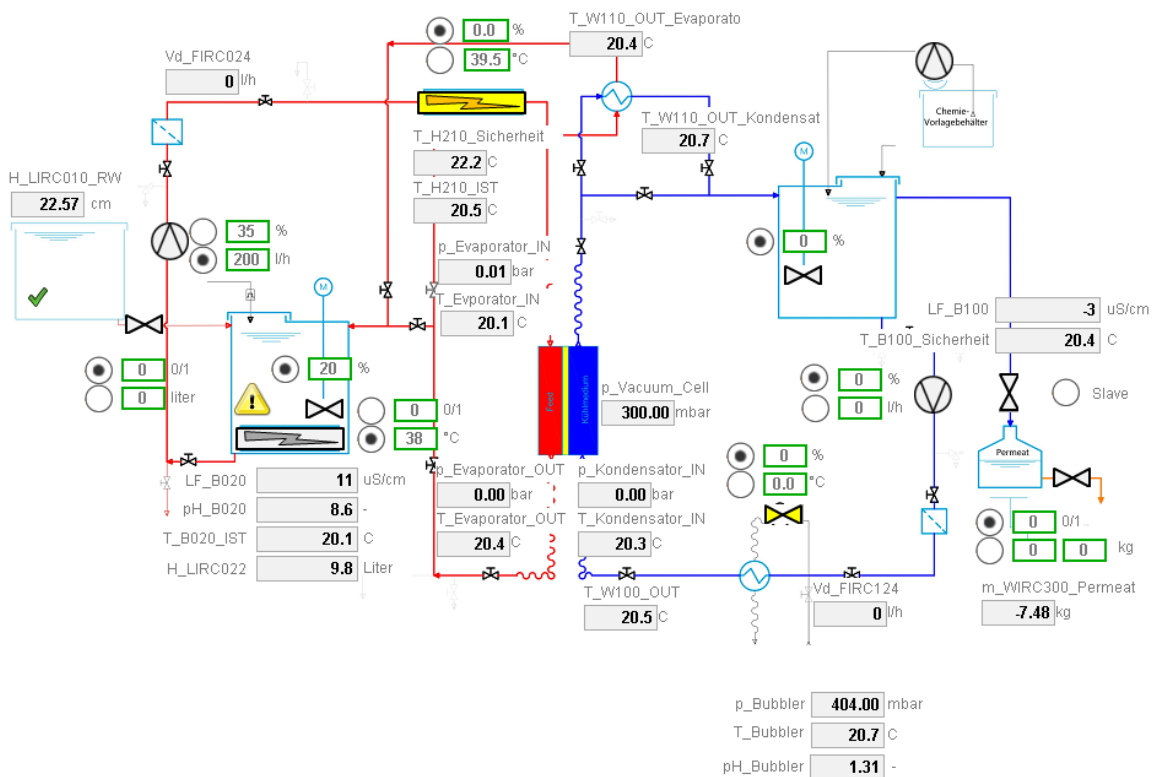


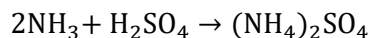
Abbildung 17: Bedienoberfläche des Panel PCs der VMD-Versuchsanlage zur Anlagenregelung und Messdatenerfassung (AEE INTEC)

2.1.8.4 Versuchsablauf und NH₃ - Produktmessung

Für alle VMD-Experimente wurde zur Messung des Transmembranen-Ammoniakflusses der **Produkt-Kondensator (Bubbler)** mit 1,5 l einer definierten molaren Schwefelsäurelösung gefüllt. Anschließend wird der Kondensatorkühler eingeschaltet, um den Bubbler abzukühlen. Sobald die Temperatur im Bubbler konstant ist, wird die Vakuumpumpe eingeschaltet, um die Luft im Bubbler zu evakuieren (Verbindung zum Prüfstand ist zu diesem Zeitpunkt geschlossen). Die Ventile auf der Feedseite der VMD-Membranmodultestzelle sind geschlossen. Anschließend wird die Verbindung zwischen Bubbler und VMD-Membranmodultestzelle geöffnet und die Permeatseite für mindestens 2 Stunden evakuiert. Der minimale Druck, der in der VMD-Membranmodultestzelle erreicht wurde, betrug jeweils etwa 40 mbar, während der Abtrennversuche steigt dieser Wert aufgrund des Transmembranen Flusses jedoch auf mindestens 70 mbar an.

Es wird nun eine Feed-Lösung im Vorhalte Feed-Tank mit einem Gesamtvolumen von 8-25 l vorbereitet und auf die definierte Versuchstemperatur erwärmt. Bei den Versuchen mit **künstlichem Abwasser** (siehe unten) werden **Ammoniumsulfat** in technischer Qualität (NH₄)₂SO₄ und Destillatwasser dem Vorhaltebehälter zugegeben und mit einem Rührwerk gelöst.

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur schaltet sich die Förderpumpe ein und lässt die Feedlösung in die VMD-Membranmodultestzelle einströmen. Unmittelbar danach wird der pH-Wert im Feedtank mit einer Dosierpumpe und einer 8M-Lösung-NaOH eingestellt. Der Vakuumdruck wird dann ebenfalls auf den gewünschten Wert oder auf das erzielbare Maximum der Vakuumpumpe eingestellt. Gasförmiges Ammoniak und Wasserdampf werden mithilfe der Vakuumpumpe von der Permeatseite der VMD-Membranmodultestzelle abgesaugt und in der im Bubbler enthaltenen Säure gebunden. Während des Experiments werden Temperaturen, Durchflussraten, Drücke und pH-Werte durch das Datenerfassungssystem ständig überwacht und aufgezeichnet. Das entstehende Ammoniak-Gas reagiert mit der Säure im Bubbler und neutralisiert den pH-Wert der sauren Lösung. Der Ammoniakfluss wird dann über die Stöchiometrie dieser Reaktion berechnet, wie nachfolgender Gleichung beschrieben.



Gleichung 2-20:
Stöchiometrie der Reaktion

2.1.9 VMD Ammoniakgewinnung in drei Anwendungsfälle - Ergebnisse und Diskussion

1 - Stoffsystem künstliches Abwasser: Experimente mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung

Zur Feineinstellung des VMD Prozesses bzw. der Laboranlage und zur ersten Validierung des entwickelten Softwaremodells war es zweckmäßig eine **Initiale Versuchsphase** mit **künstlichem Abwasser** durchzuführen.

Experimente mit „künstlichem Abwasser“:

Die Ausgangszustände für die verschiedenen VMD-Experimente mit künstlicher Ammonium-Feedlösung (mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Initiale VMD-Versuchsbedingungen für Experimente mit künstlichem Abwasser.

Zustände auf der Feedseite		Zustände der Permeatseite	
Zulaufvolumen im Tank (l)	25	Volumen der Säure im Bubbler (l)	1.5
Feed $[\text{NH}_4^-]$ (g/l)	1-20	Molarität der Säure* (M)	0.5-0.15
Feed pH-Wert	>11	Solltemperatur des Kondensators (°C)	-3
Basis*Molarität (M)	8	Initial-pH im Bubbler	0-0.82
Temperatur (°C)	30-60	Vakuumdruck (mbar)	70-140
Durchfluss (l/h)	150-170		
Effektive Membranfläche (m ²)	0.0375		

*Säure: Schwefelsäure, Base: Natriumhydroxid

2 - Stoffsystem Zentratwasser:

Experimente mit Zentratwasser der Kläranlage (ARA Gleisdorf):

Für diese Experimente wurden Proben von sogenanntem „**Zentratwasser**“, d.h. dem Abwasser aus dem **Entwässerungsprozess** (Zentrifuge) des anaerob stabilisiertem **Faulschlamm** der **Kläranlage Gleisdorf** entnommen. Der Entnahmepunkt und das Aussehen des Zentratwassers ist unten dargestellt:

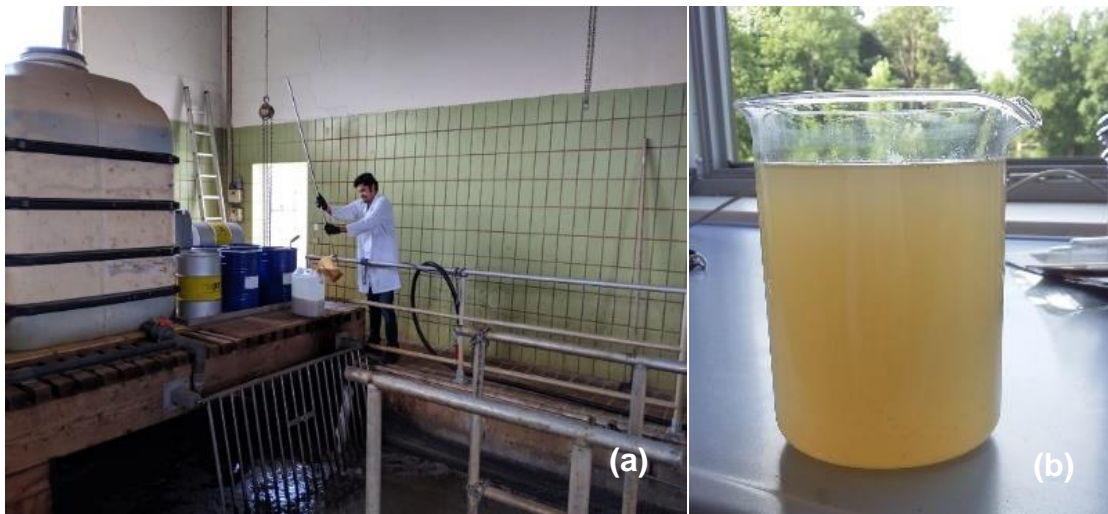


Abbildung 18: (a) Ort der Probenahme bei ARA Gleisdorf und (b) Abwasserprobe Zentratwasser.

Es wurde festgestellt, dass die **Ammoniakkonzentration** täglich relativ **stark variierte** und vom der Faulschlamm-Feststoffkonzentration und in Folge vom Betriebsdruck während des Entwässerungsprozesses abhängig ist. Die Variation der Ammoniakkonzentration in den ARA Gleisdorf-Proben ist in Abbildung 19 dargestellt. Im Allgemeinen gilt: Je höher der Betriebsdruck im Entwässerungsprozess, desto höher war die Ammoniakkonzentration im Zentratwasser.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

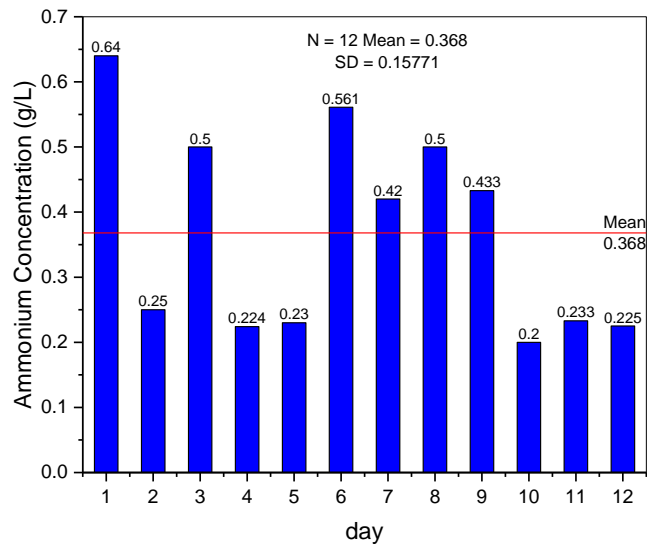


Abbildung 19: Variation der Ammoniumkonzentration in ARA Gleisdorf-Proben, einer Reihe täglicher Entnahmepuben

Wie man sieht, schwankten die Ammoniakkonzentrationswerte stark. Sie lagen nie > 1 g/l mit einem Maximum von 0,64 g/l. Das Minimum lag bei 0,2 g/l. Die Proben wurden analysiert, um das Abwasser zu charakterisieren. Die Ergebnisse der chemischen Analyse von drei der entnommenen Proben für die Experimente sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Chemische Analyse von drei der in den VMD-Experimenten verwendeten Wasserproben der ARA Gleisdorf

Parameter	I	II	III
Ammoniak (g/l)	0.64	0.561	0.225
pH	8.02	8.0	7.88
CSB (mg/l)	697	850	780
TOC (mg/l)	100	185	-
TN (mg/l)	787	653	50
PO4- (mg/l)	4.95	4.5	0.80
NO2- (mg/l)	0.1	0.05	0.03
NO3- (mg/l)	0.35	0.2	0.30
Cl-	145	151	142
Carbonate (mg/l HCO3-)	2.3	2.5	-

Die experimentellen Bedingungen für die Versuchsreihen mit den Wasserproben der ARA Gleisdorf sind im Folgenden beschrieben (Tabelle 5):

Tabelle 5: Versuchsbedingungen des VMD-Systems für die Experimente mit Zentratwasser der ARA Gleisdorf

Zustände auf der Feedseite		Zustände der Permeatseite	
Feedvolumen im Tank (l)	25	Volumen der Säure im Bubbler (L)	1.5
Feed [NH ₄ ⁺] (g/l)	0.2 - 0.64	Säure-Molarität (M)	0.15
Feed pH-Wert	>11	Solltemperatur des Kondensators (°C)	-3
Basenmolarität (M)	8	Initial-pH im Bubbler	0.82
Temperatur (°C)	40-60	Vakuumdruck (mbar)	70-140
Durchfluss (l/h)	170		
Effektive Membranfläche (m ²)	0.0375		

Ergebnisse:

Die Versuchsergebnisse wurden in Bezug auf den spezifischen Gesamtfluss durch die Membran (kg/m² h), den spezifischen Ammoniakfluss durch die Membran (kg NH₃/m² h), die Selektivität (% des Ammoniakflusses durch die Membran gegenüber dem Wasserdampffluss) und den thermischen Energieverbrauch (kWh/NH₃) ausgewertet. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit vom Transmembrandruck dargestellt, da dieser die treibende Kraft des VMD-Prozesses ist, sowie in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration im Feed, die die Selektivität und die Qualität des erzeugten Ammoniakgases bestimmt. In Abbildung 20 sind die Ergebnisse der Versuche mit künstlichem Abwasser (erzeugt mithilfe von Ammoniumsulfat) dargestellt.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

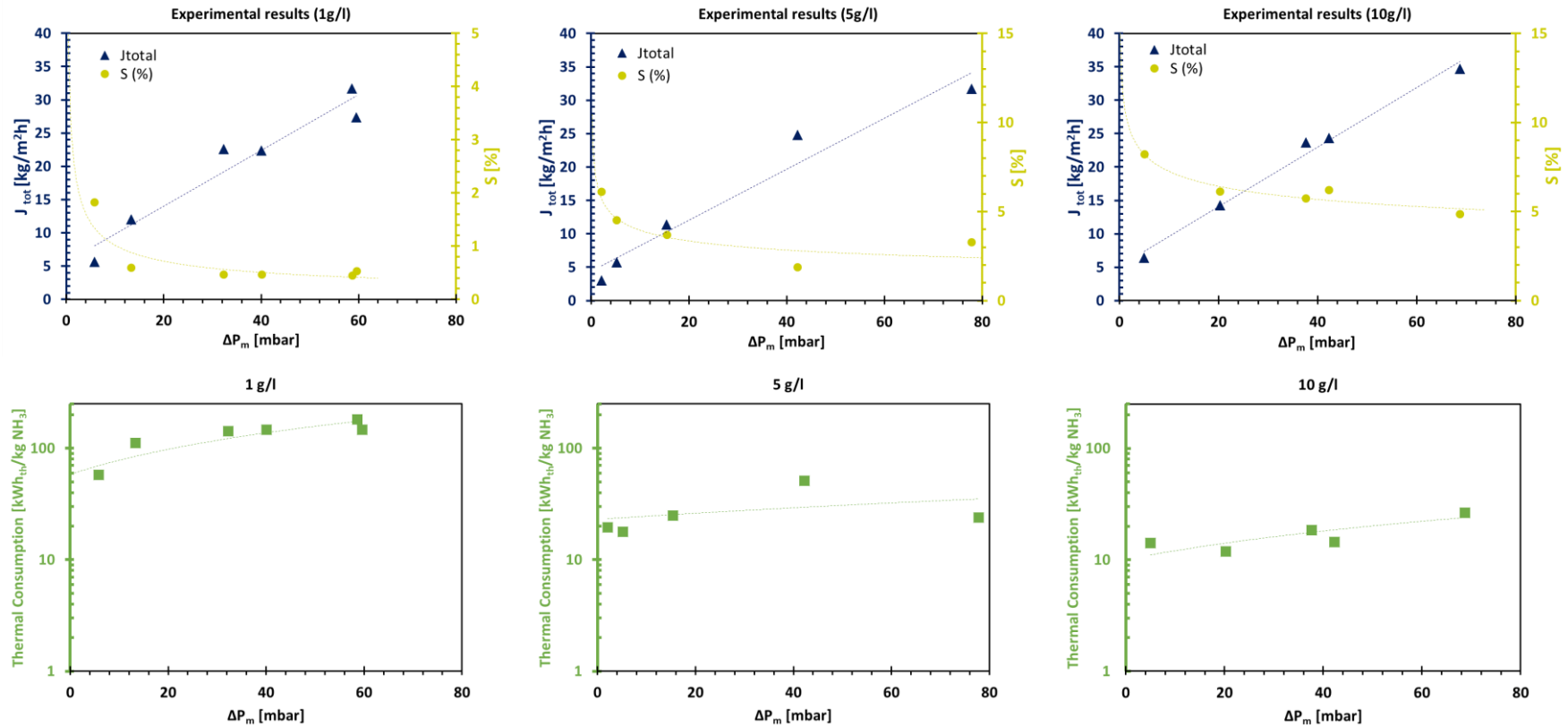


Abbildung 20: Experimentelle Ergebnisse: Gesamt-Transmembranefluss J_{tot} , Selektivität S und thermischer Energieverbrauch der Experimente mit künstlichem Abwasser ($(NH_4)_2SO_4$ -Lösung). In den Abb. von links nach rechts steigt die Ammoniakkonzentration im Feed von 1 g/l auf 5 bzw. 10 g/l. Die Ergebnisse werden als Funktion des transmembranen Dampfdrucks (ΔP_m) ausgedrückt, der die treibende Kraft der VMD ist. Die genutzte VMD Laboranlage verfügt im Gegensatz zu einer großtechnischen MD-Anlage über kein Wärmerückgewinnungssystem. Die Absolutwerte des thermischen Energieverbrauchs sind daher nicht von Relevanz. Die Ergebnisse zeigen jedoch sehr gut den Zusammenhang zwischen Ammoniakkonzentration im Feed und dem thermischen Energieverbrauch. Der thermische Energieverbrauch sinkt wie erwartet mit steigender Ammoniakkonzentration im Feed.

Die Ergebnisse zeigten im Allgemeinen, dass je höher der Transmembrandruck, desto höher der Ammoniakfluss über die Membrane, desto geringer die Selektivität und damit die Qualität (Ammoniakgehalt) des erzeugten Ammoniakgases.

Die Selektivität wurde stark von der Ammoniakkonzentration Feed beeinflusst und als Faustregel gilt für eine Feed-Konzentration von 1 g/l liegt die maximale Selektivität < 1% (d.h. eine Ammoniakkonzentration im Permeat von <10 g/l), für Konzentrationen im Feed von 5 g/l liegt die maximale Selektivität bei < 5 % (d.h. eine Ammoniakkonzentration im Permeat von <50 g/l) und bei einer Feed-Konzentrationen von 10 g/l beträgt die maximale Selektivität < 10% (d.h. es wird eine Ammoniakkonzentration im Permeat von <100 g/l erreicht).

Die Ergebnisse zeigten auch, dass es ein klares Trade-Off zwischen Gesamtammoniakfluss und Selektivität gibt. Bei Feed- NH_4 -Konzentrationen von ~1 g/l, so wie sie im Zentratwasser i.d.R. zu erwarten ist, lag der maximale Ammoniakfluss im Bereich von $0,124 \text{ kg}_{\text{NH}_3}/\text{m}^2\text{h}$, jedoch mit einer Selektivität von weniger als 0,4%. Bei einer Feed-Konzentration von 10 g/l steigt dieser maximale Ammoniakfluss auf $1,64 \text{ kg}_{\text{NH}_3}/\text{m}^2\text{h}$ bei einer Selektivität von <5%.

Der Gesamtfluss (d.h. Ammoniak und Wasserdampf) stieg erwartungsgemäß mit der treibenden Kraft (d.h. Transmembrandruck) an, dieser wurde jedoch nicht durch die Ammoniakkonzentration (innerhalb des untersuchten Bereichs) beeinflusst. Nur das Verhältnis von Ammoniakfluss und Wasserdampffluss (d.h. Selektivität) variierte.

Der thermische Energieverbrauch folgte dem gleichen Trend wie der Gesamtstrom und zeigte erwartungsgemäß höhere Werte bei höheren Transmembranflüssen, da der Effekt eines steigenden Transmembrandrucks die Selektivität des VMD-Prozesses verringert und mehr Wasser verdampft, wodurch der thermische Verbrauch erhöht wird (gemessen als die Energie, die benötigt wird, um den Temperaturabfall des Feedstrom über den Membranbereich zu kompensieren). Da der Wärmeverbrauch durch die Selektivität stark beeinflusst wurde und dies eine Funktion der Ammoniakkonzentration ist, ist dies wiederum der wichtigste Parameter, der die Leistung des Prozesses bestimmt. Die VMD Laboranlage verfügt im Gegensatz zu einer großtechnischen Anlage über kein Wärmerückgewinnungssystem. Die gemessenen Absolutwerte des thermischer Energieverbrauch entsprechen daher auch nicht dem einer großtechnischen MD Anlage mit einem integriertes Wärmerückgewinnungssystem.

Die mit den Proben der ARA Gleisdorf (Zentratwasser) durchgeführten Experimente sind in Abbildung 21 dargestellt und wurden mit den mit der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 1 g/l erzielten Ergebnissen verglichen.

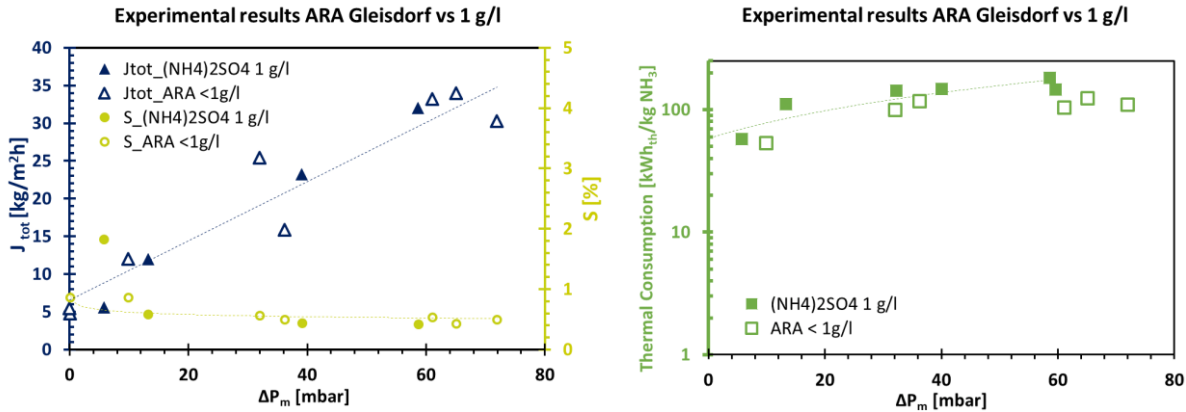


Abbildung 21: Experimentelle Ergebnisse Zentratwasser: Gesamtfluss J_{tot} , Selektivität S (links) und thermischer Energieverbrauch (rechts) der ARA Gleisdorf Probe (< 1g/l) Experimente. Die Ergebnisse werden mit denen verglichen, die mit der künstlichen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1g/l-Lösung erzielt wurden. Die Ergebnisse werden als Funktion des transmembranen Dampfdrucks (ΔP_m) ausgedrückt, der die treibende Kraft der VMD ist.

Erfreulicher Weise wurden sehr ähnliche Ergebnisse mit den realen Abwasserproben (Zentratwasser) und mit den künstlichen Proben, bei gleicher Ammoniakkonzentration, erzielt. Dies deutet darauf hin, dass die Abwassermatrix bei der ARA-Gleisdorf Probe keinen Einfluss auf den Ammoniak- und Wasserdampftransport hat. Die Experimente wurden über eine maximale Versuchsdauer von jeweils 2 Stunden durchgeführt. Ein Einfluss einer Membranverschmutzung durch das Abwasser-Feed konnte aus den Experimenten nicht abgeleitet werden.

3 - Stoffsystem Biogasgärrest: Experimente mit Gärresten einer Biogasanlage

Das Experimentelle Vorgehen mit den „Biogasgärresten“ entspricht weitgehend dem definierten Vorgehen mit „Zentratwasser“ (siehe dort).

Es wurde dasselbe experimentelle Verfahren und VMD-Versuchsaufbau angewendet wie im Rahmen der Experimente mit dem Zentratwasser.

Experimentelle Bedingungen und Vorbereitung des Probenmaterials

Vorbereitung des Probenmaterials:

Die Gärresteproben wurden aus einer Biogasanlage des Schlachthofes der Fa. Großfurtner entnommen. Es wurden Versuchsreihen mit jeweils drei unterschiedlich vorbehandelten Gärresteproben durchgeführt:

- Probe 1: Mechanisch Filtriert, keine weitere Vorbehandlung
- Probe 2: Ausgeflockt: Beigabe Flockungsmittel 0,03 kg Fe/kg TS und Flockung und Zentrifugieren der Gärreste
- Probe 3: Ausgeflockt: Beigabe Flockungsmittel 0,06 kg Fe/kg TS, Flockung und Zentrifugieren der Gärreste



Abbildung 22: Proben der geflockten Gärreste, links Probe 2 - 0,03 kg Fe/kg TS, rechts Probe 3 - 0,06 kg Fe/kg TS weist eine deutlich hellere Farbe auf

Wie man unten erkennen kann, nimmt die Ammoniakkonzentrationswerte mit zunehmendem Vorbehandlungsaufwand deutlich ab. Sie lagen mit einem Maximum von 6.81 g/l bei der nur filtrierten Probe. Das Minimum lag bei 5,6 g/l bei Probe 3 und einer Flockungsmittelbeigabe von 0,06 kg Fe/kg TS. Die Proben wurden analysiert, um die Gärreste zu charakterisieren. Die Ammoniakkonzentrationswerte

lagen insgesamt deutlich höher als bei den Zentratwasserproben der Kläranlage Gleisdorf. Dort lag das gemessene Maximum von NH_4^+ bei 0,64 g/l

Die Ergebnisse der chemischen Analyse von drei der entnommenen Proben für die Experimente sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Chemische Analyse von drei der in den VMD-Experimenten verwendeten Gärrestproben der Biogasanlage Großfurtner

Probe	Probe 1 Mech. Filtriert	Probe 2 Ausgeflockt (0,03)	Probe 3 Ausgeflockt (0,06)
pH-Wert	8,7	8,2	7,8
NH_4^+	6,81 ⁽¹⁾	5,9	5,6
CSB (mg/l)		144.000	145.000

⁽¹⁾ Nicht gemessen an der AEE INTEC

2.1.9.1 Ergebnisse der Versuchsreihen mit Biogasgärresten im VMD-Verfahren:

Für die Biogas-Gärrestexperimente wurden einerseits Versuche mit dem natürlichen pH-Wert und andererseits mit angepassten pH-Wert durchgeführt.

Eine 8 Mol - NaOH-Lösung wurde verwendet, um den pH-Wert auf einen Wert von 10 einzustellen. Während des Versuchs werden Temperaturen, Durchflussraten, Drücke und pH-Werte ständig durch das Datenerfassungssystem überwacht.

Die Arbeit mit Biogasgärresten war insgesamt sehr anspruchsvoll. Die relativ hohe Viskosität und der Feststoffgehalt stellten eine große Herausforderung beim Betrieb des VMD-Systems dar.

Aufgrund der Viskosität der Proben wurde in der Vakuum-Membrantestzelle feedseitig ein sehr hoher hydrostatischer Druck registriert. Der Druck in der Membrantestzelle überstieg in einigen Fällen den zulässigen Betriebsdruck der Membran, was zu Membranbrüchen führte.

Dieses Problem konnte durch die Verwendung eines Spacers mit einer „offeneren Geometrie“ (auf der Feedseite der Membran) teilweise gelöst.

Bei der nur mechanisch vorbehandelten Probe (Probe 1, ungeflockt) gab es jedoch bis zum Schluss Probleme aufgrund der Viskosität und des hohen Drucks in der Zelle.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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



Abbildung 23: Permeatkanalseite der VMD-Membrantestzelle während der Versuche, mittels Unterdrucks wird über den Metallschlauch im Vordergrund das abtrennte Ammoniak(gas) abgezogen

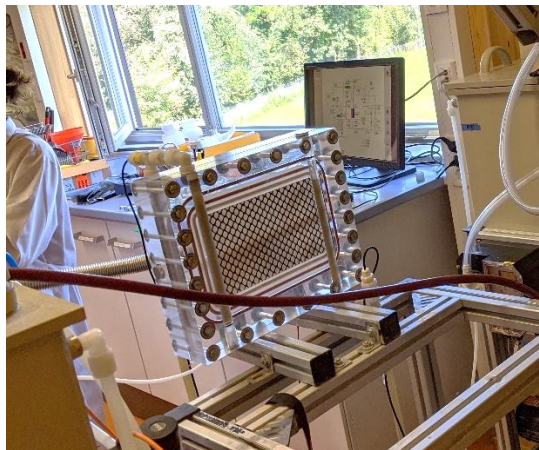


Abbildung 24: Feedkanalseite der VMD-Membrantestzelle während der Versuche. Der Feedkanal ist hier mit Biogas-Gärresten durchströmt.



Abbildung 25: Überwachung der Versuchsdurchführung im Labor der AEE INTEC

Für den Anwendungsfall Biogasgärreste aus Schlachtbetrieben zeigte sich, dass eine Vorbehandlung des Feeds mittels Flockung notwendig war. Hier ist anzumerken, dass die Gärreste im Gegensatz zu Gärresten von Biogasanlage die überwiegend Landwirtschaftliche (Rest-) Stoffe verarbeiten eine ungewöhnliche hohe Viskosität aufweisen. Vorteilhaft wiederum für das VMD-Verfahren erwies sich der besonders hohe Ammoniumgehalt und das damit einhergehende hohe energetische Potential dieser Gärreste.

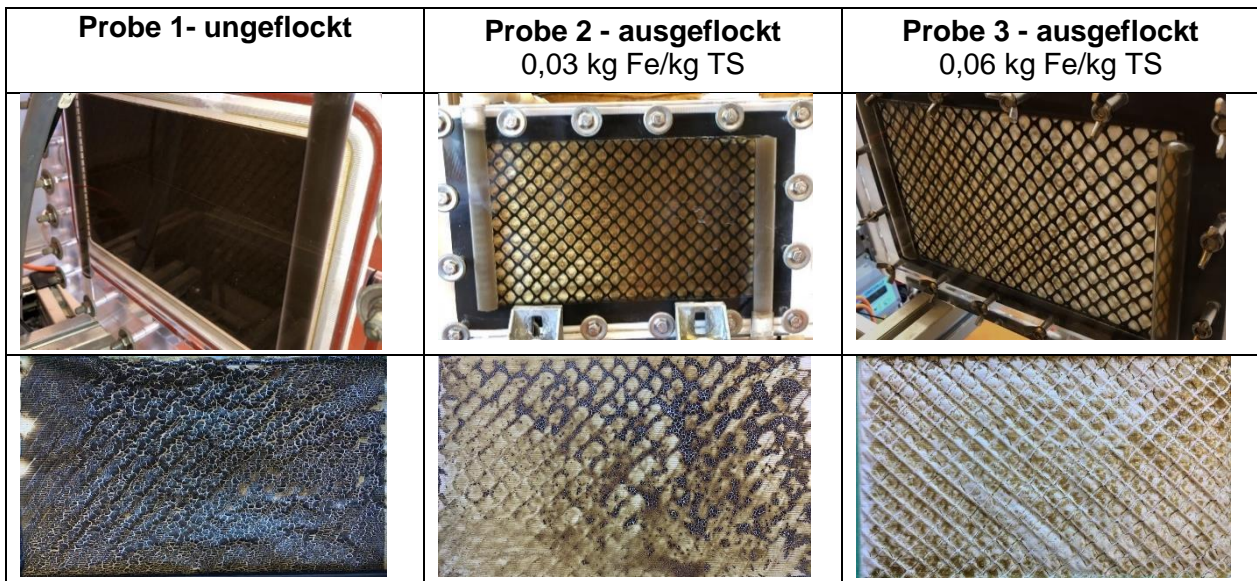


Abbildung 26: Biogas-Gärrestexperimente - Vakuum-MD-Membrandtestzelle mit eingebauter Membran während der Versuche (oben), Zustand der Membranen nach Abschluss der Experimente (unten).

Um den **Flockungsmiteinsatz** zu **optimieren** bzw. die **Beigabemengen** möglichst zu **minimieren** wurden Versuchsreihen mit unterschiedlich hoher Flockungsmittelbeigaben durchgeführt und gegenübergestellt. Es zeigte sich, dass die Probe 2 mit Beigabe von nur 0,03 kg Fe/kg Flockungsmittel bereits gut in der VMD-Anlage behandelt werden konnten und dass obwohl die Probe noch augenscheinlich einen relativ hohem Feststoff/Schwebstoffanteil beinhaltete. (Siehe Abbildung unten). Zudem ergab sich der Vorteil, dass der pH-Wert (pH 8,7) gegenüber der Probe 3 - 0,06 kg Fe/kg (pH 7,8) durch die Flockungsmittelbeigabe weniger abgesenkt wurde was sich **insgesamt vorteilhaft** auf die Ammoniumabtrennung im VMD-Verfahren auswirkt.



Abbildung 27: Proben der geflochtenen Gärreste, links Probe 2 - 0,03 kg Fe/kg TS weist gut erkennbar noch einen deutlich höheren Schwebstoffgehalt als rechts die Probe 3 - 0,06 kg Fe/kg TS

Die Versuchsergebnisse wurden in Bezug auf den spezifischen Gesamtfluss durch die Membran ($\text{kg/m}^2 \text{ h}$), den spezifischen Ammoniakfluss durch die Membran ($\text{kg NH}_3/\text{m}^2 \text{ h}$), die Selektivität (% des

Ammoniakflusses durch die Membran gegenüber dem Wasserdampfdruckfluss) und den thermischen Energieverbrauch (kWh/NH₃) ausgewertet. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit vom Transmembrandruck dargestellt, da dieser die treibende Kraft des VMD-Prozesses ist, sowie in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration im Feed, die die Selektivität und die Qualität des erzeugten Ammoniakgases bestimmt.

Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse mit Biogasgärrest:

Die wichtigsten Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Die Ergebnisse mit Biogasgärresten wurden zudem auch mit den Ergebnissen, die mit einer Ammoniak-Äquivalentkonzentration (Ammoniumsulfatlösung, AS) erzielt wurden verglichen, die jenen der Biogasgärresten ähnlich ist, um die Wirkung der komplexen Matrix der Biogasgärresten zu zeigen.

Der Gesamt-Transmembranerfluss (J_{total}):

In nachfolgender Grafik sind alle Experimente mit und ohne pH-Einstellung sowie mit und ohne Flockung dargestellt. Die Ergebnisse wurden der Dampfdruckdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite der Membran, welche die treibende Kraft des Prozesses ist, gegenübergestellt.

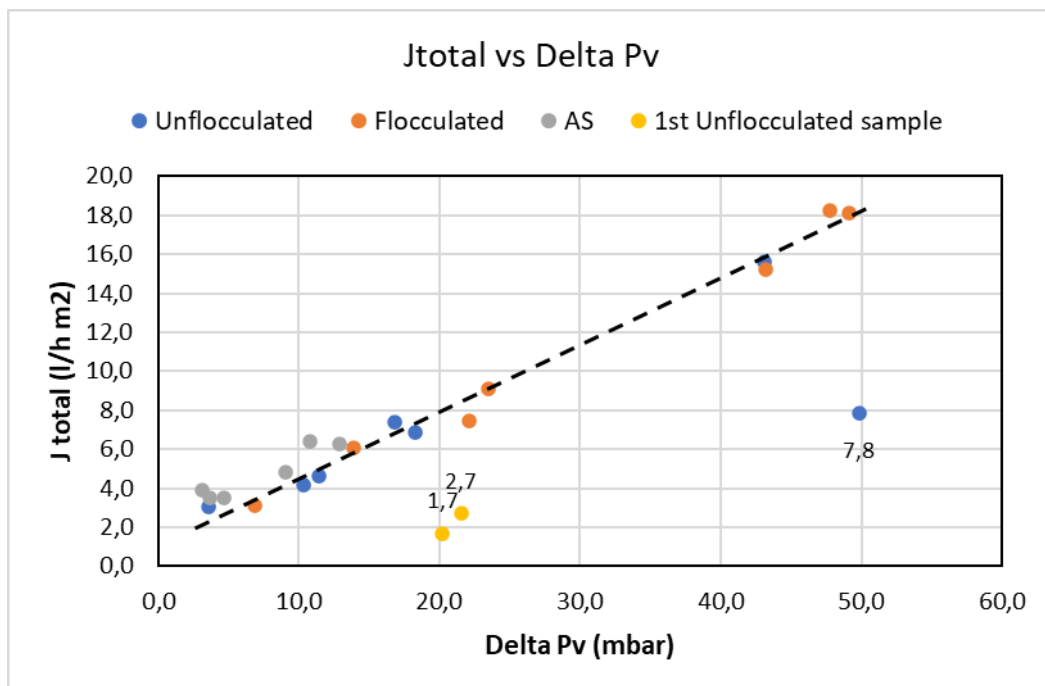


Abbildung 28: Ergebnisse des Gesamtflusses (J_{tot}) als Funktion der treibenden Kraft (Dampfdruckdifferenz), VMD-Versuche mit den Biogasgärresten (geflockt und ungeflockt) und den Versuchen mit Ammoniumsulfat (AS). Die Experimente wurden bei 150 l/h und Temperaturen von 40-50°C durchgeführt. Bei allen Proben ist eine Lineare Tendenz gut zu erkennen.

Wie bei früheren Versuchen (mit Zentratwasser der ARA Gleisdorf) folgt der Gesamtfluss J_{tot} (Wasser + Ammoniak) einer linearen Tendenz, wenn er gegen die treibende Kraft (Dampfdruckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite) aufgetragen wird. Nur die Experimente, die mit den nichtgeflockten Proben durchgeführt wurden (diese Probe war völlig unbehandelt, es wurde nicht einmal ein Sieb verwendet), zeigten einen viel geringeren Gesamtfluss. Die Verschmutzungen, die bei dieser Probe erwartungsgemäß

viel stärker ausgeprägt sind, könnten die Ursache für den geringeren Fluss sein. Die Arbeit mit dieser Probe stellte jedoch eine besondere Herausforderung in Bezug auf die Aufrechterhaltung konstanter Betriebsparameter dar. Infolgedessen können wir nicht mit Sicherheit schlussfolgern, dass die Verschmutzung für den niedrigen registrierten Fluss verantwortlich ist. Einzelne Ausreißer, die in den Experimenten mit einer nichtgeflockten Probe gemessen wurden (z.B. ein Gesamtfluss von 7,8 l/h m²), verdeutlichen dass mit den ungeflockten Proben nur sehr schwer ein stabiles Experiment mit konstanten Feedflussrate erreicht werden konnte.

Der Ammoniak-Fluss (J_{NH_3}):

In der folgenden Grafik wurden die J_{NH_3} -Ergebnisse gegen die Dampfdruckdifferenz zwischen der Feed- und Permeratseite der Membran aufgetragen. In diesem Fall wurden nur die Experimente der AS-Reihen mit ähnlicher Ammoniak-Ausgangskonzentration wie die Biogasgärreste (5-6 g/l) zum Vergleich einbezogen.

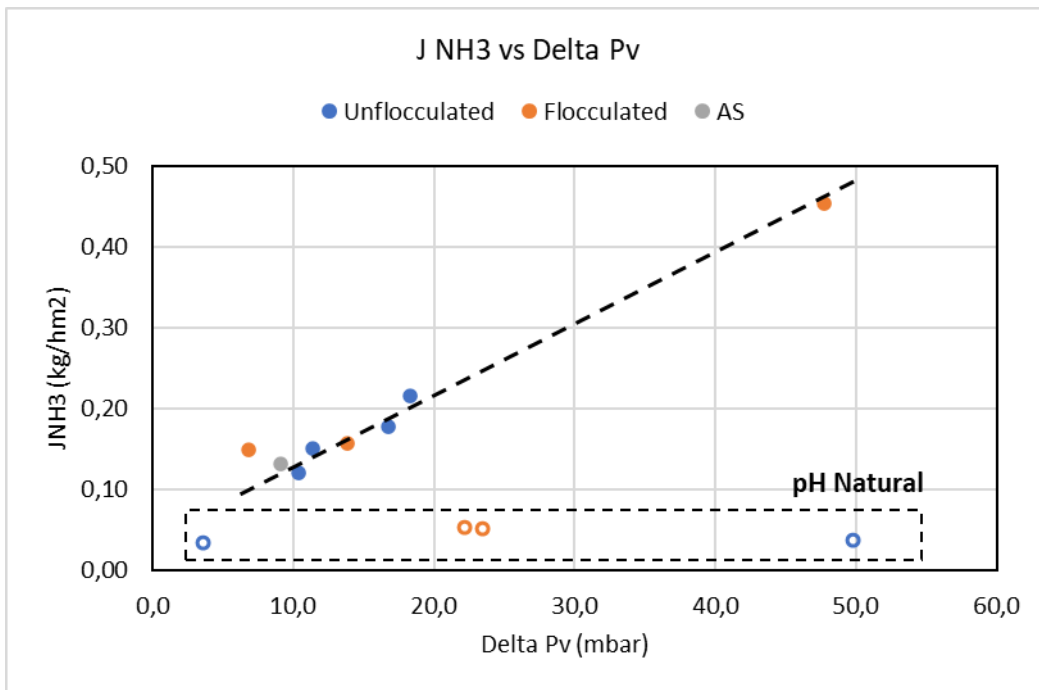


Abbildung 29: Ergebnisse des Ammoniakflusses (J_{NH_3}) in Abhängigkeit von der treibenden Kraft (Dampfdruckdifferenz) für die VMD-Experimente mit Biogasgärrest und die Ammoniumsulfat-Experimente (AS) mit einer Ammoniak-Ausgangskonzentration von etwa 5-6 g/l. Die Versuche wurden bei einem Feedfluss von 150 l/h und bei Temperaturen von 40-50 °C durchgeführt. Die Wirkung der pH-Einstellung ist eindeutig erkennbar.

In Auswertung oben, in der verschiedene Feedtemperaturen benutzt wurden, sehen wir den **wichtigen Effekt** der **pH-Einstellung** auf J_{NH_3} . Der pH-Wert der Gärreste lag, wie angeliefert, zwischen 8,3 - 8,7, und dennoch gab es einen Ammoniakfluss, der sehr begrenzt war, wie wir in der Grafik sehen können. Bei diesem pH-Wert und diesen Temperaturen ist das verfügbare freie bereits Ammoniak sehr niedrig, und selbst bei Anwendung einer viel höheren Antriebskraft (Delta Pv) ändert sich der Fluss J_{NH_3} nicht stark. Auch dieser Effekt stimmt wieder sehr mit den Ergebnissen des entwickelten Softwaremodells überein und zeigt, dass die **Ammoniakkonzentration (freies Ammoniak)** der **wichtigste** begrenzende Faktor für den **Ammoniakfluss** ist. Wir sehen jedoch keinen großen Unterschied zwischen der behandelten

(ausgeflockten) und der nicht behandelten (nicht ausgeflockten) Probe, obwohl ihre Ammoniakkonzentrationen unterschiedlich sind. Es ist daher wichtig, die kombinierten Auswirkungen der treibenden Kraft und des Gehalts an freiem Ammoniak zu bewerten.

In der nächsten Grafik wurde J_{NH_3} normierte auf die treibende Kraft (Dampfdruckdifferenz in mbar), ausgedrückt in $kg\ NH_3\ h^{-1}\ m^{-2}\ mbar^{-1}$, den Gehalt an freiem Ammoniak (NH_3) gegenübergestellt, um die Auswirkungen der Einstellung des pH-Wertes und die tatsächliche treibende Kraft (die eine Funktion der Temperatur und des Vakuumdrucks ist) in einer Grafik zusammenzuführen. Die Ergebnisse werden auch mit denen verglichen, die mit einer auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Ammoniumsulfatlösungen (AS) erzielt wurden.

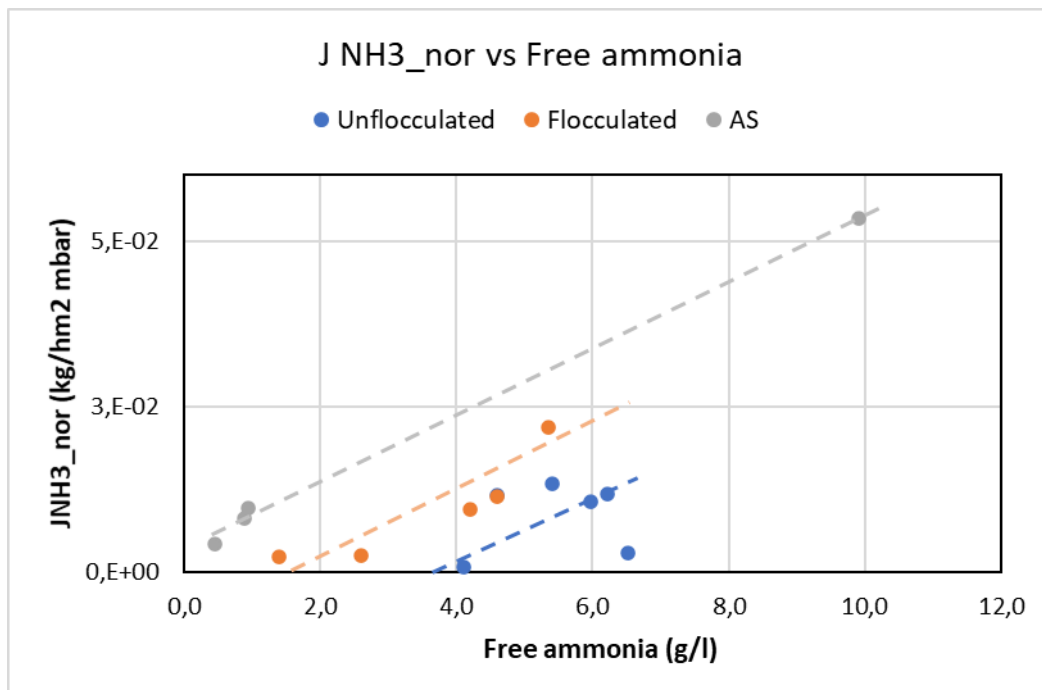


Abbildung 30: Ammoniakfluss, normiert auf die Ergebnisse der Antriebskraft ($J_{NH_3_nor}$), ausgedrückt als $kg\ NH_3\ h^{-1}\ m^{-2}\ mbar^{-1}$ gegenüber dem Gehalt an freiem Ammoniak (d.h. der eine Funktion der Ammoniak-Feedkonzentration, der Temperatur und des pH-Wertes ist) für die VMD-Experimente mit Biogasgärrest und Ammoniumsulfat. Die Versuche wurden bei einem Feedfluss von 150 l/h und bei Temperaturen von 40-50 °C durchgeführt.

Im Vergleich zu den Experimenten mit AS werden im Allgemeinen niedrigere $J_{NH_3_nor}$ -Werte für die Gärrestproben im Vergleich zu den AS-Experimenten beobachtet. Das bedeutet, dass bei gleicher Antriebskraft der gemessene Ammoniakfluss in den Gärrestproben geringer ist.

Dies könnte durch die Tatsache erklärt werden, dass das Säure-Base-Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4^+ stark von der Ionenstärke abhängt, insbesondere bei Werten, die z.B. in Jauche gefunden werden (TS 1%). Die Proben, die wir hier behandelt haben, weisen eine TS-Konzentration zwischen > 0,7 und 3% auf. Tatsächlich verbleibt ein Teil des Fällungs-/Flockungsmittels nach der Zentrifugation im Überstand und erhöht den TS-Gehalt. *Hashimoto & Ludington, 1971* stellten fest, dass die Gleichgewichtskonstante für einen verdünnten Schweinejauche mit einem TS-Gehalt von 1% auf etwa 20% der

Gleichgewichtskonstante in reinem Wasser geschätzt wurde. Folglich ist der Anteil von Ammoniak, der bei einem gegebenen pH-Wert als NH_3 vorliegt, in Wasserlösungen mit hohem TS-Gehalt wie Jauche oder Gärresten wesentlich geringer als in Wasser.

Eine zweite Hypothese ist - diese kann derzeit noch nicht bestätigt werden -, dass einige andere flüchtigen Stoffe aus den Biogasgärresten ebenfalls die Membran durchqueren. Der Effekt dieser flüchtigen Stoffe würde darin bestehen, dass sie mit dem Ammoniakgasstrom konkurrieren. Das Vorhandensein weiterer flüchtiger Stoffe auf der Permeatseite wird die Dampfdruckdifferenz von Ammoniak verringern, und dies könnte zu einem Absinken von J_{NH_3} führen.

Dies könnte auch erklären, warum der **Gesamtfluss** für die AS- und die Gärrestexperimente mehr oder weniger gleich ist, der **Ammoniakfluss** jedoch vergleichsweise geringer ist. Tatsächlich haben wir einen starken Geruch im Permeat bemerkt, der bestimmten flüchtigen Fettsäuren entsprechen könnte.

Ammoniumselektivität S

In der folgenden Grafik wurde das S_{NH_3} dem Gehalt an freiem Ammoniak (NH_3) gegenübergestellt. Die Ergebnisse werden auch mit Experimenten verglichen, die mit auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Ammoniumsulfatlösungen erzielt wurden. Die Grafik zeigt das maximale Potenzial jedes Einsatzmaterials in Bezug auf die Selektivität (ausgedrückt als prozentuales Verhältnis $J_{\text{NH}_3} / J_{\text{tot}}$).

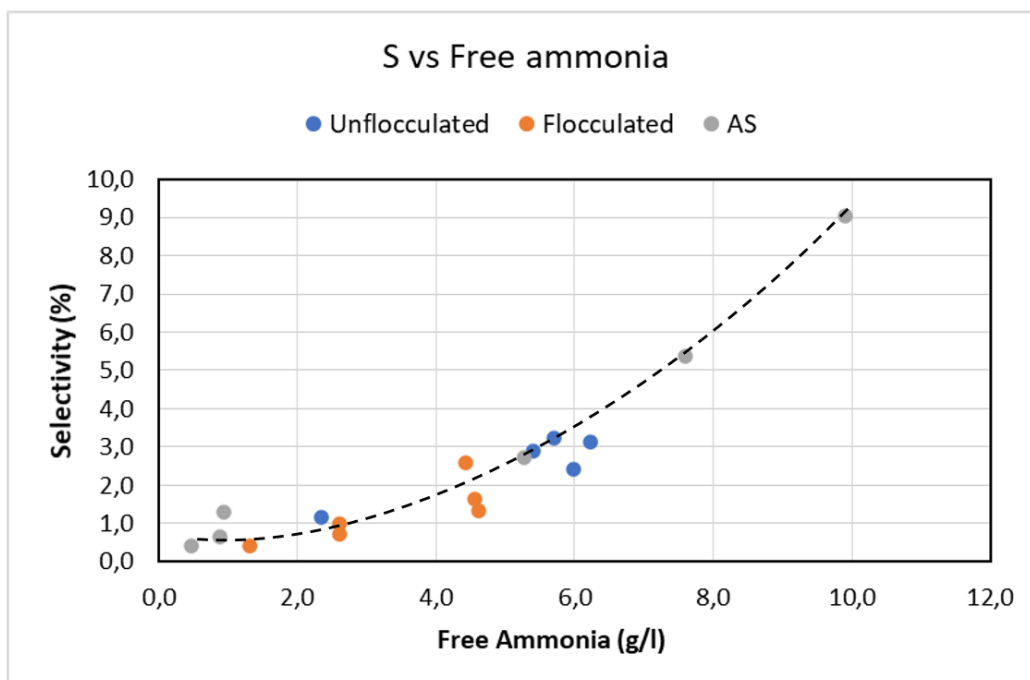


Abbildung 31: Die Selektivität (S%) ergibt sich als Funktion des Gehalts an freiem Ammoniak (d.h. als Funktion der Ammoniak-Feedkonzentration, der Temperatur und des pH-Wertes) für die VMD-Versuche mit Biogasgärreste und den Versuchen mit Ammoniumsulfat (AS). Die Versuche wurden bei einem Feedfluss von 150 l/h und Temperaturen von 40-50 °C durchgeführt. Im Allgemeinen konnte für alle Proben ein ähnlicher Trend beobachtet werden.

Wie wir bereits aus dem Softwaremodell wissen, hängt die Selektivität auch von den experimentellen Bedingungen ab (d.h. hauptsächlich von Temperatur und Druck). Das konnte gut an Clustern von Punkte

um einen gleichen Wert für freies Ammoniak beobachtet werden. Da jeder Punkt verschiedenen experimentellen Bedingungen entspricht, ist die Selektivität auch von den experimentellen Bedingungen abhängig. Ein interessantes Ergebnis der Abbildung oben ist, dass die **Selektivität S%** anscheinend **einem exponentiellen Anstieg** mit dem Gehalt an **freiem Ammoniak folgt**, während das Modell eine ziemlich lineare Beziehung vorhersagte. Dies sollte noch eingehender untersucht werden.

Diese Grafik vermittelt jedoch eine Vorstellung davon, dass der **maximale S**, den wir im VMD-Verfahren erreichen können, durch den Gehalt an **freiem Ammoniak begrenzt** ist. Wir können die Betriebsparameter variieren, um die Selektivität bis zu einem gewissen Grad zu erhöhen, z.B. wie wir wie in der Abbildung unten sehen: je niedriger die Dampfdruckdifferenz Delta Pv, desto höher die Selektivität. Das Maximum der Selektivität wird aber immer durch das freie Ammoniak (und folglich durch den Ammoniakgehalt) des Abwassers bzw. Biogasgärresten bestimmt sein. Die Auswirkung des freien Ammoniaks auf die Selektivität ist auch in der Abbildung unten gut zu sehen, wo die Experimente mit nicht geflockten und geflockten Biogasgärresten dargestellt sind.

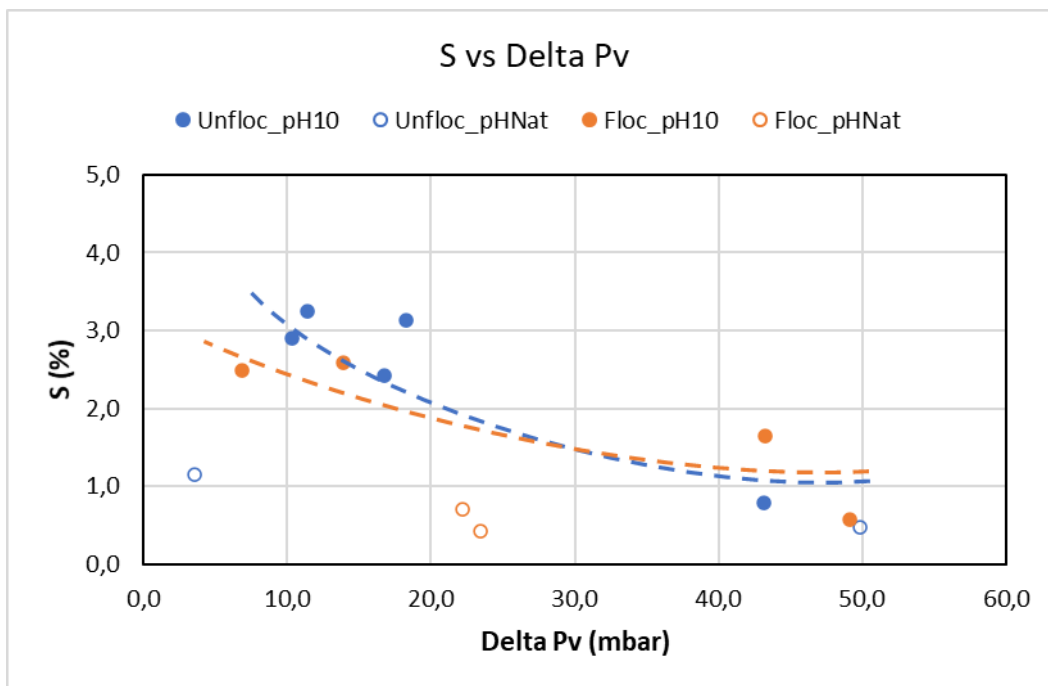


Abbildung 32: Ergebnisse der Selektivität (S%) als Funktion der treibenden Kraft (Dampfdruckdifferenz) für die VMD-Experimente mit Biogasgärreste. Die Experimente wurden bei einem Feedfluss von 150 l/h und Temperaturen von 40-50°C durchgeführt. Im Allgemeinen kann für alle Proben eine ähnliche Tendenz beobachtet werden.

Alle relevanten durchgeführten Experimente, einschließlich der wichtigsten Ergebnisse, ausgedrückt als Ammoniakfluss (J_{NH_3}), Gesamtfluss (J_{tot}), Selektivität (S) und Spezifischen Thermischen Energieverbrauch (STEC), sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Tabelle 7: Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse mit Biogasgärresten

Sample	Date	Feed flow rate	Pv_Feed	Vacuum cell	Pvf-Pv_T_cell	T_feed_in	T_feed_out	pH_feed	Free Ammonia feed	J_Total	J_NH ₃	Selectivity	STEC
		l/h	mbar	mbar	mbar	C	C	pH	g/l	l/h m ²	kg/h m ²	%	kW
1st Unflocculated sample	12/03/2020	-	65,3	66,9	20,2	37,1	37,3	8,3		1,7	0,006	0,4	0,1
1st Unflocculated sample	13/03/2020	-	69,8	67,7	21,5	38,4	38,4	9,7		2,7	0,032	1,2	0,1
Flocculated_1	25/06/2020	150	72,0	72,6	13,9	38,9	39,1	9,9	4,4	6,1	0,2	2,6	0,2
Flocculated_1	26/06/2020	150	84,2	72,9	23,5	42,0	41,8	8,3	1,3	12,2	0,1	0,4	0,3
Flocculated_1	29/06/2020	150	113,6	71,1	49,2	48,9	47,0	9,9	4,6	18,1	0,2	1,3	0,5
Flocculated_1	29/06/2020_2	150	101,2	67,3	43,2	46,6	44,3	9,9	4,6	15,2	0,3	1,7	0,6
Unflocculated	02/07/2020	150	69,4	62,3	16,8	39,0	38,2	9,7	6,0	7,4	0,18	2,4	0,2
Unflocculated	03/07/2020	150	72,5	63,9	18,3	39,8	39,2	9,8	6,2	6,9	0,22	3,1	0,2
Unflocculated	03/07/2020_2	150	69,2	65,2	11,4	38,8	38,5	9,8	5,7	4,6	0,15	3,3	0,1
Unflocculated	03/07/2020_3	150	69,3	65,3	10,4	38,8	38,6	9,8	5,4	4,2	0,12	2,9	0,1
Unflocculated	08/07/2020	150	72,6	76,0	3,6	39,4	39,5	8,5	2,3	3,0	0,04	1,2	0,1
Unflocculated	06/07/2020	150	113,0	71,3	43,1	48,3	47,5	9,9	6,5	9,4	0,12	1,3	0,3
Unflocculated	09/07/2020	150	128,2	78,1	49,8	50,1	49,9	8,7	4,1	7,8	0,04	0,5	0,3
Flocculated_0.03	11/09/2020	150	134,4	134,4	22,2	51,1	50,6	8,4	2,6	11,5	0,1	1,0	0,6
Flocculated_0.06	10/09/2020	150	134,4	134,4	22,2	51,1	50,6	8,4	2,6	7,5	0,1	0,7	0,2
AS (1 g/l)	28/04/2020	150	73,2	75,5	3,2	39,5	39,6	9,7	0,9	3,9	0,026	0,7	0,1
AS (1 g/l)	29/04/2020	150	72,2	72,2	3,7	39,4	39,3	9,7	0,5	3,5	0,015	0,4	0,1
AS (1 g/l)	30/04/2020	150	71,6	72,0	4,7	39,3	39,1	10,0	0,9	3,5	0,046	1,3	0,1
AS (10 g/l)	04/05/2020	150	71,6	72,6	10,8	39,0	38,9	10,8	9,9	6,4	0,578	9,0	0,2
AS (10 g/l)	05/05/2020	150	72,2	72,3	12,9	39,2	39,2	10,7	7,6	6,2	0,336	5,4	0,2
AS (10 g/l)	06/05/2020	150	72,9	75,2	9,1	39,4	39,4	10,4	5,3	4,8	0,131	2,7	0,1

4 - Stoffsystem Gelbwasser / Urin: Experimente mit Gelbwasser einer ASFINAG Autobahn Raststation

2.1.9.2 Experimentelle Bedingungen, Probenentnahme und Vorbereitung des Probenmaterials:

Die Proben wurden auf der ASFINAG Raststation Laßnitzhöhe Nord entnommen. Um die Probenentnahme durchzuführen war es notwendig Änderungen an der Installation und den Ablaufleitungen der WC Anlagen vorzunehmen.

Dank dieser Maßnahmen und der Unterstützung der ASFINAG war es möglich reines unverdünntes Gelbwasser bzw. Urin d.h. ohne Spülwasser aus dem Männerurinalen zu sammeln. Dazu mussten die Spüleinrichtung der Urinale deaktiviert werden. Die gesammelten Gelbwasserproben entsprechen damit der Ablaufqualität von Wasserlosen Urinalen. Mit der gewählten Vorgehensweise konnte die vorteilhafte Ablaufqualität (höhere Stickstoffkonzentration) Wasserloser Urinal simuliert werden.

Die Raststation Laßnitzhöhe umfasst Rastplätze in beiden Fahrtrichtungen der Autobahn A2, die Standorte Laßnitzhöhe Nord und Laßnitzhöhe Süd. Beide Standorte sind ident aufgebaut und ausgestattet



Abbildung 33: ASFINAG Raststätte Laßnitzhöhe Nord in Fahrtrichtung Graz

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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



Abbildung 34: Prüfung der Probenentnahmemöglichkeiten mit Mitarbeitern der ASFINAG



Abbildung 35: Wasserspül-Uriale in der Männertoilette. Für den Zeitraum der Probenentnahme würde die Wasserspülung deaktiviert um das Vorhandensein von Wasserlosen Urinalen zu simulieren.



Abbildung 36: Probenentnahme aus der Abflussleitung der Männerurinale



Abbildung 37: Urinproben, unverdünnt ohne Spülwasser

Eine Stickstoffentfernung durch selektive Rückgewinnung von Ammoniak (NH_3) aus dem Urin mittels dem „Ammonia-to-Power“-Verfahren wäre aufgrund der hohen Ammonium-Konzentrationen hier besonders effizient möglich. Auf der **ASFINAG Raststätte Lassnitzhöhe** wurde ein **Ammoniumgehalt** von rund **8.500 mg/l** gemessen. (Ablauf der Urinale bei deaktivierter Wasserspülung, Simulierter Einsatz von Wasserlosen Urinalen) mit aktivierter Spülung lag der Ammoniumgehalt bei durchschnittlich rund **4.000 mg/l**.

Tabelle 8: Analyse der Urinal-Abläufe Raststation Lassnitzhöhe - Nord

	Wert
Analyse Ablauf Urinale - Raststation Laßnitzhöhe Nord	
Ammonium NH ₄ -N	8 500 mg/l
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	121 mg/l
ph-Wert	10,2

*Anmerkung: Probenentnahme Ablauf der Urinale bei deaktivierter Wasserspülung

2.1.9.3 Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse:

Die Versuchsergebnisse wurden in Bezug auf den spezifischen Gesamtfluss durch die Membran (kg/m² h), den spezifischen Ammoniakfluss durch die Membran (kg NH₃/m² h), die Selektivität (% des Ammoniakflusses durch die Membran gegenüber dem Wasserdampffluss) und den thermischen Energieverbrauch (kWh/NH₃) ausgewertet. Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit vom Transmembrandruck dargestellt, da dieser die treibende Kraft des VMD-Prozesses ist, sowie in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration im Feed, die die Selektivität und die Qualität des erzeugten Ammoniakgases bestimmt.

Ammoniumabtrennleistung:

Abbildung 38: Ammoniumabtrennung aus Gelbwasser/Urin zeigt beispielhaft die Reduktion des Ammoniumgehaltes im Feed über den Zeitverlauf. Die Feedkonzentration bei Versuchsstart lag bei 8 g_{NH4}/l bzw. 8.000 mg_{NH4}/l. Nach rund 3 Stunden Versuchsdauer wurde der Ammoniumgehalt auf rund 1,08 g_{NH4}/l reduziert. D.h. es wurden rund **87% des Ammoniums** im Gelbwasser/Urin über die Membran in das Permeat **abgetrennt**. Über die weitere Versuchsdauer war die Reduktion nur noch marginal. Bei Versuchsende lag der Ammoniumgehalt im Feed bei rund 0,88 g_{NH4}/l, die Abtrennrate erreichte damit 89%.

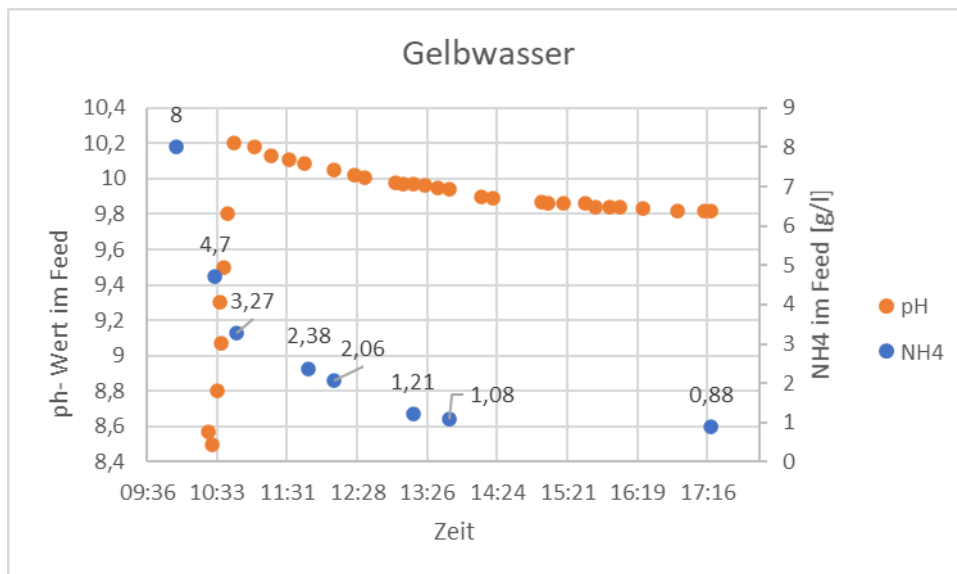


Abbildung 38: Ammoniumabtrennung aus Gelbwasser/Urin

2.1.9.4 Diskussion der Ergebnisse Gelbwasser / Urin vs. Biogasgärrest vs. künstlichen Abwasser - Ammoniumsulfatlösung

Die Ergebnisse der Versuche mit den ASFINAG Urinproben wurden den Versuchsergebnissen mit den Biogasgärresten (Ergebnisse Biogasgärrest, siehe Deliverable 3.5) und dem künstlichen Abwasser (AS-Ammoniumsulfatlösung) gegenübergestellt. Siehe nachfolgende Abbildungen.

Die Versuche mit dem Urin wurden mit einer **unverdünnten Probe** (Entspricht der Ablaufqualität eines Wasserlosem Urinal) und mit **verdünnten Urinproben** (Entspricht der Ablaufqualität einem Wasser-Spülurinal) durchgeführt. Die relevante unverdünnte Probe ist in den folgenden Abbildungen jeweils mit einem **gelben Pfeil** gekennzeichnet.

Alle relevanten durchgeführten Experimente, einschließlich der wichtigsten Ergebnisse, ausgedrückt als Ammoniakfluss (J_{NH_3}), Gesamtfluss (J_{tot}), Selektivität (S) und Spezifischen Thermischen Energieverbrauch (STEC), sind in den folgenden Abbildungen ausgewertet und zusammengefasst.

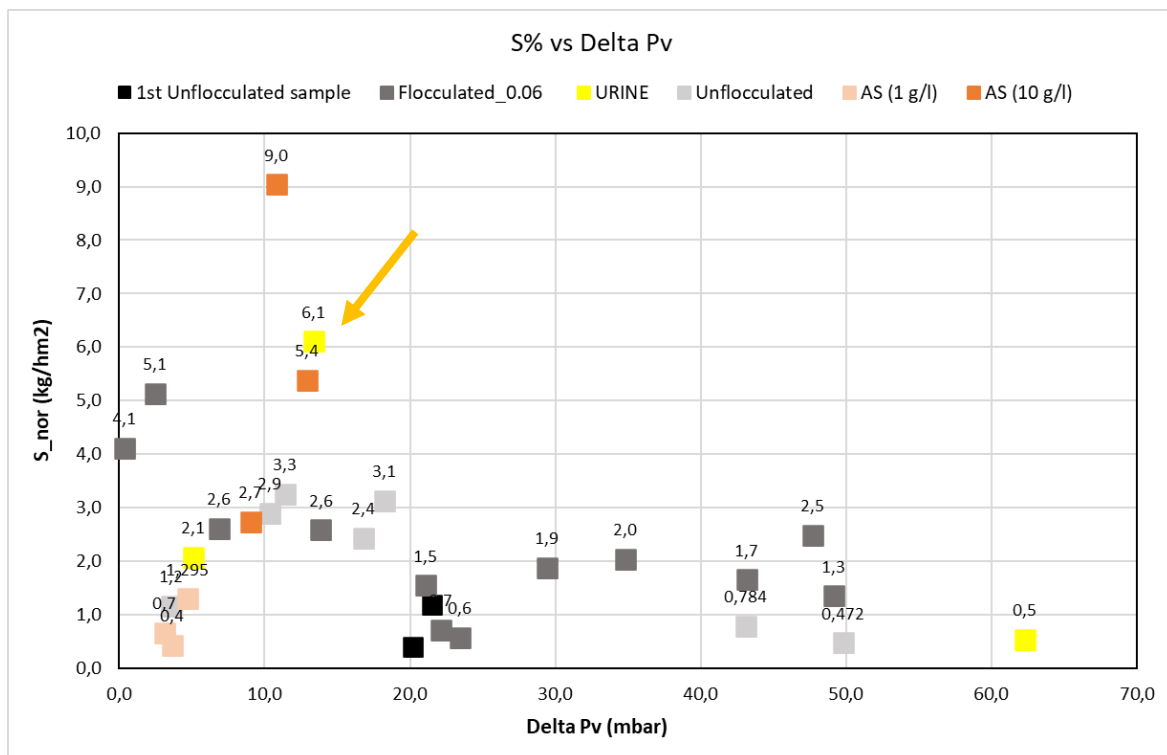


Abbildung 39: Ergebnisse der Selektivität (S%) als Funktion der treibenden Kraft (Dampfdruckdifferenz Delta Pv) für die VMD-Experimente. Die Unverdünnte Urinprobe weist die höchste Selektivität aller untersuchten Abwässer auf. Nur die künstlich erzeugte AS (10g/l) Lösung weist eine noch höhere Selektivität auf. (Der gelbe Pfeil markiert die verdünnten Urinproben) (AS - Künstliches Abwasser, Unflocculated, Flocculated Biogasgärrest)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

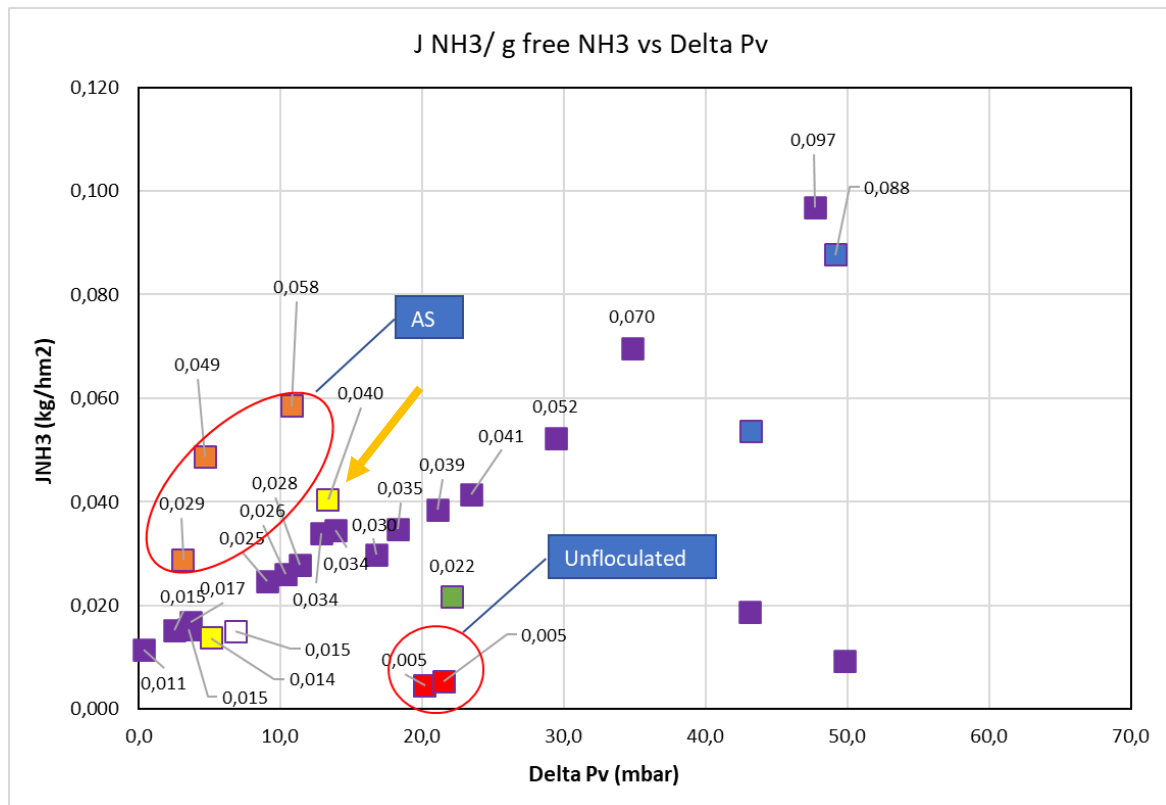


Abbildung 40: Ergebnisse Ammoniakfluss (J_{NH_3}) als Funktion der treibenden Kraft (Dampfdruckdifferenz ΔP_v) für die VMD-Experimente. Die Unverdünnete Urinprobe weist in Bezug zur Dampfdruckdifferenz (ΔP_v) den höchsten Transmembranem Ammoniakfluss aller untersuchten Abwässer auf. Alle Abwässer erfordern ein größere ΔP_v um einen ähnlich hohes J_{NH_3} zu erzielen. Nur die künstlich erzeugte AS (10g/l) Lösung (orange) weist eine noch höheren J_{NH_3} auf. (Der gelbe Pfeil markiert die verdünnten Urinproben)

(AS - Künstliches Abwasser, Unfloculated, Flocculated Biogasgärrest)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

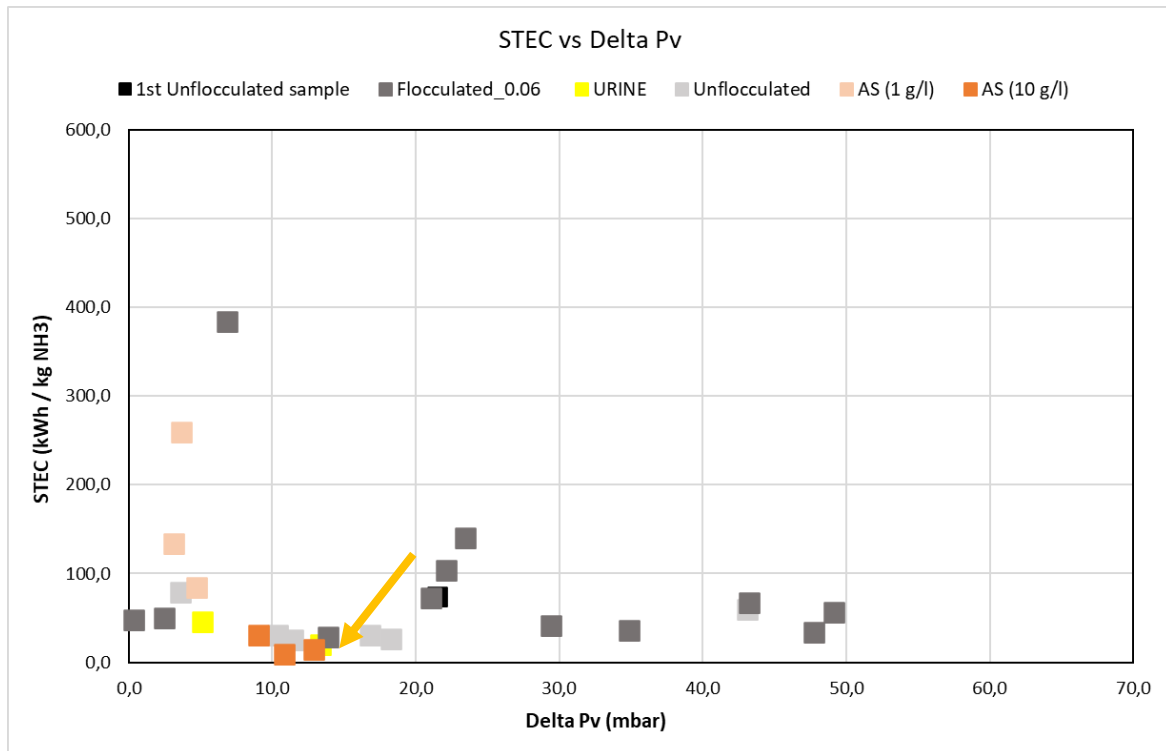


Abbildung 41: Ergebnisse des Thermischen Energieverbrauch (STEC) als Funktion der treibenden Kraft (Dampfdruckdifferenz Delta Pv) für die VMD-Experimente. Die Unverdünnte Urinprobe weist den niedrigsten Thermischen Energieverbrauch aller untersuchten Abwässer auf. Nur wiederum die künstlich erzeugte AS (10g/l) Lösung (orange) weist einen noch geringeren STEC auf. (Der gelbe Pfeil markiert die verdünnten Urinproben)

(AS - Künstliches Abwasser, Unfloculated, Flocculated Biogasgärrest)

Mit dem Gelbwasser bzw. Urin konnte die besten Ergebnisse von allen untersuchten Stoffsysteme (Zentratwasser, Biogasgärrest) in Hinblick auf Ammoniakfluss (J_{NH_3}), Selektivität (S) und Spezifischen Thermischen Energieverbrauch (STEC) erzielt werden.

Die Ergebnisse sind wenig überraschend weist das untersuchte Gelbwasser doch die höchste Stickstoffkonzentration aller untersuchter Abwässer auf und ist zudem weitgehend frei von Störstoffen und Verschmutzungen.

Das Maximum der Selektivität wird immer durch das freie Ammoniak (und folglich durch den Ammoniakgehalt) des Abwassers bestimmt. Wir können die Betriebsparameter variieren, um die Selektivität bis zu einem gewissen Grad zu erhöhen, z.B. durch verringern der Dampfdruckdifferenz Delta PV, die Selektivität erhöhen.

2.1.10 Entwicklung und Validierung eines numerisches mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell

Im Rahmen des Projekts wurde erstmals ein numerisches Mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell für die Ammoniakrückgewinnung aus Flüssigkeitsströmen entwickelt und validiert.

VMD zur Ammoniak-Extraktion - frühere Modellierungsansätze:

Es wurde bereits viel Forschung betrieben, um die Grundlage der MD-Mechanismen zu beschreiben. Erhebliche Anstrengungen wurden für die DCMD-Konfiguration unternommen [1]-[5]. Mathematische Modelle für VMD sind jedoch weniger verfügbar [6]. Darüber hinaus befassen sich die meisten MD-Modelle nur mit einer flüchtigen Komponente, nämlich mit Wasser.

Bislang gibt es nach unserem besten Wissen nur eine Arbeit zur VMD-Modellierung für die Ammoniakabscheidung. Die Arbeit von Yang et al. [7] beschreibt ein mathematisches Modell, das für Hohlfaser (HF)-VMD-Module entwickelt wurde. Obwohl das Modell validiert wurde und einen Fehler zwischen 5-10% zeigte, mussten wichtige HF-spezifische Modellparameter mittels Gaspermeation bestimmt werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Ergebnisse des Modells sehr empfindlich auf den Wert dieser Schlüsselparameter waren, wodurch die Anwendbarkeit des Modells eingeschränkt wurde. Eine der Schlussfolgerungen dieser Arbeit war, dass S_{NH_3} stark mit der Temperatur bei einem festen pH-Wert korreliert, aber **unempfindlich** gegenüber der **Ammoniumkonzentration** im Feed ist. Nichtsdestotrotz waren die modellierten und in den Validierungsexperimenten verwendeten Ammoniakkonzentrationen sehr niedrig, d.h. 180-240 ppm. Bei diesen niedrigen Ammoniakkonzentrationen ist der Ammoniakfluss bereits sehr gering, und jeder Effekt, den die Konzentration haben könnte, wurde wahrscheinlich überdeckt. Auch spiegeln die Ergebnisse bei diesen niedrigen Konzentrationen möglicherweise nicht das Potenzial der VMD-Technologie bei höheren Konzentrationsniveaus wider, was sich auf die möglichen potentiellen VMD-Anwendungen auswirken könnte.

Ziel der Entwicklungsarbeit war es, ein **physikalisches Modell des VMD-Prozesses zur Ammoniakextraktion aus wässrigen Lösungen zu erstellen** und das Leistungspotenzial Technologie zu bewerten. Das Modell basiert auf dem klassischen Ansatz des gekoppelten Massen- und Energietransfers und erfordert keine zusätzlichen experimentell ermittelten Membraneigenschaften. Das Modell wurde durch eine Reihe von Experimenten in der A2P-Versuchsanlage validiert.

Das Modell wird verwendet, um den Einfluss verschiedener Prozessparameter: Gesamtammoniakkonzentration, Feedtemperatur, Feedflussgeschwindigkeit, pH-Wert, Vakuumdruck und Kanallänge auf die J_{tot} , J_{NH_3} , S_{NH_3} und STEC des Prozesses zu untersuchen. Zusätzlich wurde auch eine Sensitivitätsanalyse zum Einfluss verschiedener Membraneigenschaften vorgestellt und diskutiert.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Das entwickelte numerisches Simulationswerkzeug weist folgenden Eigenschaften auf:

- Basiert auf physikalischen Gleichungen
- Verwendet einen mehrknoten Modellierungsansatz zur Simulation der Temperatur-, Konzentrations- und Dampfdruckprofile entlang der Membranlänge.
- Nimmt statische Betriebsbedingungen an
- Erfordert bestimmte Membran- und Spacereigenschaften

Die entwickelte Mehrknotendarstellung eines Vakuum-Membranmoduls weicht dabei in wesentlichen Punkten von der Mehrknotenberechnung eines klassischen DCMD-Membranmoduls ab.

Die Mehrknotendarstellung wird durch die Definition der Einlass- und Auslassbedingungen mit der Übersichtsdarstellung in Beziehung gesetzt. Der jeweils erste Berechnungsknoten auf der Feed- und Permeatseite startet am Eingang von Feed und Permeat in das Membranmodul. In der VMD-Modulkonfiguration gibt es keinen Permeat-Zufluss in das Modul, daher ist folgendes zu beachten $\dot{m}_{p,1} = \dot{m}_{p,in} = 0$. Zusätzlich ist der $(n + 1)^{th}$ Knoten der Ausgang des VMD-Moduls. $\dot{m}_{p,n+1} = \dot{m}_{p,out}$ und $\dot{m}_{f,n+1} = \dot{m}_{f,out}$. Der Multi-Knoten-Prozess ist in Abbildung 8 links besser dargestellt.

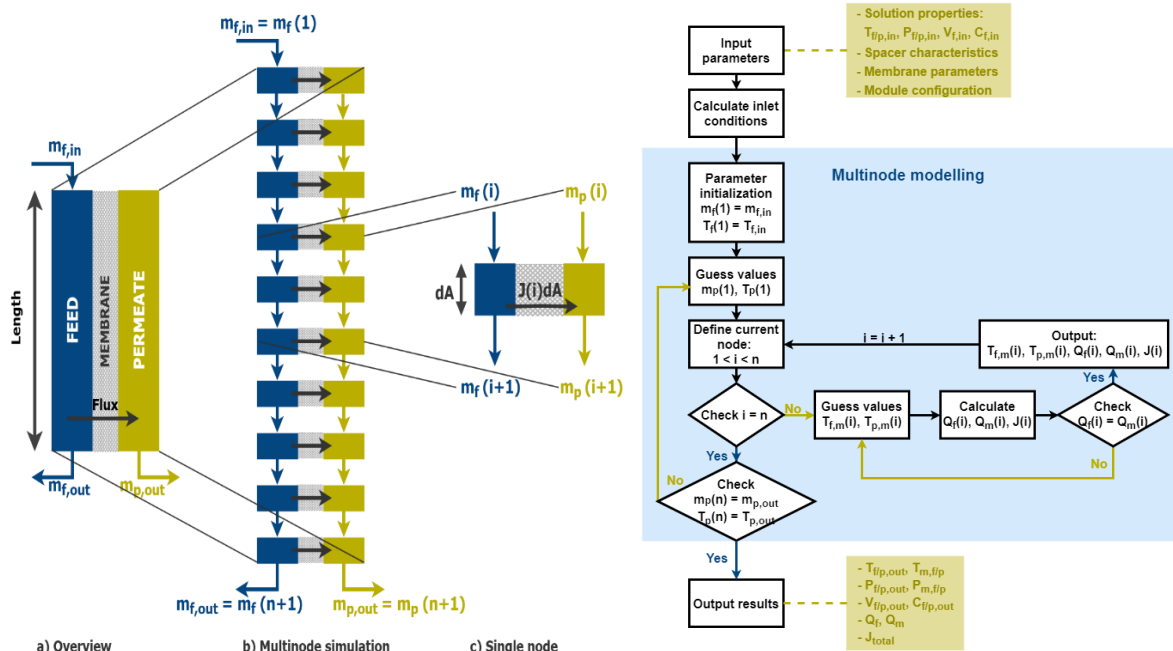


Abbildung 42: Links: Diagramm der Mehrknotenmodellierung im Gleichstrom-Strömungsbetrieb mit a) Overview über das VMD-Modul b) diskretisierter Mehrknotenübersicht des VMD-Moduls c) close-up eines einzelnen Knotens. Rechts: Flussdiagramm des Simulationsmodells eines VMD-Moduls im Gleichströmungsbetrieb.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

In Abbildung 42 (rechts) ist das Gesamtströmungsschema zur Lösung des theoretischen Modells dargestellt. Die Simulation des entwickelten Modells wurde in der Softwareumgebung EES: Engineering Equation Solver programmtechnisch umgesetzt. Einige der Modellergebnisse sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

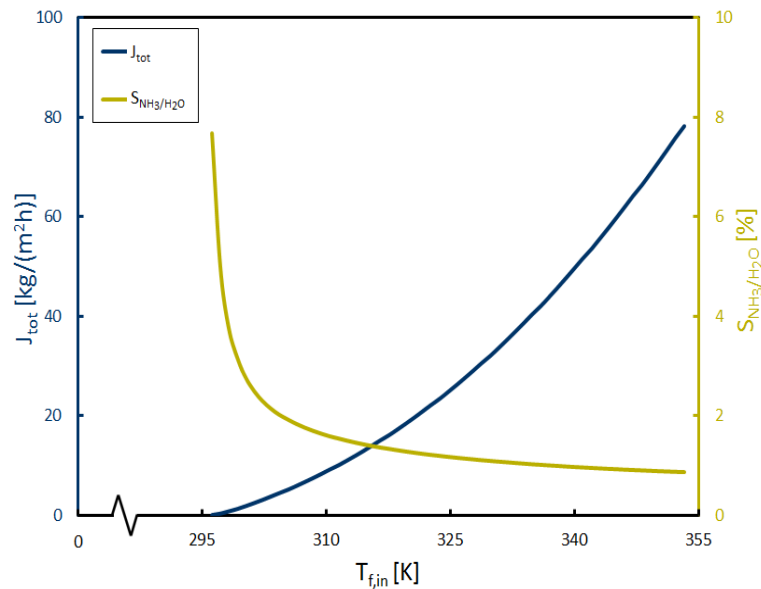


Abbildung 43: Modellergebnisse. Einfluss der Feed-Temperatur auf den Gesamtfluss J_{tot} und die Selektivität S des Prozesses. Für eine Ammoniak-Feed-Konzentration von ~ 5 g/l (0,3 M); Feed-Durchfluss von 150l/h; pH-Wert von 10 und Vakuumdruck von 30 mbar (entsprechende Sättigungswassertemperatur von 297 K).

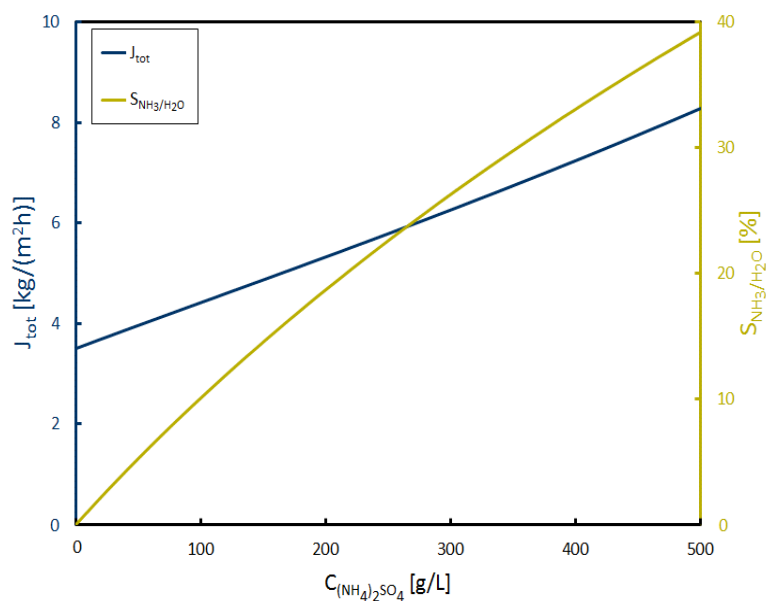


Abbildung 44: Modellergebnisse. Einfluss der Ammoniumsulfat-Feedkonzentration auf den Gesamtfluss J_{tot} und die Selektivität S des Prozesses. Bei einer Feed-Temperatur von 303 K; Feedstrom von 150 l/h; pH-Wert von 10 und Vakuumdruck von 30 mbar (entsprechende Sättigungswassertemperatur von 297 K).

2.1.10.1 Modellvalidierung - Vergleich der Modellierten Ergebnisse mit den Ergebnissen der Versuchsreihen

Die Versuchsreihen wurden bei verschiedenen Feedtemperaturen (30-60°C), Vakuumdrücken (30-160 mbar) und Durchflussraten (150-170 l h⁻¹) durchgeführt. Die Validierung erfolgt auf Grundlage von Experimenten die mit unterschiedlichen flüssigen Stoffsystem (siehe oben) durchgeführt wurden.

Die Validierung erfolgte für eine große Bandbreite von unterschiedlichen Transmembranendrücken (TMPs) und ist in Abbildung 45 dargestellt.

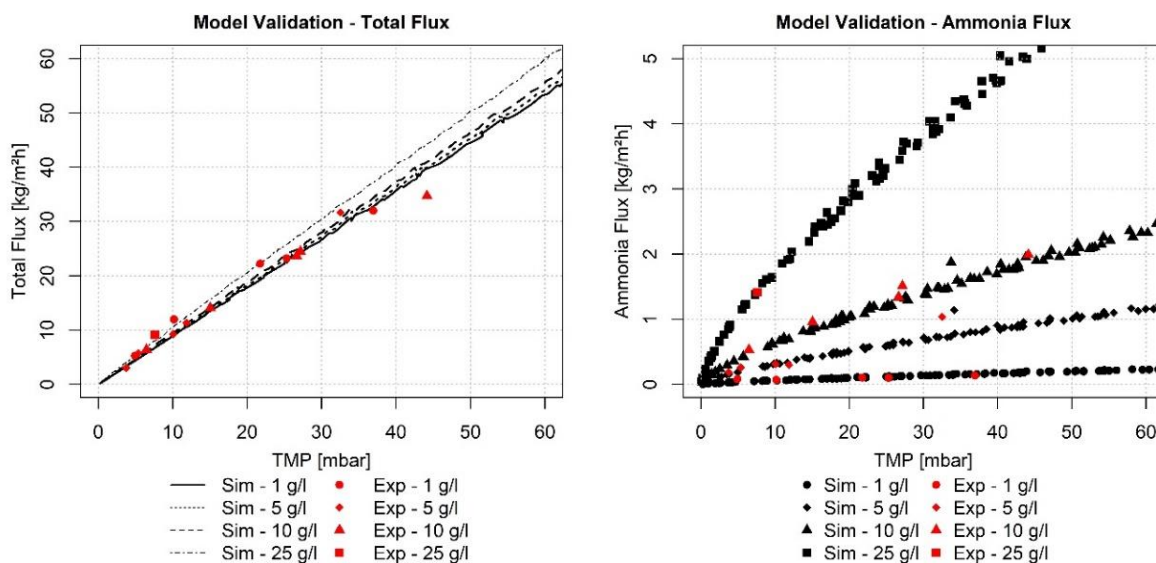


Abbildung 45: J_{tot} (links) und J_{NH_3} (rechts) als Funktion variierender TMPs c_{NH_3} , $T_f = 30-60^\circ C$ und $P_p = 50-140$ mbar. Versuchsergebnisse (Symbole in Rot) und Ergebnisse der Modellierung (Linien und Symbole in Schwarz). Simulierte und experimentelle Betriebsbedingungen: Ammoniumsulfat-Lösung, $\dot{V}_{feed} = 150$ l h⁻¹, $pH_{feed} = 12$, $A_m = 0.0375$ m² und $v_{feed} = 0.1$ m s⁻¹.

Insgesamt liegt der **relative Fehler** zwischen den **experimentellen** und den **Modellergebnissen** für den Total Flux (Gesamt -Transmembraner- Fluss) durchwegs **unter 5%**; mit Ausnahme der Fälle, in denen die TMP > 40 mbar sind, in diesen Fällen neigt das Modell dazu, den Gesamtfluss um ~20% zu überschätzen (Abbildung 46). Dies lässt sich jedoch durch die beobachtete Einschränkung der Versuchsanordnung (Die Vakuumpumpe erreicht bei TMP > 40 mbar die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit) im Labor erklären.

Der maximale relative Fehler für den **Ammoniakfluss** liegt bei ~10%, während er bei der **Feed-Austrittstemperatur** bei unter 5% liegt.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

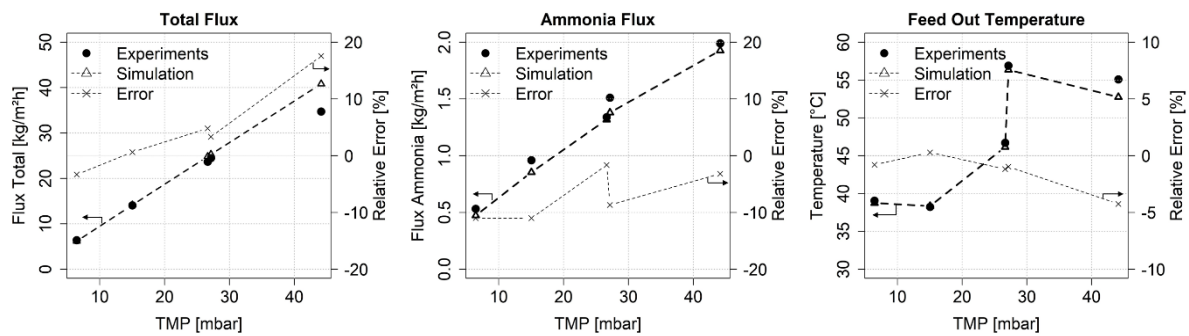


Abbildung 46: Versuchs- und Simulierte Ergebnisse. Feste Betriebsbedingungen: $C_{\text{NH}_3} = 10 \text{ g l}^{-1}$, $\dot{V}_f = 150 \text{ l h}^{-1}$, $\text{pH} = 12$, $A_m = 0.0375 \text{ m}^2$ und $v_{\text{feed}} = 0.1 \text{ m s}^{-1}$. Variable Betriebsbedingungen: $T_{\text{feed}} = 30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$, $P_p = 30 - 160 \text{ mbar}$.

Ein wesentliches innovatives **Projektergebnis** ist die erstmalige Entwicklung und erfolgreiche Validierung eines mathematischen Modells für die Vakuum-Membrandestillation zur Ammoniakrückgewinnung.

Innovations- und Detaillierungsgrad und die Validität dieses **Modells** eröffneten, einen **wissenschaftlichen Artikel** mit dem **Titel "Vacuum membrane distillation multi-component numerical model for ammonia recovery from liquid streams"** (numerisches Mehrkomponentenmodell für die Vakuum-Membrandestillation zur Ammoniakrückgewinnung aus Flüssigkeitsströmen) in der angesehenen Peer Reviewed Fachzeitschrift „**Journal of Membrane Science**“ zu publizieren: (CiteScore: 12.3; Impact-Faktor: 7.183; 5-Year-Impact-Faktor: 7.158).

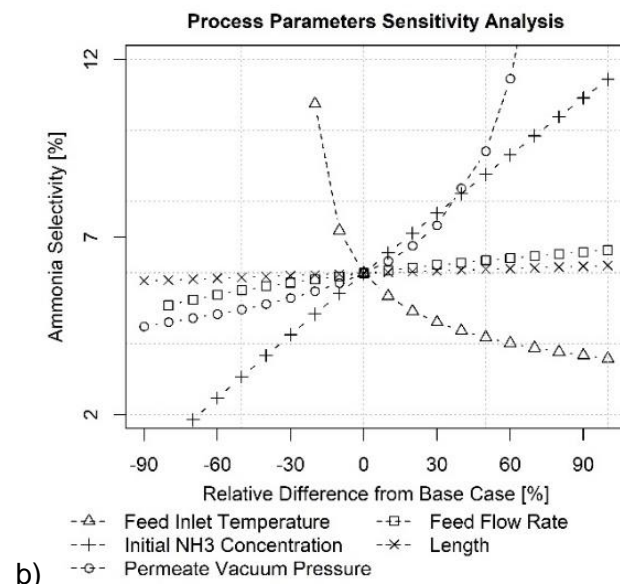
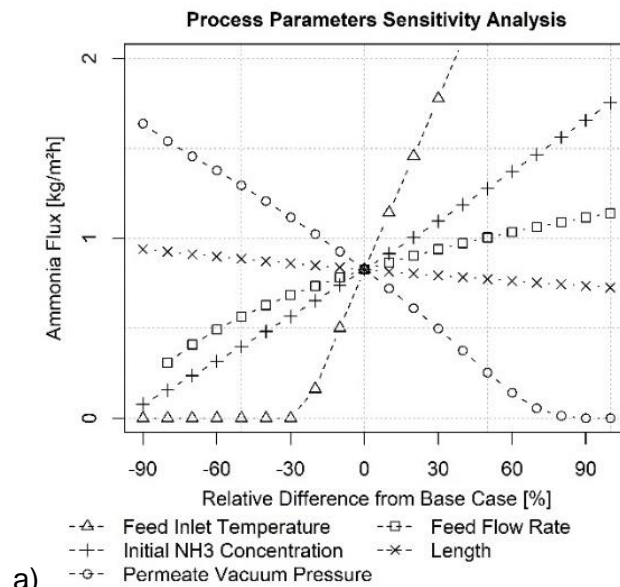
Der Artikel ist jetzt online veröffentlicht als: [D.M. Scheepers, A.J. Tahir, C. Brunner, E. Guillen-Burrieza, Vacuum membrane distillation multi-component numerical model for ammonia recovery from liquid streams, Journal of Membrane Science, Volume 614, 2020, 118399, ISSN 0376-7388, unter der Referenz: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118399.](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118399)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Ergebnisse der Prozessparameter- und Sensitivitätsanalyse:

Das Modell wurde verwendet, um den **Einfluss** der **wichtigsten Betriebsparameter** (Ammoniakkonzentration, Temperatur, Feedflussgeschwindigkeit, Vakuumdruck und Kanallänge) zu simulieren. In Abbildung 47 haben wir den Einfluss der relevanten Betriebsparameter (mit Ausnahme des pH-Wertes, der auf einen Wert von 12 eingestellt wurde, da der pH-Wert bereits in der Ammoniakkonzentration angerechnet ist) auf die VMD-Leistung in Form einer Sensitivitätsanalyse für die Ammoniakabscheidung (*i.e.* J_{NH_3} , S_{NH_3} and STEC) zusammengefasst und verglichen.



Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

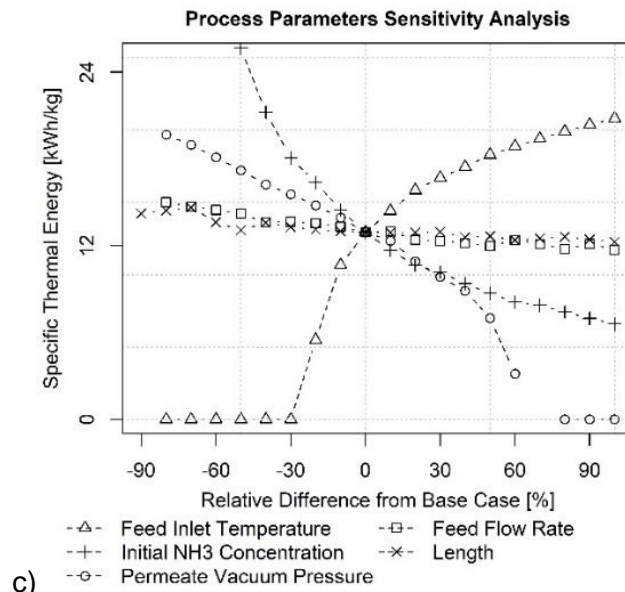


Abbildung 47: Prozessparameter-Sensitivitätsanalyse. Einfluss von Zulauf (Feed) temperatur, Ammoniak-konzentration, Vakuumdruck, Durchflussrate und Modullänge auf J_{NH_3} , S_{NH_3} und $STEC$. Basisfall: Ammoniumsulfatlösungsäquivalent $c_{NH_3}=10 \text{ g l}^{-1}$, $T_{feed}= 40^\circ \text{ C}$, $pH_{feed}=12$, $P_p=50 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{feed}=150 \text{ l h}^{-1}$, $A_m=0.0375 \text{ m}^2$ und $L=0.25 \text{ m}$.

Wichtigste Schlussfolgerungen

Das VMD-Verfahren kann Ammoniak auf der Permeatseite bei einem niedrigen Spezifischen Thermischen Energiebedarf (STEC) extrahieren und konzentrieren. Der Ammoniakfluss wird jedoch durch die Ammoniakkonzentration im Feed beeinflusst bzw. limitiert. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn man mit den niedrigen Ammoniakkonzentrationen im Feed arbeitet, wie sie teilweise in Abwässern vorherrschen ($\sim 1 \text{ g l}^{-1}$), und die Kosteneffizienz der Rückgewinnung zu bewerten hat.

Im Allgemeinen fördern jene Parameter, die die Wärmeübertragung durch die Membran verbessern (d.h. Feed-Eintrittstemperatur, Porengröße, Porosität usw.), den Transmembranen-Wasserfluss stärker als den Ammoniakfluss.

Während die Parameter, die die Durchmischung und den Ammoniak-Massentransfer im Feed verbessern (d.h. pH-Wert, Ammoniak-Feedkonzentration, Feedflussgeschwindigkeit, Spacergeometrie usw.), den Transmembranen-Ammoniak-Fluss gegen über Wasserfluss steigern. Der einzige Betriebsparameter, der gleichzeitig den Ammoniakfluss und die Selektivität von Ammoniak verbessert, ist die Feedflussgeschwindigkeit. In jedem Fall zeigt das Modell und die Experimente den bestehenden und unvermeidlichen Kompromiss zwischen Ammoniakfluss und Ammoniakselektivität.

Die derzeitigen Eigenschaften der MD-Membran und die Diffusionseigenschaften von Ammoniak/Wasser erlauben keinen bevorzugten Transport von Ammoniak gegenüber Wasser unter VMD-Bedingungen.







Beide flüchtigen Stoffe werden mit der gleichen Geschwindigkeit transportiert (d.h. mit einem ähnlichen Membran-Massentransferkoeffizienten) und ihr Fluss sowie ihre Selektivität werden

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

nur durch ihre jeweiligen Transmembran-Partialdrücke und den Konzentrationen bestimmt. Die Sensitivitätsanalyse der Membraneigenschaften weist auf eine dichtere (niedrige Porosität) und kleinere Porengrößen für eine bessere Selektivität hin, in jedem Fall bleibt bei der derzeit eingesetzten Membranmodulkonfiguration und den verwendeten Membranen der Trade-Off zwischen Transmembranen Ammoniak-Fluss und Ammoniak-Selektivität bestehen.

2.1.11 Ergebnisse und Diskussion der VMD Entwicklung

	Geeignete VMD Membran gefunden: Identifikation einer geeigneten Membran und erfolgreicher Nachweis der Eignung einer Membrane für die speziellen und herausfordernden Medien Zentratwasser, Biogasgärrest aus Schlächtereier Abfällen und Urin erfolgt. Ein punktuelles Wetting der Membrane konnte nur bei Versuchen mit unverdünntem Urin festgestellt werden. Eine Beeinflussung der Membran durch einen Druckmesssonde konnte i.d.F. nicht zur Gänze ausgeschlossen werden Anwendungsfall Gärrest: Durch Optimierung der Gärreste Vorbehandlung und Adaption der VMD Betriebsparameter konnte ein Betriebs-Setup gefunden werden um auch bei starker Schmutzbefrachtung Membran-Fouling (Deckschichtbildung) und Reinigungsaufwand zu minimieren.
	Machbarkeit – Ammoniakgewinnung mit VMD Verfahren bewiesen Das Potential mit dem VMD-Verfahren aus unterschiedlichen Abwasserströmen Ammoniak als Gas zu extrahieren wurde erfolgreich aufgezeigt und realisiert.
	Stickstoffentfernung aus Abwasserströmen Das Potential mit dem VMD-Verfahren in unterschiedlichen Abwasserströmen die Stickstoffbefrachtung um mehr als 80% zu reduzieren wurde erfolgreich gezeigt. Das VMD-Verfahren ist damit grundsätzlich geeignete Stickstoff effizient aus stark belasteten Abwässern zu entfernen und kann somit prinzipiell auch als Reinigungstechnologie angesehen und eingesetzt werden.
 	Ammoniumselektivität: Das generierte Ammoniak-Gasgemisch weist noch einen relative hohen Wasserdampfgehalt auf was den Energiewert des Gases als Fuel in einer Brennstoffzelle mindert. Ein gewisser Wasserdampfanteil im Gasgemisch ist durchaus erwünscht. Versuche der Partner TUG und AVL haben gezeigt, dass sich bei einem Wasserdampfgehalt von rund 20-30% im Gas sogar einige Vorteile in der SOFC ergeben. Als Zielwert für den optimalen Ammoniakgehalt des Gasgemisches wurde ein Wert in der Bandbreite von 50-80% bestimmt. Der Fokus der weiteren Forschung bzw. Optimierung liegt auf der Entkopplung von Ammoniaktransport und Wasserdampfdiffusion über die Membran. Unter Einbeziehung des validierten numerisches mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell konnten die theoretischen Bedingungen für eine Entkopplung der Triebkraft der Wasserdampfdiffusion bestimmt werden. Der entwickelte Lösungsansatz ist nun durch Experimente zu validieren. Dies erforderten einen angepassten VMD Versuchsaufbau mit einem geänderten VMD-Membranmoduldesign (siehe identifizierte Forschungsfragen)
	Optimierte Betriebs- und Systemparameter identifiziert: Die wesentlichen Einflussfaktoren sowie VMD-Betriebsparameter (Temp, pH-Wert, Unterdruck Durchflussmengen usw.) wurden ermittelt und hinsichtlich der Zielsetzung hoher Ammoniak-Fluss, hohe Selektivität, geringer thermische Energieverbrauch und Chemikalienbedarf optimiert.

Mithilfe des entwickelten Numerischen VMD-Modells wurde die erforderlichen „Stellschrauben“ zu Steigerung der NH_3 -Selektivität bereits in der Theorie bewertet und identifiziert. Die Betriebs- und Systemparameter sind nun durch Experimente in einem angepassten Versuchsaufbau zu validieren. (siehe identifizierte Forschungsfragen)

2.1.12 Identifizierte Forschungsfragen zum Themenkomplex NH_3 -Gewinnung mittels VMD:

Mit dem Vakuum-Membrandestillationsverfahren (VMD) konnte im Labormaßstab erfolgreich Ammoniak-Gas aus flüssigen Reststoffen gewonnen werden. Ziel ist es grünen Ammoniak aus Abwasser in einer für eine SOFC geeigneten, hohen Konzentration und Qualität bereitzustellen. Das Ammoniak-Gas weist jedoch noch einen relativ hohen Wasserdampf-Gehalt auf, was derzeit eine Vorbehandlung des NH_3 -Gemisches vor der Nutzung als Fuel in einer SOFC erforderlich macht.

Um die Vorgaben zu erreichen bedarf es einer wesentlichen Steigerung der NH_3 -Selektivität des Verfahrens. Folgende Forschungsfragen wurden in diesem Kontext identifiziert:

Was sind geeignete Membranmaterialien für den speziellen Anwendungsbereich und welche Membraneigenschaften (Membranstärken und Porengrößen etc.) sind besonders geeignet um eine besonders hohe NH_3 -Selektivität zu erreichen?

Die derzeit üblichen für die MD genutzte Polytetrafluorethylen (PTFE) Membranen wurden für einen hohen transmembranen Wasserdampfstrom ausgewählt und optimiert. Der konkrete Anwendungsfall erfordert dagegen einen hohen transmembranen NH_3 -Fluss bei möglichst geringem Wasserdampfübergang (NH_3 -Selektivität).

Es sind neue Membranmaterialien wie Polypropylen (PP) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) zu finden oder angepasste bzw. oberflächenmodifizierte Membrane für den speziellen Anwendungsbereich herzustellen und zu charakterisieren.

Wie kann eine möglichst selektive NH_3 -Gasabtrennung in einem VMD-Membranmodul erreicht werden?

Im Rahmen des Projektes Thermaflex (FFG. Nr: 868852) konnte in DCMD-Konfiguration (Ammoniumsulfaterzeugung) erfolgreich gezeigt werden, dass durch geringe Feed-Temperaturen (30°C-40°C) und Temperierung (Erwärmung) des Permeatkanals und damit Minimierung der H_2O Dampfdruckdifferenz die NH_3 -Selektivität auf > 90% gesteigert werden konnte.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Der neue und innovative Lösungsansatz der Temperierung des Permeatkanal (durch Arrangement jeweils eines Permeatkanals zwischen zwei temperierbaren Feedkanälen zur Steigerung der Selektivität könnte auch für die NH_3 Gewinnung in Vakuum-MD Konfiguration angewandt werden um die thermische Triebkraft der Wasserdampfdiffusion zu minimieren. Dadurch könnte theoretisch eine deutliche Minimierung des Wasserdampftransportes über die Membran resultieren.

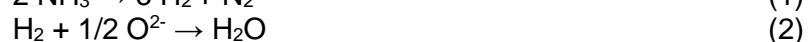
Die durch das Vakuum entstehende Triebkraft bleibt erhalten – damit gilt es zusätzlich selektive Membrane und neue Modulkonfigurationen für höchstmögliche NH_3 Konzentrationen zu entwickeln.

Im Rahmen des Projektes „**GreenAmmoniaFUEL**“ (Steiermärkischer Zukunftsfond, Projektstart März 2022) werden daher insbesondere diese in „Ammonia-to-Power“ identifizierten Fragestellungen adressiert.

2.2 Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung

2.2.1 Einleitung

Am Institut für Wärmetechnik (IWT) wurden Versuche mit Festoxidbrennstoffzellen (engl.: solid oxide fuel cells, SOFCs) mit Ammoniak als Primärbrennstoff durchgeführt. Ammoniak wurde hierfür direkt, ohne vorhergehendem Aufbereitungsvorgang, den SOFC Einzelzellen, sowie einem Stack zugeführt. Die Vielfalt möglicher Brennstoffe ist einer der Hauptvorteile von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC). Neben den kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wie z.B. Erdgas, gewinnt Ammoniak als Brennstoff für SOFCs immer mehr an Bedeutung. Ammoniak kann ohne viel energetischen Aufwand verflüssigt und gelagert werden und besitzt somit eine hohe Energiedichte im Kraftstofftank (Molouk et al.,2016). Darüber hinaus werden besonders hohe Ammoniakmengen industriell hergestellt und stellen einen erschwinglichen Brennstoff für SOFC-Systeme dar (G. Cinti et al.,2016). Aus ökologischer Sicht ist die Verwendung von gelöstem Ammoniak im Abwasser von großem Interesse. Dieses Ammonium kann durch Membrandestillation in gasförmiges Ammoniak umgewandelt werden, welches ein potentieller Brennstoff für Festoxidbrennstoffzellen ist. Dieses Konzept wurde im Zuge von Ammonia-to-Power verfolgt. In der Literatur sind verschiedene Studien zur elektrochemischen Umwandlung von Ammoniak verfügbar (G. Cinti, et al., 2016, J. Yang, et al., 2015 A. Fuerte, et al., 2009, F.S. Molouk, et al.,2015) Sie zeigen wie Ammoniak in SOFCs in zwei Schritten umgewandelt wird: Zuerst zersetzt sich Ammoniak gemäß Reaktion (1) in Wasserstoff und Stickstoff. Die Ammoniakzersetzung ist temperaturgetrieben und durch das Material der Anode katalytisch unterstützt. Im zweiten Schritt wird beim Polarisieren der Zelle der freigesetzte Wasserstoff elektrochemisch oxidiert (Reaktion (2)), wenn der elektrische Kreis geschlossen wird und Sauerstoff Ionen durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren.



Der Schlüssel für hohe Leistungsausbeute ist eine effiziente Zersetzung von Ammoniak. Die Umwandlung von Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff ist endotherm, was zu einer Abnahme sowohl der Brennstoff- als auch der Zelltemperatur führt. Weiters hat die Wahl des Anodenmaterials, das gleichzeitig auch Katalysatormaterial ist, einen großen Einfluss auf die Ammoniak-Umwandlungsrate (AUR). Die AUR wird mittels der Einlass- und Auslass-Ammoniak-Molenströme berechnet wird, siehe Gl. (3) [1].

$$\text{AUR} = 1 - n_{\text{NH}_3,\text{out}}/n_{\text{NH}_3,\text{in}} \quad (3)$$

In der Literatur konzentrieren sich die Studien vorwiegend auf die Ammoniakzersetzung im Allgemeinen, den Einfluss der Anodenmaterialien sowie der beteiligten Gaskomponenten auf die AUR. Molouk et al. führten umfangreiche Vergleichsstudien mit verschiedenen Anodenmaterialien durch. Die Autoren definierten die katalytische Ammoniak-Zersetzung als dreistufigen Prozess: Zunächst wird NH_3 an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, bevor die

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

N-H-Bindung aufgebrochen wird. Schließlich desorbiert Stickstoff als Moleküle von der Katalysatoroberfläche. Während ihrer Experimente haben Molouk et al. eine höhere katalytische Aktivität für die Ammoniakzerersetzung von Ni/GDC-Anoden als von Ni/YSZ-Anoden festgestellt. Ein direkter Zusammenhang der Umsatzrate auf die Leistungsfähigkeit wurde ebenfalls festgestellt. Kishimoto (Kishimoto et al., 2017) bestimmten den Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks, der Durchflussrate und der Temperatur auf die Ammoniakzerersetzung. Alle diese Parameter müssen bei der Entwicklung eines mit Ammoniak betriebenen SOFC Systems berücksichtigt werden, da sie die AUR erheblich beeinflussen können. Andere Studien befassen sich mit der Stabilität von mit Ammoniak betriebenen SOFCs. Fuerte (Fuerte et al. 2009) führten über 400 Stunden Experimente mit mikro-tubularen Zellen basierend auf Ni/YSZ Anoden mit Brennstoffzusammensetzungen mit Wasserstoff und Ammoniak durch. Dabei konnten keine signifikanten Leistungsverschlechterungen oder Beeinträchtigungen der Anodenmikrostruktur festgestellt werden. Leider kann jedoch der direkte Betrieb mit Ammoniak auch Hochtemperaturkorrosion in der Form von Metallnitrierung während der katalytischen Ammoniakumwandlung mit sich bringen. Yang (Yang et al., 2015) berichteten jedoch über signifikante Veränderungen der Anodenmikrostruktur und Beeinträchtigung der Leistungsabgabe aufgrund der Verwendung von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ bei 600°C und 700°C . Die Autoren deklarierten die aufgeraute Oberfläche und die Formierung mikroskopischer Poren an den Nickelkörner als Auswirkungen von dessen Nitrierung während der Zersetzung von Ammoniak. Nickelnitrid an sich ist jedoch in einer heißen ($> 700^\circ\text{C}$) oder reduzierenden Atmosphäre nicht stabil und zersetzt sich (Yang et al., 2015, H. A. Wriedt, et al., 1985, A.-M. Alexander, et al., 2012). Bei höheren Temperaturen wird angenommen, dass aufgrund der schnellen Ammoniakdissoziationsreaktion und der Reaktion zwischen Nickel und Stickstoff Korrosion in Form von Nitration auftritt (G.-Y. Lai, 2007). Ein weiteres zu behandelndes Thema ist die Beimischung anderer Brennstoffe zu Ammoniak. Besonders interessant ist die Kombination von feuchtem Ammoniak aus Abwasserrückgewinnungssystemen mit Erdgas, um Engpässe bei der Ammoniakversorgung auszugleichen oder die Leistungsabgabe zu erhöhen. Es ist jedoch bekannt, dass Methan Kohlenstoffablagerungen auf der Anodenoberfläche verursachen kann (H. Sumi, et al., 2010, B. Stoeckl, et al., 2017). Um Kohlenstoffbildungen zu vermeiden, müssen die Temperatur, das Verhältnis von Dampf zu kohlenstoffhaltigen Brennstoffkomponenten sowie die Stromstärke, richtig gewählt werden.

Im Zuge von Ammonia-to-Power wurden am IWT Betriebsparameter für SOFCs entwickelt, um einen zuverlässigen direkten Betrieb mit ammoniakhaltigen Brenngasen zu gewährleisten. Dabei wurde eine Vielzahl an Experimenten an Einzelzellen durchgeführt um die entwickelten Betriebsparameter für einen 1000-Stunden-Stabilitätstest an einem SOFC Stack anzuwenden. Im Rahmen grundlegender Untersuchungen wurden Experimente mit niedrigen und hohen Brennstoffausnutzung (FU) an anoden- und elektrolytgestützten Einzelzellen (ASC, ESC) durchgeführt. Dabei halfen Wechsel- und Gleichstrom- (AC, DC), Temperatur-, Abgas- und Post-Mortem-Rasterelektronenmikroskopie- (REM) Analysen, Ammoniak als Brennstoff für

SOFCs zu bewerten. Die in den Basisuntersuchungen gesammelten Erfahrungen wurden im Langzeitstabilitätstest mit einem ESC-Stack angewendet.

2.2.2 Versuchsaufbau – Stack Level

Festoxidbrennstoffzellen:

Für dieses Projekt wurden herkömmliche am offenen Markt erhältliche anoden- und elektrolytgestützte Festoxid-Einzelzellen verwendet. Die Gesamtabmessungen der Zellen betragen 100 mm x 100 mm, wobei die aktive Fläche durch die Kathodenabmessungen (90 mm x 90 mm) definiert wurde. Die ASCs bestanden aus einer Ni/YSZ-Anode (200-300 µm), einem YSZ-Elektrolyten (10 µm), einer CeO₂ Barrierschicht (5 µm) sowie einer LSCF-Kathode (30 µm) – hergestellt von CeramTec (Deutschland). Bei der ESC wurde eine Ni/GDC Anode (40 µm) verwendet, der Elektrolyt war eine 165 µm dicke 10Sc1CeSZ Schicht und die 45 µm dicke Kathode bestand aus LSMM' und ScSZ. Die ESCs wurde vom Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme (IKTS) mit Sitz in Deutschland entwickelt und gefertigt. Detailliertere Informationen zu den verwendeten Zellen sind in der Literatur zu finden (V. Subotić, et al., 2016, N. Trofimenko, et al., 2017). Die Einzelzellen wurden in ein Keramikzelligegehäuse integriert und Glas wurde als Dichtungsmittel verwendet. Abbildung 48a zeigt die Bodenplatte des Zelligegehäuses, welche die Anodengasverteilung sicherstellt und ist mit Bohrungen für sechs Thermoelemente ausgestattet, um die Temperaturverteilung an der Anode widerzuspiegeln. Ein zusätzliches Thermoelement wurde in die Gasversorgungsleitung eingebaut, um die Temperatur des Gasstroms zu erfassen. Auf eine detaillierte Beschreibung des keramischen Zelligegehäuses wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen (B. Stoeckl, et al., 2017).

Der verwendete Stack bestand aus zehn der oben genannten ESCs und wurde von IKTS entwickelt. Die Interkonnektoren wurden von der Plansee SE (Österreich) aus einer CFY-Legierung hergestellt und die aktive Fläche jeder Zelle betrug 127 cm². Die detaillierte Struktur des Stapels ist ebenfalls in der Literatur zu finden (S. Megel, et al., 2016)

Versuchsstände:

Sowohl der Einzelzellen- als auch der Stapelprüfstand bestehen aus den vier Hauptkomponenten: Gasverteilung, Befeuchter, Ofen und Gasanalyse. Abbildung 48b zeigt das kombinierte Prüfstandsschema. Die vereinfachten Schemata für die Einzelzellen- und Stapelprüfstände sind identisch, mit der Ausnahme, dass unterschiedliche Befeuchtungssysteme installiert sind: Ein Bubbler und ein Dampferzeuger werden am Einzelzellen- bzw. Stapelprüfstand verwendet. Das Abgas wurde kontinuierlich mittels eines GASMET DX-4000 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskops (FTIR) analysiert, um den nicht umgewandelten Ammoniakanteil zu quantifizieren. Zusätzlich wurde ein ABB Advanced Optima 2000 Gasanalysator verwendet, um den Wasserstoffgehalt im Abgas zu messen. Nach allen Experimenten wurde die Anodenmikrostruktur ex-situ mittels REM und EDX untersucht. Die vorgestellten Messungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wurden

mit einem Bio-Logic SAS SP-150-Analysegerät mit einem VMP3B-80A/3V-Booster durchgeführt.

Betriebsbedingungen:

Die Einzelzellen und der Stack wurden bei Ofentemperaturen zwischen 700°C und 850°C betrieben. Alle SOFCs wurden mit Ammoniak allein oder in Kombination mit Stickstoff, Wasserdampf oder Methan beschickt. Die Brennstoffvolumenströme sind in Norm-Milliliter pro Minute angegeben (engl.: standard milliliters per minute, smlpm), normalisiert auf den aktiven Zellenbereich (smlpm/cm²). Um Konzentrationsverluste an der Kathode zu vermeiden, wurde die Luftvolumenströme hoch gewählt, um eine niedrigere Sauerstoffnutzungsrate als 15% zu gewährleisten.

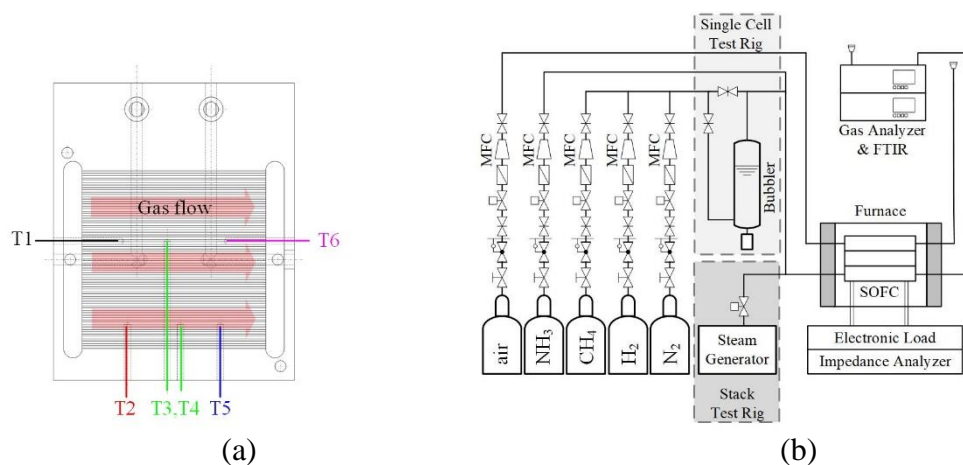


Abbildung 48: Anoden-Strömungsfeld des Keramikzellegehäuses (a) und Prüfstandsschema (b).

2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Elektrochemische Untersuchungen mit geringer Brennstoffausnutzung

Um das Leistungspotential von Ammoniak als Brennstoff für Festoxidbrennstoffzellen bewerten zu können, wurden vergleichende Testläufe mit äquivalenten H₂/N₂ Gasgemischen durchgeführt. Der Volumenstrom und die Zusammensetzung des H₂/N₂-Benchmark-Gasgemisches wurden durch die ideale und vollständige Ammoniakumwandlungsreaktion definiert: $\text{NH}_3 \rightarrow 1,5 \text{ H}_2 + 0,5 \text{ N}_2$. Die in Abbildung 49 gezeigten elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem Ammoniakvolumenstrom von 12,5 smlpm/cm² durchgeführt. Für die Volumenströme von Wasserstoff und Stickstoff wurde jener von Ammoniak mit 1,5 und 0,5 skaliert. Die Betriebstemperaturen für die Vergleichsuntersuchungen betragen 700°C, 750°C und 800°C. Der Betrieb mit beiden Gasgemischen führte zu ähnlichen Charakteristika der U_i Kennlinien: Die gemessenen OCVs mit den Ammoniak- und Wasserstoff-basierenden Brennstoffen überlagerten sich mit geringfügigen Abweichungen, siehe Abbildung 49a. Die Kurvenverläufe der Polarisationskurven sind einander sehr ähnlich, bei niedrigeren Stromdichten als 140 mA/cm²

ist ein regressiver Verlauf wahrnehmbar und bei höheren Stromdichten nimmt die Zellspannung linear mit zunehmender Stromdichte ab. Die Gradienten der Polarisationskurven gemessen mit Ammoniak, waren jedoch bei allen drei untersuchten Temperaturen steiler. Steilere Gradienten sind ein Hinweis auf vergrößerte interne Widerstände, welche sich mittels AC-Impedanzmessungen darstellen lassen. Abbildung 49b zeigt die AC-Impedanzspektren bei 300 mA/cm^2 gemessenen. Bei allen drei Betriebstemperaturen bewirkte Ammoniak eine Vergrößerung sowohl des ohmschen als auch des Polarisationswiderstands. Man beachte die bemerkenswerte Erhöhung der mit Ammoniak gemessenen $\text{Re}(Z)$ Werte in den Impedanzspektren. Diese Verschiebung nach rechts identifiziert eine Erhöhung des ohmschen Widerstands, welcher durch die endotherme Zersetzung von Ammoniak hervorgerufen wurde. Beim Betrachten der Polarisationswiderstände fällt auf, dass lediglich ein geringfügiger Anstieg der Aktivierungsverluste auftrat, welche im Hochfrequenzbogen ($>12 \text{ Hz}$) sichtbar sind, während der Niederfrequenzbogen ($<12 \text{ Hz}$), der die Konzentrationsverluste darstellt, auf demselben Niveau wie H_2/N_2 als Brennstoff war. Die Überlagerung der OCVs, die Ähnlichkeit der Polarisationskurven und der EIS-Spektren deuten auf die schrittweise Nutzung von Ammoniak hin, nachdem die anfängliche Zersetzung von Ammoniak den freigesetzten Wasserstoff elektrochemisch oxidiert hat. Im Falle einer direkten elektrochemischen Oxidation von Ammoniak sind komplett andere Ergebnisse, wie unter anderem signifikant höhere OCVs, zu erwarten.

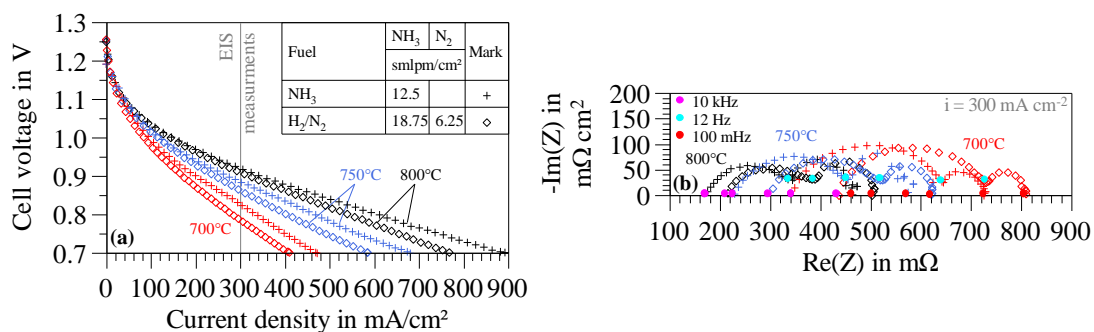


Abbildung 49: Anodengestützte Einzelzellen betrieben mit NH_3 und H_2/N_2 Gasen mit geringer Brennstoffausnutzung: Polarisationskurven (a) und AC-Impedanzspektren bei 300 mA/cm^2 (b). (B. Stoeckl, V. Subotić, et.al., 2019)

Während der Leistungsmessungen wurden die Temperaturen im Anoden-Strömungsfeld kontinuierlich mit sechs Thermoelementen (vgl. Abbildung 48a) aufgezeichnet. Es ist wichtig zu erwähnen, dass diese Temperaturen nicht die tatsächlichen Anodentemperaturen widerspiegeln, da sie in das keramische Zellengehäuse integriert waren. Die Temperaturmessungen zeigen jedoch eindrucksvoll, wie die Ammoniak Zersetzung die Zelltemperatur in Strömungsrichtung beeinflusst. Ammoniak begann sich bereits während des Vorheizens des Gases aufgrund der thermischen Instabilität zu zersetzen. Ein in der keramischen Gasleitung installiertes Thermoelement zeigte eine reduzierte Temperatur von $773,5^\circ\text{C}$ bei einer Ofentemperatur von 800°C . Die weitere Umwandlung in H_2 und N_2 erfolgte anschließend katalytisch an den Nickel-Kontaktnetzen und an der Anode und führte daher zu

einer Abnahme der Temperatur, insbesondere im Bereich des Gaseinlasses. Ammoniak bewirkte eine Abkühlung des Einlassbereichs von 26 K (T1), während die gemessene Temperaturdifferenz am Auslass (T6) im Vergleich zur Ofentemperatur lediglich 6 K betrug. Diese Temperaturverteilung deutet darauf hin, dass der Gaseinlass der katalytisch aktivste Bereich für die Ammoniakzersetzung ist, da diese Reaktion endotherm abläuft. Die Temperaturabnahme verursachte jedoch die oben erwähnte Erhöhung der ohmschen Widerstände und verringerte daher die maximal erreichbare Stromdichte. Ein weiterer leistungsmindernder Aspekt war die unvollständige Ammoniakzersetzung. Die Ammoniakumwandlungsraten bei 800°C, 750°C und 700°C betrugen lediglich 96,7%, 90,8% bzw. 75,3% im Leerlauf. Da die elektrochemische Umwandlung von Ammoniak nicht direkt, sondern in zwei Schritten erfolgt, wirkt sich eine unvollständige Umwandlung direkt auf die Leistungsausbeute aus. Eine unvollständige Ammoniakumwandlung senkt den Partialdruck von Wasserstoff, erhöht den Polarisationswiderstand und senkt folglich die maximal erreichbare Stromdichte. Aufgrund der hohen Volumenströme, beeinflusste dieser Aspekt das Zellverhalten nicht so signifikant wie die Temperaturreduzierung. Die bei 0,7 V erhaltenen Brennstoffnutzungsraten betrugen ausschließlich 41,3%, 35,4% und 24,5%, wenn die Zelle mit 12,5 slpm/cm² Ammoniak bei 800°C, 750°C bzw. 700°C gespeist wurde.

Elektrochemische Untersuchungen mit hoher Brennstoffausnutzung

Die Ergebnisse der Experimente mit geringer Brennstoffausnutzung empfehlen, die Betriebstemperatur und die Brennstoffausnutzung so hoch wie möglich zu halten, um eine hohe Ammoniakumwandlung erzielen und um folglich das gesamte Leistungspotential von Ammoniak ausschöpfen zu können. Daher wurden die für ASCs und ESCs typischen Betriebstemperaturen von 800°C und 850°C verwendet und die Ammoniak Volumenströme drastisch gesenkt. Abbildung 50 zeigt die elektrochemischen Untersuchungen von ASCs sowie ESCs in hoher Brennstoffausnutzung. Die Einzelzellen wurden mit einem konstanten Ammoniakvolumenstrom von 1,3 smlpm/cm² gespeist. Für die Untersuchungen mit feuchtem Ammoniak, wurden 2,25 smlpm/cm² Stickstoff und 0,56 smlpm/cm² Dampf dazugegeben. Abbildung 50a zeigt die Polarisationskennlinien, welche mit den Ammoniak-basierenden Brennstoffgemischen aufgezeichnet wurden. Beide Zellen erreichten ähnliche OCVs, die Unterschiede von maximal 35 mV waren hauptsächlich auf die unterschiedlichen Betriebstemperaturen zurückzuführen. Im Allgemeinen war die Steigung der Kurven der ESC steiler als jene der ASC, was auf einen höheren internen Widerstand hindeutet. Infolgedessen erreichte die ASC eine höhere Stromdichte und Brennstoffausnutzung bei 0,7 V als die ESC: 277 mA/cm² (FU = 97%) und 251 mA/cm² (FU = 88%) wurden mit der ASC bzw. ESC erreicht. Diese hervorragenden Brennstoffausnutzungen waren aufgrund der exzellenten Umwandlung von Ammoniak möglich. Die niedrigste Ammoniakumwandlung wurde mit der ASC während des Betriebs mit NH₃/H₂O/N₂ erzielt: 99,56% des einströmenden Ammoniak Volumenstroms wurden umgewandelt. Alle anderen Betriebsszenarien erreichten sogar noch höherer Werte. Die Anodenschichtdicke hatte dabei geringeren Einfluss als die Betriebstemperatur. Mit der ESC Zelle wurden aufgrund der um 50 K höheren Betriebstemperatur höhere Ammoniak-

Umwandlungsraten gemessen. Abbildung 50b und Abbildung 50c zeigen 100-Stunden-Stabilitätstests mit feuchtem Ammoniak als Brennstoff. Die Stromdichte wurde hier auf 226 mA/cm² eingestellt, um eine Brennstoffausnutzung von 80% zu erreichen. Die Trends der ASC- und ESC-Zellenspannungen über die Zeit sind in Abbildung 50b dargestellt und zeigen stabiles Zellverhalten beider Zellen; Die gemessenen Spannungen waren konstant 0,803 V und 0,740 V. Verglichen mit Leerlaufbedingungen stieg bei dieser hohen Brennstoffnutzung die Ammoniak-Umwandlungsrate infolge des niedrigeren Partialdrucks von Wasserstoff im polarisierten Zustand [6]. Bei 266 mA/cm² betrug die beobachteten Ammoniak-Umwandlungsraten 99,94% (ASC) und 99,98% (ESC). Parallel zu den Spannungsmessungen wurden EIS-Spektren kontinuierlich aufgezeichnet. Abbildung 50c zeigt AC-Impedanzspektren, welche nach 4 h und 96 h Betrieb mit dem NH₃/H₂O/N₂ Gas aufgezeichnet wurden. Die EIS Messungen bestätigen die Zellstabilität, da kein nennenswerter Anstieg der Zellwiderstände festgestellt wurde. Während der Beobachtungszeit von 100 h änderten sich weder der ohmsche noch der Polarisationswiderstand in signifikanter Weise.

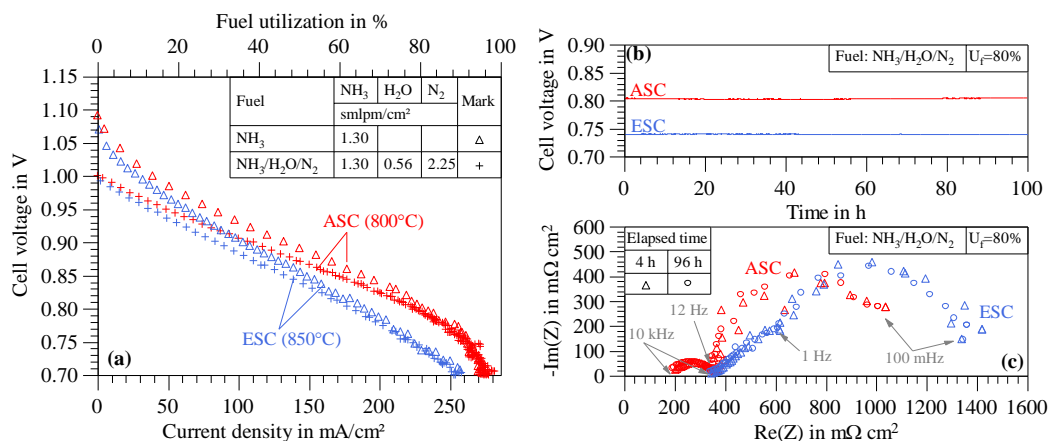


Abbildung 50: Elektrochemische Untersuchungen an anoden- und elektrolytgestützten Einzelzellen betrieben mit Ammoniak und Ammoniak/Dampf/Stickstoff in hoher Brennstoffausnutzung: Polarisationskurven (a), 100-Stunden-Stabilitätstest: Zellenspannung über der Zeit (b) und AC-Impedanzspektren (c) bei FU = 80%. (Stoeckl, B., Preininger, et al., 2019)

Kombination aus feuchtem Ammoniak und Erdgas

Die Möglichkeit der direkten Nutzung von Erdgas ist einer der Hauptvorteile für SOFCs. Daher scheint die Verdünnung von feuchtem Ammoniak aus Abwasser-Energierückgewinnungssystemen mit Erdgas eine naheliegende Wahl zu sein, um die Leistungsabgabe zu erhöhen oder Schwankungen in der Ammoniakversorgung auszugleichen. Der Einfachheit halber wurde in diesem Projekt der Hauptbestandteil von Erdgas, Methan, als zusätzliche Kraftstoffkomponente zu Ammoniak, Dampf und Stickstoff verwendet. Die Methan Volumenströme wurden dabei variiert und schrittweise erhöht, um die Wechselwirkung zwischen den Brennstoffkomponenten in verschiedenen Dampf-Kohlenstoff-Verhältnissen (S/C) zu untersuchen. Die Ammoniak- und Wasserdampfvolumenströme waren

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

konstant $1,15 \text{ smlpm/cm}^2$ und $0,49 \text{ smlpm/cm}^2$ und der Methanvolumenstrom lag zwischen $0,24 \text{ smlpm/cm}^2$ und $0,98 \text{ smlpm/cm}^2$. Der Einlass-Gesamtvolumenstrom wurde konstant gehalten und daher wurde der Stickstoffvolumenstrom an jenen von Methan angepasst: Er lag zwischen $1,51 \text{ smlpm/cm}^2$ und $2,25 \text{ smlpm/cm}^2$. Abbildung 51 zeigt 48-Stunden-Tests mit einer Stromdichte von 280 mA/cm^2 , was einer Brennstoffausnutzung von 73%, 53% und 42% für die Brennstoffe mit $S/C = 2, 1, 0,5$ entspricht. Die Ammoniak- und Methan-Umwandlungsraten waren ausgezeichnet: Bei allen Brennstoffen, gemessen an beiden Zellen, waren diese höher als 99,9% (Ammoniak) und 94% (Methan). Der Betrieb einer SOFC mit Methan kann zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen führen, welche folglich zu Leistungseinbußen oder sogar zur Zerstörung der Anodenmikrostruktur führt. Im Verlauf dieser Versuche traten jedoch keine bemerkenswerten Spannungsdegradationen auf. Abbildung 51a zeigt den stabilen Verlauf der Zellspannung über 48 h beider Zellen. Die unterschiedlichen Spannungsniveaus lassen sich durch die variierenden Methanmengen erklären; je höher der Methanvolumenstrom desto mehr H_2 und CO wird durch interne Reformierung freigesetzt und die erhöhten Partialdrücke führen zu einer Reduktion des Polarisationswiderstandes und folglich zur Erhöhung der Zellspannung. Den Einfluss auf die internen Widerstände ist in Abbildung 51b zu sehen, wo die AC-Impedanzspektren mit den drei verschiedenen Brennstoffen 4 h nach Versuchsstart gezeigt sind. Je höher der Methangehalt, desto geringer der Polarisationswiderstand. Während der Versuche mit dem Brenngas mit dem höchsten Methan Volumenstrom ($S/C = 0,5$) traten jedoch leichte Degradationserscheinungen bei der ASC auf. Innerhalb der ersten 12 h nahm die Zellspannung von $0,858 \text{ V}$ auf $0,848 \text{ V}$ ab, bevor sie auf einen Endwert von $0,852 \text{ V}$ nach 48 h anstieg. Abbildung 51c zeigt die Entwicklung der ASC-Impedanzspektren, welche nach 4 h, 12 h und 40 h aufgezeichnet wurden. Auffallend ist der Anstieg des Polarisationswiderstands nach 12 h, der auf den Aufbau von Kohlenstoffablagerungen hauptsächlich an den Dreiphasen-Grenzen hinweist (B. Stoeckl, et al., 2017). Innerhalb der folgenden 28 h trat jedoch wieder eine leichte Abnahme des Polarisationswiderstands ein, was ein Indikator für die teilweise Regeneration der Zellenspannung ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Strömungsbedingungen nicht über die gesamte Anodenoberfläche gleichmäßig waren und daher die Zusammensetzung des Brenngases variierte. In Regionen mit sehr niedrigen S/C -Verhältnissen baute sich somit fester Kohlenstoff auf und führte zu einer Spannungsdegradation. Ab einem bestimmten Punkt wurde ein Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffaufbau und Kohlenstoffoxidation aufgrund der Oxidionendiffusion durch den Elektrolyten erreicht und es wurde kein weiterer Kohlenstoff mehr in diesen Regionen gebildet. Infolgedessen stabilisierte sich die Zellenspannung (siehe Abbildung 51a).

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

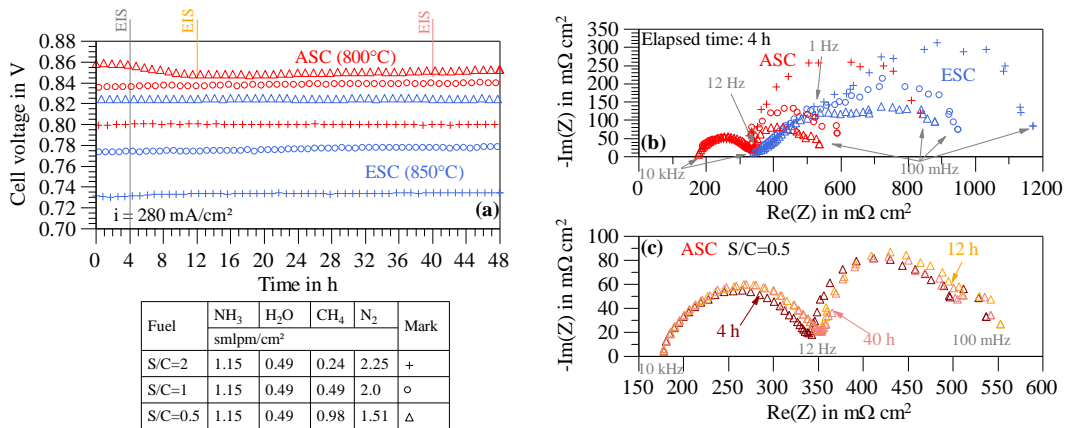


Abbildung 51: 48-Stunden-Tests mit Ammoniak/Dampf/Methan/Stickstoff-Gasgemischen: Zellenspannung über die Zeit (a), Vergleich der AC-Impedanzspektren nach 4 h (b) und zeitliche Entwicklung der ASC-AC-Impedanzspektren mit dem Gasgemisch mit S/C = 0,5. (Stoeckl, B., Preininger, et al., 2019)

Post-Mortem Analysen (Einzelzelltests)

Die Auswirkungen der direkten Beschickung der SOFCs mit Ammoniak auf die Anodenmikrostrukturen sind in Abbildung 52 gezeigt. Die Abbilder in Abbildung 52 zeigen die Rückstreu-REM-Bilder der Einlassbereiche der verwendeten Anoden. Die REM-Abbilder von jener Zelle, welche für die Experimente in niedriger Brennstoffausnutzung verwendet wurde, sind in Abbildung 52a dargestellt. In dieser Abbildung sind die Nitrierungseffekte aufgrund der katalytischen Ammoniakzerersetzung besonders beeindruckend zu sehen. Eine Vielzahl expandierter Nickelteilen ist wahrnehmbar, welche sich sogar aus der Anodenoberfläche ausdehnten. Diese Verformungen der Anoden-Mikrostruktur traten nicht gleichmäßig über die gesamte Anodenoberfläche auf, am Anodenbrennstoffauslass wurden weniger Verformungen und Agglomerationen gefunden (Bilder siehe (B. Stoeckl, et.al., 2019)). Diese Tatsache bestätigt, dass sich Ammoniak bevorzugt am Brennstoffeinlassbereich zersetzt und, dass die katalytische Ammoniakumwandlung signifikant die Anodenmikrostruktur verändert. Die Verformungen der Anoden-Ni-Bauteile treten aufgrund von Nitrierung während der Ammoniakzerersetzung auf (J. Yang, et al., 2015, G.-Y. Lai, 2007). Die Untersuchungen mit hoher Brennstoffausnutzung führten zu reduzierten nitrierungsbedingten Deformationen, siehe Abbildung 52b und Abbildung 52c. Vereinzelt konnten expandierte Ni Bauteile oder Poren in Ni an den ASC sowie ESC Anoden gefunden werden. Diese Verformungen sind insbesondere in den Querschnittsansichten sichtbar. Auffallend ist hier speziell die Änderung der Schichtdicke der untersten ESC-Anodenschichten. Die Dicke der Schicht direkt am Elektrolyten verdoppelte sich nahezu aufgrund der Ausdehnung einiger Nickelpartikel, dies ist in Abbildung 52c zu sehen. Fig. 5d zeigt einen Teil des Einlassbereichs der ASC-Anode nach dem Betrieb mit NH₃/H₂O/CH₄/N₂ (S/C = 0,5). Die dunklen Bereiche in Fig. 5d zeigen amorphem Kohlenstoff, abgelagert auf beiden Cermet-Komponenten, Ni und YSZ, was zu einer Verringerung der Dreiphasen-Grenzen und zur Erhöhung des Polarisationswiderstands

führte. Alle diese gezeigten starken Verformungen führten jedoch nicht zu signifikanten Leistungseinbußen während der gesamten Beobachtungszeit.

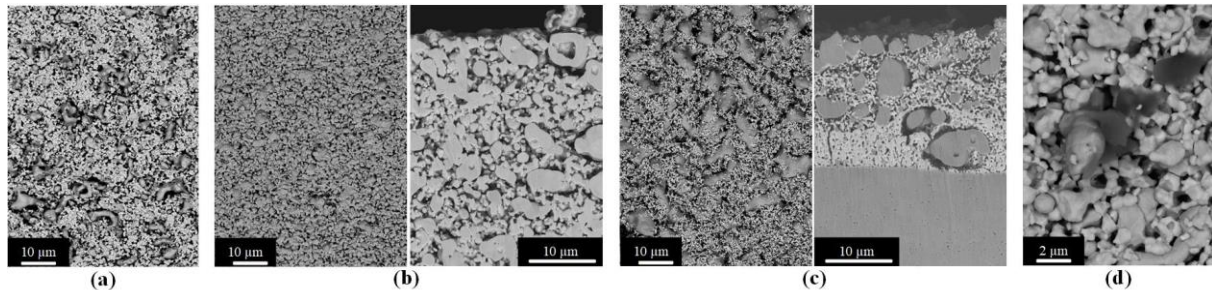


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Gaseinlassbereiche der Festoxid-Einzelzellen nach dem Betrieb mit ammoniakhaltigen Brennstoffen: ASC-Anodenoberfläche nach Experimenten mit geringer Brennstoffausnutzung (a), ASC- (b) und ESC- (c) Anodenoberflächen (links) und Querschnittsansichten (rechts) nach Experimenten mit hoher Brennstoffausnutzung und ASC-Anodenoberfläche (d) nach Betrieb mit einem Ammoniak/Dampf/Methan/Stickstoff-Gemisch. (B. Stoeckl, V. Subotić, et al., 2019, Stoeckl, B., Preininger, et al., 2019)

Stabilitätstest mit einem SOCF Stack

Die Untersuchungen mit hoher Brennstoffausnutzung resultierten in stabilem Zellverhalten sowie einer hervorragenden Ammoniakumwandlung. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen keine signifikanten Einflüsse der Anodenschichtdicken auf die Ammoniakumwandlung. Die höchste Ammoniak-Umwandlungsrate wurde mit einer ESC bei 850°C gemessen, die Anode dieser Zelle ist um ein Vielfaches dünner als jene der ASC. Daher wurde ein 10-Zellen-ESC-Stack verwendet, um die Stabilität über 1000 Stunden mit feuchtem Ammoniak als Brennstoff in hoher Brennstoffausnutzung zu evaluieren (Betriebstemperatur: 835°C am Luftauslass). Die normalisierten Flussraten waren die gleichen wie bei den Untersuchungen an den Einzelzellen: 1,3 smlpm/cm² (70%) Ammoniak und 0,56 smlpm/cm² (30%) Dampf. Stickstoff wurde nicht benötigt, da am Stackprüfstand ein Dampferzeuger zur Befeuchtung installiert ist. Bei initialen Vergleichstests mit äquivalenten Wasserstoff/Stickstofftests konnten keine elektrischen Leistungsunterschiede festgestellt werden. Somit konnte mit diesen Betriebsbedingungen das gesamte Leistungspotential von Ammoniak ausgeschöpft werden. Abbildung 53 zeigt die Ergebnisse des 1000-Stunden-Tests mit feuchtem Ammoniak. Die Stromdichte während dieses Experiments betrug konstant 226 mA/cm², was zu einer elektrochemischen Brennstoffausnutzung von 80% der einströmenden Ammoniakmenge führte. Die Betriebstemperatur wurde hier durch die Luftaustrittstemperatur geregelt und auf 835°C eingestellt. Die Kurven im oberen Teil von Abbildung 53 zeigen die Spannungen der einzelnen Stackzellen sowie des gesamten Stacks. Alle gemessenen Spannungen sanken kontinuierlich mit fortschreitender Dauer. Die Stackspannung reduzierte sich während der 1000 h von 7,990 V auf 7,905 V oder um 1,1%/1000 h. Die Stackspannung ist die Summe der einzelnen Zellspannungen. Das Degradationsverhalten war jedoch nicht in allen Schichten gleich: Die niedrigste Spannungsdegradationsrate von 0,8%/1000 h wurde an der oberen Schicht (L10)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

beobachtet, während die Spannung der untersten Schicht (L01) mit 1,6%/1000 h abnahm. Im Allgemeinen trat der Spannungsabfall über die Zeit quasi linear auf. Der untere Teil von Abbildung 53 zeigt die Temperaturüberwachung und die Messung des Wasserstoffgehaltes im trockenen Abgas. Innerhalb des Stacks wurden drei Thermoelemente in Luftkanälen der mittleren Ebene L05 (Brennstoffeinlass, Mitte, Auslass) installiert, um die Temperaturverteilung entlang der Brennstoff Strömungsrichtung zu bestimmen. Während des 1000-stündigen Beobachtungszeitraums konnte keine signifikante Temperaturänderung festgestellt werden; nur Temperaturschwankungen von max. $\pm 1,5$ K wurden beobachtet. Die höchsten Temperaturen von $842,5^{\circ}\text{C}$ wurden bei L05_INLET und L05_MIDDLE gemessen. Am Brennstoffauslass der mittleren Schicht kühlte der Gasstrom auf 835°C ab, diese Temperatur wurde auch am Luftauslass gemessen. Da kein signifikanter Temperaturabfall im Kraftstoffeinlassbereich beobachtet wurde, ist anzunehmen, dass der größte Teil des einströmenden Ammoniaks an dieser Stelle bereits zersetzt war. Im Vergleich zu den Experimenten an den Einzelzellen, wurden für die Gasverteilung am Stackprüfstand Metallteile verwendet, welche katalytisch die Ammoniakumwandlung während des Gasvorheizens unterstützen. Die Umwandlung des einströmenden Ammoniaks war während der gesamten Beobachtungszeit hervorragend: 99,96% der Ammoniakmenge wurden in Wasserstoff und Stickstoff zersetzt. Die Ergebnisse der Messungen des Wasserstoffgehaltes im trockenen Abgas blieben bei dem Anfangswert von $36,9 \pm 0,1$ vol%, was auf keine signifikanten Änderungen der Ammoniakumwandlung hinweist.

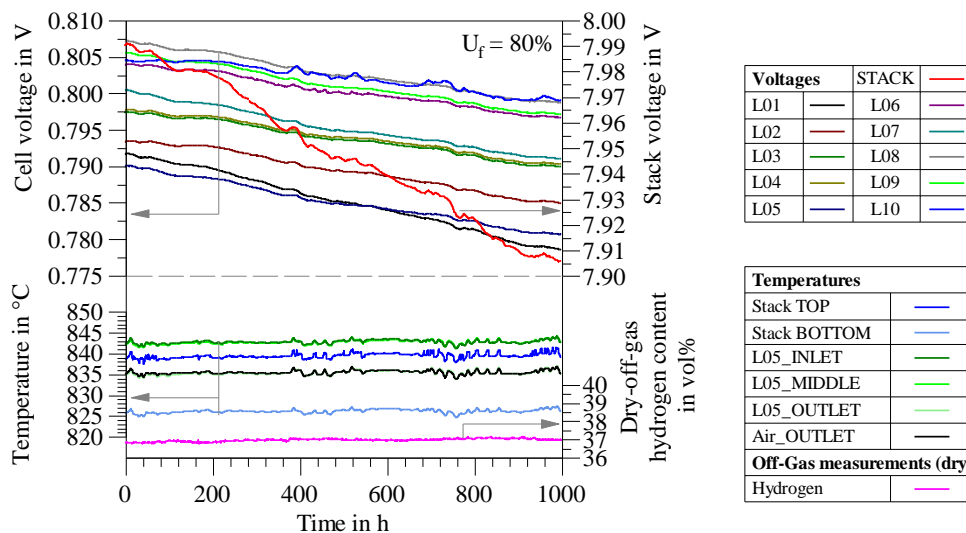


Abbildung 53: 10-Zellen-ESC-Stack betrieben mit Ammoniak ($1,3 \text{ smlpm/cm}^2$) und Dampf ($0,56 \text{ smlpm/cm}^2$): Spannungen, Temperaturen und Wasserstoffgehalt im trockenen Abgas über 1000 h. (Stoeckl, B., Preininger, M., Subotić, V., Schroettner, H., Sommersacher, P., Seidl, M., Megel, S., Hochenauer, C., 2019)

Verglichen mit baugleichen ESC Stacks, zeigte der mit Ammoniak betriebene Stack keine erhöhten Degradationsraten. Zwei beim Stackentwickler IKTS getestete Stacks betrieben mit

H₂/N₂ (40%/60%) zeigten bei einer Brennstoffausnutzung von 75% ähnliche Degradationsraten über 1000 h. Einer lag mit 0,9%/1000 h etwas darunter, der andere mit 1,3%/1000 h darüber. Somit führte der Betrieb mit Ammoniak/Wasserdampf zu keinen erhöhten Degradationsraten in den ersten 1000 h. Details zu diesem Vergleich, siehe (Stoeckl, B., Preininger, M. et al., 2020).

Post-Mortem Analysen (Stacktest)

Die Experimente mit großen planaren SOFC-MEAs, die im keramischen Zellengehäuse getestet wurden, zeigten signifikante Verformungen der Nickelkomponenten aufgrund von Hochtemperaturkorrosion in der Form von Nitrierung. Um die mikrostrukturellen Veränderungen nach dem 1000-stündigen Betrieb mit 80% ausgenutzten Ammoniak/Dampf Gemisch (70%/30%) zu bewerten, wurde der Stack auseinandergenommen und die einzelnen Komponenten im Detail untersucht. Abbildung 54 zeigt Post-Mortem-REM-Analysen der anodenrelevanten Teile der zweiten Zelle des Stacks. Diese Stackebene wurden als repräsentativ definiert, da ihre Degradationsrate mit der Stackdegradationsrate von 1,1%/1000 h übereinstimmte. Die in Abbildung 54a und Abbildung 54c dargestellten REM-Aufnahmen zeigen Querschnitts- und Oberflächenansichten der Anoden im Brennstoffeinlass- und Brennstoffauslassbereich. Beim Vergleich der Mikrostruktur des Ein- und Auslassbereichs sind keine signifikanten Beeinträchtigungen und Unterschiede in den Ni Bauteilen erkennbar und keine Anzeichen auf Nitrierung wurden gefunden. Die elektrochemisch aktiven Bauteile der Anode blieben somit unberührt von Nitrierung. Anders war die Situation nach dem 1000 h Test an den Ni-Kontaktnetzen. Wie in der Abbildung 54b (links) und Abbildung 54d (links) zu sehen, blieben die Kontaktnetze am Auslass unverändert, am Gaseinlass jedoch sind eindeutig, wenn auch nicht sonderlich ausgeprägt, Nitrierungseffekte erkennbar. Weiters wurde in EDX Untersuchungen des Interkonnektormaterials dessen Teilnitrierung festgestellt, während des 1000 h Stabilitätstest bildete sich Chromnitrid. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Einzelzellversuchen und der Fakt, dass die Degradationsraten vergleichbar mit den Wasserstoff-betriebenen Stacks waren, kann die Nitrierung der Kontaktnetze als primäre Degradationsursache ausgeschlossen werden. Als primäre Degradationsursache wurde allerdings die Bildung einer Oxidschicht zwischen Interkonnektor und Kontaktnetz nachgewiesen. Diese Oxidschicht bildete sich an allen Stacks, unabhängig ob diese mit Ammoniak oder Wasserstoff-basierten Brennstoffen betrieben wurden.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

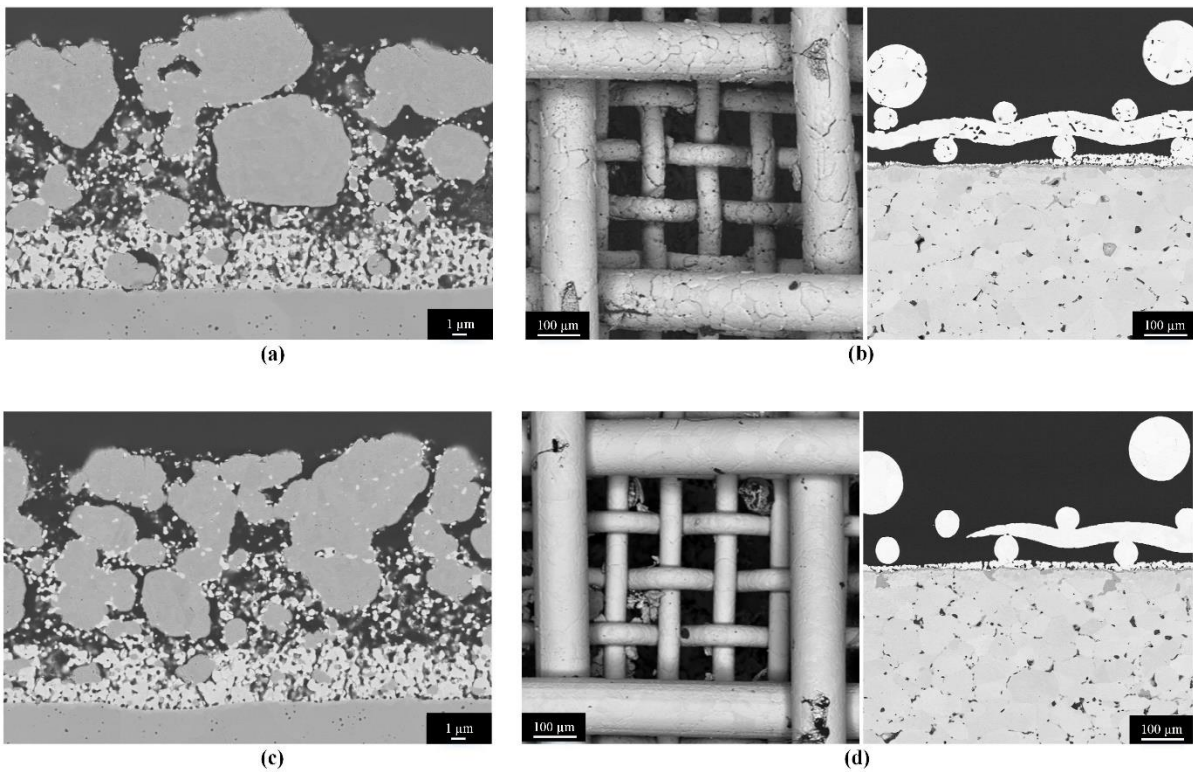


Abbildung 54: REM-Aufnahmen von Anoden (a, c) und Nickelkontaktnetzen (b, d) des Brennstoffeinlasses (a, b) und des Brennstoffauslassbereichs (c, d) aus der zweiten Zelle.

2.2.4 Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung – System Level

Zur Systementwicklung wurden mögliche Architekturen modelliert. Diese werden derart konzipiert, dass der Einfluss von verschiedenen Charakteristiken (externe/interne Reformierung, Rezirkulation) auf die Systemeffizienz untersucht werden kann. Die Modellierung wurde von experimentellen Untersuchungen der Reformer bzw. Cracker Komponente begleitet.

Das erstellten Systemdesign ermöglicht eine Untersuchung versch. Architekturvarianten am Systemtest Prüfstand. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine Entscheidung für die Architektur der finalen Anlage ableiten und das Real Scale Konzept spezifizieren.

2.2.4.1 Untersuchung von Ammoniak-Katalysatoren (AVL)

Es wurden Ammoniakreformierungs-Versuche unter Laborbedingungen mit unterschiedlichen Katalysatormaterialien durchgeführt. Das Lieferanten- und Katalysatorscreening ergab eine Auswahl von vier verschiedenen Katalysator-Produkten, die dem Versuch unterzogen wurden. (Tabelle 9 und Abbildung 55). Aufgrund vieler praktischer Vorteile wurden die Versuche ausschließlich mit granularen Katalysatoren durchgeführt. Sie können beispielsweise im Reaktor unkompliziert ersetzt oder ausgetauscht werden.

Tabelle 9: Liste der getesteten Katalysatormaterialien mit Information über die Basiszusammensetzung.

Nummer	Information
1	Ni 6 %, Ca 5 %, Al 4 %, Magnesiumoxid Substrat
2	Aluminiumoxid beschichtet mit Ruthenium
3	Aluminium-Kugeln beschichtet mit Ruthenium
4	NiO 56.5 % + Support

Das Ergebnis der Versuche liefert die Grundlage für die Dimensionierung des Reformierungsreaktors im SOFC-System sowie zur Auswahl des geeigneten Katalysatormaterials sein. Die Versuche wurden von AVL auf einem dafür entwickelten Prüfstand durchgeführt (Abbildung 56 und Abbildung 57). Das zu reformierende Ammoniak-Gas konnte im Prüfstand beliebig befeuchtet und der Reformierungsreaktor beheizt werden. Über die entsprechenden Ausgangsgaskonzentrationen konnten Aussagen über vorteilhafte Prozessparameter sowie Katalysator-Materialien getroffen werden. Abbildung 47 zeigt ein Prozessschema des Versuchsaufbaus mit Befeuchtung und Gasmessung. In Abbildung 48 sind Fotos des Prüfstands und des Versuchsreaktors zu sehen. Bei den Versuchen wurde ein jeweils definierter Volumenstrom in den Reaktor geleitet und die Temperatur erhöht. Die Ausgangsgaszusammensetzung wurde in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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



Abbildung 55: Fotos der vier getesteten Katalysatoren vor den Reformierungstests. (a) Kat 1, (b) Kat 2, (c) Kat 3 und (d) Kat 4.

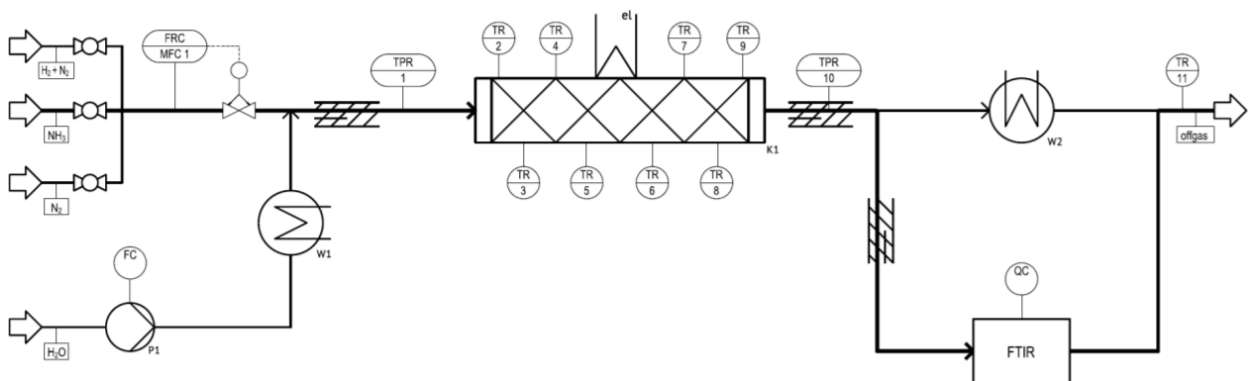


Abbildung 56: Prozessschema des Versuchsaufbaus zur Ammoniakreformierung. Ammoniak ist der Hauptmassenstrom, der durch eine elektrische Heizvorrichtung in den Reformierungsreaktor (K1) geführt wird. K1 ist mit dem jeweils getesteten Katalysator gefüllt. Der Reaktor kann elektrisch auf bis zu 900 °C beheizt werden. Das Produktgas wird für die Messung mittels FTIR aus dem Gasstrom abgezweigt. Die Wasserpumpe P1 und der Verdampfer W1 dienen der Befeuchtung des Ammoniaks. Insgesamt 9 Thermoelemente (TR) und 2 Drucksensoren (TPR) entlang des Versuchsaufbaus dienen dem Monitoring und der Aufzeichnung.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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



Abbildung 57: Prüfstand für die Ammoniakreformierung. Bild a zeigt den Reformer im befüllten und eingebauten Zustand im Prüfstand (Bild b). Die Box um den Reaktor wurde während der Messungen mit thermisch isolierendem Granulat befüllt. Die Strömungsrichtung des Gases wird durch die weißen Pfeile angezeigt. Bild c zeigt den blanken Reaktor mit den Temperaturmessstellen und Abbildung d verdeutlicht die Position der Thermoelemente innerhalb des Rohres.

Resultat:

Die Messdaten in Abbildung 58 und Abbildung 59 zeigen den Ammoniakgehalt nach dem Reformer in Abhängigkeit von der Temperatur. Abbildung 58 zeigt die Reformierung von trockenem Ammoniak, Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse bei gleichen Leistungen, allerdings **mit 20 % Wasseranteil**. Die Katalysatoren 1 und 4 sind Nickelbasierte-, Kat 2 und 3 sind Rutheniumbasierte Katalysatoren. Im Vergleich zwischen Abbildung 4 und 5 könnte der Eindruck entstehen, dass Wasser einen leicht negativen Einfluss auf die Reformierung hat, der wahrscheinlich auf die erhöhte Raumgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Lediglich Kat 3 zeigt ein deutlich besseres Reformierungsergebnis mit feuchtem Gas. Im Allgemeinen zeigen die nickelbasierten Katalysatoren 1 und 4 etwas bessere Reformierungsergebnisse – sowohl bei trockenen als auch bei feuchten Tests. Im System wird Katalysator 4 verwendet werden, der Reformer wird ein Volumen von etwa 2.5 L haben.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

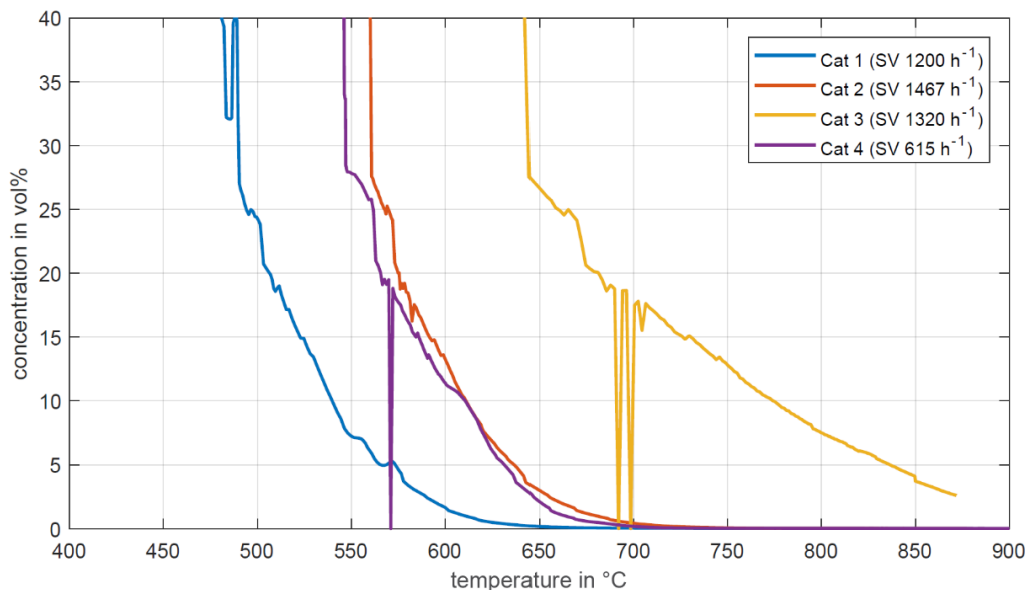


Abbildung 58: Vergleich von Reformierungsversuchen verschiedener Katalysatoren mit trockenem Ammoniak. Zu sehen ist die Ammoniakkonzentration nach dem Reformier in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Unterschiede in den Raumgeschwindigkeiten ergeben sich durch eine nachträgliche Korrektur des Katalysatorvolumens, das nach dem Versuch exakt gemessen wurde.

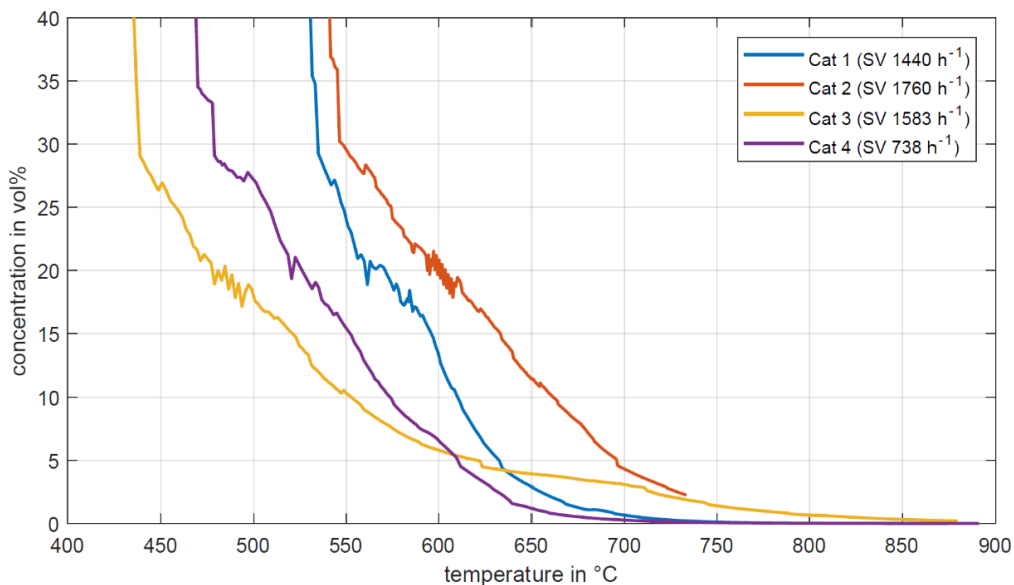


Abbildung 59: Vergleich von Reformierungsversuchen verschiedener Katalysatoren mit Ammoniak und 20 % Wasser. Zu sehen ist die Ammoniakkonzentration nach dem Reformier in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Unterschiede in den Raumgeschwindigkeiten ergeben sich durch eine nachträgliche Korrektur des Katalysatorvolumens, das nach dem Versuch exakt gemessen wurde.

2.2.4.2 Entwicklung Ammoniak-SOFC-CHP-Konzept

Die Ergebnisse aus dem Task „SOFC Charakterisierung mit Ammoniak mittels Einzelzellen und Short-Stacks“, beeinflussen die Entwicklung des SOFC CHP Konzepts grundlegend. Durch die hohen Umsatzraten von Ammoniak von 99,99 % und 99,96 % an der Zelle, ergibt

sich Potential auf eine externe Vorreformierung zu verzichten. Die stackinterne Umwandlung von NH_3 führt neben der Komponenteneinsparung einer externen Kraftstoffkonditionierung, zusätzlich zu einer Erhöhung des Systemwirkungsgrades. Durch die endotherme Umwandlung an der Zelle bzw. im SOFC Stack wird dieser gekühlt. Der Luftmassenstrom an der Kathode kann dadurch reduziert werden, was zu einer Einsparung der Gebläse Leistung und damit zur Reduktion der parasitären Verluste führt. Sollte es möglich sein, dieses Potential voll auszuschöpfen und technisch im SOFC CHP System umzusetzen, ergeben sich dadurch große Entwicklungsfortschritte zur Kostenreduktion des Gesamtsystems sowie zur Kraftstoffeinsparung durch Wirkungsgradsteigerung.

Demgegenüber stehen große Herausforderungen. Die Testergebnisse auf Einzelzell- bzw. Short Stack Ebene wurden unter idealisierten Bedingungen in einem Ofenprüfstand generiert, während im System bzw. unter Real-World Bedingungen der Stack Wärmeverluste hinnehmen muss. Das Thermomanagement am Stack wird dadurch im System komplexer. Damit die SOFC Stack Temperatur nicht unter die spezifizierte Betriebstemperatur abfällt, muss die Abkühlung der NH_3 Umwandlung und der Wärmeverlust durch die exotherme elektrochemische H_2 Oxidation ausgeglichen werden. Vor allem im Teillast Betrieb und im Übergangsbereich zwischen Aufheizbetrieb und Stromproduktion kann es zu kritischen Betriebstemperaturen führen. Dies führte zu ausführlichen Untersuchungen verschiedener potentieller Architekturen. Hauptsächlich beeinflusst muss unterschieden werden zwischen externer und Stack interner Zersetzung (Cracking) des Ammoniaks entlang der Kraftstoffzuleitung bzw. ob Rezirkulation des Anodenabgases umgesetzt wird oder man darauf verzichtet. Daraus ergaben sich 4 mögliche Architekturen.

2.2.4.2.1 Single-Pass ohne Cracker (Variante 1)

Die Architekturvariante 1, welche in der Abbildung 60 dargestellt ist, kann als die Basis der SOFC-Architekturentwicklung betrachtet werden. Diese Variante zeichnet sich durch ihre geringe Komplexität aus. Dabei kommt es zu keiner Wiederverwendung (Rezirkulation) des Abgases der Anode. Deshalb wird diese Architektur auch als Single-Pass bezeichnet, da der Kraftstoff nur einmal die Anode durchläuft.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

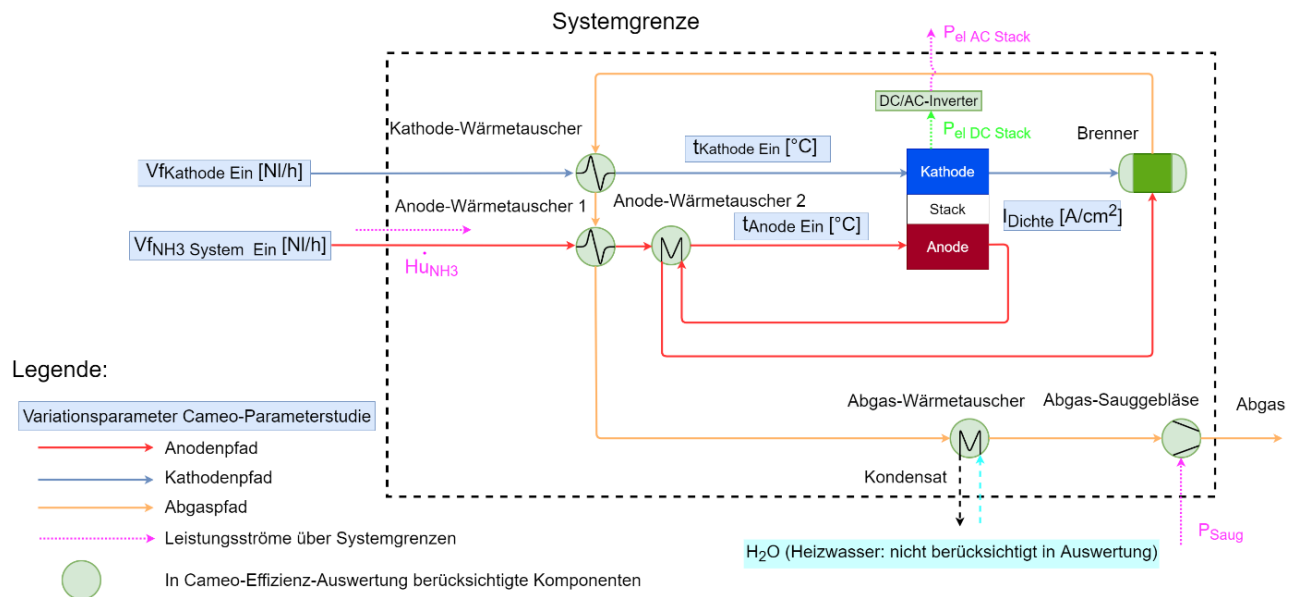


Abbildung 60: Entworfen Systemarchitektur der Variante 1

Trockenes Ammoniak wird mithilfe des Anoden-Wärmetauschers 1 und des Anoden-Wärmetauschers 2 unter der Annahme einer gleichbleibenden Gaszusammensetzung aufgeheizt. Auch die in den Stack einströmende Luft wird durch Nutzung der Abwärme des Brenners mittels eines Wärmetauschers erhitzt, um die minimal festgelegte Eintrittstemperatur zu erreichen. Das Abgas der Anode wird verwendet, um das einströmende NH_3 zu erhitzen. In weiterer Folge gelangt dieses in den Brenner, welcher auch als Oxidations-Katalysator angesehen werden kann. In diesem Brenner erfolgt die Abgasnachbehandlung, sowie die Verbrennung des ungenutzten Kraftstoffes. Da im Rahmen der Optimierung nur der Volllastpunkt betrachtet wird, werden entsprechende Luft- und Kraftstoffbypässe für den Aufheizbetrieb vernachlässigt. Diese Variante wird ohne Reformier konzipiert, sodass Ammoniak vollständig aufgespalten wird. Es tritt somit der zuvor beschriebene endotherme Kühleffekt auf. Um die Druckverluste, insbesondere des Luftpfades, zu kompensieren, kommt ein Sauggebläse P_{Saug} zum Einsatz. Anodenseitig wird kein Gebläse benötigt, da im Rahmen der Analyse von einer Druckspeicherung des NH_3 ausgegangen wird. Die Systemgrenze für die elektrische Effizienzbetrachtung ist mittels einer strichlierten Linie dargestellt und dient als Basis zur Identifizierung der Leistungsströme. Neben dem Leistungsbedarf des Sauggebläses werden zur Berechnung der elektrischen Systemeffizienz die abgegebene und umgewandelte Leistung des Stacks $P_{el AC Stack}$ und die eingebrachte NH_3 -Brennstoffleistung H_uNH_3 berücksichtigt.

2.2.4.2.2 Single-Pass mit Cracker (Variante 2)

Die in Abbildung 61 dargestellte Variante 2 unterscheidet sich von der Variante 1 in der Anwendung eines Crackers. In dieser Architektur wird somit das Ammoniak entweder vollständig oder teilweise extern zersetzt, wodurch sich eine geringere oder keine endotherme Kühlwirkung einstellt. Der unverbrauchte Kraftstoff im Abgas der Anode wird im Brenner umgesetzt. Dabei wird die entstehende Wärme über die Reformerbypassdrossel einerseits zur Vorwärmung der einströmenden Luft und andererseits zum externen cracken zur Verfügung gestellt. Der Cracker benötigt diese Wärme, um kontinuierlich die erforderliche Reformierungstemperatur aufrecht zu erhalten. Dies ist auf die endotherme NH₃-Aufspaltung zurückzuführen. Diese Variante wird hauptsächlich als potentielle Back-up-Lösung zu Variante 1 untersucht. Sollten detailliertere Untersuchungen ergeben, dass es aufgrund der internen Zersetzung, es zu einer gesteigerten Degradation kommt, so kann diese Variante als Alternative verwendet werden. Eine mögliche Steigerung der Degradation beim internen cracken kann in großen lokalen Temperaturgradienten begründet sein.

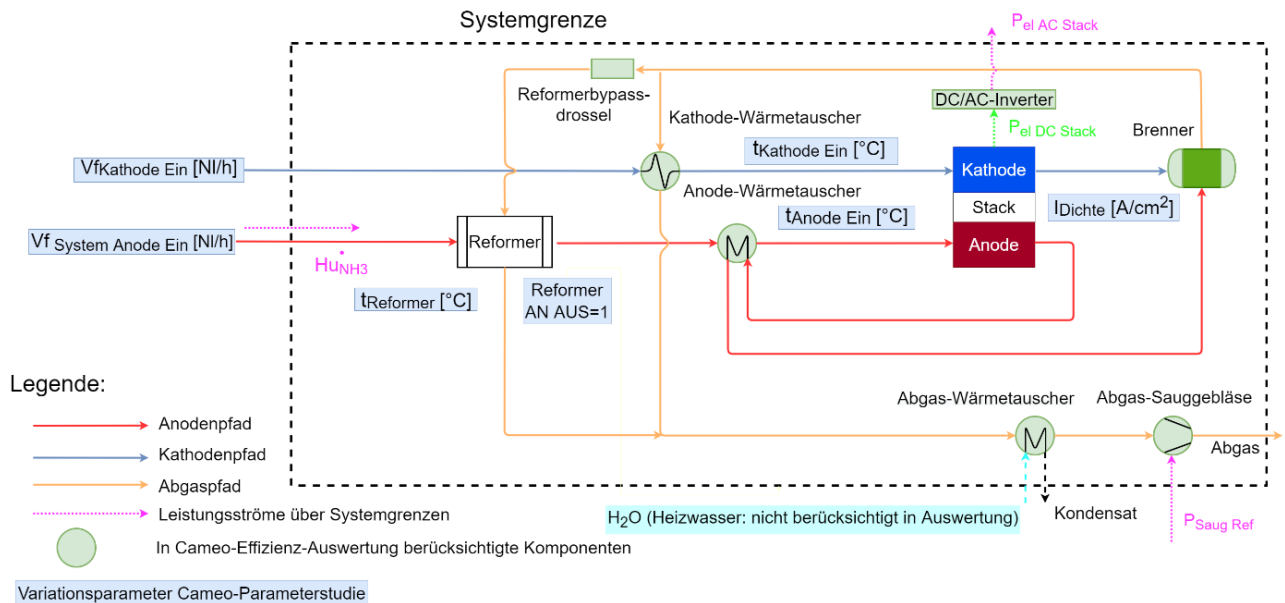


Abbildung 61: Entworfen Systemarchitektur der Variante 2

2.2.4.2.3 Anodenabgas-Rezirkulation ohne Reformer (Variante 3)

Die Architektur der Variante 3 (siehe Abbildung 62) inkludiert die Rezirkulation des Anodenabgases. Das wird durch den Einsatz eines zusätzlichen Gebläses ermöglicht. Dieses Rezirkulationsgebläse benötigt elektrische Leistung $P_{Rezirkulation}$, jedoch wird auch der Brennstoffausnutzungsgrades des Systems gesteigert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unverbrauchtes H₂ in den Anodenpfad zurückgeführt wird. Der Einfluss der Rezirkulation stellt dabei einen zentralen Aspekt der vorliegenden Grundlagenuntersuchung dar. Im Rezirkulationspfad ist weiters ein Kondensator angeordnet. Im Rahmen der Untersuchungen wird dabei eine vollständige Auskondensierung des im Anodenabgas enthaltenen

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Wasserdampfes vorausgesetzt. Zusätzlich wird angenommen, dass die freiwerdende Kondensationswärme zu Heizungszwecken im CHP System verwendet wird.

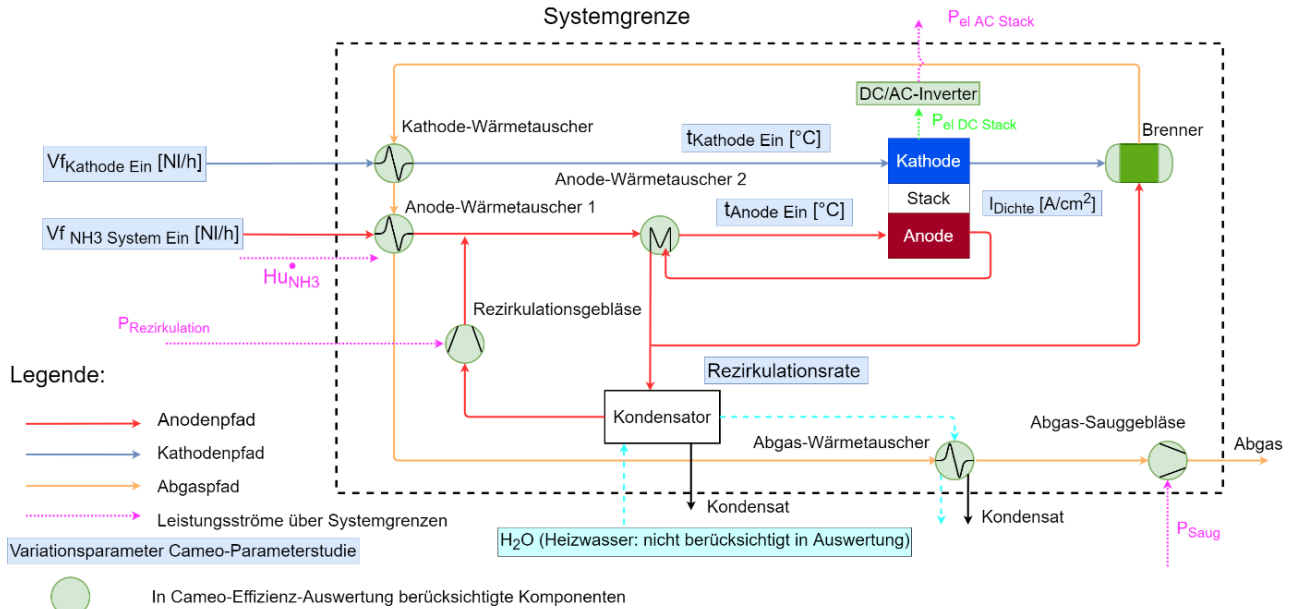


Abbildung 62: Entworfen Systemarchitektur der Variante 3

2.2.4.2.4 Anodenabgas-Rezirkulation mit Cracker (Variante 4)

Die Variante 4 (siehe Abbildung 63) ist ähnlich zu Variante 2 mit einem Cracker konzipiert. Zusätzlich wird über geeignete Verschaltung der Komponenten und Verwendung eines Rezirkulationsgebläses das Anodenabgas rezirkuliert. Es stellt somit eine Kombination von Variante 2 (externe Reformierung) und Variante 3 (Rezirkulation) dar, wobei auch bei dieser Variante eine vollständige Auskondensierung des Wasserdampfes im Kondensator angenommen wird.

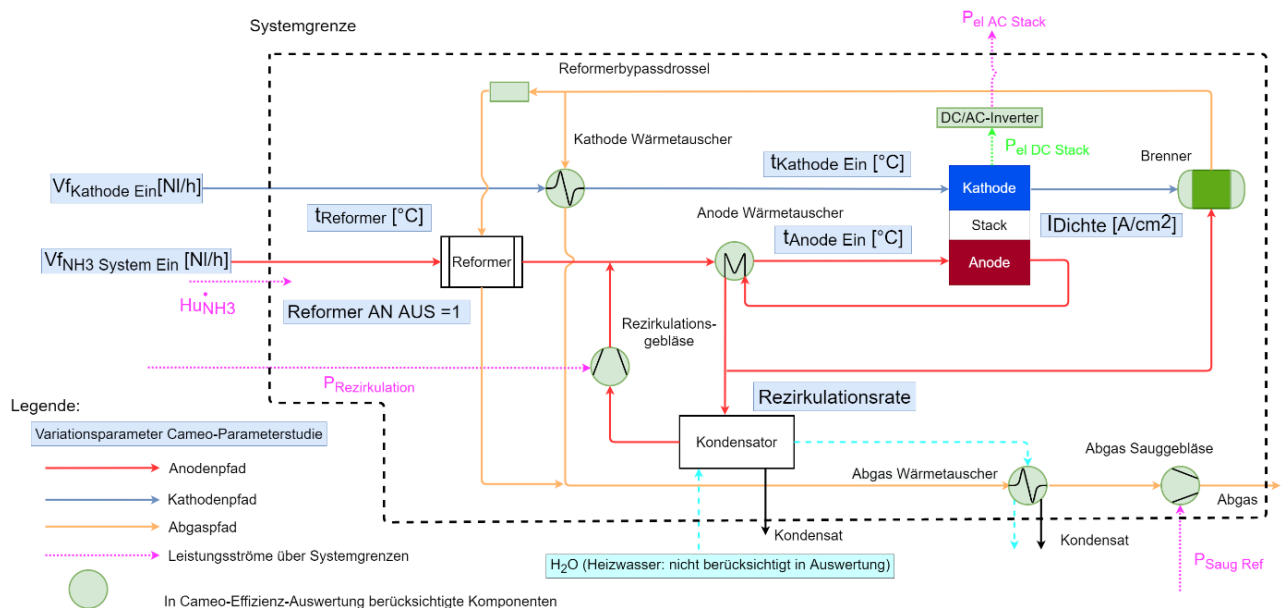


Abbildung 63: Entworfen Systemarchitektur der Variante 4

2.2.4.2.5 Zusammenfassung

Diese 4 Architekturvarianten wurden und MATLAB/SIMULINK als Simulationsmodell aufgebaut. Das Stack Model wurde mit den Ergebnissen des vorangegangene Short-Stack Tests parametrisiert. Die Modelle wurden mittels statistischer Simulation in AVL CAMEO untersucht und auf den elektrischen Wirkungsgrad optimiert. Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 10: Zusammenfassender Überblick über ermittelte Ergebnisse

Variante (NH ₃ - Volumenfluss System [NI/h])	Stack- leistung ($P_{el DC Stack}$) [W]	Saug- gebläseleistung ($P_{Saug}, P_{Saug Ref}$) [W]	Rezirkulations- gebläseleistung ($P_{Rezirkulation}$) [W]	Elektrische Systemeffizienz ($\eta_{el AC Var}$) bei $\eta_{Inverter I}$ / $\eta_{Inverter II}$ [%]
Variante 1 (2499)	5945,8	139,2	-	56,16/53,13
Variante 2.2 (2499)	5677,2	1131,8	-	43,42/40,53
Variante 3 (2360)	6153,5	66,2	34,5	61,97/58,66
Variante 4.2 (2360)	6016,5	533,7	53,8	55,32/52,08

Wird also der elektrische Wirkungsgrad als Entscheidungskriterium für eine Architektur herangezogen, sollte laut Tabelle 10: Zusammenfassender Überblick über ermittelte Ergebnisse, **Architekturvariante 3** mit Stack interner NH₃ Zersetzung und Rezirkulation gewählt werden. Diese simulativen Ergebnisse müssen allerdings erst im Gesamtsystem experimentell validiert werden.

2.2.5 Design und Aufbau eines 5-kW-Ammoniak-SOFC-CHP-Systems

2.2.5.1 Ergebnisse

Um das SOFC CHP System vielseitig zu betreiben und dementsprechend viele Erkenntnisse während der Testphase zu sammeln bzw. die versch. Architekturvarianten darzustellen, wurde das System Design möglichst flexibel ausgeführt. Um eine Variation der Betriebstemperaturen am Stack, der Rezirkulationsrate, sowie der Gaszusammensetzung zu ermöglichen wurde das System mit einem Prüfstand gekoppelt. Eine vorzeitige Limitierung auf wenige Betriebspunkte wurde dadurch vermieden. Die Koppelung des SOFC CHP System mit einer Prüfstands Versorgung bietet folgende Möglichkeiten:

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

- **Variation der Stack Einlassbedingungen**

Unabhängige Variation der Anodengas Temperatur, Massenströme und Zusammensetzung sowie der Kathoden Temperatur und Massenströme. Das Verhalten des Stacks bei interner und externer Umwandlung von NH_3 kann somit besser untersucht bzw. verglichen werden.

- **Zugabe von Rezirkulation**

Für die Untersuchung von Rezirkulationsraten und Zusammensetzung wird vom Prüfstand H_2 , N_2 , H_2O bereitgestellt. Auch hier ermöglicht das Systemdesign - unabhängige Variation, das Sammeln von wertvollen Erkenntnissen und der Optimierung der Betriebsstrategie.

Abbildung 64 zeigt das finale 3D-CAD des 5 kW-Ammoniak-SOFC-CHP-Systems bestehend aus dem SOFC Stack Modul von IKTS und dem AVL Design der Gasaufbereitungseinheit, sowie der thermischen Isolation. In Abbildung 65 ist der Verbund mit dem Prüfstand, sowie die vollständige Instrumentierung im Prozess & Instrumentationsdiagramm (P&ID) dargestellt.

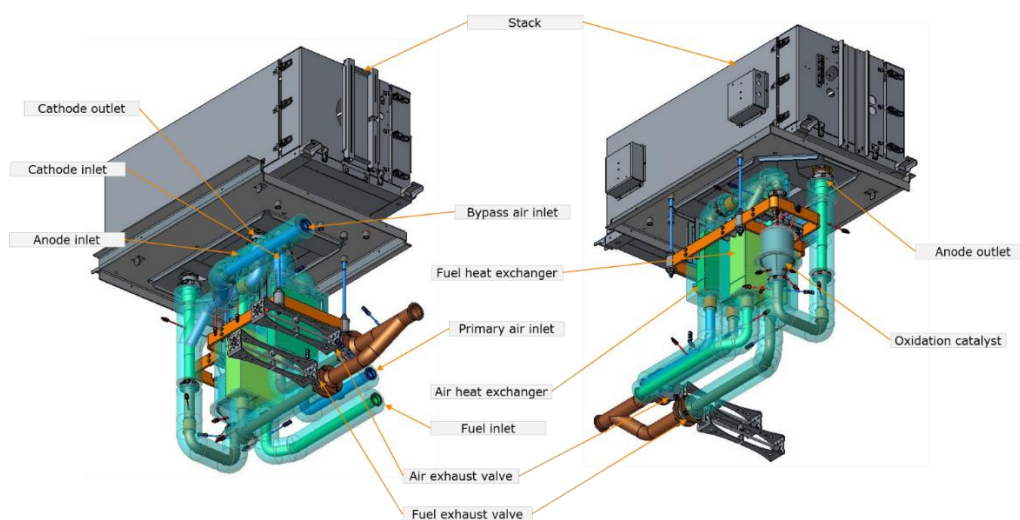


Abbildung 64: System Design der SOFC Einheit im Verbund (Stackmodule & Gasaufbereitungseinheit) zur flexiblen Untersuchung eines Ammoniak Betriebs mit mehreren Architekturen.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

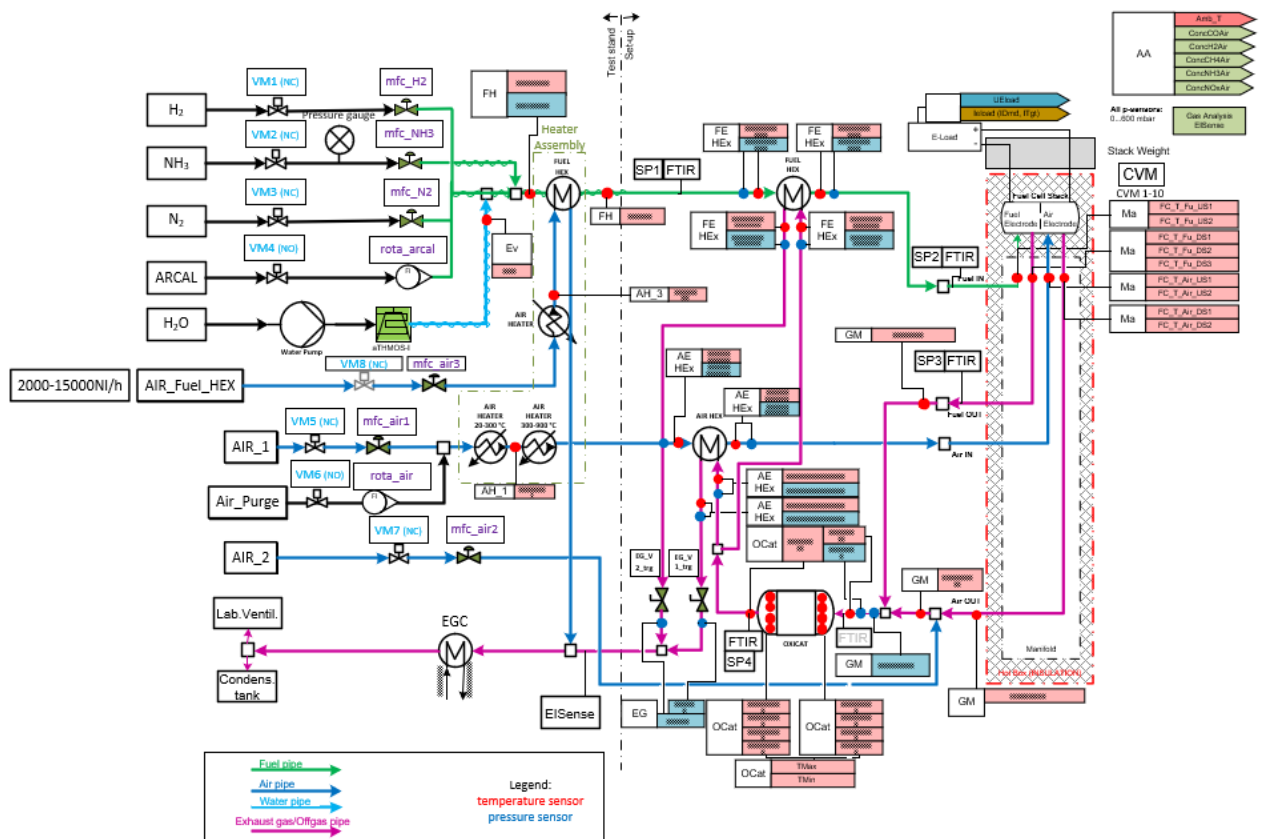


Abbildung 65: Prozess & Instrumentations Diagramm (P&ID) des Prüfstands- (links) und SOFC Systemverbund (rechts)

Das System wurde nach der Bauteilbeschaffung und der AVL internen Fertigung aufgebaut. Durch die Kombination mit einem Palettenaufbau, welches bei AVL historisch bereits bei Motoraufbauten verwendet wurde, kann das System reibungslos in die Prüfzelle verschoben werden, wo es im Anschluss kalibriert und getestet wurde. Siehe Abbildung 66, Abbildung 67 und Abbildung 68.



Abbildung 66: Rahmen des SOFC CHP Systems (links), integrierte der Gasaufbereitungseinheit mit Abstüzungsgürtel.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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



Abbildung 67: Aufbau und Instrumentierung der Gasaufbereitungseinheit.

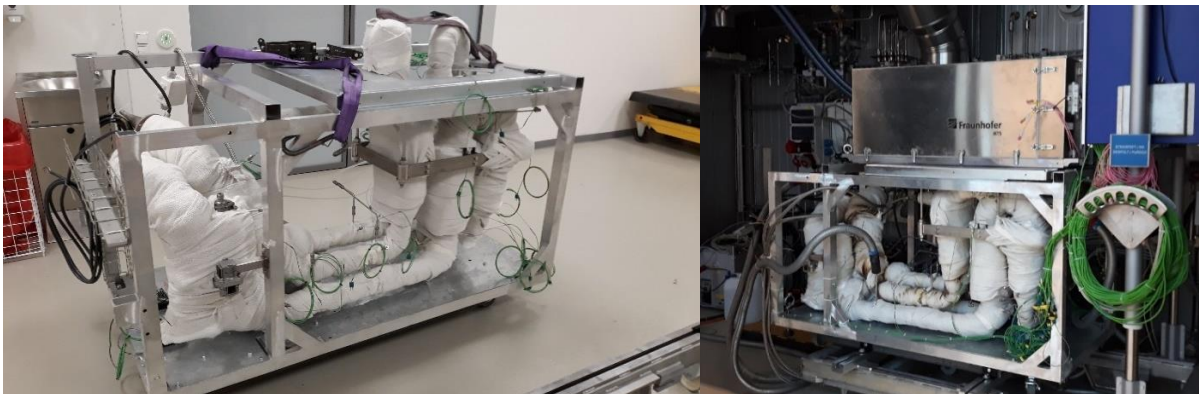


Abbildung 68: Thermisch isoliertes System ohne Stackmodul, vorbereitet für Leckage Test mit Stickstoff und Luft (links). SOFC System mit installiertem Stack Modul auf Palette in der Prüfszelle. Die Inbetriebnahme ist abgeschlossen, das System ist Testbereit (rechts).

2.2.6 Inbetriebnahme und System-Performancetests (AVL)

Nach bestandener Sicherheitsfreigabe durch erfolgreichen Leckage Test des Systems, wird das System in Betrieb genommen. Es erfolgt im kalten Zustand, vorerst die Kalibration der Sensoren und Aktuatoren, die Konfiguration der Basis Software sowie der Alarmüberwachung. Es wurden verschiedene Fehler erzeugt (verschiedene Ventile geschlossen, Sensoren abgeschaltet), um das Alarm- und Überwachungssystem auszulösen und die korrekte Antwort des Systems zu überprüfen.

Anschließend wurde das System aktiviert und die Betriebsmodi Heat-up, Standby und Cool-Down kalibriert. Zum Beginn des Testbetriebes wurde ein Referenztestpunkt eingestellt, um den Vergleich zum Stack Modul Prüftestbetrieb bei IKTS herzustellen. Abbildung 69 zeigt diesen Vergleich sowie weitere Referenzpunkte zur Bestimmung der Degradation über den gesamten Testbetrieb.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

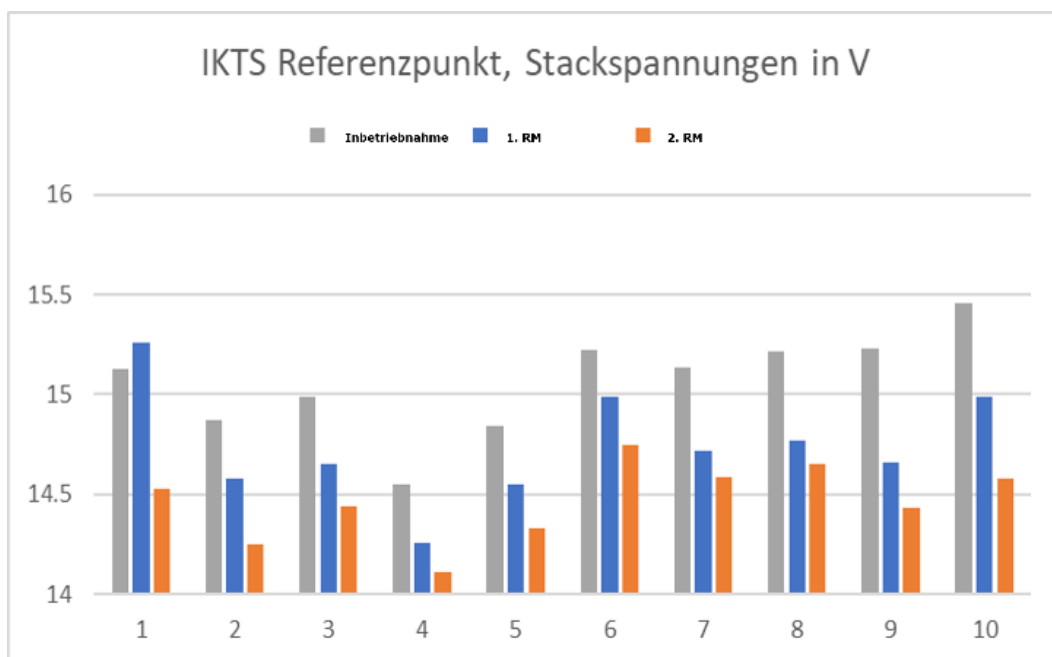
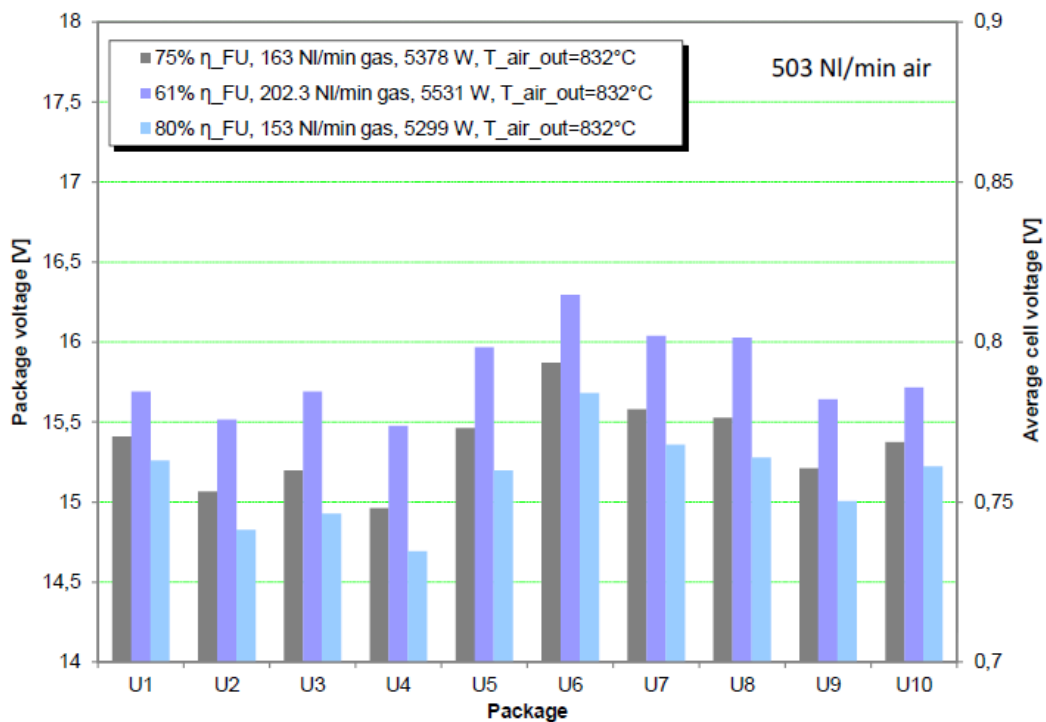


Abbildung 69: Referenzpunktmessung. IKTS Stackmodule Prüfprotkoll (links), AVL SOFC CHP Systemtest

Die drei Messungen im SOFC System wurden bei 75 % Brennstoffausnutzung und 800 °C durchgeführt. Die Betriebstemperaturen konnte nicht bei allen Referenzpunkten exakt gleich eingehalten werden, was einen Einfluss auf die Messung hat, jedoch trptzdessen eine deutliche Degradation ersichtlich. Bei der Inbetriebnahme wurde kurzzeitig (1s) beinahe der Kurzschlussstrom des Stacks gezogen. Möglicherweise wurde dadurch eine Anodenablösung

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

initiiert deren Auswirkung hier schon sichtbar sind. Dies kann in einer Materialprüfung bei IKTS untersucht werden.

Im Fokus des Testbetriebs stand vor allem der direkte Vergleich zwischen der internen und der externen Zersetzung von NH_3 . Folgend werde genau diese Punkte, welche die Architekturvariante 3 ohne Cracker, sowie Architekturvariante 4 mit Cracker analysiert. Zur Feststellung ob es bereits in der Kraftstoffzuleitung zu einer Zersetzung kommt, wurden entlang dieser Gasentnahmestellen zu Messung der Zusammensetzung vorgesehen. (Siehe Abbildung 65 P&ID und Tabelle 11)

Tabelle 11: Übersicht der Gasentnahmestellen zur Messung der Gaszusammensetzung.

FT_SP		
-		
1		Gasentnahme vor dem Kraftstoff HEX
2		Gasentnahme nach dem Kraftstoff HEX
3		Anodenabgas des Stacks

Für die Untersuchung wurde der Betriebspunkt bei 20 A, einer Brennstoffausnutzung von 80 % und einer Anodenrezirkulationsrate von 72,5 % gewählt. Dabei wurde das Rezirkulationsgas, Prüfstandsseitig vorgemischt und in die Kraftstoffzuleitung eingebracht. Unter der Annahme, dass, das Wasser vollständig auskondensiert wird, ergibt sich folgende Gaszusammensetzung in Tabelle 12 und Tabelle 13.

Tabelle 12: Gaszusammensetzung für die Architekturvarianten 3 & 4 in der Zuleitung.

	mfc_c_H2	mfc_c_N2	mfc_c_NH3
	%	%	%
Ohne Cracker (Var. 3)	10	51	39
Mit Cracker (Var.4)	45	51	4

Tabelle 13: Gaszusammensetzung vor dem ersten Wärmetauscher in der Kraftstoffzuleitung.

	FT_SP	FT2_H2	FT2_H2O	FT2_N2	FT2_NH3	FT2_O2
	-	%	%	%	%	%
Ohne Cracker (Var. 3)	1	10	0	51	39	0
Mit Cracker (Var.4)	1	45	0	51	4	0

Die Anodengaszusammensetzung entspricht der gewünschten Zusammensetzung. Es erfolgt keine Umsetzung des Ammoniaks im prüfstandsseitigen Wärmetauscher. Danach durchströmt das Anodengas den vom Abgas durchströmten Wärmetauscher. Danach wurde folgende Anodengaszusammensetzung gemessen:

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Tabelle 14: Gaszusammensetzung nach dem ersten Wärmetauscher in der Kraftstoffzuleitung.

	FT_SP	FT2_H2	FT2_H2O	FT2_N2	FT2_NH3	FT2_O2
	-	%	%	%	%	%
Ohne Cracker (Var. 3)	2	19	0	50	32	0
Mit Cracker (Var.4)	2	47	0	51	3	0

Ein Teil des Ammoniaks zerfällt: $2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$. Der Volumenstrom nimmt dadurch geringfügig zu. Es zerfallen ca. 15 % des Ammoniaks bei 530 °C im Anodengaswärmetauscher. Durch eine geringere Temperatur dieses Wärmetauschers kann dem gezielt entgegengewirkt werden.

Tabelle 15: Temperatur im Kathodenluftsammler des Stackmodules.

FC_T_Air_DS1	FC_T_Air_DS2	FC_T_Air_US1	FC_T_Air_US2	FC_T_Fu_DS1
degC	degC	degC	degC	degC
821.37	824.64	803.01	800.96	793.66
822.07	825.46	804.1	794.15	788.45

FC_T_Fu_DS2	FC_T_Fu_DS3	FC_T_Fu_US1	FC_T_Fu_US2
degC	degC	degC	degC
809.93	796.87	752.19	764.74
809.17	792.75	755.41	761.12

Bei den im Stack verbauten Thermoelementen ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Betriebspunkten vorhanden. Zur Beurteilung der Enthalpiebilanz mussten daher die Temperaturen am Aus- und Eintritt des Stacks herangezogen werden:

Tabelle 16: Kathodenluft Temperaturvergleich Stackmoduleintritt und Austritt.

	Luft Eintrittstemperatur	Luft Austrittstemperatur	Delta
	AE_HEx_T_Air_DS	GM_T_OffAir_1_US	
	degC	degC	degC
Ohne Cracker (Var. 3)	744.42	745.05	1
Mit Cracker (Var.4)	671.03	736.65	65

Tabelle 17: Anodengas Temperaturvergleich Stackmoduleintritt und Austritt.

	Gaseintritt	Gasaustritt	Delta
	FE_HEx_T_ExhGas_DS	GM_T_OffFu_US	
	degC	degC	degC
Ohne Cracker (Var. 3)	530.01	665.76	136
Mit Cracker (Var.4)	515.11	659.29	144

Die über das Anodengas abgeführte Wärmemenge ist ohne Cracker (Var.3) geringfügig höher. Die über die Luft abgeführte Wärmestrom ohne Cracker (Var.3) ist in diesem Betriebspunkt ist vernachlässigbar. Die Luftmenge in diesem Szenario kann weiter reduziert werden bis die maximal zulässige Luftausnutzung erreicht ist. Das bedeutet eine Luftmassenstromreduktion von ca. 36 % bei einer Luftausnutzung von 50 % und bestätigt somit die simulative Untersuchung. Mit Cracker (Var.4) kann die Luftmenge reduziert werden, bis die max. zulässigen Temperaturdifferenz über das Stackmodul erreicht wird.

Der untersuchte Betriebspunkt bei 20 A bezieht sich auf einen Teillastpunkt. Beim Nennstrom von 35 A ist die abzuführende Wärmemenge wesentlich höher und der Vorteil der internen Ammoniakumwandlung wird deutlich sichtbar.

Beim Versuch ohne Cracker (Var.3) wurde dem Stack insgesamt ein geringerer Heizwert zugeführt. Die Zellspannung und damit die elektrische Leistung blieb stabil.

Tabelle 18: Stackwirkungsgradabschätzung auf Basis der System Test Ergebnisse.

	FC_eff	FC_P	FC_P_chem	FC_eff_RR
	%	kW	kW	%
Ohne Cracker (Var. 3)	55.926	3.1455	5.6245	64.4
Mit Cracker (Var.4)	51.256	3.1413	6.1287	60.0

Die gemessenen Wirkungsgrade spiegeln die endotherme Reaktion für den Ammoniakzerfall wider. Die Abwärme ohne Cracker (Var.3) ist um 508 W geringer.

Der Wirkungsgrad FC_eff bezieht sich auf die dem Stack zugeführte Kraftstoffmasse. Bei einer Rezirkulationsrate von 72.5 % des Anodenabgases mit vollständiger Auskondensation, folgt eine Gesamteffizienz am Stack FC_eff_RR von 64 bzw. 60 %.

Die simulativen Ergebnisse wurden somit erfolgreich bestätigt. Die **Architekturvariante 3 ohne Cracker mit Anodenabgasrezirkulation** wurde für das Real Scale Konzept ausdetailliert.

2.3 Entwicklung eines Real-Scale Anlagenkonzeptes

Im Rahmen des Projektes wurde ein Konzept eines Real Scale „Ammonia-to-Power“-Systems entwickelt. Um einen guten Realitätsbezug zu gewährleisten wurde die Scale-Up Anlagenkonzeptionierung für zwei konkrete und reale Anwendungsfälle, der Kläranlage Gleisdorf und der ASFINAG Autobahnraststätte Laßnitzhöhe ausgearbeitet. Nachfolgend wird beispielhaft das entwickelte „Ammonia-to-Power“-Systems für die Kläranlage Gleisdorf vorgestellt und einer technoökonomischen Bewertung unterzogen.

Das Scale-Up soll dazu dienen, eine Modellübertragung der Technikumsanlage auf eine für den industriellen Zweck eingesetzte Großanlage durchzuführen. Im ersten Schritt erfolgte eine Übertragung der experimentell ermittelten Daten auf ein Simulationsmodell, die Berechnungen des Up-Scalings erfolgte somit auf Basis real ermittelter Daten.

2.3.1 Der Anwendungsfall Kläranlage Gleisdorf

Die Systemintegrations- und Scale-Up Konzepte wurden für die konkreten Anforderungen und den Rahmenbedingungen des Kläranlagenstandortes der ARA Gleisdorf entwickelt. Damit ist ein guter Realitätsbezug gewährleistet.

Untersucht wurden der Anwendungsfall **Stickstoffrückgewinnung** aus dem **Zentratwasser** d.h. dem Rücklauf-Trübwasser der Schlammbehandlung aus Faultürmen mittels VMD-Verfahren und Verwertung des Ammoniaks in einer SOFC.

Die Abwasserreinigungsanlage (ARA) Gleisdorf hat eine Kapazität von 32.000 EW (Einwohnergleichwerte). Sie besteht aus einer Belebtschlammbehandlung mit einem 480 m³ fassenden Faulturm ohne Vorreinigungsstufe.

Der **Faulbehälter** der Kläranlage wurde 1985 für **12.000 EW** dimensioniert und seitdem nicht mehr erneuert oder ein zweiter Faulbehälter gebaut. Die Biogasproduktion beträgt aufgrund der kurzen Verweilzeit im Faulturm und der fehlenden Vorreinigungsstufe nur 73 kW (Jahresdurchschnitt). Die ARA reinigt aktuell das Abwasser von tatsächlich etwa 28.000 Einwohnerwerten (EW) bei einer Ausbaugröße von 32.000 EW. Der **Faulbehälter** ist für die anfallende Rohschlammmenge viel **zu klein dimensioniert** und wird deshalb nur mit einer Aufenthaltszeit von 16 Tagen betrieben. Eine vollständige Faulung ist somit nicht möglich, so weist der aus-gefaulte Schlamm noch eine sehr hohe organische Trockensubstanz auf.

Die Situation hat zudem zur Folge, dass einerseits der gebundene Stickstoff nicht voll-ständig im Zentratwasser rückgelöst ist, d.h. die Ammoniumkonzentration ist deutlich geringer als unter Standardbedingungen, und zum anderen kann aufgrund der unvollständigen Schlammfäulung auch das Biogaspotential nicht voll ausgenutzt werden.

Ferner ergibt sich ein weiterer negativer Effekt. Aufgrund genannter Kapazitätsgründen wird ein Teil des Überschuss -Schlammes ohne Faulung nur mechanisch Entwässert (By-Pass MÜSE). Dieser Abwasserstrom ist nur gering NH₄-N haltig und führt, da er mit dem Zentratwasser gemeinsam in die Kläranlage zurückgeführt wird, zu einer Verdünnung des

Zentratwasser. Was in Folge die Effizienz der geplanten Stickstoffgewinnung negativ beeinträchtigen würde.

Auf der Kläranlage Gleisdorf fallen täglich (Status Quo) rund 24,76m³ Zentratwasser mit einer mittleren Konzentration von 576mg/l NH₄-N an.

- Zentratwasseranfall: 24,76 m³/d bzw. 1,03 m³/h
- NH₄-N im Zentratwasser (mit By-Pass MÜSE): 576 mg/l
- NH₄-N im Zentratwasser (ohne By-Pass MÜSE): ~ 1.000 mg/l *)

*) Messwert, Probenentnahme bei abgeschalteter Schlammpresse (Müse)

Es ist denkbar durch eine einfache bauliche Maßnahme das den By-Pass der MÜSE zukünftig getrennt vom Zentratwasser zu führen. Eine höhere Konzentration bei gleich-zeitig geringer Abwassermenge würde es erlauben den verfügbaren Stickstoff noch effizienter abzutrennen.

2.3.2 Ausbau und Erweiterung der ARA Gleisdorf aktuell in der Planungsphase

Es ist geplant, die Kläranlage zu modernisieren und zu erweitern. Der Anschluss weiterer Gemeinde in den Abwasserverband Gleisdorfer Becken ist geplant bzw. bereits in der Umsetzung. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, neue Technologien zur Ressourcenrückgewinnung und Energieeffizienzmaßnahmen zu implementieren.

Die Kläranlage befindet sich derzeit in der **Vorplanungsphase für eine Erweiterung** auf ca. **49.000 EW**, die einen wesentlich **größeren Fermenter** zur Steigerung der Biogasproduktion vorsieht. Bei ausreichender Faulturnkapazität kann der Schlamm vollständig ausfaulen. Der gebundene Stickstoff wird wie auch auf anderen Kläranlagen vollständig im Zentratwasser rückgelöst und die Ammoniumkonzentration ist infolge deutlich höher als unter den aktuellen Rahmenbedingungen.

Nachfolgend dargestellte Scale-Up Konzept wurden um einen besseren Realitätsbezug herzustellen bereits für den **geplanten ARA-Ausbau dimensioniert**. Das Konzept soll gleichzeitig als **Entscheidungsgrundlage** für den **Kläranlagenbetreiben** verwertbar sein.

Wie oben gesagt ist die aktuelle Faulturnkapazität von 12.000 EW massiv unterdimensioniert. Bei einer zukünftig ordnungsgemäß dimensionierten und betriebenen Schlammfautürmen liegt die Ammonium-Konzentration im Zentratwasser in der Größenordnung von 1.500 bis 2.000 mg/l. Dem Scale-Up Konzept wurde ein **täglicher Zentratwasseranfall** von **102 m³/d** und eine Konzentration von **1.500 mg_{NH4}/l** zugrunde gelegt. (siehe Tabelle 19)

2.3.3 Kenndaten des A2P-Systems - Ermittlung der verfügbaren Ammoniak Fuelmenge und das SOFC-Leistungspotential

Tabelle 19: Ermittlung der verfügbaren Ammoniak-Fuel Menge und der SOFC Leistungsklasse am Standort der ARA Gleisdorf

	Wert
Ermittlung der Verfügbaren Ammoniak Fuels	
Geplante Ausbaugröße ARA Gleisdorf	49 000 EW
Zentratwasseranfall bei Vollausbau	102 m ³ /d
Ammoniumkonzentration Zentratwasser (1.500-2.000 mg/l)	1 500 mg _{NH4} /l
Amminiumfracht in Zentratwasser	153 kg _{NH4} /d
NH ₃ -Abscheidegrad VMD	80%
Verfügbares Ammoniak Fuel für SOFC	122 kg_{NH3}/d
Ermittlung der SOFC Leistung im 24/7 Betrieb	
NH ₃ Bedarf eine 5KW _{el} SOFC-Einheit	38,46 kg _{NH3} /d
Fuelmenge reicht für [n] 5KW_{el}-SOFC Einheiten	3,2 [n]

Tabelle 20: Ermittlung der Leistung des Ammonia-to-Power Systems und das energetische Potential am Standort der ARA Gleisdorf

	Wert	Anmerkung
Leistung des Ammonia-to-Power Systems		
SOFC - Leistung (3 x 5 Kw_{el})	15 kW_{el}	<i>24/7-Betrieb der SOFC</i>
Elektrische Energie	360 kWh _{el} /d	$\eta_{el} = 60 \%$
Abwärme	240 kWh _{th} /d	$\eta_{th} = 40 \%$

Die Berechnung zeigt das mit dem VMD Verfahren täglich rund **122 kg_{NH3}/d** aus dem Zentratwasser gewonnen und der SOFC als Fuel zur Verfügung gestellt werden können.

AVL List hat für die SOFC Entwicklung einen **Modularen Aufbau** gewählt und entwickelt. Das Ammoniak SOFC System kann in 5 kW_{el} Abstufungen an die lokal verfügbare NH₃-Fuelmenge angepasst werden. Ein 5 kW_{el} - Baustein benötigt umgerechnet 38,46 kg_{NH3}/d an Brennstoff. Bei einer Ausbaupkapazität von 49.000 EW ist es am Standort ARA Gleisdorf möglich mit der aus dem Zentratwasser recycelbaren Ammoniakmenge eine **15 kW_{el} Ammoniak SOFC** im Modus **24/7** zu versorgen.

2.3.4 Bestimmung der erforderlichen Membranfläche für das VMD-System:

Auf Basis des validierten numerisches mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell für die Ammoniakrückgewinnung aus Flüssigkeitsströmen wurde die erforderliche Membranfläche eines VMD System für den Betrieb und Fuel-Versorgung einer 15 kW_{el} SOFC ermittelt. Tabelle 21 zeigt die wesentlichen Rahmenparameter. Für dein spezifischen Anwendungsfall ist eine **VMD-Membranfläche** von **130m²** erforderlich.

Hinweis die Membranfläche ist durch eine Reihe von Faktoren wie, Zulaufkonzentration, Abwassercharakteristik, Störstoffe, spezifische Eigenschaften der gewählten Membran etc. bestimmt. Die ermittelte Membranfläche kann daher nicht ohne weiteres für einen beliebigen A2P Anwendungsfall herangezogen werden.

Tabelle 21: Ermittlung der erforderlichen VMD Membranfläche zur Gewinnung des erforderlichen SOFC Ammoniak Fuels

	Wert
Ermittlung der erforderlichen Membranfläche VMD	
Gewählte SOFC - Leistung (3 x 5 Kw _{el})	15 kW _{el}
Fuel Bedarf für SOFC (15 kW _{el}) (38,46 kgNH ₃ /d x 3[n])	115 kg_{NH3}/d
Zentratwasseranfall bei Vollausbau	102 m ³ /d
Ammoniumkonzentration Zentratwasser	1 500 mg _{NH4} /l
Erforderliche VMD Membranfläche (modelliert)	130 m²
Ammoniumkonzentration Zentratwasser nach VMD	~ 250-300 mg _{NH4} /l

2.3.5 Integrations- und Scale-up Konzept für den Kläranlagenstandort Gleisdorf

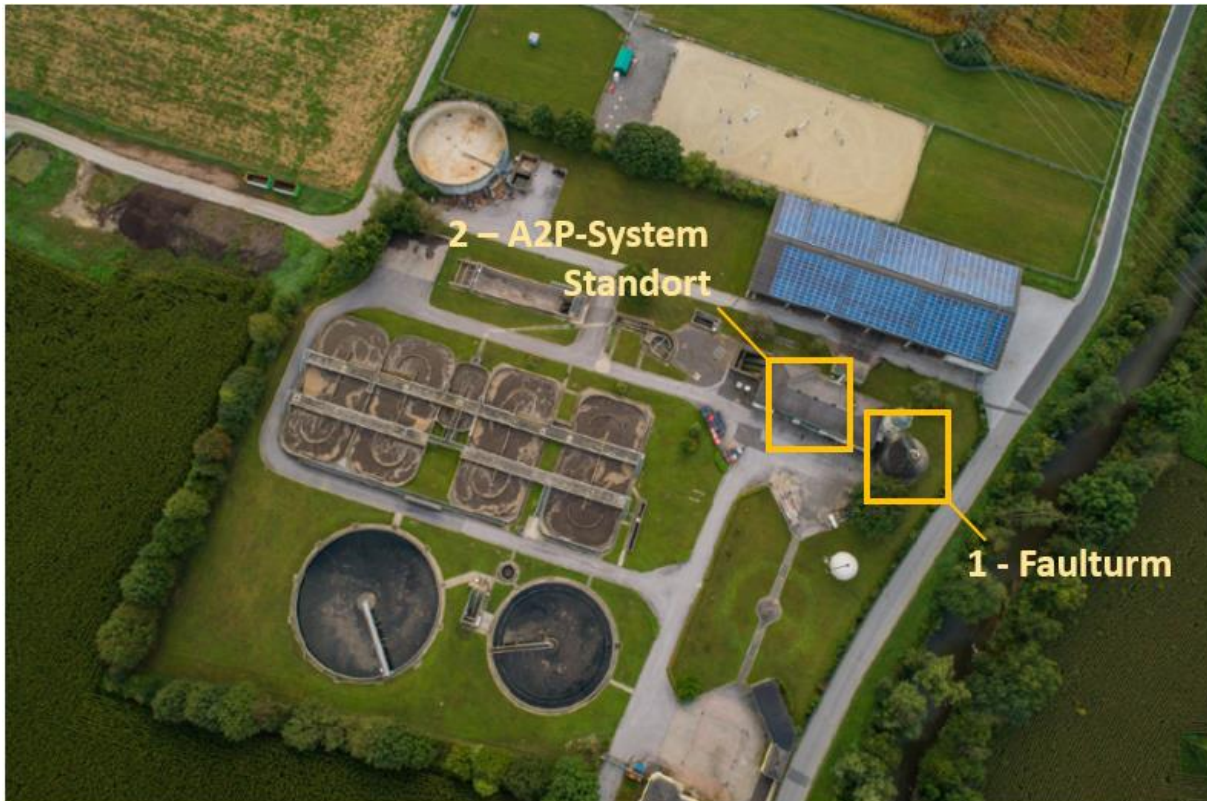


Abbildung 70: Luftbild der Kläranlage Gleisdorf, 1–Schlammfauurturm, 2–Betriebsgebäude mit Schlammmentwässerung und potentieller Standort für das A2P-System

In Abbildung 71 ist das Konzept für das Gesamtsystem ersichtlich. Abwasser wird über ein Haupt- und ein Nachklärbecken geführt. Der Überschussschlamm kommt in einen Faulurm bei 38 °C. Dort entsteht Biogas, das aktuell in einem Biogaskessel mit Erdgas verbrennt. Die dabei entstehende Wärme wird über eine hydraulische Weiche sowohl dem Gebäude, dem Faulurm sowie der Vakuummembrandestillation (VMD) zugeführt. Der Schlamm aus dem Faulurm wird entwässert. Das mit Ammoniak reiche **Zentratwasser** wird der VMD zugeführt und der entwässerte Klärschlamm wird entsorgt. In der VMD wird das Ammoniak abgetrennt. Das stickstoffreduzierte Wasser wird dem eingehenden Abwasser zugeführt. In der SOFC wird das Ammoniak verstromt. Die dabei entstehende Energie wird teilweise im am Standort verwendet, wie zum Beispiel für die Klärung des Abwassers sowie dem Stromnetz zugeführt. Für die Inbetriebnahme des A2P-Systems nach einer Abschaltung bzw. Wiederinbetriebnahme ist ein Erdgas- oder Biogasanschluss vorzusehen.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

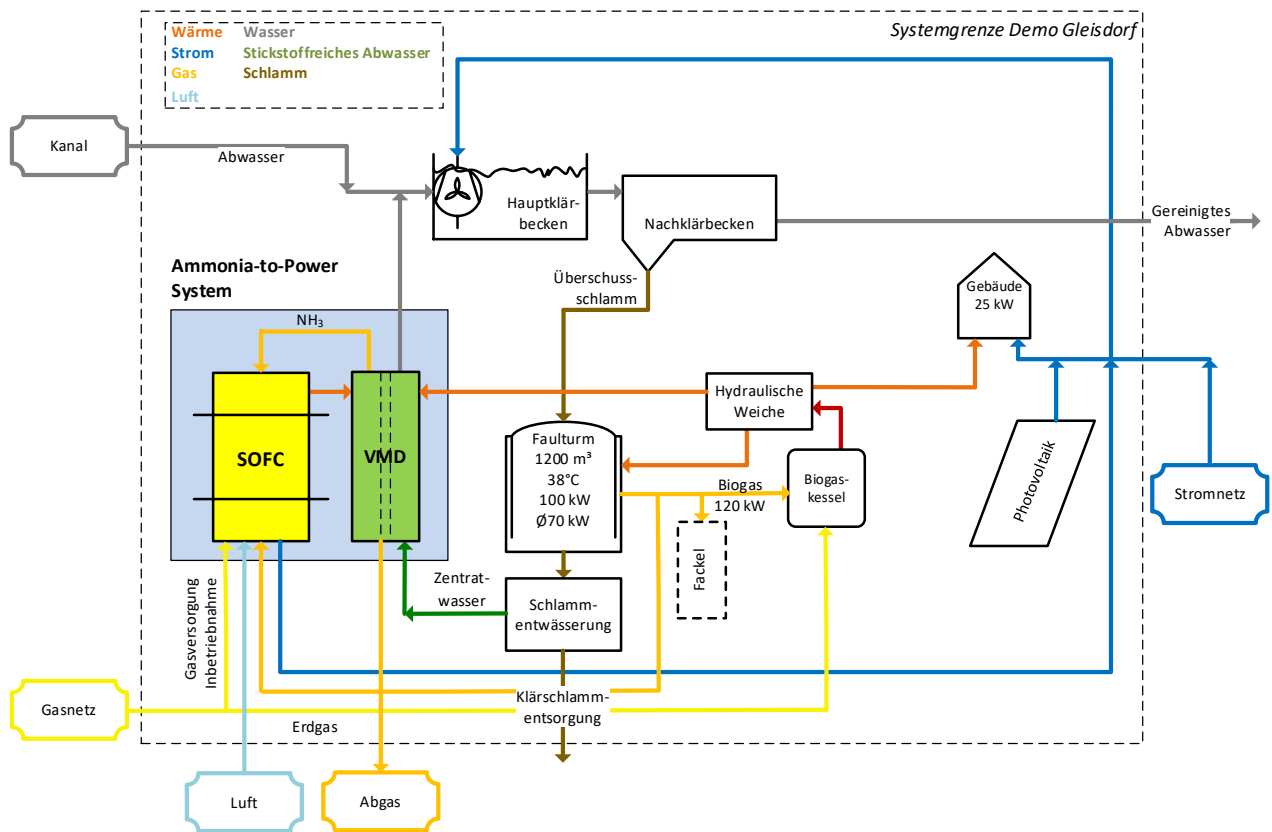


Abbildung 71: Integration des „Ammonia to Power“ System in die Kläranlage Gleisdorf

Eine detaillierte Ansicht des Ammonia-to-Power Konzepts ist in Abbildung 72 dargestellt. Hierbei kommt bei (3) das Zentratwasser in das System. Dieses läuft über 2 Wärmetauscher in die VMD. In der VMD wird über eine Membran reines Ammoniak abgeschieden, welches im Anschluss verdichtet und in einen Pufferspeicher kommt. Der Überdruck aus dem Verdichter ist notwendig um den Ejektor zu betreiben, damit dieser vom Feed Out ansaugt, um die Rezirkulation zu gewährleisten. Die benötigte Wärme am Fuel Einlass des Stacks wird über Wärmetauscher durch Nutzen der entstehenden Wärme im System erreicht. Im Stack wird das Ammoniak gecrackt und umgesetzt. Am Fuel Auslass wird ein Teil vom Ejektor für die Rezirkulation angesaugt und der Rest wird im Oxicat thermisch nachbehandelt, damit kein Wasserstoff oder Ammoniak durch das Abgas in die Umgebung gelangt. Mit der Abwärme des Abgases wird sowohl die Eintrittsluft für den Stack vorgewärmt sowie die Restwärme genutzt, um das Zentratwasser vor der VMD vorzuwärmen. Für den Aufheiz- und Abkühlvorgang wird Schutzgas dem System zugeführt, um eine schützende Atmosphäre für den Stack während dieser Prozesse zu erzeugen. Die für den Stack benötigte Luft (13) wird gefiltert und auf einen höheren Druck gebracht. Für den Aufheizprozess kann dieser Luftstrom über einen elektrischen Heizer geführt werden, um die benötigte Wärme zu erzeugen, ansonsten wird die Abwärme aus dem Oxicat genutzt. Ein Teil dieser Luft kann genutzt werden, um den Oxicat vor Überhitzung zu schützen. Sollte die Temperatur im Oxicat zu gering werden, kann zur Steigerung der Temperatur auch direkt Ammoniak zur Verbrennung in den Oxicat geführt werden (gestrichelte rote Linie). Im Stack wird elektrische Energie erzeugt.

Ammonia to Power System

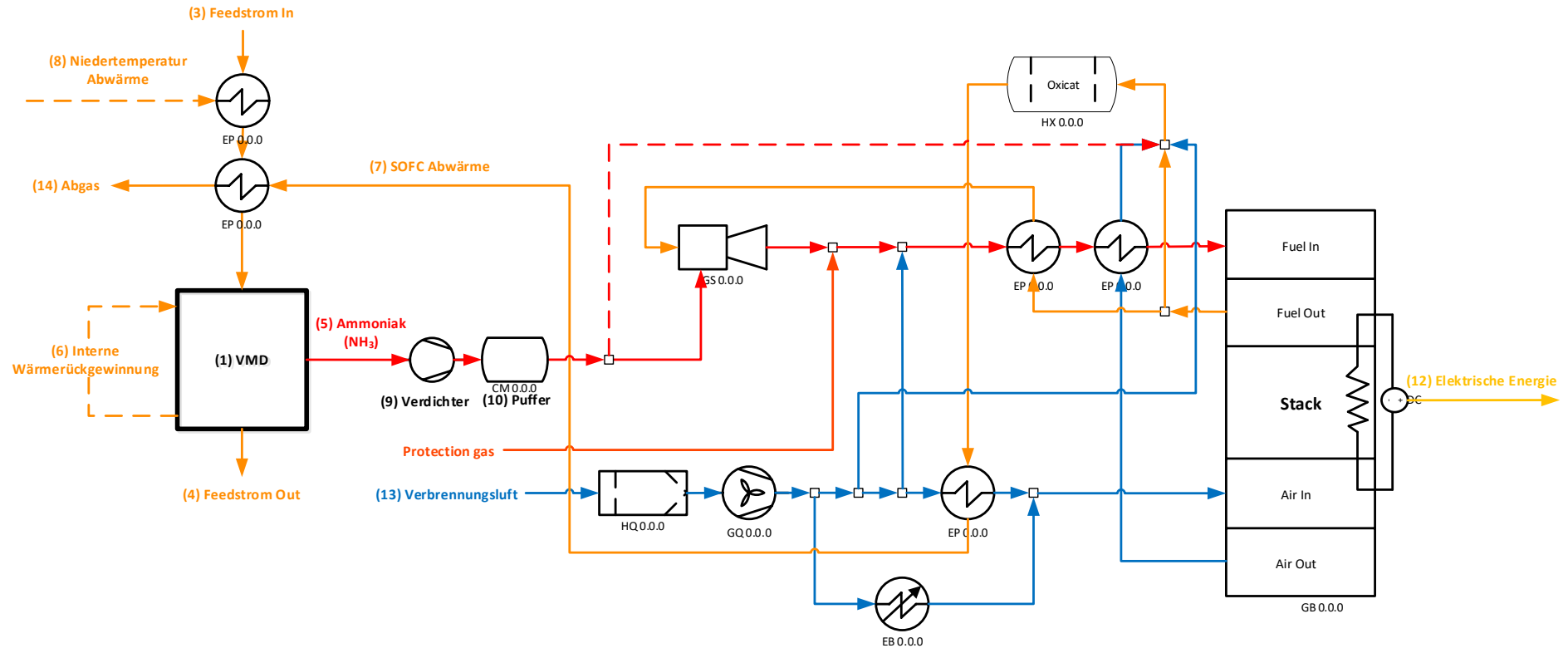


Abbildung 72: Detailsystem Blockschaltbild des Ammonia-to-Power für die ARA Gleisdorf (AVL List)

Tabelle 22: Ermittlung des Energieerzeugungs- und Einsparungspotentials am Standort der ARA Gleisdorf

	Wert
Ammonia-to-Power - Einsparungs und Erzeugung Potential ARA Gleisdorf	
<u>Stromerzeugungspotential:</u>	
Leistung SOFC el	15 kW
Erzeugte Energie SOFC el	360 kWh/d
Betriebsstunden pro Jahr	8 000 h/Jahr
Erzeugte Energie SOFC el	120 000 kWh/a
<u>Einsparung Belüftungsenergie Hauptklärbecken</u>	
Einsparung Belüftungsenergie	135 kWh/d
Betriebsstunden A2P pro Jahr	8 000 h/Jahr
Einsparung Belüftungsenergie pro Jahr	45 000 kWh/a

2.3.6 Diskussion Anwendungsfall Ammonia-to-Power System für die ARA Gleisdorf

Das Scale-Up Konzept zeigt, dass bei einer Ausbaupazität von 49.000 EW eine A2P-Anlage mit 15 kW_{el} installiert und 24/7 betrieben werden kann.

Neben dem A2P-Stromerzeugungspotential ist zudem eine Belüftungsenergieeinsparungen in der biologischen Stufe der Kläranlage durch eine verringerte Stickstoffbefrachtung erzielbar. Diese hängt wesentlich von Ammoniumfracht des Zentratwassers und der Abtrennrates der VMD ab.

Der Ausbau der Kläranlagen und die Aufstockung der Faulturnkapazität ist bereits in einer konkreten Planungsphase und wird in den nächsten Jahren erfolgen, es kam zwischenzeitlich zu COVID-19 bedingten Verzögerungen bei der Realisierung. Zukünftig besteht bei Implementierung des A2P-Systemes am Standort Gleisdorf ein Einsparungspotential bei der Belüftungsenergie von 135 kWh/d und ein Stromerzeugungspotential von 360 kWh/d. (siehe Tabelle 22).

2.4 Technoökonomische Analyse

Das in Kapitel 0 entwickelte Anlagenkonzept für die Kläranlage Gleisdorf bildet die Grundlage der nachfolgend durchgeführten Technoökonomische Bewertung des Ammonia-to-Power Systems.

2.4.1 Einsparung, Erträge und Amortisationsdauer

Aus der Integration Ammonia-to-Power ergeben sich sowohl Erträge wie auch Einsparungen (siehe Tabelle 22). Erträge ergeben sich aus der Stromproduktion (120.000 kWh/a) und Einsparungen aus der Reduktion der Stickstoff-Rückbelastung aus dem Zentratwasser, welches dem Kläranlagenzulauf beigemischt wird. Aus der Reduktion der Stickstoff-Rückbelastung resultiert eine Einsparung von Belüftungsenergie im Hauptklärbecken (135 kWh/d).

Derzeit ist wie bereits oben gesagt eine umfassende Sanierung und eine Kapazitätserweiterung der Kläranlage Gleisdorf in Planung. Der Ausbau umfasst zudem eine Erweiterung der bestehenden Faulturmkapazitäten. Zukünftig ist ein Anfall von mehr als 102 m³ Zentratwasser pro Tag zu erwarten. Mit den optimierten Prozessparametern werden Membranmodule mit einer Gesamtmembranfläche von mindestens 130 m² benötigt, um eine Abtrennungsrate von rund 80 % zu erreichen. Die Verfügbare Ammoniakmenge reicht aus um eine 15 kW_{el} SOFC zu betreiben.

Tabelle 23: Kosteneinsparung und Erträge des „Ammonia-to-Power“ Systems

Erträge Ammonia-to-Power System	
<u>Erträge aus Stromerzeugung</u>	
Betriebsstunden pro Jahr	8000 h/Jahr
Leistung SOFC el	15 kW
Erzeugte Energie SOFC el	120000 kWh/a
Bezugskosten Strom ARA Gleisdorf	0,11 €/kWh
Ertrag Stromerzeugung	13 200 € p.a.
<u>Einsparung Belüftungsenergie Hauptklärbecken</u>	
	135 kWh/d
Einsparung bei Abwasserreinigung	5 420 € p.a.
Gesamterträge durch MD Integration (in Jahr 1)	18 620 € p.a.

Die Investitions- und Betriebskosten wurden von den Projektpartner auf Grundlage einer detaillierten Kostenkalkulation ermittelt. Eine Zusammenfassung der Kostenzusammenstellung ist in der Tabelle 24, Tabelle 25 , und Tabelle 26 dargestellt.

Die SOFC und VMD Prototypen werden derzeit jeweils in Handarbeit als Einzelanfertigung gefertigt. Die aktuellen **Systempreise** entsprechen daher nicht einer zukünftigen Serienfertigung.

Die Anschaffungskosten der A2P-Technologie können für den zukünftigen Endanwender deutlich reduziert werden, da die SOFC ab einer Absatzmenge größer als 1.000 Stück in großen Mengen (Fließband) produziert werden kann und sich Skaleneffekte ergeben (Economic of Scale). Die in der

Kalkulation angesetzten Investitionskosten basieren auf der Annahme, dass das „Ammonia-to-Power“ System zukünftig von einem OEM-Hersteller in Großserie gefertigt wird.

Nachfolgend wurden die jährlichen Betriebskosten für das VMD-System zusammengefasst. Die periodischen Kosten setzen sich aus jährlichen Kosten für Kosten für Reinigungsmittel die Analyse des Destillats und Konzentrats sowie eventueller Membran-Modulneuanschaffung, Energiekosten, Personenstunden zusammen.

Die Kosten für die Membranmodule basieren auf einem konkreten Kostenangebot eines deutschen Modulherstellers.

2.4.2 Entwicklung eines Standard- und Worst Case Scenario:

Da derzeit Langzeiterfahrungen hinsichtlich VMD-Membranmodul Lebensdauer und Fouling Tendenzen über längere Zeiträume von mehreren Jahren fehlen, wurde die Amortisationsdauer des A2P-Systemes für **zwei unterschiedliche Szenarien** ermittelt. Das Standard Case Szenario basiert auf einer angenommenen VMD-Membranmodullebensdauer von 5 Jahren (Modulerneuerung nach 5 Jahren erforderlich). Das Worst Case Szenario nimmt eine verkürzten Modulstanddauer von nur 3 Jahren an. Zudem wird in diesem, um eventuellen Fouling Tendenzen zu begegnen, eine um 50% vergrößerte Membranfläche einkalkuliert.

Tabelle 24: Investitions- und Betriebskosten des VMD-Systems zur Ammoniakgewinnung (Standard Case Szenario)

VMD - Investitions und Betriebskosten	
Investitionskosten für Membrandestillationsanlage	
Investitionskosten VMD-Anlage und Peripherie	7 462 €
Bau- und Infrastrukturkosten	1 638 €
Overheadkosten Investition	2 000 €
Module	
spez. Membranpreis	65 €/m ²
Fläche pro Modul	140 m ² /Modul
Modulanzahl	1 Stk.
Membrangesamtfläche	140 m ²
Kosten pro 140 m ² Modul	9 100 €
Kosten für Module	9 100 €
Gesamtinvestitionskosten	20 200 €
Laufende Kosten für Membrandestillationsanlage	
Reinigungsmittelkosten	200 € p.a.
Kosten für Energiebereitstellung Strom	1 320 € p.a.
Wartungskosten (1% der Investition)	202 € p.a.
Personalkosten	418 € p.a.
Analytikskosten	200 € p.a.
Gesamte laufende Kosten (im 1. Jahr)	2 340 € p.a.
Wiederkehrende Investitionen	
Erneuerung der Module nach	3 a
Kosten pro Modulerneuerung	9 100 €

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Tabelle 25: Investitions- und Betriebskosten des VMD-Systems zur Ammoniakgewinnung (Worst Case Szenario)

VMD - Investitions und Betriebskosten	
Investitionskosten für Membrandestillationsanlage	
Investitionskosten VMD-Anlage und Peripherie	7 462 €
Bau- und Infrastrukturkosten	1 638 €
Overheadkosten Investition	2 000 €
Module	
spez. Membranpreis	65 €/m ²
Fläche pro Modul	210 m ² /Modul
Modulanzahl	1 Stk.
Membrangesamtfläche	210 m ²
Kosten pro 210 m ² Modul	13 650 €
Kosten für Module	13 650 €
Gesamtinvestitionskosten	24 750 €
Laufende Kosten für Membrandestillationsanlage	
Reinigungsmittelkosten	200 € p.a.
Kosten für Energiebereitstellung Strom	1 320 € p.a.
Wartungskosten (1% der Investition)	248 € p.a.
Personalkosten	418 € p.a.
Analytikskosten	200 € p.a.
Gesamte laufende Kosten (im 1. Jahr)	2 385 € p.a.
Wiederkehrende Investitionen	
Erneuerung der Module nach	3 a
Kosten pro Modulerneuerung	13 650 €

Die jährlichen Betriebskosten für das SOFC-System sich aus jährlichen Kosten für Kosten für die SOFC-Stack-Erneuerung, Energiekosten - die Start-/Inbetriebnahme Phase des SOFC nach einem Shutdown erfolgt mit Erdgas – und Personenstunden zusammen.

Tabelle 26: Investitions- und Betriebskosten des Ammoniak Brennstoffzellensystems

SOFC - Investitions und Betriebskosten	
Investitionskosten für SOFC System	
Investitionskosten SOFC-Anlage und Peripherie	30 000 €
Bau-, Installation- und Infrastrukturkosten	3 000 €
Overheadkosten Investition	2 000 €
Gesamtinvestitionskosten	35 000 €
Laufende Kosten für SOFC System	
Brennstoffkosten	- € p.a.
Kosten für Energiebereitstellung Gas (Startphase)	5 € p.a.
Wartungskosten (2% der Investition)	700 € p.a.
Personalkosten	418 € p.a.
Gesamte laufende Kosten (im 1. Jahr)	1 123 € p.a.
Wiederkehrende Investitionen	
Erneuerung der Stacks	6 a
Kosten pro Stackerneuerung	7 500 €

2.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der ROI-Kalkulation wurden die Abschreibungskosten für die VMD und SOFC bei einer Nutzungsdauer von 13a berücksichtigt.

Die einzelnen Einsparungen gehen in die Jahresüberschussrechnung in ein. Die Einsparungen und Aufwendungen wurden zudem mit einem Gleitfaktor verknüpft. Dieser spiegelt die jährlichen Preissteigerungen der einzelnen Positionen wider.

Tabelle 27: Basisdaten Amortisationberechnung (rechts Standard, links Worst Case Scenario)

A2P Investsumme [€]	55 200	A2P Investsumme [€]	59 750
Investsumme VMD [€]	20 200	Investsumme VMD [€]	24 750
Investsumme SOFC [€]	35 000	Investsumme SOFC [€]	35 000
Nutzungsdauer [a]	13	Nutzungsdauer [a]	13
FK Anteil	40%	FK Anteil	40%
EK-Zinssatz	8,00%	EK-Zinssatz	8,00%
FK-Zinssatz	3,00%	FK-Zinssatz	3,00%

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Aufgrund der Ergebnisse in Abbildung 73 kann gesagt werden, dass sich auf Basis der Eingangsdaten und der Ermittlung des Einsparungspotenziales sich die Anschaffung eine „Ammonia-to-Power“ Systems für die Kläranlage Gleisdorf im **Standard Case Szenario** nach **5,2 Jahren** und im **Worst Case Szenario** nach **7,7 Jahren** amortisiert.

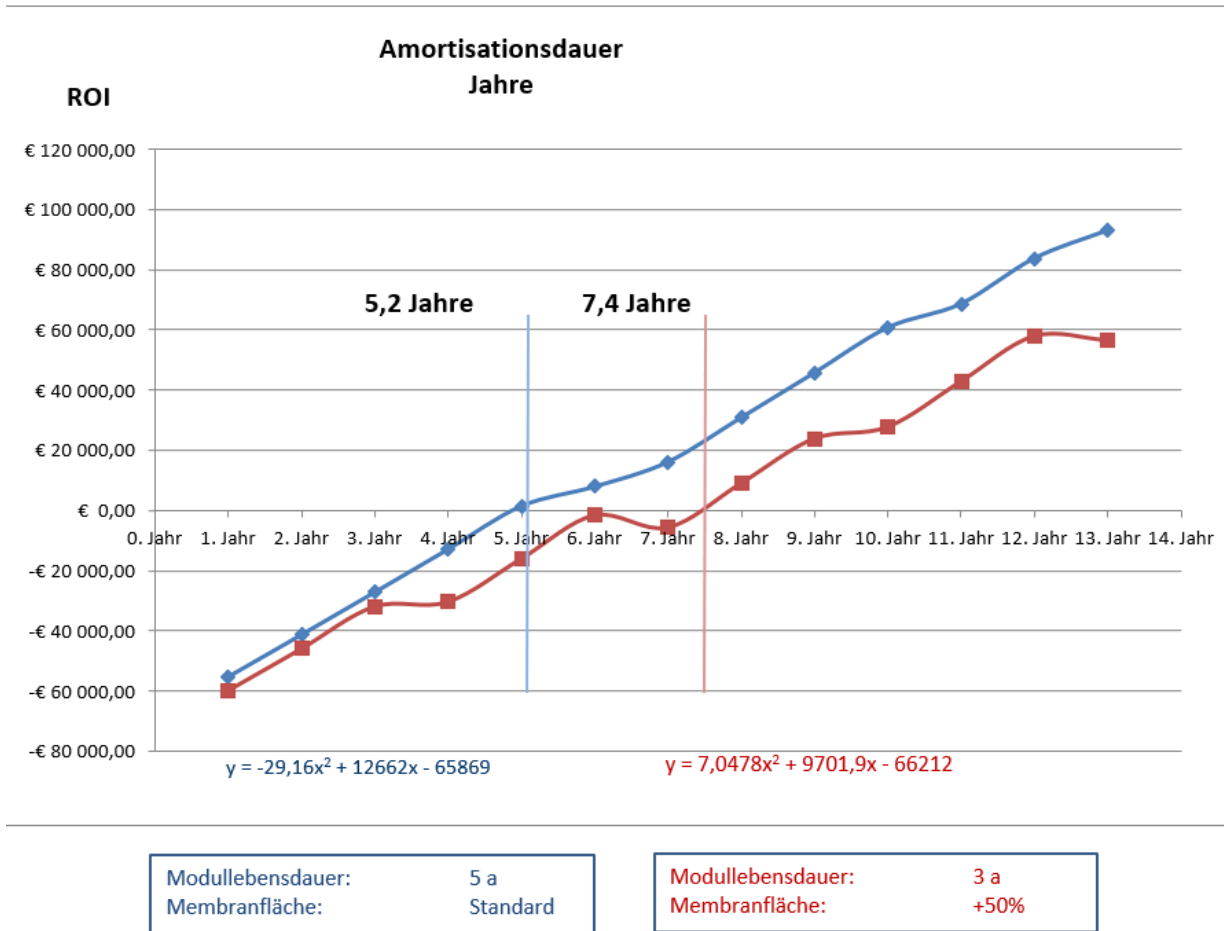


Abbildung 73: Amortisationsdauer des Ammonia-to-Power Systems (Standard Case Szenario – blau, Worst Case Szenario – rot)

Im Falle der ARA Gleisdorf ergeben sich neben den Erträgen aus der **Stromerzeugung** eine Einsparung aufgrund eines um 4 % geringeren **elektrischen Energiebedarfs** im Nitrifikations-Denitrifikationsprozesses (Hauptklärbecken) und zusätzlichen Einnahmen aus einer **erhöhten Biogasproduktion** von 6 % durch ein verbessertes Stickstoff-Kohlenstoffverhältnisses. Die Steigerung und zusätzlichen Erträge der Biogasproduktion wurde in der ökonomischen Bewertung noch nicht berücksichtigt. Zusammenfassend zeigt diese Studie, dass die VMD-Membrandestillation zur Rückgewinnung von Ammoniak aus einem kommunalen Abwassernebenstrom (Zentratwasser) und die SOFC zur Verstromung und Wärmeerzeugung des gewonnenen Ammoniaks einige Vorteile aufweist. Eine vorläufige techno-ökonomische Bewertung der Integration eines hochskalierten Ammonia-to-Power-konzepts in die kommunale Kläranlage zeigt, dass das Verfahren rentabel ist, wenn das A2P-System wie von AVL List forciert zukünftig von einem OEM Hersteller in Großserie gefertigt und vertrieben wird.

2.5 Untersuchung des Anwendungsfall ASFINAG Raststationen

2.5.1 ASFINAG Raststationen

Die Abwasserkonzentration auf der Raststation ist überdurchschnittlich hoch, da im Gegensatz zu Haushaltsabwässern kaum eine Verdünnung bzw. Vermischung der Toilettenabwässer erfolgt. Die Ableitung bzw. Entsorgung dieser Abwässer sorgt einerseits für hohe Kosten auf Seiten der Raststätten Betreibern. Andererseits führt die hohe Stickstoffbefrachtung zu Problem bei der biologischen Abwasserbehandlung in der Kläranlage (ungünstiges Ammonium-Kohlenstoffverhältnis).

Der Urin trägt hier mit etwa 70 Prozent an der Gesamtstickstoffbefrachtung bei. Eine getrennte Sammlung des Urins kann auf einem Rastplatz relativ einfach, beispielsweise über Trenntoiletten und die Urinale erfolgen.

Derzeit gibt es österreichweit 50 ASFINAG Rastplätze, 87 Raststationen sowie 123 Parkplätze entlang der Autobahnen und Schnellstraßen (ASFINAG, 2018).

Ein Zukunftskonzept der ASFINAG sind eine weitgehend autarke Energieversorgung der Raststationen vor. Dafür ist eine großflächige Implementierung von PV-System auf Raststätten angedacht. Eine große Herausforderung in diesem Zusammenhang ist Energiespeicherung bzw. Versorgung während der Nachtstunden bzw. in Zeiten ohne Sonneneinstrahlung. Batteriespeichersystem in der erforderlichen Leistungsklasse sind extrem Investitionskostenintensiv.

Ein besonderer Vorteil der Nutzung von Urin als Energieträger liegt in der unkomplizierten und preisgünstigen Speicherfähigkeit der Energie noch als Urin. Die erzeugte elektrischer Energie der Brennstoffzelle stünde dem Rastplatz zur Verfügung.

Die Verstromung in der Ammoniak-Brennstoffzelle kann problemlos in Zeiten erhöhten Energiebedarfes oder beispielweise in den Nachtstunden, wenn andere Erneuerbare Energiequellen wie Photovoltaik nicht verfügbar sind erfolgen.

2.5.2 Prüfung der allgemeinen Rahmenbedingungen einer ASFINAG Raststationen am Beispiel des Rastplatzes „Laßnitzhöhe Nord und Süd“

Die Raststation Laßnitzhöhe umfasst Rastplätze in beiden Fahrtrichtungen der Autobahn A2, die Standorte Laßnitzhöhe Nord und Laßnitzhöhe Süd. Beide Standorte sind ident aufgebaut und ausgestattet.

Eine Stickstoffentfernung durch selektive Rückgewinnung von Ammoniak (NH_3) aus dem Urin mittels „Ammonia-to-Power“-Verfahren wäre aufgrund der hohen Ammonium-Konzentrationen hier besonders effizient möglich. Auf der ASFINAG Raststätte Lassnitzhöhe wurde eine Ammoniumgehalt von rund 8.500 mg/l gemessen. (Ablauf der Urinale bei deaktivierter Wasserspülung, Simulierter Einsatz von Wasserlosen Urinalen) mit aktivierter Spülung lag der Ammoniumgehalt bei durchschnittlich rund 4.000 mg/l. (siehe Tabelle 8: Analyse der Urinal-Abläufe Raststation Lassnitzhöhe - Nord)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Bei den ASFINAG Raststationen wurden durch eingebaute Zähler die Anzahl der Personen automatisch mitdokumentiert, d.h. es erfolgte eine detaillierte Aufzeichnung, wie häufig pro Tag eine Toilette pro Rastplatz genutzt wird. Dabei wurde ein Durchschnittswert von **1.656 Personen pro Tag** für den Standort Laßnitzhöhe Süd ermittelt, wobei es vor allem während der Sommermonate zu deutlichen Auslastungsspitzen kommt.

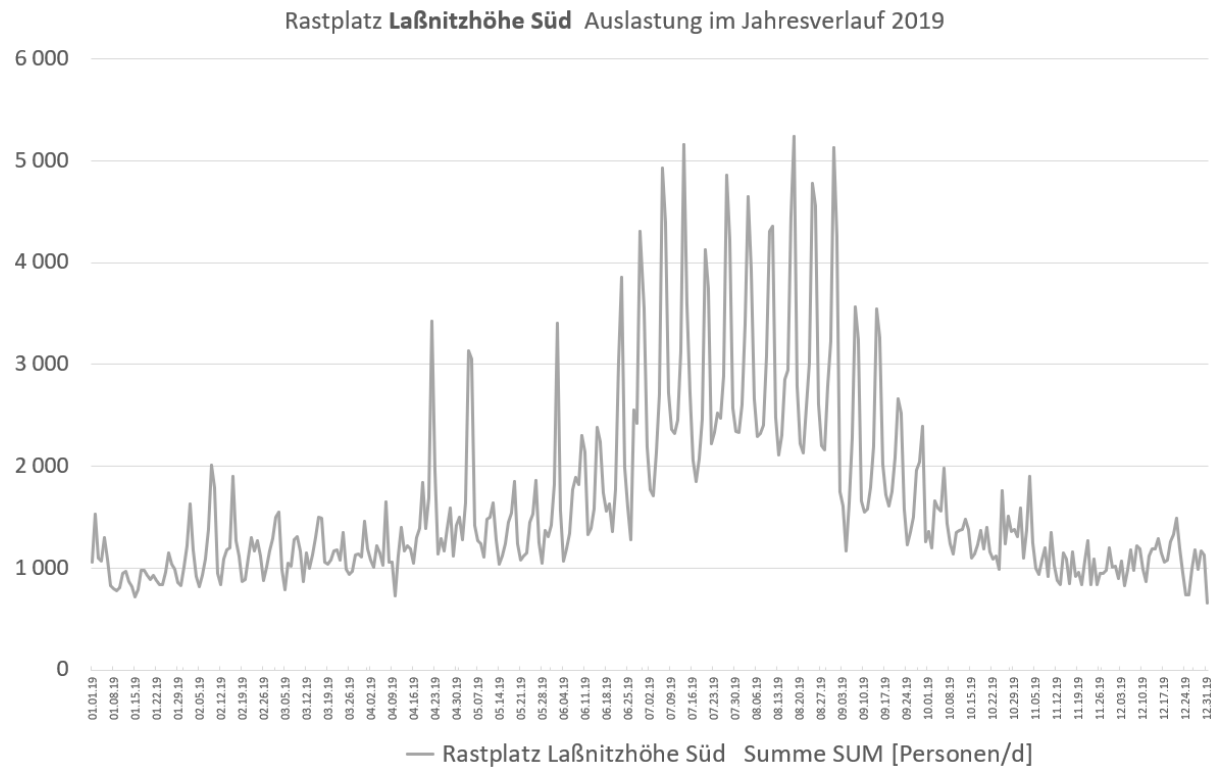


Abbildung 74: Auslastung des Rastplatzes Laßnitzhöhe Süd im Jahresverlauf 2019. Deutlich erkennbar die Auslastungsspitzen während der Sommermonate

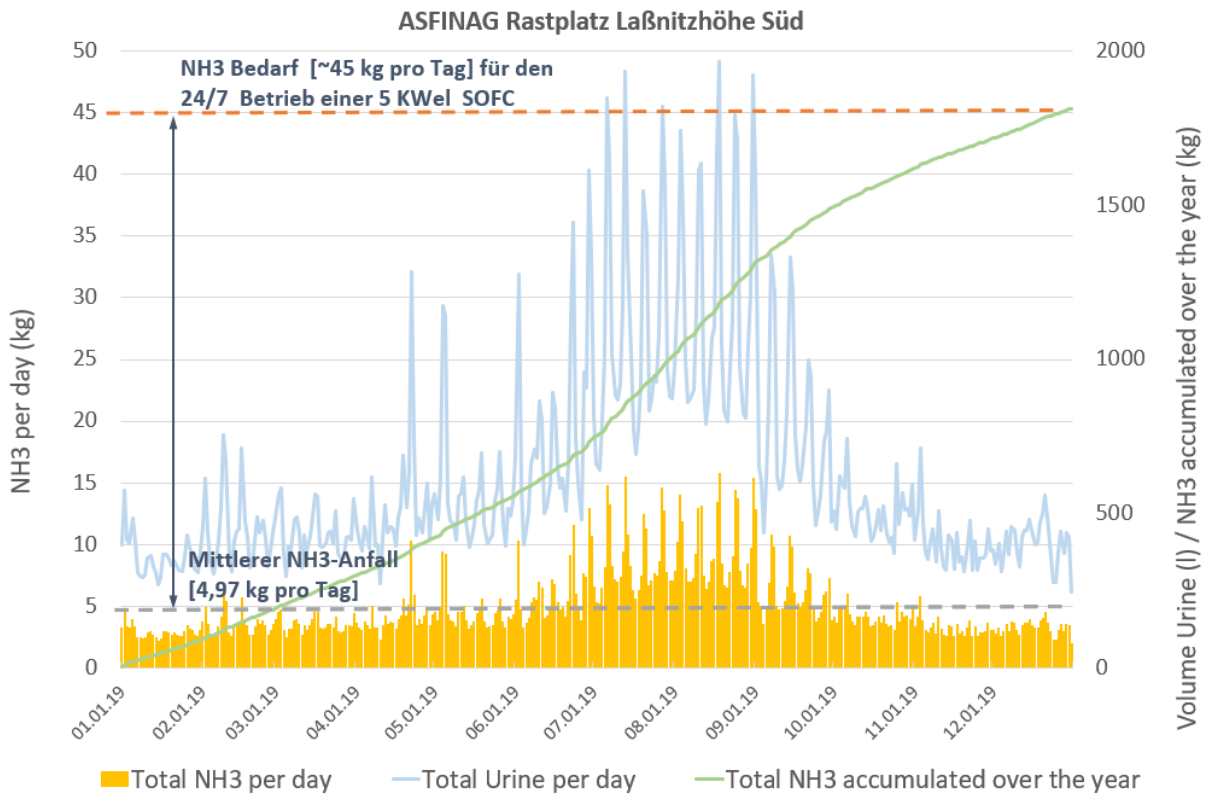


Abbildung 75: Rastplatzes Laßnitzhöhe Süd – Verfügbare Ammoniakfracht im Urin im Jahresverlauf 2019

Wie aus „Abbildung 79: Benötigte Menge an NH₄ für den Dauerbetrieb einer 5kW-SOFC (eigene Darstellung)“ ersichtlich reicht die im Jahresmittel verfügbare Ammoniakfracht von 4,97 kg/d nicht aus um eine 5 kW SOFC System 24/7 zu betreiben. Über den Jahresverlauf akkumuliert sich die Ammoniakfracht in Summe 1.800 kg/a auf. Damit wäre es prinzipiell Denkbar eine 5 kW_{el} SOFC System über **39 Tage** im Jahr 24/7 zu betreiben.

2.5.3 Diskussion Anwendungsfall Ammonia-to-Power System für die Raststation Laßnitzhöhe

Es hat sich gezeigt, dass mit der derzeit verfügbaren SOFC Ammoniak Stack Modultechnologie und den Stack-Materialien ein wiederholtes **Ein/Ausschalten** der Brennstoffzelle möglichst **vermieden** werden sollte, da jeder Start bzw. Aufheizvorgang zu einer messbaren **Degradation der Stackmodule** und zu einer Reduktion der Modul-Lebensdauer führt. Optimalerweise sollte die aktuell verfügbaren SOFC - Ammoniak-**Stackmodule 24/7 betrieben werden**. Damit ist nach aktuellem Stand der Technologie eine hohen Modul Lebensdauer gewährleistet.

Die täglich anfallenden NH₃-Mengen sind derzeit zu gering sind, um die 5kW_{el}-SOFC ganztägig 24/7 zu betreiben, was mit der derzeit verfügbaren Ammoniak SOFC Stack Technologie aber eine notwendige Voraussetzung ist. Auch das Zusammenfassen der Abwasserströme beider Rastplätze Laßnitzhöhe Nord und Süd an einem Standort reicht nicht aus einen 24/7 Betrieb abzusichern. Die verfügbare Ammoniakmenge könnte zumindest mit relativ geringem Aufwand (Einbau einer Verbindungsanalleitung) verdoppelt werden.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Die Integration der A2P-Technologie ist mit derzeit verfügbare Ammoniak SOFC Stack Technologie nicht sinnvoll da wie oben gesagt ein regelmäßiges ein- und ausschalten (Aufheizvorgang) vermieden werden muss um übermäßige Degeneration der SOFC Stacks zu vermeiden.

Sollte in Zukunft robustere Ammoniak SOFC Stack / Stacktechnologie verfügbar sein ist die A2P-Technologie jedenfalls als eine interessante Ergänzung zu PV-Systemen anzusehen, mit dem die Energieversorgung einer Raststätte beispielsweise während den Nachstunden ergänzen werden kann, indem das System dann zugeschaltet und der zwischengespeicherte Urin bedarfsabhängig energetisch verwertet wird.

2.6 Erhebung des Marktpotentiales in Bezug auf mögliche Zielanwendungen

In unzähligen flüssigen Reststoffströmen in verschiedenen Bereichen der Industrie sowie auch in kommunalen Abwässern (z.B. Urin) sind große Mengen von Ammonium in Form von Salzen gebunden sind, der darin mitgeführte Energieträger Wasserstoff (gebunden in Ammoniumsalzen) konnte mangels effizienter Rückgewinnungstechnologien nicht genutzt werden. Damit dieser wertvolle Energieträger nicht verloren geht und das Ammoniak aus vorliegenden flüssigen Reststoffströmen effizient zurückgewonnen werden kann, wurde auf Grundlage des bestehenden Problems das Ammonia-to-Power Verfahren entwickelt.

Zielsetzung der **Marktstudie** war, die Erhebung des Marktpotentials sowie der potentiellen Endabnehmer für **Österreich** und innerhalb von **Europa** und die Identifikation besonders sinnvoller Anwendungsbereiche.

2.6.1 Vorgehensmodel der Marktanalyse (Marktstudie)

Nachstehend wird erläutert, welches Model angewendet wurde, um den (künftigen) Markt sowie potentielle Abnehmer der A2P-Technologie ermitteln zu können.

Für das A2P-Projekt war es notwendig, ein geeignetes Modell zu finden, um den künftigen Markt bestmöglich analysieren zu können. Zunächst werden die gegenwärtig aktuellen und quantitativen Marktgrößen wie Marktkapazität, Marktpotential, Marktvolumen und Marktanteil ermittelt. Diese sind vor allem zur Beurteilung der Attraktivität des Marktes oder des Produktes hilfreich und dient somit auch als Grundlage für eine klare und realistische Zielsetzung. Dabei wird mit den Marktgrößen der Markt mengenmäßig nach Geld- und Stückerheiten definiert, wie bspw. nach Umsatz, Anzahl potentieller Abnehmer, etc. (Schürmann, 2016).

In nachstehender Abbildung 74 wird die Hierarchie dieser Marktgrößen aufgezeigt und somit die Vorgehensweise im Zuge der Marktanalyse (Aufbau der Marktstudie) wiedergegeben.



Abbildung 74: Aufbau der Marktstudie & Hierarchie der Marktgrößen (AEE INTEC in Anlehnung an Schürmann, 2015)

Da es sich bei der A2P-Technologie um ein gegenwärtig neues Produkt handelt, welches sich noch in der Entwicklung befindet, ist es notwendig, das notwendige Zahlenmaterial für diese Größen im Rahmen einer Primärforschung zu ermitteln. Auf diese Primärrecherche wird unten noch näher eingegangen (Helbling, 2017).

Marktkapazität

Bei der Marktkapazität handelt es sich um einen hypothetischen Wert, welcher üblicherweise in Stück- oder Geldeinheiten angegeben wird. Dabei wird das maximale Aufnahmevermögen eines Marktes in einer bestimmten Region beschrieben, wenn die offerierte Leistung (Produkt oder Dienstleistung) nichts kosten würde und zur Problemlösung dient. In anderen Worten gibt die Marktkapazität die maximale Anzahl aller künftigen Abnehmer bzw. die absetzbare Menge (Anzahl der Stückzahl pro Abnehmer) an (Schürmann, 2016).

Die **Marktkapazität** zeigt für das A2P-Projekt jene **Abwasserströme** auf, in denen **Ammonium enthalten ist**. Dabei werden keine Knock-Out-Kriterien definiert, die zum Ausschluss des identifizierten, ammoniumhaltigen Abwasserstroms führen. Des Weiteren wird als Untersuchungsgebiet Europa mit dem Fokus auf Österreich festgelegt. Die erhobenen Daten der Marktkapazität können dem Abschnitt 2.6.5 entnommen werden.

Marktpotential

Um einen realen Wert bezüglich der theoretisch maximalen Absatzmenge zu erhalten, wird bei dem Marktpotential die Kaufkraft, das grundsätzliche Interesse der Abnehmer durch die Definition von **möglichen Ausschlusskriterien (Knock-Out-Kriterien)** berücksichtigt. Daher werden nur mehr Abnehmer miteinbezogen, welche auch potentielle Nachfrager dieses Produktes bzw. dieser Dienstleistung sein können (Schürmann, 2016).

Für die A2P-Technologie sind vor allem Abwasserströme von Bedeutung, welche ausreichend Ammonium-Konzentration oder zweitrangig auch ein hohes Volumen an täglichen Abwasserströmen aufweisen. Dabei kann anhand der folgenden Abbildung 75 und Abbildung 76 abgelesen werden, ab welchen Konzentrationen eine A2P-Technologie sinnvoll eingesetzt werden kann:

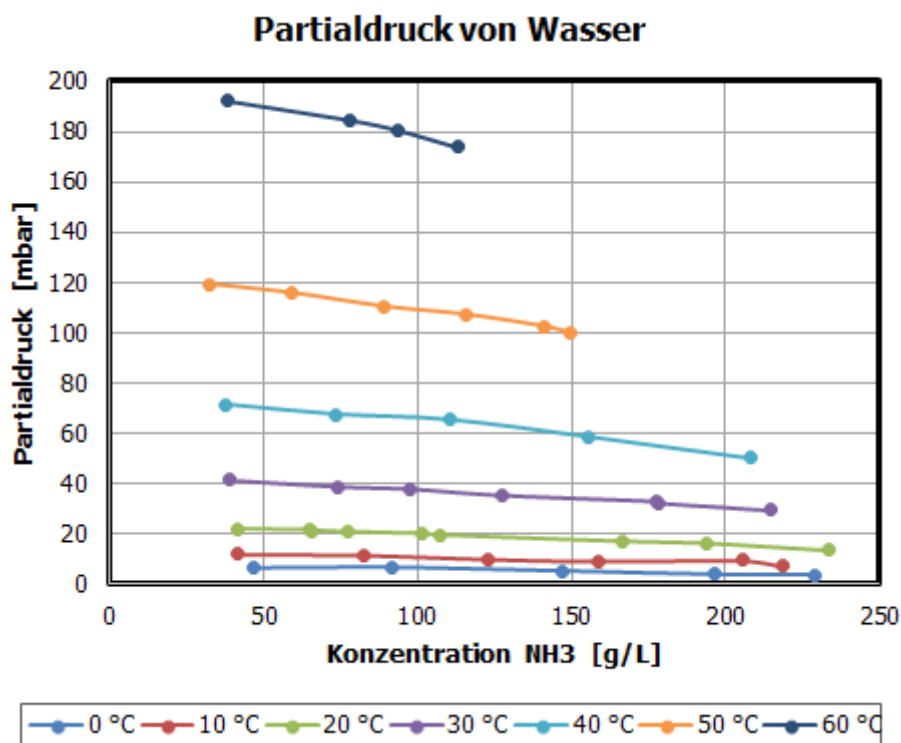


Abbildung 75: Partialdrücken von H₂O bei verschiedenen NH₃-Konzentrationen & Temperaturen (AEE INTEC in Anlehnung an Yang et al., 2017)

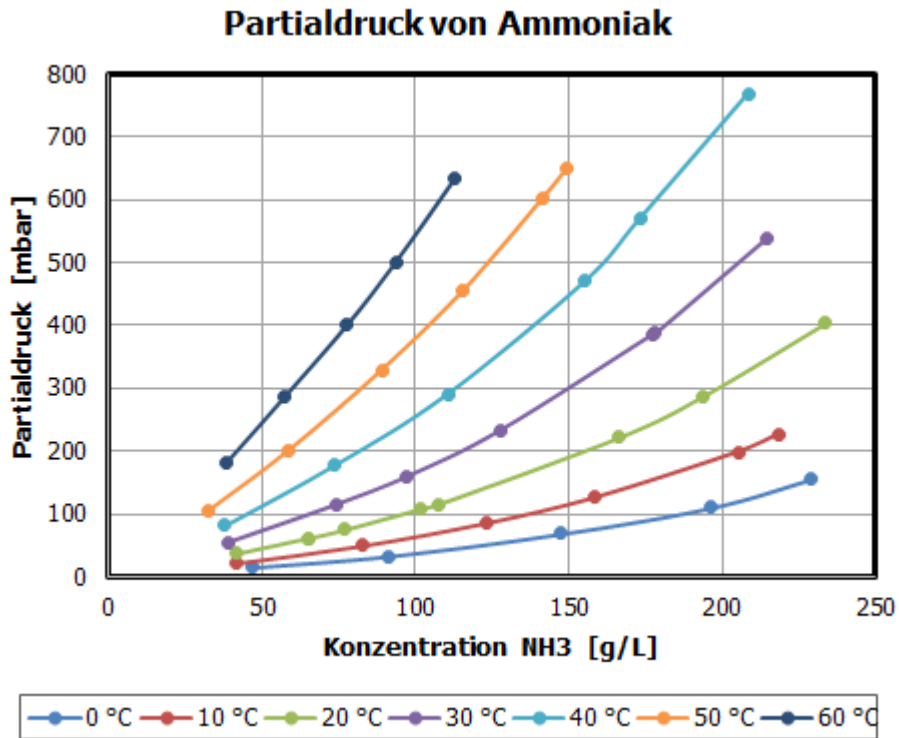


Abbildung 76: Partialdrücken von NH₃ bei verschiedenen NH₃-Konzentrationen & Temperaturen (AEE INTEC in Anlehnung an Yang et al., 2017)

In den obigen Abbildungen kann der Partialdruck von Wasser bzw. Ammoniak zu verschiedenen Temperaturniveaus und unterschiedlichen NH₃-Konzentrationen abgelesen werden. Es ist notwendig, über dem Dampfdruck von Wasser aber unter dem Dampfdruck von NH₃ zu arbeiten, um möglichst viel Ammoniak mit einem geringen Wasseranteil via VMD abtrennen zu können. Wird ein Konzentrationsgehalt von 125 g/l und Temperaturniveau von 40 °C angenommen, kann ein Vakuum-Druck größer 63 mbar bzw. geringer als 300 mbar angewendet werden. Beträgt die NH₃-Konzentration des Abwasserstroms jedoch 50 g/l bei gleichem Temperaturniveau, reduziert sich der Bereich des Vakuum-Drucks von größer 75 mbar bzw. geringer 90 mbar.

Demnach ist es sinnvoll, höhere NH₃-Konzentrationen in Abwasserströmen zu bevorzugen, da somit der Bereich der Partialdampfdrücke vergrößert wird. Dadurch kann eine höhere Selektivität gewährt werden, da weniger Wasser verdampfen kann. Auch der Energieaufwand, um höhere Temperaturen zu erreichen, kann durch höhere Konzentrationen reduziert werden.

Das **Marktpotential** der A2P-Technologie sowie die **Definition der Knock-Out-Kriterien** werden in Kapitel 2.6.3 Grundlage der Marktstudie näher erläutert. Des Weiteren werden die potentiellen Abnehmer bzw. die theoretische Anzahl an verkauften A2P-Anlagen aufgezeigt.

Die Analyse des erreichbaren **Marktvolumen** wie auch der **Marktanteil** wird im Zuge dieser Arbeit ausgeschlossen. Diese Werte würde auch lediglich auf Annahmen beruhen da gegenwärtig noch kein fertig wickeltes Produkt mit bekannten Eigenschaften und Kostenstruktur verfügbar ist.

2.6.2 Identifikation potentieller Abwasserströme (Marktkapazität)

In einem ersten Schritt wurde zunächst die Marktkapazität erhoben und untersucht, in welchen Abwasserströmen Stickstoff enthalten ist. Hierbei wird in unterschiedlichen Bereichen recherchiert, welche in dieser Arbeit wie folgt untergliedert werden:

1. Industrielle Abwasserströme
2. Nicht-Industrielle Abwasserströme
3. Kommunale Kläranlagen (mit Faulturm)
4. Biogasanlagen
5. ASFINAG Raststationen

Es wurden sämtliche Einsatzgebiete betrachtet werden, die für die Ammoniakabtrennung inkl. energetischer Nutzung in Frage kommen und somit das Marktpotential für diese Technologie bestimmen. Als wesentliche Rahmenbedingung für die Markterhebung wurde festgelegt, dass verfügbare Ammoniakmenge jedenfalls ausreichend sein um ein 5 kW_{el}-SOFC 24 Stunden pro Tag im Dauerbetrieb zu betreiben. Dafür ist eine entsprechende Menge an Ammoniak bereitzustellen.

Zunächst war es daher notwendig - unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade des Systems – erforderliche Ammoniakmenge zu berechnen, welche in Folge als Grundlage zur Identifikation geeigneter ammoniumhaltige Reststoffströme dient.

Aus der Berechnung ergab sich, unter Berücksichtigung aller Wirkungs- und Abscheidegrade eine erforderliche **NH₃-Menge** von **zumindest 46,15 kg_{NH3}/d im Abwasserstrom** um den **24/7 Dauerbetrieb** der A2P-Technologiekombination zu gewähren.

Nachstehend wird zunächst beschrieben auf welcher Basis die Recherche aufgebaut wurde und aufgezeigt, welche Menge an Ammoniak zum Betreiben einer 5 kW_{el}-SOFC im 24 h-Dauerbetrieb notwendig ist. Anschließend werden die untersuchten Bereiche und die daraus resultierenden Ergebnisse sowie die dafür notwendigen Berechnungsschritte aufgezeigt.

2.6.3 Grundlage der Marktstudie

Um geeignete ammoniumhaltige Abwasserströme zur Nutzung in der A2P-Technologie zu erhalten, werden diese zunächst im Zuge einer Literaturrecherche identifiziert und im Anschluss bewertet. Um die in der A2P-Technologie verwendeten 5 kW_{el}-SOFC erforderliche Menge an Ammoniak zu erhalten, - diese gilt als Grundlage der Marktstudie - ist es zunächst unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade des Systems notwendig, diese zu berechnen. Aufgrund der Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle sind für die Ammoniak-SOFC, wird ein **24 h-Betrieb angestrebt**.

Eine 24/7 Ammoniak-SOFC Betriebsweise ist Voraussetzung für eine lange Systemlebensdauer. Die SOFC- Systementwicklung hat gezeigt, dass mit der derzeit verfügbaren SOFC Ammoniak Stack Modultechnologie und den Stack-Materialien ein wiederholendes **Ein/Ausschalten** der Brennstoffzelle möglichst **vermieden** werden sollte, da jeder Start bzw. Aufheizvorgang zu einer messbaren **Degradation** der Stackmodule und zu einer Reduktion der Modul-Lebensdauer führt. Optimalerweise sollte die aktuell verfügbaren SOFC - Ammoniak-Stackmodule 24/7 betrieben werden. Damit ist nach aktuellem Stand der Technologie eine hohen Modul Lebensdauer gewährleistet.

Es hat sich gezeigt, dass mit der derzeit verfügbaren SOFC Ammoniak Stack Modultechnologie und den Stack-Materialien ein wiederholtes Ein/Ausschalten der Brennstoffzelle möglichst vermieden werden sollte, da jeder Start bzw. Aufheizvorgang zu einer messbaren Degradation der Stackmodule und zu einer Reduktion der Modul-Lebensdauer führt. Optimalerweise sollte die aktuell verfügbaren SOFC - Ammoniak-Stackmodule 24/7 betrieben werden. Damit ist nach aktuellem Stand der Technologie eine hohen Modul Lebensdauer gewährleistet.

In nachstehender Abbildung 79 werden in einem vereinfachten Fließschema der A2P-Technologie die für die Marktstudie relevanten Werte dargestellt.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

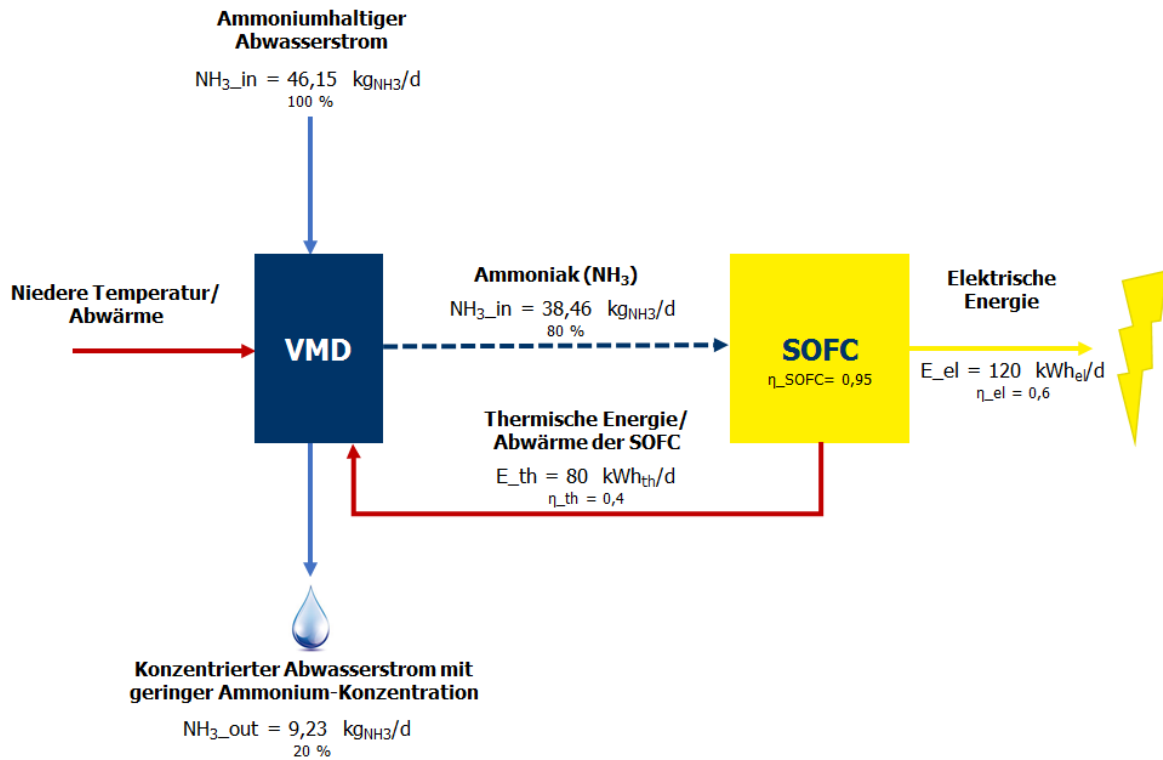


Abbildung 79: Benötigte Menge an NH₄ für den Dauerbetrieb einer 5kW-SOFC (eigene Darstellung)

Nachstehend werden die Rechenschritte der oben angegebenen Werte aufgezeigt. Dabei wird zunächst die Energie berechnet, welche durch eine 5kW_{el}-SOFC bereitgestellt werden kann. Dies wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$E_{SOFC} = \frac{P_{SOFC,AC,net}}{\eta_{SOFC,AC,net}} \times 24h = \frac{5 \text{ kW}}{0,6} \times 24h = 200 \left[\frac{kWh}{d. NH_3} \right]$$

Gleichung 2-21:

Benötigte Energie für 5kW-SOFC

- E_{SOFC} Energie, die durch 5kW-SOFC erzielt wird, in [kWh/d]
- $P_{SOFC,AC,net}$ Nettoleistung der SOFC im Wechselstrom, in [kW]
- $\eta_{SOFC,AC,net}$ Wirkungsgrad der SOFC, in [-]

Durch eine 5kW_{el}-SOFC können pro Tag insgesamt 200 kWh produziert werden, davon sind 120 kWh elektrische (60 %) und 80 kWh (40 %) thermische Energie. Anschließend kann die dafür notwendige NH₃-Menge berechnet werden, um die 5kW_{el}-SOFC 24 Stunden pro Tag betreiben zu können. Dabei wird der Heizwert von Ammoniak mit 5,2 kWh/kg herangezogen (Schindler, 1997).

$$m_{NH_3,SOFC} = \frac{E_{NH_3}}{H_{u,NH_3}} = \frac{200}{5,2} = 38,46 \left[\frac{kg_{NH_3}}{d} \right]$$

Gleichung 2-22:

Benötigte NH₃-Menge für eine 5kW-SOFC

- $m_{NH_3,SOFC}$ Benötigte NH₃-Menge pro Tag für SOFC, in [kg_NH₃/d]
- H_{u,NH_3} Heizwert von Ammoniak, in [kWh/kg]

Daraus ergibt sich ein Wert von 38,46 kg_{NH3}/d, die zum Dauerbetrieb der SOFC notwendig ist. Um die Ammoniakmenge für die A2P-Technologie zu ermitteln, ist auch der Abscheidegrad der VMD α zu berücksichtigen. Dieser wurde auf Grundlage der Versuchsergebnisse mit rund 80 % festgelegt. Nachstehend wird die NH₃-Menge vor der VMD wie folgt berechnet:

$$m_{NH_3,gesamt} = (1 + (1 - \beta)) \times m_{NH_3,SOFC}$$

Gleichung 2-23:

Gesamte benötigte NH₃-Menge für A2P-Technologie

$$m_{NH_3,gesamt} = (1 + (1 - 0,8)) \times 38,46 = 46,15 \left[\frac{kg_{NH_3}}{d} \right]$$

$m_{NH_3,gesamt}$ Benötigte NH₃-Menge pro Tag vor der VMD, in [kg_{NH3}/d]

Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung aller Wirkungs- und Abscheidegrade eine NH₃-Menge von 46,15 kg_{NH3}/d, um ein Funktionieren der A2P-Technologie im Dauerbetrieb (24 h) zu gewähren.

Zusammenfassend sind im Zuge dieser Marktstudie flüssige Reststoffströme mit einer Stickstofffracht von mindestens 46,15 kg_{NH3}/d zu identifizieren. In den folgenden Tabellen werden die relevanten Werte zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 28: Zusammenfassung der Ergebnisse der notwendigen NH₄-Menge

	Wert	Anmerkung
VMD		
NH ₃ -Menge	46,15 kg _{NH3} /d	Gesamte benötigte NH ₃ -Menge
NH ₃ -Abscheidegrad VMD	80 %	Ergebnis AEE Laborversuche (>90%)
5kW-SOFC		
NH ₃ -Menge	38,46 kg _{NH3} /d	Benötigt für 24/7-Betrieb der SOFC
Elektrische Energie	120 kWh _{el} /d	$\eta_{el} = 60 \%$
Abwärme	80 kWh _{th} /d	$\eta_{th} = 40 \%$

Auf Basis der benötigten NH₃-Menge von 46,15 kg_{NH3}/d wurde Zielanwendungen untersucht und identifiziert, in welchen stickstoffhaltige Abwasserströme mit entsprechender Befruchtung vorliegen.

2.6.4 Darstellung der Untersuchungsbereiche

In unterschiedlichen Sektoren der Industrie, kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (ARA), Biogasanlagen, Bioethanolproduktion, der Landwirtschaft sowie in unzähligen nicht-industriellen Bereichen fallen stark-konzentrierte, ammoniumhaltige Reststoffströme in Form von belasteten Abwässern, Schlämmen, Gülle und Gärresten an. Diese Abwässer sind von den Betreibern zu entsorgen oder weiterzuverarbeiten bzw. zu reinigen, was mit zusätzlichem Aufwand und Kosten verbunden ist. Mit der A2P-Technologiekombination soll ein Grundstein für eine energieeffiziente, wirtschaftliche, industrielle Anwendung zur Rückgewinnung und energetischen Verwertung von Ammoniak aus flüssigen Abfallprodukten gelegt werden. Dabei werden auch Kosten eingespart, da dadurch weitere Aufbereitungsschritte des Abwasserstroms hinfällig werden.

Nachstehend werden die untersuchten Bereiche beleuchtet. Dabei werden die Ergebnisse der Recherche aufgezeigt sowie die notwendigen Kalkulationen dokumentiert.

2.6.4.1 Industrielle Abwasserströme

Ammoniak ist ein biologisches Abbauprodukt resultierend aus zahlreichen organischen Stickstoffverbindungen. In der Natur entstehen Ammoniumsalze vorrangig aus der Verwesung pflanzlicher und tierischer Materialien. Dabei werden auch in der Industrie beträchtliche Mengen von biologischen Abfällen produziert, wie bspw. in der Landwirtschaft, Lebensmittelverarbeitung, Getränkeherstellung, milchverarbeitenden und tierverarbeitenden Betrieben, Lederherstellenden Betrieben, Gerbereien, Düngemittelherstellung, Kokereien und Deponien (Deponiesickerwasser), um nur einige zu nennen (Callaghan, Wase, Thayanithy, & Forster, 2002; Zhu et al., 2017).

Der Fokus der Recherche wurde auf diese industriellen Sektoren gelegt, wobei unzählige stickstoffhaltige Abwasserströme identifiziert werden konnten. Diese Abwasserströme werden in Tabelle 29

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Tabelle 29 und Tabelle 30 dargestellt. Des Weiteren werden die recherchierte N-Konzentration aus der Literatur (Ober- OG und Untergrenzen UG) sowie die täglich erforderliche Abwassermenge zum Betreiben einer 5kW_{el} -SOFC angegeben. Dabei wird die tägliche Abwassermenge wie folgt berechnet:

$$V_{Abwasser,1} = \frac{m_{NH_3,gesamt}}{c_{[NH_4],n}}$$

Gleichung 2-24:

Täglich benötigte
Abwassermenge

$V_{Abwasser,1}$ Notwendige Abwassermenge, in [m³/d]
 $c_{[NH_4],n}$ NH₄-Konzentration im jeweiligen Abwasserstrom, in [g/l]

In den nachstehenden Tabellen werden die einzelnen Abwasserströme schon vorab beurteilt. Dabei bedeuten **grün** markierte Zellen, dass jene Abwasserströme aufgrund der N-Konzentration bzw. der notwendigen Abwassermenge großes Potential aufweisen und die Implementierung einer A2P-Anlage sinnvoll ist. **Gelb** bzw. **rot** markierte Zellen bedeuten, dass ein geringes bzw. kein Potential aufgrund der geringen Konzentration bzw. zu hoher täglicher benötigter Abwassermengen besteht. In den nachstehenden Tabellen werden dann jeweils die Untere- (UG) bzw. Obergrenze (OG) der erhobenen Konzentrationen $c_{[NH_4]}$ sowie die daraus resultierenden Abwassermengen $V_{Abwasser,1}$, welche auch in der Gleichung 2-24 beschrieben wird.

Tabelle 29: Industrielle Abwasserströme inkl. NH₄-Konzentration & notwendiger Abwassermenge

Nr.	Sektor	C _[NH₄] (UG)	C _[NH₄] (OG)	V _{Abwasser} (UG)	V _{Abwasser} (OG)	Quelle
		[g/l]	[g/l]	[m ³ /d]	[m ³ /d]	
Deponien						
1.1	Deponie (Zulaufkonzentration)	2,20	5,00	20,98	9,23	(Carrera, Baeza, Vicent, & Lafuente, 2003; Ilies & Mavinic, 2001)
1.2	Sickerwasser	1,20	2,00	38,46	23,08	(Envicare, 1995)
1.3	Sickerwasser in Massenabfalldeponien	0,38	0,89	120,51	51,68	(Schachermayer & Lampert, 2010)
1.4	Speisereste/Biomüll aus Haushaltsabfällen	0,39	1,22	118,34	37,83	(GFA, 2015)
Lederverarbeitende Industrie						
2.1	Gerbereien	0,36	0,05	130,01	923,08	(Carrera et al., 2003; Durai & Rajasimman, 2011)
Düngemittelherstellung						
3.1	Rohgülle	-	0,68	-	67,87	(Inauen, Fried, Holzer & Maron, 2015)
3.2	Schweinegülle	1,01	3,50	45,70	13,19	(Inauen, Fried, Holzer & Maron, 2015)
3.3	Rindergülle	1,04	1,93	44,38	23,98	(Inauen, Fried, Holzer & Maron, 2015)
3.4	Dünngülle	-	0,26	-	177,51	(Inauen, Fried, Holzer & Maron, 2015)
Pharmaindustrie						
4.1	Pharmaindustrielle Produkte/Erzeugnisse	0,03	0,05	-	923,08	(Gupta & Sharma, 1996)
Tierverarbeitende Betriebe/Schlachthäuser						
5.1	Schlachthof Macher	0,05	0,09	-	512,82	(Glatzl-Gruber, 2018)
5.2	Schlachthaus (5.400 mg/l Blut)	-	9,8	-	4,71	(Interne Messdaten AEE)
5.3	Schlachthaus (tatsächliches Abwasser)	0,65	0,74	-	62,79	(Kundu, Debsarkar, & Mukherjee, 2013)
5.5	Tierkörperverwertung (Blutabwasser)	0,37	0,42	124,74	111,21	(Muster-Slawitsch, 2018)
5.6	Tierkörperverwertung (Konzentrat)	1,30	1,40	35,50	32,97	(Muster-Slawitsch, 2018)
Tierzuchtbetriebe						
6.1	Schweinezucht	1,00	8,00	46,15	5,77	(Interne Messdaten AEE)
6.2	Rinderzucht	2,00	7,00	23,08	6,59	(Interne Messdaten AEE)
6.3	Hühnerzucht - Hühnermist (fest)	7,00	12,80	6,59	3,61	(Callaghan et al., 2002)
Biogasanlagen*						
7.1	Biogasreaktor mit Hühnermist	2,91	3,95	15,86	11,68	(Topagrar online, 2011)
7.2	Biogasreaktor ohne Hühnermist	-	2,14	-	21,57	(Topagrar online, 2011)

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

7.3	Schlamm aus Biogasanlagen	0,30	6,00	153,83	7,70	(He et al., 2018)
Kläranlagen mit Gärresten*						
8.1	Gärreste in Kläranlagen Presswasser	1,50	2,20	30,77	20,98	(Schachermayer & Lampert, 2010)
8.2	Gärresteaufbereitung (Bioethanolerzeugung)	-	0,50	-	92,31	(Braune et al., 2016)
8.3	Gärreste aus Bioabfällen	-	6,00	-	7,69	(Jacobs, 2010)
8.4	Gärreste aus Mais	-	2,00	-	23,08	(Jacobs, 2010)
Getränkeherstellung/Bierbrauereien						
9.1	Brauerei - Abwasser Biertreber	0,50	1,01	92,31	45,70	(Interne Messdaten AEE)
9.2	Brauerei - Abwasser gesamt	-	0,01	-	3.550	(GFA, 2015)
Harnstoffanlagen/Düngemittelindustrie						
10.1	Harnstoffanlagen (N-Düngemittel)	38,00	45,00	1,21	1,03	(Gupta & Sharma, 1996)
10.2	Düngemittelindustrie	-	2,00	-	23,08	(Interne Messdaten AEE)
Papier- und Zellstoffindustrie						
11.1	Papier- und Zellstoffindustrie (SAPPI)	-	0,001	-	46.153	(Interne Messdaten AEE)
Zuckerindustrie						
12.1	Zuckerindustrie - Abwasser gesamt	0,05	0,18	923,08	256,41	(Bolle & Lange, 2011)
12.2	Zuckerindustrie	-	0,10	-	461,54	(GFA, 2015)
Textilindustrie						
13.1	Textilindustrielle Erzeugnisse	-	0,01	-	4.615	(Wang, Xue, Huang, & Liu, 2011)

Tabelle 30: Industrielle Abwasserströme inkl. NH₃-Konzentration & notwendiger Abwassermenge

Nr.	Sektor	C _[NH₃] (UG)	C _[NH₃] (OG)	V _{Abwasser} (UG)	V _{Abwassers} (OG)	Quelle
		[g/l]	[g/l]	[m ³ /d]	[m ³ /d]	
Lederverarbeitende Industrie						
14.1	Gerberei (Kalkhaltiges Abwasser)	-	0,90	-	51,34	(Meenachi & Kandasamy, 2017)
Milchverarbeitende Industrie						
15.1	Käseproduktion - Milchbasiertes Abwasser	-	0,80	-	57,6	(Interne Messdaten AEE)
15.2	Käseproduktion - Salzmolke	-	0,06	-	795,76	(Lu et al., 2016)
15.3	Käseproduktion - Süßmolke	-	0,03	-	1.846	(Lu et al., 2016)
15.4	Milchproduktion - Mutterlauge	-	0,43	-	107,58	(Lu et al., 2016)
Fischverarbeitende Industrie						
16.1	Fischverarbeitende Industrie	0,026	0,12	1.775	397,88	(Thayalakumaran, 2002)
Kläranlagen mit biogenen Abfällen*						
17.1	Biogene Abfälle in Kläranlagen; z.B. Biotonne, Haushaltsabfälle, Marktabfälle, Grünschnitt	0,91	3,28	50,72	14,07	(Schachermayer & Lampert, 2010)

Bei der Recherche der industriellen Abwasserströme konnten oftmals sehr geringe Konzentrationen festgestellt werden. Hierbei wird angenommen, dass die angegebenen Werte die „Endkonzentrationen“ der Prozesse sind und somit nicht das tatsächliche NH₄-/NH₃-Potential aufgezeigt wird, da diese durch andere Prozessschritte verdünnt wurden. Als Beispiel dafür wird die Brauerei herangezogen. Denn hierbei wurde zum einen eine NH₄-Konzentration von 0,01 g/l und zum anderen eine Konzentration von 1,1 g/l erhoben. Dies resultiert daraus, dass die geringere Konzentration im Endabwasserstrom und die höhere Konzentration innerhalb eines speziellen Prozessschrittes (Biertreber) gemessen wurde. Die Recherche im industriellen Sektor wird aufgrund dessen erschwert. Eine detailliertere Recherche in den einzelnen Prozessschritten ist daher erforderlich. In dieser Arbeit wird diese Recherche aber auf die bereits erhobenen Resultate limitiert.

In den Kapiteln 2.6.4.2 und 2.6.4.3 werden außerdem die Kläranlagen bzw. die Biogasanlagen im Detail betrachtet, da diese ein sehr großes Potential aufgrund der hohen vorherrschenden Ammoniak-Konzentrationen aufweisen.

Die Ergebnisse der Recherche der industriellen Abwasserströme können somit als Basis herangezogen werden, da aufgezeigt wurde, in welchen industriellen Sektoren Stickstoff enthalten ist. In weiterführenden

* Kläranlagen (ARAs) und Biogasanlagen werden aufgrund ihres großen Potentials näher in nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Arbeiten kann aufbauend eine detaillierte Recherche durchgeführt werden, um einzelne Prozessschritte mit höheren Konzentrationen zu identifizieren.

2.6.4.2 Kläranlagen

Die Abwasserwirtschaft in Österreich leistet einen entscheidenden Beitrag für die Reinhaltung der Gewässer, wobei die diversen Abwässer in ca. 1.840 kommunalen Kläranlagen und 14.000 Kleinkläranlagen aufbereitet und gereinigt werden. Die Ausbaupkapazitäten von 21 Mio. Einwohnern (EW) im kommunalen bzw. 7,3 Millionen im industriellen und gewerblichen Bereich gewähren einen effektiven Gewässerschutz. Die gesamte zufließende Abwasserfracht wird biologisch gereinigt. Hierbei werden von der organischen Schmutzfracht 95 % des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) bzw. 99 % des biochemischen Sauerstoffbedarfs in fünf Tagen (BSB₅) sowie ca. 80 % des Stickstoffs und 90 % des Phosphors entfernt (Assmann et al., 2016).

Dabei ergeben sich Probleme durch die stoffliche Rückbelastung durch Schlammwässer aus den Faultürmen von Kläranlagen, welche die Faulung (Faulturm) als Art der Schlammstabilisierung betreiben. Denn in kommunalen Kläranlagen mit Faulturm (i.d.R. Kläranlagen, deren Ausbaupkapazität > 15.000 EW ist) werden die anfallenden Schlämme aus den Belebungsbecken anaerob nachbereitet. Dabei fallen erhebliche Mengen hochkonzentrierter Abwässer in Form des Rücklaufwassers aus der Schlammfäulung und Filtrat-/Zentratwasser an. Diese resultieren dadurch, dass die Menge des Wassers weiterhin reduziert wird, welche entweder durch Vorentwässerung und Schlammpressen oder durch das Nacheindicken erreicht wird (BMLFUW, 2016).

Im Schlammwasser kann ein Ammoniumstickstoff ($NH_4 - N$) von 500 bis 1.800 mg/l Ammonium gelöst werden. Die Ammoniumfracht des Schlammwassers trägt mit ca. 15 bis 30 % zur Stickstofffracht am Zulauf der Kläranlage bei. Damit werden erheblich Nährstofffrachten der aeroben Reinigungsstufe zugeführt, die wiederum mit hohem Energieeinsatz abgebaut werden müssen (Dengg, 2000; Wett & Dengg, 2001; Fimmel, 2008).

Im Zuge der Marktstudie wurde die Ammoniumkonzentration von **1.800 mg/l** für weitere Berechnungen verwendet. Um somit die 5kW_{el}-SOFC unter Rücksichtnahmen der Abtrennrage bzw. Wirkungsgrade betreiben zu können, muss die Kläranlage folgende Ausbaupkapazität (AK) bzw. folgende tägliche Abwassermenge aufweisen (Gleichung 2-25):

$$AK_{ARA} = \frac{m_{NH_3,gesamt}}{c_{[NH_4],ARA}} = \frac{46,15}{0,0018} = 25.640 \text{ EW/d} = 23 \text{ m}^3/\text{d}$$

Gleichung 2-25:

Ausbaupkapazität der Kläranlage

AK_{ARA} Ausbaupkapazität der Kläranlage, in [EW/d; m³/d]
 $c_{[NH_4],ARA}$ NH₄-Konzentration, in [kg/l]

Daraus resultiert, dass ARAs mit einer Ausbaupkapazität von > 25.000 EW/d eine 5kW_{el}-SOFC problemlos betreiben können und die A2P-Technologie implementiert werden kann.

In Österreich kämen dabei ca. **138 Kläranlagen** (inkl. Faulturm) in Frage, wobei hier bei einer Ausbaupkapazität 20.000 EW als Startwert verwendet wird, da die Ausbaupkapazität jeweils in 10.000EW-Schritte zusammengefasst wird. In der Abbildung 78 wird die Anzahl der möglichen absetzbaren A2P-Anlagen in Österreich dargestellt. Die ARAs werden in Ausbaupkapazität gegliedert, um zu sehen wie viel Potential insgesamt im Bereich Österreich ausgeschöpft werden kann (BMLFUW, 2016).

Anzahl der möglichen absetzbaren A2P-Anlagen in Österreich (gruppiert nach Ausbaupgröße inkl. Faulturm)

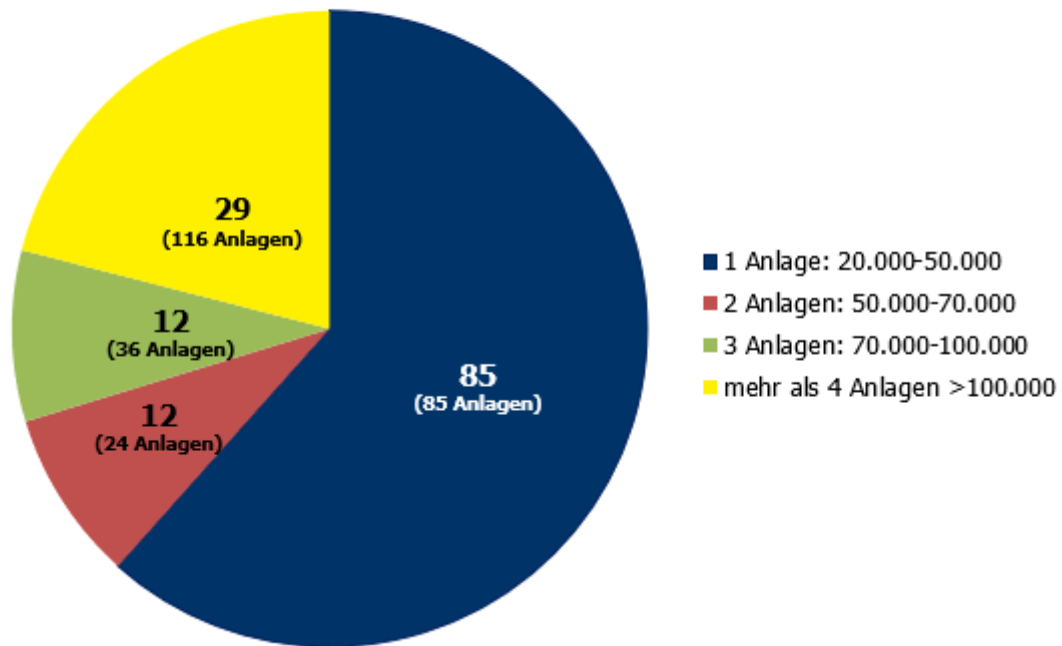


Abbildung 78: Anzahl der potentiellen Kläranlagen für die A2P-Technologie (AEE INTEC, eigene Darstellung)

Hierbei kann gesehen werden, dass bei einer Ausbaupkapazität von 20.000 bis 50.000 eine A2P-Anlage mit 5 kW_{el} installiert werden kann. Nimmt die Ausbaupkapazität jedoch zu können aufgrund der höheren Kapazität an Abwasser mehr kW_{el} installiert werden. Dies bedeutet, dass somit bei ARAs in der Größenordnung 50.000 bis 70.000 bis zu 2 Anlagen mit einer elektrischen Leistung von 10 kW_{el} integriert werden könnten und so weiter. Daraus ergibt sich bei den 138 Kläranlagen in Österreich ein Absatzpotential von rund 261 5kW_{el}-A2P-Anlagen.

Laut Ecoprog sind im Jahr 2013 in den 28 Staaten der EU inkl. Island, Norwegen und der Schweiz insgesamt 71.000 kommunale Kläranlagen mit einer Behandlungskapazität von 775 Mio. EW, davon 145 EW in Deutschland in Betrieb genommen worden. Der Anteil der Kläranlagen in der Größenklasse > 50.000 EW liegt dabei in Deutschland bei 28 %, d.h. 2.600 der insgesamt 9.307 ARAs in Deutschland besitzen eine Ausbaupgröße von mehr als 50.000 EW. Hochgerechnet auf die EU ergibt das eine Anzahl von ca. **19.880 ARAs** in der Größenklasse > 50.000 EW. Da die Angaben zur Anzahl von ARAs in der Ausbaupgröße 25.000 –50.000 EW nicht verfügbar sind, wird der Anteil auf etwa 10 % geschätzt, was eine Anzahl von **7.100 ARAs** ergibt (Ecoprog, 2013; WWT, 2013; DWA, 2015).

Ein weiterer wichtiger Indikator, dass dieser Bereich großes Potential aufweist, ist, dass rund 70 % der ARAs in Österreich gegenwärtig mehr als 25 Jahre in Betrieb sind. Diese Situation spiegelt sich vor allem in Westeuropa wider. Das wiederum bedeutet, dass bei baulichen Anlagenteilen nach 30 Jahren bzw. maschinellen Anlagenteilen nach 15 Jahren einer umfassenden Sanierung bedarf. Daraus lässt sich schließen, dass in Westeuropa in den nächsten 5 bis 10 Jahren unzählige ARAs saniert werden müssen. Aufgrund dieses Sanierungsbedarfs wäre eine Integrierung der A2P-Technologie im Zuge der Sanierung mit geringem Aufwand möglich. Der Anteil von Sanierungsmaßnahmen an den Gesamtinvestitionen wird künftig zunehmen. Um Funktionsfähigkeit und Werterhalt des Anlagenbestandes in Österreich aufrecht zu erhalten, müssen mittelfristig Investitionen von mehreren 100 Millionen Euro pro Jahr getätigt werden. Des Weiteren kann aufgezeigt werden, dass auch in Osteuropa großes Potential besteht, da gegenwärtig ein geringer Ausbaugrad der öffentlichen Abwasserentsorgung gegeben ist. Auch die Integrierung der A2P-Technologie wird wesentlich erleichtert, da diese von Beginn an berücksichtigt wird. Das Absatzpotential bei den rund 26.980 Kläranlagen im Raum Europa wird auf rund 46.860 5kW_{el}-A2P-Anlagen abgeschätzt (WWT, 2013; DWA, 2013; Assmann et al., 2016; Kischko, 2018).

2.6.4.3 Biogasanlagen

Biogasanlagen weisen ein ähnlich großes Potential in Europa auf wie auch schon die Kläranlagen. Denn bei der Gewinnung von Biogas aus Reststoffen bleiben stickstoffreiche Gärreste zurück. Auch benachbarte landwirtschaftlich genutzte Flächen reichen in stark bewirtschafteten Viehveredelungsregionen häufig nicht aus, um den in Gärresten und Gülle enthaltenen Ammoniumstickstoff ohne negative Umwelteinflüsse auf Felder aufbringen zu können. Die A2P-Technologiekombination kann diesem Problem entgegenwirken (Lubensky & Ellersdorfer, 2012).

Dabei fallen bei Biogasanlagen je MW installierter Leistung rund **20 m³ Gärreste (GR) pro Tag** an mit einer nutzbaren Ammoniumstickstofffracht von **2,18 g/l**. Hochgerechnet würde das bei der Mindestmenge zum Betreiben einer A2P-Anlage von 46,15 kg_{NH₃}/d eine Biogasanlage mit rund **400 kW_{el}** installierter elektrischer Leistung erfordern. Hierbei könnten täglich rund 48 kg_{NH₃}/d produziert werden, was wiederum den Bedarf für eine 5kW_{el}-SOFC decken würde (Loch & Schleicher, 2011).

Nachstehend werden die Berechnungen für die täglich produzierte NH₃-Menge für Biogasanlagen dokumentiert:

$$m_{GR,d} = \frac{m_{GR,kW_{el}} \times P_{kW_{el}}}{a} = \frac{20.000 \times 400}{365} = 21.918 \left[\frac{kg}{d} \right]$$

Gleichung 2-26:

Notwendige
Gärrestemenge pro Tag
(Biogasanlage)

$m_{GR,d}$	Notwendige Gärrestemenge pro Tag, in [kg/d]
$m_{GR,kW_{el}}$	Gärrestemenge pro kW _{el} , in [kg/d]
$P_{kW_{el}}$	Installierte elektrische Leistung, in [kW _{el}]
a	Tage pro Jahr, in [d/a]

$$m_{NH_3,d} = m_{GR,d} \times c_{[NH_4],GR} = 21.918 \times 0,0022 = 48 \left[\frac{kg_{NH_3}}{d} \right]$$

Gleichung 2-27:
Täglich produzierte
NH₃-Menge
(Biogasanlagen)

$m_{NH_3,d}$ Tägliche Menge an NH₃ pro Tag, in [kg_{NH₃}/d]
 $c_{[NH_4],GR}$ NH₄-Konzentration von Biogas-Gärresten, in [kg/d]

Bei einer 400kW_{el}-Biogasanlage werden rund 48 kg_{NH₃} pro Tag produziert. Diese Menge ist ausreichend, um die A2P-Technologie problemlos zu betreiben.

In Österreich gibt es rund 396 anerkannte Biogasanlagen, davon produzieren rund 25 % die notwendigen Gärreste pro Tag bzw. erbringen die relevante NH₃-Menge. Dies entspricht einer installierten elektrischen Leistung ab 400 kW_{el}. In Österreich sind das etwa 100 Biogasanlagen, die dieses Potential aufweisen.

Weiters können die Biogasanlagen wie folgt nach installierter Leistung untergliedert werden bzw. Anzahl der absetzbaren Anlagen aufgrund der Kapazität (Stürmer, 2016; E-Control, 2018a; Kompost&Biogas Verband, 2018):

- Biogasanlagen > 400 kW_{el}: 19 % (75x1 Anlagen)
- Biogasanlagen > 800 kW_{el}: 5 % (20x2 Anlagen)
- Biogasanlagen > 1.200 kW_{el}: 1 % (4x3 Anlagen)

Dabei gibt es rund 100 potentielle Biogasanlagen in Österreich, wodurch sich ein Absatzpotential von rund 127 Biogasanlagen ergibt.

In Europa werden rund 17.660 Biogasanlagen verzeichnet. Dabei wurden die errechneten bzw. erhobenen Prozentsätze für Österreich auch für die Lage in Europa angewendet. Dies ergibt somit folgende Werte (EBA, 2017):

- Biogasanlagen > 400 kW_{el}: 19 % (4.415x1 Anlagen)
- Biogasanlagen > 800 kW_{el}: 5 % (1.766x2 Anlagen)
- Biogasanlagen > 1.200 kW_{el}: 1 % (796x3 Anlagen)

Dafür ergibt sich für die **6.977 potentiellen Biogasanlagen** ein Absatzpotential von rund 10.335 5kW_{el}-A2P-Anlagen in Europa.

2.6.4.4 Nicht-industrielle Abwasserströme

Menschlicher Urin zählt zur Hauptquelle des Stickstoffgehalts von Abwässern privater bzw. öffentlicher Einrichtungen und stellt somit ein großes Potential für die A2P-Technologie dar (Derese & Verliefe, 2016). Die NH_4 -Konzentration von frischem, unverdünntem Urin beträgt laut Literaturwerten zwischen 8.100 bis 8.740 mg/l, dies entspricht rund 90 bis 95 % des gesamten Stickstoffgehaltes. An dieser Stelle ist anzumerken, dass im Zuge der Marktstudie mit dem höheren Wert von **8.740 mg/l** gerechnet wurde und dadurch das „best-case“-Szenario abgebildet und nur die Konzentration des reinen, unverdünnten Urins (ohne Spülwasser) als Wert herangezogen wird (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, 1993; Kirchmann & Pettersson, 1994).

Des Weiteren wird angenommen, dass erwachsene, gesunde Menschen ca. 1,5 bis 2 Liter Urin pro Tag ausscheiden, was pro Blasenentleerung rund 200 bis 400 ml entspricht. Für die Marktrecherche wurden daraus jeweils die Mittelwerte berechnet und somit ermittelt, dass bei rund **1,75 l_{Urin}/d** und **300 ml/Blasenentleerung** ca. **4 X/d** die Toilette benutzt wird (Schönemann, 2017).

Darauf aufbauend wird die mindestens notwendige Anzahl an Toilettengängen pro Tag ermittelt, um das Funktionieren einer 5kW_{el}-SOFC zu ermöglichen. Die daraus resultierende Mindestanzahl an Toilettengängen wird in nachstehender Gleichung angeführt:

$$V_{Abwasser,2} = \frac{m_{NH_3,gesamt}}{c_{[NH_4]}} = \frac{46,15}{0,00874} = 5.280 \left[\frac{l}{d} \right]$$

Gleichung 2-28:
Notwendige Toilettengänge pro Tag

$V_{Abwasser,2}$ Notwendige Abwassermenge im nicht-industriellen Bereich, in [l/d]
 $c_{[NH_4],2}$ NH_4 -Konzentration im nicht-industriellen Bereich, in [kg/l]

Dies entspricht einer minimalen Abwassermenge von 5,28 m³/d. Daraus kann die Anzahl der täglich notwendigen Toilettengänge TG ($V_{Urin} = 300 \text{ ml/X}$) wie folgt berechnet werden:

$$No. TG_{min} = \frac{V_{Abwasser,2}}{V_{Urin}} = \frac{5,28}{0,0003} = 17.600 \left[\frac{X}{d} \right]$$

Gleichung 2-29:
Mindestanzahl an Toilettengängen pro Tag

$No. TG_{min}$ Mindestanzahl an Toilettengängen pro Tag, in [X/d]
 V_{Urin} Durchschnittliche Urinmenge pro Toilettengang, in [m³/X]

Auf Basis dessen wurde nun die Analyse der nicht-industriellen Abwasserströme durchgeführt und folgende Bereiche untersucht und gekennzeichnet, ob die Anwendung der A2P-Technologie sinnvoll eingesetzt werden kann (JA: ✓; NEIN: ✗):

1. Flughäfen ✓
2. Passagierschiffe ✓
3. Bahnhöfe ✗
4. Veranstaltungsorte (z.B. Konzerthallen, Messegelände) ✗
5. Fußballstadien ✗
6. Öffentliche Plätze bzw. Einrichtungen (z.B. Shoppingcenter, Kinos, Universitäten, Schulen, Büros) ✗
7. Krankenhäuser ✓
8. Campingplätze ✗
9. Mobile Toiletten („Dixi“-Klos) ✗

Aufgrund der Mindestanzahl der täglich notwendigen Toilettengänge ist eine Implementierung der A2P-Technologie bei Bahnhöfen, Veranstaltungsorten, Fußballstadien, Öffentlichen Einrichtungen, Universitäten & Schulen, Campingplätzen sowie den Dixie-Klos im Raum Europa nicht möglich. Die Gründe dafür werden kurz erläutert. Bei den Bahnhöfen sind zwar täglich sehr viele Menschen, jedoch ist die Aufenthaltsdauer pro Besuch sehr kurz (zwischen 10 und 20 min) und im Vergleich zu Bahnhof-toiletten, die oftmals kostenpflichtig sind, die Boardtoiletten im Zug präferiert werden. Auch in diversen Veranstaltungsorten (wie bspw. der Messe Wien) oder Fußballstadien kann zwar an einzelnen Tagen die Anzahl an Toilettengängen erreicht werden, jedoch kann kein Dauerbetrieb der 5kW-SOFC aufgrund starker Schwankungen der Anzahl der Besucher gewährt werden. Bei öffentlichen Plätzen und Einrichtungen sowie Campingplätzen konnte die Kapazität in Österreich bzw. in Europa nicht erreicht werden; dies ist auch der Fall bei den mobilen Toiletten, was bedeutet, dass der Einsatz von Chemikalien die Anwendung der A2P-Technologie erschwert/behindert.

Bei den Flughäfen, Passagierschiffen und den Krankenhäusern hingegen konnten ein Potential innerhalb Europas aufgezeigt werden.

2.6.4.5 Flughäfen

Bei den Flughäfen wird angenommen, dass aufgrund einer durchschnittlichen Aufenthaltsdauer von ca. 2 Stunden die Toilette pro Passagier einmal benutzt wird. Daher wäre es im Fall des Einsatzes der A2P-Technologie an Flughäfen notwendig, dass insgesamt 17.600 Personen pro Tag (inkl. Personal) dort sind. Die Passagieranzahl an den größten österreichischen Flughäfen in Österreich wurde in Abbildung 79 dargestellt. Dabei wurde die durchschnittliche Passagieranzahl pro Tag anhand der Jahrespassagieranzahl von 2017 ermittelt. Daraus resultiert folgendes Ergebnis (News, 2017; Helenyi & Santi, 2017):

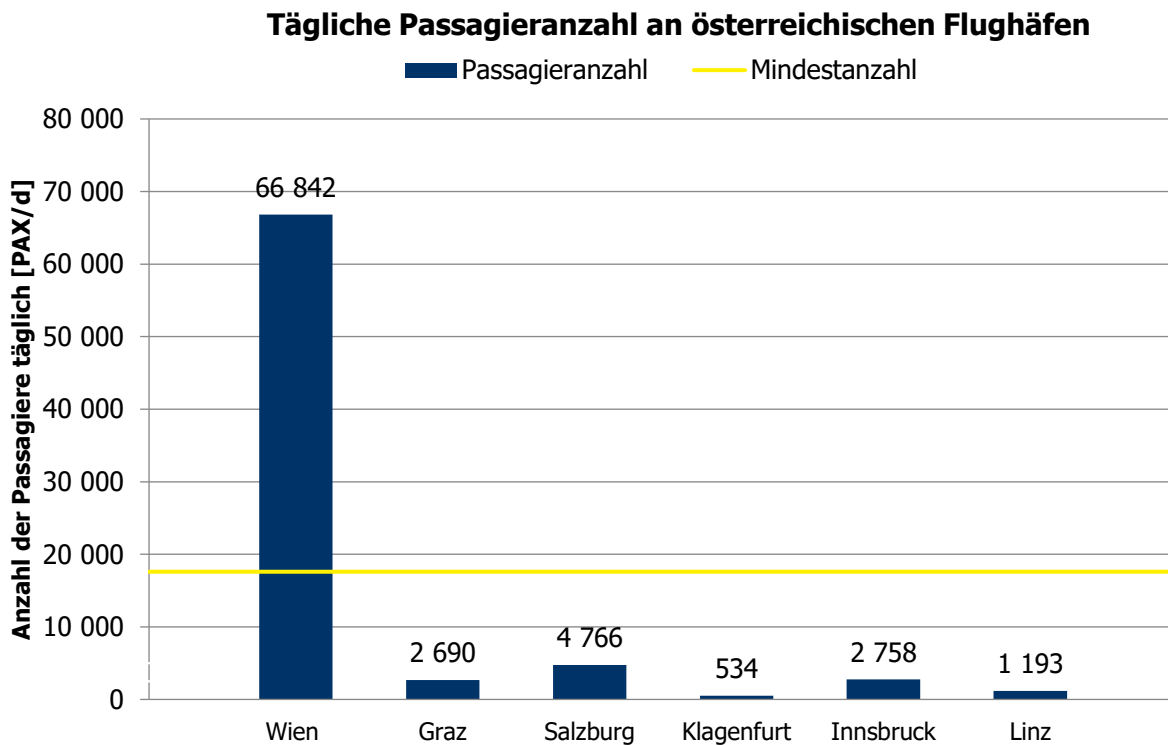


Abbildung 79: Tägliche Passagieranzahl an österreichischen Flughäfen, 2017 (AEE INTEC)

Die Werte für die europäischen Flughäfen können der Abbildung 80 entnommen werden. Dabei befinden sich hier jene 75 Flughäfen, welche auch die Mindestanzahl an täglich notwendigen Passagieren aufweisen, was einer jährlichen Anzahl von 6,4 Mio. Passagieren pro Jahr entspricht (Airports Council International, 2017).

Eine weitere Möglichkeit für kleinere Flughäfen bzw. bei saisonalen Schwankungen wäre, dass die Boardtoiletten an den jeweiligen Ankunftsflughäfen entleert werden, um etwaige Engpässe auszugleichen.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

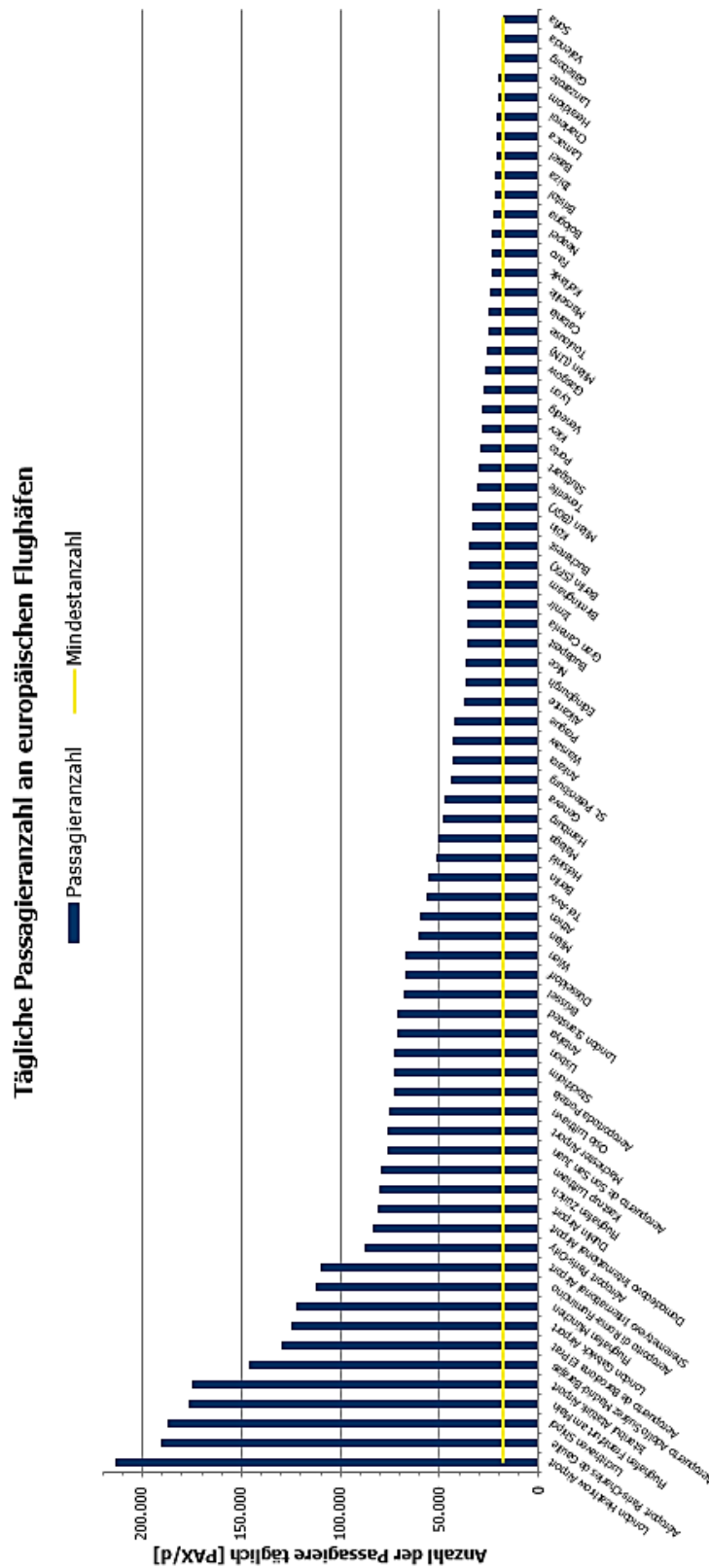


Abbildung 80: Tägliche Passagieranzahl an europäischen Flughäfen, 2017
(AEE INTEC in Anlehnung an Airports Council International, 2017)

2.6.4.6 Passagierschiffe

Des Weiteren wurden auch Passagierschiffe, die ebenfalls eigene Kläranlagen an Board haben und dadurch zu möglichen Endanwendern gezählt werden können, untersucht (Zvan, 2018).

Hierbei kann angenommen werden, dass die Passagiere (Standardbelegung der Kabinen als Doppelbelegung) inkl. der Besatzung (ca. 40 % der Passagiere) bis zu vier Mal täglich die Toilette an Board benutzen, womit die Anzahl der Personen um $\frac{1}{4}$ reduziert werden kann. Denn es wird angenommen, dass pro Person und Tag die Toilette rund viermal benutzt wird. Daraus ergibt sich eine Mindestpersonenanzahl von 4.400, um die notwendigen 17.600 Toilettengänge bzw. die benötigte Menge an Urin zu erreichen. Hierbei konnten insgesamt 35 Schiffe identifiziert werden (siehe Abbildung 81). Dabei wurden auch jene Schiffe miteinbezogen, die entweder den Heimathafen in Europa haben oder in europäischen Werften erbaut wurden (Neumeier, 2017).

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass im Jahr 2017 26 neue Kreuzfahrtschiffe auf den Markt gekommen sind, wobei es europäische Werften sind, die auf sich auf diesem Gebiet spezialisiert haben und profitieren. Seit 2011 wächst der Wert des europäischen Auftragsbuches, wobei Ende Juni 2017 mehr als 57 Mrd. Dollar aus dem Schiffsbau erreicht wurden. Auch ein Großteil der Schiffsbauaufträge (rund 40 %) geht nach Europa. Somit kann prognostiziert werden, dass der Schiffsbauemarkt in Europa großes Potential für die A2P-Technologie mit sich bringt (Industriemagazin, 2017).

Kreuzfahrt-/Passagierschiffe

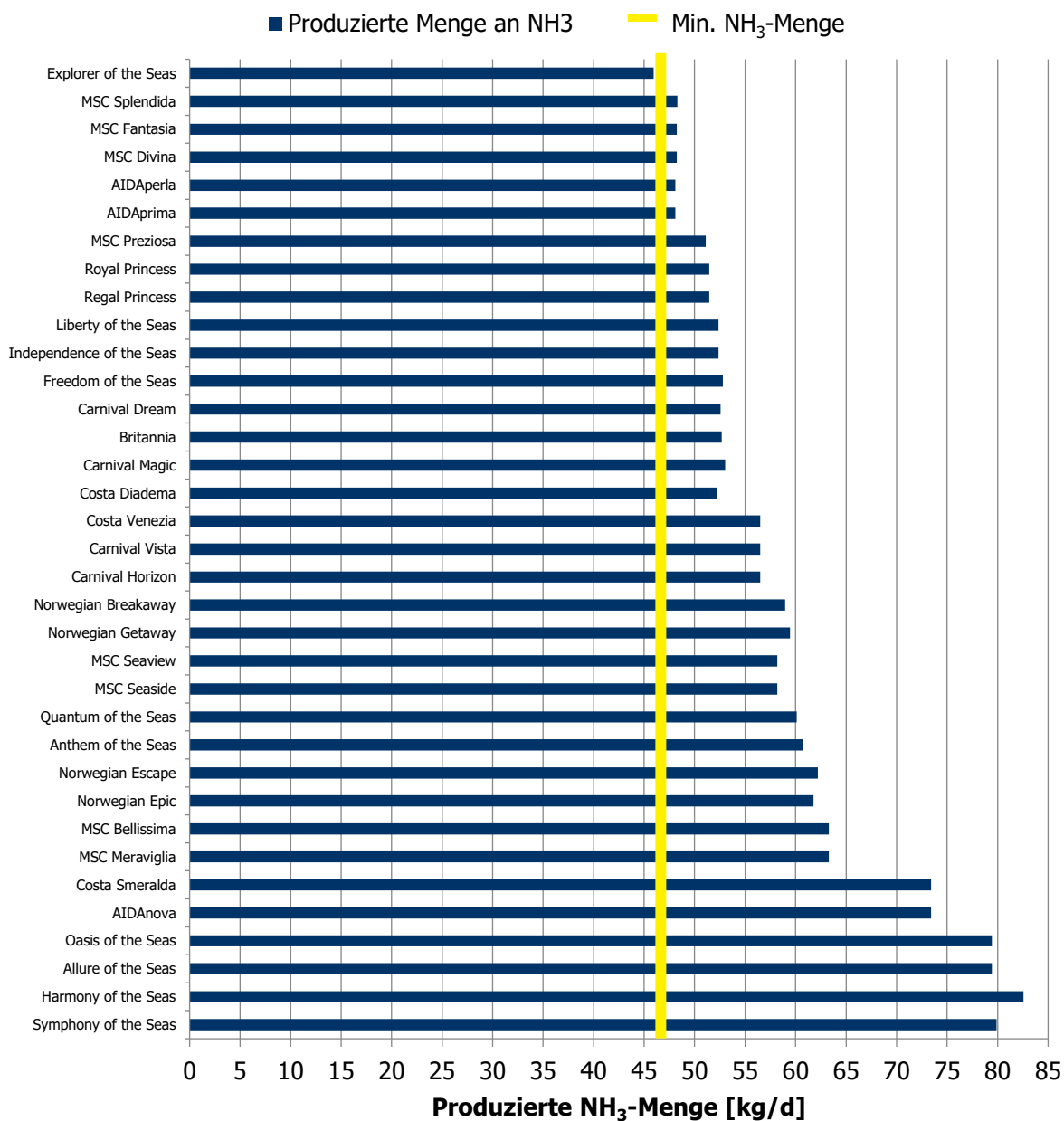


Abbildung 81: Produzierte NH₃-Menge pro Tag und pro Schiff, 2017
(AEE INTEC in Anlehnung an Neumeier, 2017)

2.6.4.7 Krankenhäuser

Auch bei den Krankenhäusern konnte Potential aufgedeckt werden. Dabei müssen die Krankenhäuser eine Mindestbettenanzahl von 2.200 für stationäre Aufnahmen (Annahme: stationär aufgenommene Personen nutzen die Toilette viermal), eine Mindestanzahl von ambulanten Fällen von rund 1.700 (Toilettengang 1-2 Mal) und eine täglichen Mindestanzahl von 3.000 Mitarbeitern (entspricht rund ¼ der Patienten, d.h. die Gesamtbelegschaft beträgt rund 12.000) aufweisen.

In der Marktstudie wurde nach den größten Krankenhäusern Europas recherchiert. Dabei konnte lediglich das Krankenhaus Charité Universitätsmedizin in Berlin die notwendige NH_3 -Menge pro Tag erreichen. Die genauen Werte werden nachfolgend angeführt und im Vergleich dazu das AKH Wien (als fünftgrößtes Krankenhaus in Europa) angegeben (Branz, 2010; AKH Wien, 2018; Charité Universitätsmedizin Berlin, 2018).

Charité in Berlin, Deutschland

- 400 Pers. stationär (Verweildauer ca. 5,7 Tage: 2.600 [PAX/d])
- Insgesamt 3.000 Betten
- Rund 1.900 Personen täglich in der Ambulanz
- Rund 13.400 Angestellte (ca. 1/4 davon täglich: 3.300 [PAX/d])
- Max. mögliche NH_3 -Menge:
52 [kg NH_3 /d] > 46,15 [kg NH_3 /d]

AKH Wien, Österreich

- 300 Pers. stationär (Verweildauer ca. 4,6 Tage: 1.500 [PAX/d])
- Insgesamt 1.800 Betten
- Rund 1.550 Personen täglich in der Ambulanz
- Rund 8.800 Angestellte (ca. 1/4 davon täglich: 2.200 [PAX/d])
- Max. mögliche NH_3 -Menge:
33 [kg NH_3 /d] < 46,15 [kg NH_3 /d]

2.6.4.8 ASFINAG Raststationen

Ein weiteres Untersuchungsgebiet der Marktstudie sind die Autobahn-Rastanlagen der ASFINAG. Derzeit gibt es österreichweit 50 ASFINAG Rastplätze, 87 Raststationen sowie 123 Parkplätze entlang der Autobahnen und Schnellstraßen (ASFINAG, 2018).

Nachstehend werden die Rastanlagen-Typen inkl. dem am häufigsten besuchten Anlagentypen, dem ASFINAG Rastplatz, dargestellt (ASFINAG, 2018; Kollenhofer, 2018).

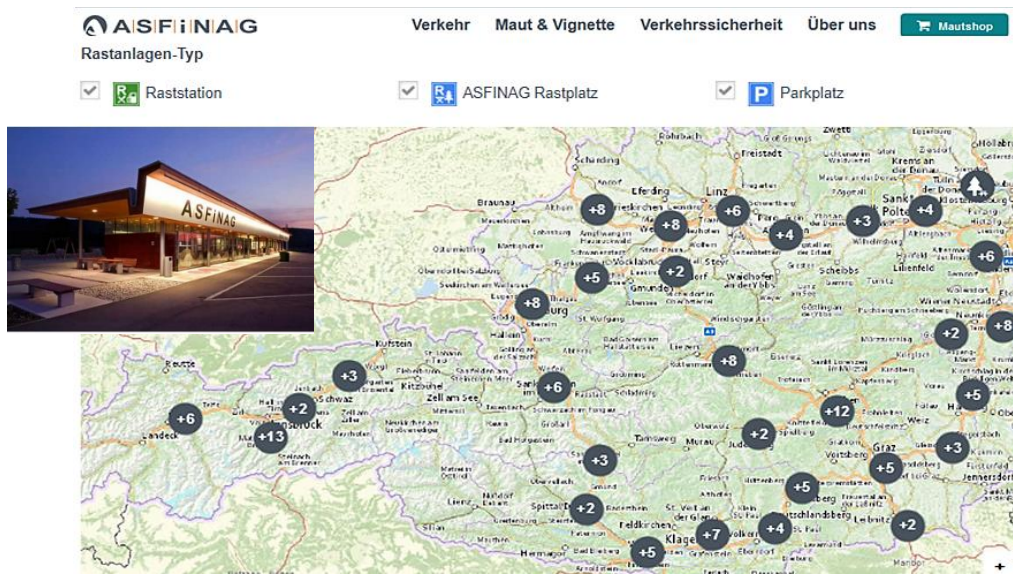


Abbildung 82: ASFINAG Rastanlagen-Typen inkl. ASFINAG Rastplatz (eigene Darstellung in Anlehnung an Petz, Sedlmayer, Veritsberger, 2008)

Bei den ASFINAG Raststationen werden durch eingebaute Zähler die Anzahl der Personen automatisch mitdokumentiert, d.h. es gibt eine detaillierte Aufzeichnung, wie häufig pro Tag eine Toilette pro Rastplatz genutzt wird. Dabei wurde ein Durchschnittswert von **1.500 Personen pro Tag** ermittelt. Durch Multiplikation der Personen mit der durchschnittlichen Urinmenge von 300 ml pro Toilettengang und einer Konzentration von 8,74 g/l würde daraus eine NH_3 -Menge von **3,93 $\text{kg}_{\text{NH}_3}/\text{d}$** resultieren. Für die Parkplätze würde das bei einer durchschnittlichen Personenanzahl von 300 pro Tag eine NH_3 -Menge von **0,79 $\text{kg}_{\text{NH}_3}/\text{d}$** ergeben. Da die täglich produzierten NH_3 -Mengen hierbei zu gering sind, um die 5kW_{el} -SOFC ganztägig 24/7 zu betreiben, ist die Integration der A2P-Technologie derzeit nicht zweckmässig.

Um jedoch die notwendige NH_3 -Menge zu erreichen, können Konzepte erstellt werden, die helfen, die täglich notwendige Menge an Urin zu erreichen. Dabei würden bspw. täglich in einem bestimmten Bereich der täglich anfallende Urin aller Raststationen, ASFINAG Rastplätze sowie Parkplätze in eine Hauptstation oder Sammelstation (vorrangig jener Rastplatz mit der größten Urinmenge pro Tag) transportiert und gesammelt werden.

Als Beispiel wird hier exemplarisch der ASFINAG Rastplatz Laßnitzhöhe als Sammelstation ausgewählt, wobei die A2P-Technologie bereits integriert dargestellt wird. Dabei werden umliegende Rastanlage-Toiletten der ASFINAG täglich eingesammelt und zur Sammelstelle transportiert. Ein mögliches Logistikkonzept könnte wie folgt aussehen:

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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



Abbildung 83: Mögliches Logistikkonzept für die ASFINAG mit der Sammelstation Laßnitzhöhe (eigene Darstellung; Auszug aus der ASFINAG Homepage)

Dabei würde aus allen ASFINAG Rastanlagen im Umkreis von rund 45 km (A2: von Gralla bis Sebersdorf) zum ASFINAG Rastplatz Laßnitzhöhe transportiert werden, um die notwendigen Abwassermengen von ca. 5t/d (unverdünnter Urin ohne Spülung) bzw. um die notwendigen 46,15 kg_{NH3}/d erreichen zu können. Um dabei die täglichen Transportkosten für diese 5 t Abwasser ermitteln zu können, wird zunächst der km-Preis für diese Menge mittels eines Online-Rechners (<http://stang-spedition.de/preiskalkulation/>) kalkuliert. Dabei ergibt sich ein Preis von 2,24 €/km-t, was hochgerechnet tägliche Gesamtkosten von 600 €/90km-5t ergibt. Produziert werden 120 kWh_{el} pro Tag. Würde die elektrische Energie extern bezogen werden, da keine A2P-Technologie eingesetzt wird, wären bei einem Einspeisetarif von 0,18 €/kWh Gesamtkosten pro Tag von 20 € zu erwarten (E-Control, 2018; Stang Spedition, 2018). An dieser Stelle ist anzumerken, dass hier die täglich anfallenden Transportkosten der notwendigen Urinmenge von A nach B im Vergleich zu den derzeitigen Entsorgungskosten nicht berücksichtigt wurden. Jedoch könnten aufbauend auf dieser Recherche Logistikkonzepte für die ASFINAG entwickelt und etwaiges Kosteneinsparungspotential durch Einsatz der A2P-Technologie aufgezeigt werden. Aufgrund des erkennbaren Aufwands für den Antransport wird das Alternativkonzept als ökologisch nicht erstrebenswert erachtet und daher nicht weiterverfolgt.

Die erhobenen Daten wurden anschließend in einer Marktstudie bewertet und aufgezeigt, in welchen Bereichen die A2P-Technologie sinnvoll eingesetzt werden kann. Das Ergebnis aus der Marktstudie bzw. das Marktpotential wird in Kapitel 2.6.5 näher erläutert.

2.6.5 Ergebnis der Marktstudie (Marktpotential)

Anhand der im Kapitel 2.6.4 identifizierten ammoniumhaltigen Abwasserströme werden im nachstehenden Kapitel die potentiellen Abnehmer inkl. der möglich absetzbaren A2P-Anlagen sowie die dadurch gewonnene elektrische Leistung aufgezeigt.

2.6.5.1 Potentielle Abnehmer

Um die identifizierten Abwasserströme beurteilen zu können, war es notwendig, zunächst Knock-Out-Kriterien zu definieren. Dabei werden für die A2P-Technologie folgende Kriterien definiert:

- Ammoniumkonzentration des Abwassers
- Abwasservolumen pro Tag

Diese zwei Kriterien werden herangezogen, um die identifizierten, ammoniumhaltigen Abwasserströme bewerten zu können. Denn wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist es notwendig $46,15 \text{ kg}_{\text{NH}_3}$ pro Tag für die 5kW_{el} -SOFC breitzustellen. Zum einen, verlangt eine höhere Ammoniumkonzentration im Abwasserstrom eine geringere Abwasservolumen und zum andern, kann durch ein hohes Abwasservolumen pro Tag und einer geringeren Ammoniakkonzentration die notwendige NH_3 -Menge erreicht werden.

Die notwendigen Berechnungen dafür sind bereits im Kapitel 2.6.3 dokumentiert. Dabei wurden auch schon erste Abwasserströme von einer genaueren Untersuchung ausgeschlossen, da aufgrund starker Schwankungen der Abwasserströme keine weitere Untersuchung sinnvoll wäre.

In Tabelle 31 wird das Marktpotential für die A2P-Technologie zusammenfassend dargestellt. Dabei werden auch die potentiellen Abnehmer sowie die theoretisch absetzbaren A2P-Anlagen bzw. die integrierbare elektrische Leistung angegeben. An dieser Stelle ist noch anzumerken, dass sich die Anzahl der absetzbaren Anlage (integrierbaren Leistung) auf einer 5kW -SOFC bezieht.

Die ausgearbeitete Studie zeigt das es in Europa ein **Marktpotential** für insgesamt rund **58.000 A2P Anlagen** besteht.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Tabelle 31: Potentielle Abnehmer inkl. Anzahl der absetzbaren A2P-Anlagen in Europa für eine 5kW-SOFC

Bereich	Österreich		Rest von Europa		Σ Anlagen	↓ / ↑
	Anzahl der Abnehmer	Anzahl der absetzbaren Anlagen (integrierbare Leistung)	Anzahl der Abnehmer	Anzahl der absetzbaren Anlagen (a 5kW) (integrierbare Leistung)		
(1) Flughäfen	1	4 (20 kW)	80	255 (1.275 kW)	259	↑
(2) Passagierschiffe	-	-	46	58 (290 kW)	58	↑
(3) Krankenhäuser	3	3 (15 kW)	8	8 (40 kW)	11	⇒
(4) ASFINAG	4	4 (20 kW)	-	-	4	⇒
(4) ARAs	138	324 (1.650 kW)	26,980	46.860 (234.300 kW)	47.184	↑
(5) Biogasanlagen	100	122 (609 kW)	6.977	10.335 (51.675kW)	10.457	↑
(6) Industrielle Abwässer	Großes Potential im industriellen Bereich Identifikation von Subprozessen mit hoher NH4-Konzentration notwendig.					↑
SUMME					57.973 Stück (289.865 kW)	

Um ein besseres **Verständnis** für die **Werte der Tabelle** zu erhalten, wird dies anhand eines Beispiels veranschaulicht. Hierbei werden die Flughäfen in Österreich herangezogen. Wie aus Kapitel 2.6.4.5 zu entnehmen ist, kann im Raum Österreich die A2P-Technologie sinnvoll im Flughafen Wien integriert werden. Denn hier kann täglich eine NH_3 -Menge von rund 175 kg (durchschnittlich sind am Flughafen Wien 66.842 Personen/d) generiert werden. Da dies jedoch die notwendige NH_3 -Menge für die A2P-Technologie deutlich überschreitet, ist es möglich insgesamt **vier Anlagen bzw. 20 kW_{el}** zu installieren. Diese Methode wurde auch für die weiteren Bereiche angewendet.

Die Pfeile symbolisieren die Tendenz der Bereiche und soll aufzeigen, ob das Potential steigt oder sinkt in den kommenden Jahren. Die ARAs bspw. weisen steigende Tendenz auf, da in den nächsten fünf Jahren große Sanierungsmaßnahmen vorzunehmen sind.

Daraus ergibt sich bei einer Stromproduktion von 8.760 h pro Jahr ein Potential für Österreich von 17,48 GWh und für Europa von 2.536,48 GWh. Wobei hier an dieser Stelle anzumerken ist, dass einige Bereiche (z.B. industrielle Abwasserströme) nicht in die Recherche mit einbezogen wurden. Somit kann angenommen werden, dass das Potential für die A2P-Technologiekombination noch weitaus größer ist als es im Zuge dieser Marktstudie eruiert wurde.

2.6.5.2 Fazit der Marktstudie

Zunächst konnte gezeigt werden, dass Stickstoff in unzähligen Abwasserströmen im industriellen Bereich vorkommt. Da durch die Vermischung aus unterschiedlichen Prozessschritten jedoch die Ammoniumkonzentration von ammoniumreichen Subströmen verringert wird, wurde die Erhebung derer erschwert. Jedoch konnten auch Literaturwerte im industriellen Bereich ermittelt werden, die hohe Konzentrationen (bzw. geringes notwendiges Abwasservolumen) aufweisen. Dazu zählen vor allem Deponien, tierverarbeitende bzw. milchverarbeitende Betriebe und Düngemittelherstellung (siehe Tabelle 29 und Tabelle 30).

Gesondert betrachtet wurden dabei die Biogasanlagen sowie die kommunalen Kläranlagen, da hierbei großes Potential sowohl in Österreich als auch in Europa nachgewiesen werden kann aufgrund der höheren Ammoniumkonzentrationen. Dabei können bei den insgesamt 7.099 potentiellen Biogasanlagen in Europa rund 51.675 kW mittels 5kW_{el} -A2P-Anlagen elektrische Leistung installiert werden. Auch die Kläranlagen weisen ein großes Potential auf. Denn zum einen sind in den kommenden Jahren Sanierungsmaßnahmen aufgrund der erreichten (30 Jahre), vor allem in Westeuropa, vorzunehmen; und zum anderen werden in naher Zukunft zahlreiche neue Kläranlagen in Osteuropa errichtet, um das öffentlichen Abwasserentsorgung-Netzwerk auszubauen und erweitern. Das gegenwärtig vorhandene Potential der Kläranlagen in Österreich und Europa sind jeweils erheblich. In Österreich könnten rund 324 Anlagen mit 1.650 kW_{el} und im Rest von Europa 46,860 Anlagen 234.300 kW_{el} integriert werden. Dabei wurde das mögliche Potential der neu-gebauten ARAs in Osteuropa nicht in die Recherche miteinbezogen.

Auch im nicht-industriellen Sektor fallen erhebliche Mengen an Ammonium in den Abwasserströmen an. In Österreich und Europa sind die Potentiale bei den Flughäfen am höchsten. Hierbei könnten insgesamt 2759 Anlagen abgesetzt werden und dabei 1.275 kW elektrische Leistung erzeugt werden.

Des Weiteren stellen Passagierschiffe bzw. Schiffsbau einen vielversprechenden Markt für die A2P-Technologie dar, da ein Anstieg der Produktion an großen Passagierschiffen prognostiziert wird. Die

gegenwärtigen Anlagen, die absetzbar wären, liegt bei 58 mit einer elektrischen Leistung von 290 kW. In Europa werden im nächsten Jahr rund 26 neue Passagierschiffe dieser Größenordnung auf dem Markt gebracht, was wiederum die Integration der A2P-Anlage erleichtert.

Im Bereich der Krankenhäuser konnten insgesamt drei Krankenhäuser, welche die notwendige NH_3 -Menge generieren kann, jedoch wäre das Potential so gering, das lediglich eine Anlage mit jeweils 5 kW_{el} installiert werden kann. Ein weiterer Unsicherheitsfaktor ist, dass aufgrund der starken Schwankung der täglichen Patientenzahl ein 24h-Betrieb der 5kW_{el} -SOFC eventuell nicht gewährt werden kann. Daher wäre es von Vorteil einen zusätzlichen Speicher bei einer Überproduktion zu integrieren, um bei Engpässen die notwendigen Mengen dennoch generieren zu können.

Ein ähnliches Bild spiegelt sich bei den ASFINAG Rastanlagen wider. Denn auch hier kann durch eine relativ geringe NH_3 -Menge pro Tag und großen saisonalen Schwankungen (z.B. mehr Toilettengängen in der Urlaubssaison) ein 24/7 Betrieb nicht erreicht werden.

Die A2P-Technologie ist jedenfalls als eine interessante Ergänzung zu PV-Systemen auf Raststätten anzusehen, mit dem die Energieversorgung beispielsweise während den Nachstunden ergänzen werden kann, indem das System dann zugeschaltet und der zwischengespeicherte Urin bedarfsabhängig energetisch verwertet wird. Dies setzt aber die Verfügbarkeit neuer robustere Ammoniak SOFC Stack / Stacktechnologien voraus, die ein oftmaliges Ein/Ausschalten ohne negative Auswirkungen auf die Stacklebensdauer erlauben.

Zusammenfassend kann jedoch bestätigt werden, dass die A2P-Technologie ein großes Potential sowohl in Österreich als auch im Rest von Europa aufweist. Nicht zuletzt, weil der Brennstoff Ammoniak aufgrund seiner Eigenschaften auch als ein vielversprechender Energieträger der Zukunft gilt. Zudem können auch Kosten sowie Energie der Abwasseraufbereitung dadurch reduziert werden. Auch können die Anschaffungskosten der A2P-Technologie für den Endanwender reduziert werden, da die SOFC ab einer Absatzmenge größer als 1.000 Stück in großen Mengen (Fließband) produziert werden kann aufgrund der Skaleneffekte (Economic of Scale).

3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

3.1.1 Themenkomplex – Vakuum-Membrandestillationsverfahren zur Ammoniak-Gas-Gewinnung aus flüssigen Reststoffen

Mit dem Vakuum-Membrandestillationsverfahren (VMD) konnte erstmals erfolgreich Ammoniak-Gas aus flüssigen organischen Reststoffen abgetrennt und gewonnen werden.

Bei keinem anderem derzeit angewandten Stickstoffrückgewinnungsverfahren (wie z.B. Strippverfahren), liegt das Produkt als ausreichend reinem, gasförmigem, hochkonzentriertem Ammoniak vor, was die Grundvoraussetzung für eine energetische Verwertung des Ammoniaks in einer Brennstoffzelle ist. Auch mit klassischen druckbetriebenen Membrantrennverfahren (Nano-/Ultra-/Mikrofiltration und Umkehrosmose) ist eine gezielte Stoffabtrennung d.h. Wiedernutzbarmachung des Wasserstoffes als NH_3 aufgrund der nichtselektiven Entnahme nicht möglich.

Im Projekt wurde das Potential in unterschiedlichen Abwasserströmen die Stickstoffbefrachtung mit dem VMD-Verfahren um deutlich mehr als 80% zu reduzieren sehr erfolgreich gezeigt. Das VMD-Verfahren ist damit grundsätzlich geeignet Stickstoffverbindungen effizient aus stark belasteten Abwässern zu entfernen und kann somit auch als Reinigungstechnologie angesehen und eingesetzt werden.

Die Nutzung von aus Abwässern recyceltem Ammoniak als grüner Treibstoff in einer Ammoniak-SOFC stellt hohe Anforderungen an die Gasqualität. Das Ammoniak-Wasserdampf-Gasgemisch sollte optimalerweise einen geringen Wasserdampfanteil aufweisen, um einen möglichst hohen Heizwert in der SOFC zu liefern. Im Rahmen der Versuche wurde als optimaler Wert für den Ammoniakgehalt des Gasgemisches im Bereich von 50-80% bestimmt.

Ein Wasserdampfanteil im Gasgemisch ist durchaus erwünscht. Versuche der Partner TUG und AVL haben gezeigt, dass sich bei einem Wasserdampfgehalt von rund 30% im Gasgemisch einige Vorteile in der SOFC ergeben. Das recycelte Ammoniak Wasserdampf-Gasgemisch weist aktuell noch einen höheren Wasserdampfgehalt auf. Obwohl die Machbarkeit der Gasnutzung in SOFCs bei geringen NH_3 Konzentration bereits gezeigt wurde (Niels van Linden et al., 2021), ist es Ziel in der Zukunft den Anteil des Wasserdampfes weiter zu reduzieren, um den Heizwert des Gases in der Brennstoffzelle nicht zu mindern.

Der Fokus der zukünftigen Forschung liegt nun bei der Entkopplung von Ammoniaktransport und Wasserdampfdiffusion über die Membran im VMD Prozess. Unter Einbeziehung des validierten numerisches Mehrkomponenten-Vakuum-Membrandestillationsmodell konnten die theoretischen Bedingungen für eine Entkopplung der Triebkraft der Wasserdampfdiffusion bereits bestimmt und die zu optimierenden Betriebs- und Systemparameter identifiziert werden.

Im Zentrum der zukünftigen Forschung steht nun den für das Direct-Contact-Membrandestillationsverfahren (DCMD) entwickelten Lösungsansatz der „Selektive Ammoniakabtrennung mittels Isotherme Prozessbedingungen“ für das VMD-Verfahren weiterzuentwickeln und anzupassen. In DCMD-Konfiguration (Ammoniumsulfaterzeugung) konnte in Rahmen von Versuchen bei AEE INTEC erfolgreich gezeigt werden, dass durch geringe Feed-Temperaturen (30°C-40°C) und Temperierung (Erwärmung) des Permeatkanals und damit Minimierung der H_2O Dampfdruckdifferenz die NH_3 -Selektivität auf > 90% gesteigert werden kann.

3.1.2 Themenkomplex - Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung – Short Stacks

Am IWT wurde die Verwendbarkeit von Ammoniak als Brennstoff für handelsübliche Festoxidbrennstoffzellen untersucht. Im Rahmen dieses Projektes wurden grundlegende Untersuchungen an anoden- und elektrolytgestützten Einzelzellen mit geringer und hoher Brennstoffausnutzung durchgeführt. Eine hohe Brennstoffausnutzung und geringe Volumenströme sind vorzuziehen, da hohe Ammoniakvolumenströme eine signifikante Abkühlung der gesamten Zelle bewirken und da die katalytische Ammoniakumwandlung endotherm abläuft. Darüber hinaus ist die Ammoniakumwandlungsrate umso geringer, je höher der Ammoniakvolumenstrom bzw. die Fließgeschwindigkeit ist. Als Folge der endothermen inkompletten Ammoniakumwandlung erhöhen sich die internen Widerstände einer SOFC und das volle Leistungspotential von Ammoniak kann nicht abgerufen werden. Weiters konnte mittels Rasterelektronenmikroskopie eine Teilnitrierung der Anoden-Nickel-Teile, insbesondere im Brennstoffeinlassbereich, nachgewiesen werden. Nitrieren führt zu signifikanten Vergrößerungen der Nickelkörner und zur Bildung von mikroskopisch kleinen Poren bzw. Gaseinschlüssen. Die Reduktion des Ammoniakvolumenstroms verringerte die mikrostrukturellen Veränderungen aufgrund Nitrierung signifikant. Bei Verwendung von feuchtem Ammoniak und einer Brennstoffausnutzung von 80% zeigten weder anoden- noch elektrolytgestützte Zellen innerhalb von 100 Stunden Degradationserscheinungen. Die Verdünnung von feuchtem Ammoniak mit Methan zeigte die ausgezeichnete Verträglichkeit dieser Gase, da stabile Zellspannungen in polarisierten Bedingungen über 48 Stunden mit Brennstoffen mit Dampf-Kohlenstoff-Verhältnissen von 2 und 1 erzielt wurden. Befeuchtetes Ammoniak (Wasserdampfanteil 30%) wurde als Brennstoff für einen 1000-Stunden-Test mit einer Brennstoffausnutzung von 80 an einem SOFC Stack mit zehn elektrolytgestützten Zellen verwendet. Hier wurden niedrige Degradationsraten (durchschnittlich 1,1%/1000 h, vergleichbar mit wasserstoffbetriebenen Stacks) wahrgenommen und die Verwendbarkeit von feuchtem Ammoniak in SOFC-Stacks mit nickelbasierten Anoden wurde demonstriert. Die REM Untersuchungen zeigten jedoch die materielle Empfindlichkeit bei Verwendung von Ammoniak als Brennstoff für SOFCs auf. Bestimmte Bedingungen müssen erfüllt sein, um das Risiko von der Nitrierung der Nickelbauteile zu verringern bzw. zu vermeiden. Die Ergebnisse und Erkenntnisse der Untersuchungen in diesem Projekt bestätigen jedoch, dass Ammoniak ein vielversprechender Brennstoff für SOFC-Systeme ist. Das Projekt liefert nützliche Informationen für die Auslegung geeigneter Betriebsbedingungen, um einen Betrieb mit hohem Leistungsergebnis, Ammoniakumwandlung und geringer Degradation sicherzustellen.

3.1.3 Themenkomplex - Ammoniak SOFC CHP Systementwicklung - System Level

Für AVL lag die strategische Bedeutung des Projektes darin, dass das SOFC-Engineering-Portfolio in Bezug auf die einsetzbaren Brennstoffe um wichtige Komponenten erweitert werden konnte. Damit wurde die Expertise im neuen Kerngeschäftsfeld SOFC CHP Systementwicklung bedeutend gestärkt und erweitert. Durch das Projekt und die finalen System Versuche konnte bestätigt werden, dass ein Reformer/Cracker in einem Ammoniak betriebenen System nicht nötig ist. Das bedeutet eine erhebliche Vereinfachung der Architektur. Dadurch können weiters auch die Bauteilkosten signifikant gesenkt werden.

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Die entwickelte 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.

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. Die Versuche haben zudem gezeigt, dass sich im Vergleich zu Wasserstoff keine negativen Auswirkungen auf die Stack-Lebensdauer ergeben. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der - im Vergleich zu Wasserstoff - unkomplizierten Lagerfähigkeit von Ammoniak. Damit kann abschließend gesagt werden, dass Ammoniak ein idealer Kraftstoff für den Betrieb eines SOFC Systems ist.

Die Marktstudie hat aufgezeigt, dass es für A2P-Technologie ein großes Marktpotential sowohl in Österreich als auch im Rest von Europa gibt. Die ausgearbeitete Studie zeigt das es in Europa ein Marktpotential für insgesamt rund 58.000 A2P Anlagen besteht. Das größte Marktpotential wurde in den Bereichen von kommunale Großkläranlagen (Absatzpotential rund 47.000 Anlagen) und Biogasanlagen (Absatzpotential rund 10.500 Anlagen) identifiziert.

Nicht zuletzt, weil der Brennstoff Ammoniak aufgrund seiner Eigenschaften als ein vielversprechender Energieträger der Zukunft gilt. Zudem können auch Kosten sowie Energieaufwand in der Abwasseraufbereitung durch Einsatz des neuen Verfahrens erheblich reduziert werden.

4 Ausblick und Empfehlungen

Das Projekt „Ammonia-to-Power“ und die Versuche mit der VMD-Technikumsanlage haben erfolgreich gezeigt, dass die Abtrennung von Ammoniak-Gas aus dem flüssigen Reststoffströmen mit dem VMD-Verfahren möglich ist und eine Ammoniumreduktion bei den behandelten Abwässern von deutlich mehr als 80% erreicht werden kann.

Das gewonnene Ammoniak-Gas weist jedoch noch einen sehr hohen Wasserdampf-Gehalt auf, was den Energiewert des Gases als Fuel in einer Brennstoffzelle mindert und derzeit eine Vorbehandlung des NH_3 -Gemisches vor der Nutzung als Fuel in einer SOFC erforderlich macht.

Auf Seiten der VMD liegt der Fokus der weiteren Forschung bzw. Optimierung auf der Entkopplung von Ammoniaktransport und Wasserdampfdiffusion über die Membran.

Die theoretischen Bedingungen für eine Entkopplung der Triebkräfte der Wasserdampfdiffusion und NH_3 -Diffusion konnten mittlerweile teilweise ermittelt werden. Dabei kann der isotherme Betrieb der Membrandestillation einerseits, aber auch Membrane, die Wasserdampfdiffusion minimieren, andererseits eine wichtige Rolle spielen. Umfangreichen Forschungsbedarf erfordert zudem die Entwicklung eines großtechnischen VMD Membranmoduldesign um eine möglichst effiziente und selektive NH_3 -Gasabtrennung im Modul zu erreichen. Hier könnten speziell die rheologischen Bedingungen helfen, dass die das angelegte Vakuum die NH_3 Diffusion bevorzugt unterstützt. Der entwickelte Lösungsansatz ist nun durch Experimente zu validieren. Dies erforderten einen angepassten VMD-Versuchsaufbau sowie Einsatz neuer Membrane: die derzeit üblichen für die MD genutzte Polytetrafluorethylen (PTFE) Membranen wurden ursprünglich für einen hohen transmembranen Wasserdampffluss optimiert. Der konkrete Anwendungsfall erfordert dagegen einen hohen transmembranen NH_3 -Fluss bei möglichst geringem Wasserdampfübergang (NH_3 -Selektivität). Hier sind neue Membranmaterialien wie Polypropylen (PP) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) zu finden oder angepasste oberflächenmodifizierte Membrane für den speziellen Anwendungsbereich herzustellen - und ein geändertes VMD-Membranmoduldesign.

Im Rahmen des Projektes „GreenAmmoniaFUEL“ (Steiermärkischer Zukunftsfond, Projektstart März 2022) werden daher insbesondere diese in „Ammonia-to-Power“ identifizierten Fragestellungen adressiert.

Das Projekt „Ammonia-to-Power“ hat erfolgreich demonstriert das der Betrieb einer SOFC Anlage mit Ammoniak möglich ist. Das sogar unter erheblicher Kostensenkung und Leistungssteigerung im Vergleich mit einem konventionellen erdgasbetriebenen System. Die nächste Herausforderung ist es nun diese Erkenntnisse durch eine optimale Kombination der einzelnen Prozessschritte in einem erprobten Produkt zu demonstrieren. Neben der Industrialisierung des Systems stellt auch der SOFC Hochskalierung eine große Herausforderung dar. Um von den erreichten 5 kW in den MW zu kommen müssen nun verschiedenen Modularisierungsstrategien untersucht und validiert werden. Ein Zukunftsziel ist es ein modular skalierbares NH_3 taugliches SOFC System im Bereich > 1 MW für unterschiedliche industrielle und maritime Anwendungen zu schaffen.

Durch deinen potentiellen Einsatz von Ammoniak als grüner Kraftstoff in der Marineindustrie, eröffnet sich für ein „Ammonia-to-Power“ Produkt ein weiterer großer Anwendungsbereich bzw. Markt. Für diesen Einsatz ist ein weiterer, umfangreicher Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Marineifizierung des Systems nötig.

5 Literaturverzeichnis

- Abu-Zeid, M. A. E.-R., Zhang, Y., Dong, H., Zhang, L., Chen, H.-L., & Hou, L. (2015). A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. *Desalination*, 356, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.033>
- A.F.S. Molouk, J. Yang, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Journal of Power Sources* 305 (2016) 72–79.
- A.F.S. Molouk, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1268-F1274.
- A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 170–174.
- A.-M. Alexander, J. S. J. Hargreaves and C. Mitchell, *Top. Catal.*, 55(14-15), 1046 (2012).
- Airports Council International (2017). Airport Traffic Report. Verfügbar über <https://www.aci-europe.org/component/content/article/29-article/80-airport-traffic-report.html> [23.09.2018; 17:29].
- AKH Wien (2018). Bettenstand nach Art der Betten. Verfügbar über <https://www.akhwien.at/default.aspx?pid=793> [23.09.2018; 20:17].
- Alkudhiri, A., Darwish, N., & Hilal, N. (2012a). Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, 287, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027>
- ASFINAG (2018). Rastanlagensuche. Verfügbar über <https://www.asfinag.at/verkehrssicherheit/rasten/rastanlagensuche/> [02.10.2018; 21:45].
- Assmann, M., Dürr, K., Haberer-Veit, E., Laber, J., Lindtner, S. & Tschiesche, U. (2016). Branchenbild der österreichischen Abwasserwirtschaft 2016. Verfügbar über https://www.umweltfoerderung.at/fileadmin/user_upload/media/umweltfoerderung/Dokumente_Betriebe/Wasser_Betriebe/Studien_Wasserwirtschaft/Branchenbild_2016.pdf [01.10.2018; 14:11].
- Baker, R. W. (2012). *Membrane technology and applications* (3. ed.). Chichester, UK: Wiley. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=470597>
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Qtaishat, M. (2005). Treatment of waters colored with methylene blue dye by vacuum membrane distillation. *Desalination*, 174(1), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.09.004>
- Banat, F., Al-Rub, F. A., & Bani-Melhem, K. (2003). Desalination by vacuum membrane distillation: Sensitivity analysis. *Separation and Purification Technology*, 33(1), 75–87. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00221-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00221-6)

- Bandini, S., & Sarti, G. C. (1999). Heat and mass transport resistances in vacuum membrane distillation per drop. *AIChE Journal*, 45(7), 1422–1433. <https://doi.org/10.1002/aic.690450707>
- BMFLUV (2016). Kommunales Abwasser – Österreichischer Bericht 2016. Verfügbar über https://www.bmnt.gv.at/dam/jcr:64403bf0-c625.../Lagebericht_20160628%20ogsb.pdf [02.10.2018; 17:12].
- Boubakri, A., Hafiane, A., & Bouguecha, S. A. T. (2017). Direct contact membrane distillation: Capability to desalt raw water. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3475-S3481. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.010>
- Branz, K. (2010). Europe's 10 Largest Acute Care Hospitals Have Sizeable Clinical Pathology Laboratories. Verfügbar über <https://www.darkdaily.com/europes-10-largest-acute-care-hospitals-have-sizeable-clinical-pathology-laboratories-423/> [23.09.2018; 20:06].
- Callaghan, F. J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., & Forster, C. F. (2002). Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*, 22(1), 71–77. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00057-5)
- Camacho, L., Dumée, L., Zhang, J., Li, J.-d., Duke, M., Gomez, J., & Gray, S. (2013). Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications. *Water*, 5(1), 94–196. <https://doi.org/10.3390/w5010094>
- Charité Universitätsmedizin Berlin (2018). Zahlen & Fakten. Verfügbar über https://www.charite.de/die_charite/profil/zahlen_fakten/ [23.09.2018; 20:16]
- Chiam, C.-K., & Sarbatly, R. (2013). Vacuum membrane distillation processes for aqueous solution treatment—A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 74, 27–54. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.10.002>
- Curcio, E., & Drioli, E. (2005). Membrane Distillation and Related Operations—A Review. *Separation & Purification Reviews*, 34(1), 35–86. <https://doi.org/10.1081/SPM-200054951>
- Danecker, E. (1963). Immer mehr verbreitet sich die Einsicht, daß die Bäche unserer Landgebiete nicht von Natur ans zur Kanalisation und zur Aufnahme von Abfällen bestimmt sind. *Österreichs Fischerein*. (16), 106–112.
- Dengg, J. (2000). Mehrjährige Betriebserfahrungen mit einer pH-wertgesteuerten Prozesswasserbehandlung auf der ARA Strass im Zillertal unter Nutzung von Rohschlamm als Kohlenstoffquelle. Verfügbar über http://www.aiz.at/files/Prozesswasserbeh01_StraubingVortrag2000.pdf [02.10.2018; 17:17].
- Dereze, S. & Verliefe, A. (2016). Full nitrogen recovery and potable water production from human urine by membrane distillation. Verfügbar über <https://pdfs.semanticscholar.org/3868/78076769325d11797f437ec733e6c5afa85c.pdf> [23.09.2018; 11:31].

- Ding, Z., Liu, L., Li, Z., Ma, R., & Yang, Z. (2006). Experimental study of ammonia removal from water by membrane distillation (MD): The comparison of three configurations. *Journal of Membrane Science*, 286(1-2), 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.015>
- Ding, Z., Ma, R., & Fane, A. G. (2003). A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation. *Desalination*, 151(3), 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01014-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01014-7)
- D.M. Scheepers, A.J. Tahir, C. Brunner, E. Guillen-Burrieza, Vacuum membrane distillation multi-component numerical model for ammonia recovery from liquid streams, *Journal of Membrane Science*, Volume 614, 2020, 118399, ISSN 0376-7388, unter der Referenz: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118399>.
- Drioli, E., Ali, A., & Macedonio, F. (2015). Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, 356, 56–84. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028>
- DWA (2013). Ecoprog erwartet hohe Investitionen in Kläranlagen. Verfügbar über http://www.gfa-news.de/webcode.html?wc=20130930_002 [02.10.2018; 19:40].
- DWA (2015). 28. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Verfügbar über https://bmbf.nawam-erwas.de/sites/default/files/download/leistungsvergleich_2015.pdf [02.10.2018; 20:14].
- EBA (2017). EBA Statistical Report 2017. Verfügbar über <http://european-biogas.eu/2017/12/14/eba-statistical-report-2017-published-soon/> [14.10.2018; 21:37].
- E-Control (2018). Was kostet eine Kilowattstunde. Verfügbar über https://www.e-control.at/konsumenten/strom/strompreis/was-kostet-eine-kwh/-/asset_publisher/AGb0fFV4c3HI/content/was-kostet-eine-kwh-strom-?inheritRedirect=false&redirect=https%3A%2F%2Fwww.e-control.at%2Fkonsumenten%2Fstrom%2Fstrompreis%2Fwas-kostet-eine-kwh%3Fp_p_id%3D101_INSTANCE_AGb0fFV4c3HI%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-1%26p_p_col_pos%3D1%26p_p_col_count%3D2 [03.10.2018; 20:14].
- E-Control (2018a). Ökostrombericht 2018. Verfügbar über https://www.e-control.at/documents/20903/388512/%C3%96kostrombericht_2018.pdf/6d5a9de6-7b65-5c72-740e-3a8d16282368 [14.10.2018; 21:35].
- Ecoprog (2013). Marktstudie & Datensatz Kommunale Kläranlagen in Europa. Verfügbar über https://www.ecoprog.de/fileadmin/user_upload/leseproben/leseprobe_markstudie_klaeranlagen_europa_ecoprog_03.pdf [02.10.2018; 20:13].
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz. (1993). EAWAG news deutsche Ausgabe: Das Magazin des Wasserforschungsinstituts des ETH-Bereichs.
- EL-Bourawi, M. S., Ding, Z., Ma, R., & Khayet, M. (2006). A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science*, 285(1-2), 4–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.002>

- EL-Bourawi, M. S., Khayet, M., Ma, R., Ding, Z., Li, Z., & Zhang, X. (2007). Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2), 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.021>wuhr
- Fan, H., & Peng, Y. (2012). Application of PVDF membranes in desalination and comparison of the VMD and DCMD processes. *Chemical Engineering Science*, 79, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.052>
- Fernández-Pineda, C., Izquierdo-Gil, M.A., & García-Payo, M.C. (2002). Gas permeation and direct contact membrane distillation experiments and their analysis using different models. *Journal of Membrane Science*, 198(1), 33–49. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00605-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00605-6)
- Fimmel, C. (2008). Schlammwässer, Belastung, Behandlung. Verfügbar über http://www.aiz.at/files/Schlammw%C3%A4sser-Belastung-Behandlung_AIZ.pdf [02.10.2018; 17:16].
- Franken, A.C.M., Nolten, J.A.M., Mulder, M.H.V., Bargeman, D., & Smolders, C. A. (1987). Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 33(3), 315–328. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80288-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80288-4)
- G. Cinti, G. Discepoli, E. Sisani, U. Desideri, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 13583–13590.
- G. Cinti, U. Desideri, D. Penchini, G. Discepoli, *Fuel Cells* 14 (2014) 221–230.
- G.-Y. Lai, *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*, p. 81, ASM International, Ohio (2007).
- H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6(6), 558 (1985).
- H. Sumi, Y.-H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 157(8), B1118 (2010).
- Haynes, W. M. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition (95th ed.). Hoboken: CRC Press. Retrieved from <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1591582>
- Helenyi, J. & Santi, M. (2017). EANS-News: Flughafen Wien: Rekordjahr 2017: Flughafen-Wien-Gruppe mit 30,9 Mio. (+6,9%) Passagieren erstmals über 30 Mio.-Grenze. Verfügbar über https://www.ots.at/presseaussendung/OTS_20180116_OTSO012/eans-news-flughafen-wien-rekordjahr-2017-flughafen-wien-gruppe-mit-309-mio-69-passagieren-erstmals-ueber-30-mio-grenze [23.09.2018; 16:08].
- Herstatt, C. & Lettl, C. (2000). Management von technologie-getriebenen Entwicklungsprojekten. Verfügbar unter <https://www.econstor.eu/obitstream/10419/55507/1/506817334.pdf> [11.09.2018, 19:11].

- Industriemagazin (2017). Schiffbau in einer weltweiten Krise – außer in Europa. Verfügbar über <https://industriemagazin.at/a/schiffbau-weltweit-in-einer-grossen-krise-ausser-in-europa> [23.09.2018; 19:31].
- Iversen, S. B., Bhatia, V. K., Dam-Johansen, K., & Jonsson, G. (1997). Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 130(1-2), 205–217. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00026-4)
- J. Yang, A.F.S. Molouk, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015) 28701–28707.
- J. Yang, T. Akagi, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *Fuel Cells* 15 (2015) 390–397.
- Kim, B.-S., & Harriott, P. (1987). Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90002-6)
- Kirchmann, H., & Pettersson, S. (1994). Human urine-chemical composition and fertilizer use efficiency. *Fertilizer Research*, 40(2), 149–154.
- Kischko, I. (2018). Millionengeschäft Abwasser: Viele Städte leiten Dreck in Flüsse. Verfügbar über <https://kurier.at/wirtschaft/millionengeschaeft-abwasser-viele-staedte-leiten-dreck-in-fluesse/400032157> [02.10.2018; 19:19].
- Koelle, W. (2012). *Wasseranalysen - richtig beurteilt*. Hoboken: Wiley-VCH. Retrieved from <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=496087>
- Kollenhofer, D. (2018). Experteninterview mit Verantwortlichen der ASFINAG Rastanlagen am 23.03. 2018, AEE INTEC Gleisdorf.
- Kompost & Biogas Verband (2018). Anlagenstandorte. Verfügbar über <http://www.kompost-biogas.info/biogas/anlagenstandorte/kaernten/> [14.10.2018; 21:33].
- Koschikowski, J., Wieghaus, M., & Rommel, M. (2003). Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation. *Desalination*, 156(1-3), 295–304.
- Laganà, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2000). Direct contact membrane distillation: Modelling and concentration experiments. *Journal of Membrane Science*, 166(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00234-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00234-3)
- Lawson, K. W., & Lloyd, D. R. (1996). Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 120(1), 111–121. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00140-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00140-8)
- Li, B., & Sirkar, K. K. (2005). Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process. *Journal of Membrane Science*, 257(1-2), 60–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.040>

- Licon Bernal, E. E., Casas Garriga, S., Alcaraz, A., Cortina Pallás, J. L., & Valderrama Angel, C. A. (Ed.) 2012. Ammonia removal from water by liquid-liquid membrane contactor under closed loop regime.
- Loch, V. & Schleicher, R. (2011). Gülle- und Gärresttransport (Teil 1) – Grundüberlegungen und Empfehlungen zur Lagerkapazität und Ausbringung. Verfügbar über <http://www.biogasforum-bayern.de/media/files/0001/Gulle-und-Garrestransport-Teil-1.pdf> [06.10.2018; 21:23].
- Lubensky, J. & Ellersdorfer, M. (2012). Gewinnung eines Entstickungsmittels aus Gärresten (ReNO_x). Verfügbar über https://pure.unileoben.ac.at/portal/files/643026/Lubensky_Ellersdorfer_Gewinnung_eines_Entstickungsmittels_aus_G_rresten_ReNOx_.pdf [10.10.2018; 11:18].
- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung (3., aktualisierte und erweiterte Auflage). VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Retrieved from <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10189330>
- M. Kishimoto, N. Furukawa, T. Kume, H. Iwai, H. Yoshida, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 2370–2380.
- Mohammadi, T., & Safavi, M. A. (2009). Application of Taguchi method in optimization of desalination by vacuum membrane distillation. Desalination, 249(1), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.017>
- Neumeier, F. (2017). Die 25 größten Kreuzfahrtschiffe. Verfügbar über <https://www.cruisetricks.de/die-groessten-kreuzfahrtschiffe-der-welt/> [23.09.2018; 19:14].
- News (2017). Österreichs Flughäfen beförderten 2016 mehr Passagiere - Jets voller. Verfügbar über <https://www.news.at/a/oesterreichs-flughaefen-befoerderten-2016-mehr-passagiere--jets-voller-8103906> [23.09.2018; 16:17].
- Niels van Linden*, Henri Spanjers, Jules B. van Lier (2021). Fuelling a solid oxide fuel cell with ammonia recovered from water by vacuum membrane stripping. Delft University of Technology, Chemical Engineering Journal <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131081>
- N. Trofimenko, M. Kusnezoff and A. Michaelis, ECS Trans., 78(1), 3025 (2017).
- Qianliang, L., Jun, M., Zhenghui, W., Liwei, C., & Panpan, W. (Eds.) 2011. 2011 International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks (CECNet): IEEE.
- Ramon, G., Agnon, Y., & Dosoretz, C. (2009). Heat transfer in vacuum membrane distillation: Effect of velocity slip. Journal of Membrane Science, 331(1-2), 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.022>
- Sanchez, M., & Tsotsis, T. (2002). Catalytic Membranes & Membrane Reactors (1st ed.): John Wiley & Sons Inc.

- Schindler, V. (1997). Kraftstoffe für morgen: Eine Analyse von Zusammenhängen und Handlungsoptionen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-60658-8>
- Schönemann, J. (2017). Urinmenge, veränderte: Wer an bestimmten Krankheiten leidet, kann entweder zu viel oder zu wenig Harn ausscheiden. Verfügbar über <https://www.apothekenumschau.de/Niere/Urinmenge-veraenderte-98631.html> [23.09.2017; 12:12].
- Schürmann, M. (2016). Marketing: In vier Schritten zum eigenen Marketingkonzept (3., überarbeitete Auflage). Zürich: vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich.
- Servi, A. T., Guillen-Burrieza, E., Warsinger, D. M., Livernois, W., Notarangelo, K., Kharraz, J., . . . Gleason, K. K. (2017). The effects of iCVD film thickness and con-formality on the permeability and wetting of MD membranes. *Journal of Mem-brane Science*, 523, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.008>
- Seyfried, C. F., Kroiss, H., Rosenwinkel, K.-H., Dichtl, N., & Weiland, P. (Eds.). (2015). *Anaerobtechnik: Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogas-gewinnung* (3., neu bearbeitete Auflage). Berlin Germany: Springer Vieweg. Re-trieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=997049>
- S. Megel, M. Kusnezoff, W. Beckert, N. Trofimenko, C. Dosch, A. Weder, M. Jahn, A. Michaelis, C. Bienert, M. Brandner, S. Skrabs, W. Schulmeyer and L. Sigl, 12th European SOFC & SOE Forum 2016. *Proceedings*, p. 66, A0908 (2016).
- Smolders, K., & Franken, A. D. M. (1989). Terminology for membrane distillation. *Desalination*, 72(3), 249–262.
- Sonntag, A. (2014). Erfolgsfaktor 5: Die Markt- und Kundenorientierung. Verfügbar über <https://www.rkw-kompetenzzentrum.de/innovation/faktenblatt/erfolgsfaktor-5-die-markt-und-kundenorientierung/> [11.09.2018; 21:19].
- Srisurchan, S., Jiraratananon, R., & Fane, A. G. (2006). Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2), 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.028>
- Stang Spedition (2018). Preiskalkulation. Verfügbar über <http://stangspedition.de/preiskalkulation/> [03.10.2018; 20:11].
- B.Reiter, M.Reinbacher, R.Neubauer, A.Balint, M.Hauth, C.Knorz Thermodynamic Analysis of an Ammonia Fueled SOFC System for Maritime Applications; Conference Paper SOFC XVII
- Stoeckl, B., Preininger, M., Subotić, V., Gaber, C., Seidl, M., Sommersacher, P., Schroettner, H., Hochenauer, C., *J. Electrochem. Soc.* 166 (12) (2019) F774-F783
- Stoeckl, B., Preininger, M., Subotić, V., Schroettner, H., Sommersacher, P., Seidl, M., Megel, S., Hochenauer, C., *ECS Trans.* 91 (1) (2019) 1601-1610
- Stoeckl, B., Preininger, M., Subotić, V., Megel, S., Folgner, C., Hochenauer, C.; *Journal of Power Sources* 450 (2020) art. no. 227608

- Stoeckl, B., V. Subotić, M. Preininger, M. Schwaiger, N. Evic, H. Schroettner and C. Hochenauer, *Electrochim. Acta*, 298, 874 (2019).
- Stoeckl, B., V. Subotić, D. Reichholf, H. Schroettner and C. Hochenauer, *Electrochim. Acta*, 256, 325 (2017).
- Stürmer, B. (2016). Arbeitskreis Biogas: Weiterentwicklung durch internationalen Betriebsvergleich. Verfügbar über https://www.bmnt.gv.at/dam/jcr:1e56f6a3-cb4e-414e-99db-26d87bf311b5/St%C3%BCrmer_Arbeitskreis_Biogas.pdf [14.10.2018; 21:40].
- Summers, E. K., Arafat, H. A., & Lienhard, J. H. (2012). Energy efficiency comparison of single-stage membrane distillation (MD) desalination cycles in different configurations. *Desalination*, 290, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.01.004>
- Tang, N., Peng, Y., Jia, Z., Zhang, L., Xiang, J., Yuan, L., . . . Wang, X. (2014a). Vacuum membrane distillation simulation of desalination using polypropylene hydrophobic microporous membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 32, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41632>
- Tomaszewska, M. (2001). Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 22-23(1-2), 591–600. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00164-7)
- V. Subotić, C. Schluckner, B. Stoeckl, V. Lawlor, H. Schroettner and C. Hochenauer, *J. Electrochem. Soc.*, 163(14), F1515 (2016).
- Wedler, G. (1987). *Lehrbuch der physikalischen Chemie* (3., durchges. Aufl.). Weinheim: VCH.
- Weiland, P. (2008). Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis. *Gülzower Fachgespräche*, 27, 17–31.
- Wett, B. & Dengg, J. (2001). Anpassung der Verbandskläranlage Achenal - Inntal – Zillertal durch separate Trübwasserbehandlung. Verfügbar über http://www.aiz.at/files/Anpassung_ARA-Strass_SBR_Wien032001.pdf [02.10.2018; 17:20].
- Wuhrmann, K., Zehender, F., & Woker, H. (1947). Über die fischereibiologische Bedeutung des Ammonium- und Ammoniakgehaltigen fließender Gewässer. *Vierteljahrsschrift Der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich*. (92(3)), 198–204.
- WWT (2013). Europäische Union: 71.000 kommunale Kläranlagen. Verfügbar über <https://www.wwt-online.de/europaeische-union-71000-kommunale-klaeeranlagen> [02.10.2018; 19:55].
- Zhani, K., Zarzoum, K., Ben Bacha, H., Koschikowski, J., & Pfeifle, D. (2016). Autonomous solar powered membrane distillation systems: State of the art. *Desalination and Water Treatment*, 57(48-49), 23038–23051. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1117821>
- Zhu, X., Chai, W., Liu, W., Zhang, W., Zhou, Z., & Ren, Z. (2017). Extraction of ammonia from solutions with D2EHPA in three diluents: Extraction equilibria and modeling. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(1), 133–139. <https://doi.org/10.1002/jctb.4978>

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

Zvan, J. (2018). Toiletten an Bord: Was passiert mit dem Inhalt?. Verfügbar über <http://www.campingtoilette-guenstig.de/magazin/toiletten-an-bord-was-passiert-mit-dem-inhalt/> [23.09.2018; 19:06].

6 Anhang

Tabelle 32: Ergebnisse aus der Literaturrecherche über den Einsatz von Membranen in unterschiedlichen Anwendungen

Referenz	Membran- eigenschaften (Material Typ Dicke Porosität Porengröße (d)) (M), (T), (D), (P),	Membran- konfiguration	Feed / Anwendung	Transmembraner Fluss [kg/m ² h]	Temperatur Feed [°C]	Temperatur Permeat [°C]
Christensen et al. (2006)	M: PP T: commercial available single tube MF membrane Innendurchmesser: 5,5 +/-0,1 mm Außendurchmesser: 8,1 +/-0,1 mm D: 2,4-2,8 mm P: % d: 0,2 µm	DCMD	Molke (6,5% dissolved solids) when reached 29% DS	0,6	55	
Hausmann et al. (2011)	M: PTFE T: flat sheet membrane D: µm P: % d: 0,5 µm	DCMD	Vollmilch, fettarme Milch (9,5%w/v), Molke (5,5%w/v), Laktoselösung	~ 10	54	5
Sakai et al. (1988)	M: PTFE T: D: 90 µm P: 75% d: 0,8 µm	DCMD	bovine plasma	2,2	37	19
			bovine blood	2,2	37	19
Gryta et al. (2006)	M: PP T: capillary membrane D: P: 73% d: 0,22 µm	DCMD	wastewater containing NaCl, protein, effluents	nach 15h Betrieb: 320-310 L/m ² d	60-85	20
Gryta et al. (2001)	M: PP T: capillary membrane	DKMD	salt solution produced during animal	bei Feedkon-	85	20

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

	D: P: 73% d: 0,2 µm		intestines processing – containing NaCl, proteins, polysaccharides	z.30,4% NaCl: 86 L/m ² d		
Gryta et al. (2000)	M: PP T: capillary membrane D: P: 73% d: 0,2 µm	DCMD	spent solution from heparin production containing proteins, polysaccharides , salt	bei Feedkonz 3,5% Cl: 370 L/m ² d	80	20
M. Khayet, A. Velázquez, J.I. Mengual, Direct contact membrane distillation of humic acid solutions, J. Membr. Sci. 240 (1–2) (2004) 123–128	M:PVDF T:flat sheet membrane D:178µm P: d: 0,2µm	DCMD	Pure water and humid acid			
S. Srisurichan, R. Jiraratananon, A.G. Fane, Humic acid fouling in the membrane distillation process, Desalination 174 (1) (2005) 63–72.	M:PVDF T:flat sheet membrane D:125µm P: d:	DCMD	Humid acid/NaCl			
P. Termpiyakul, R. Jiraratananon, S. Srisurichan, Heat and mass transfer characteristics of a direct contact membrane distillation process for desalination, Desalination 177 (1–3) (2005) 133–141.	M:PVDF T:flat sheet membrane D:126µm P: d:0,22µm	DCMD	Pure water, NaCl, brackish&seawater			

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

<p>S. Gunko, et al., Concentration of apple juice using direct contact membrane distillation, Desalination 190 (1– 3) (2006) 117–124.</p>	<p>M:PVDF T:flat sheet membrane D: P: d:0,45µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Apple juice</p>			
<p>S.T. Hsu, K.T. Cheng, J.S. Chiou, Seawater desalination by direct contact membrane distillation, Desalination 143 (3) (2002) 279–287.</p>	<p>M:PTFE T:flat sheet membrane D:175µm P: d:0,2/0,5µm</p>	<p>DCMD/A GMD</p>	<p>Seawater and NaCl</p>			
<p>Z. Ding, R. Ma, A.G. Fane, A new model for mass transfer in direct contact membrane distillation, Desalination 151 (3) (2003) 217–227.</p>	<p>M:PTFE/PVDE T:flat sheet membrane D:60µm P: d:0,1/0,3/0,2µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Pure water</p>			
<p>R.W. Schofield, et al., Factors affecting flux in membrane distillation, Desalination 77 (1990) 279–294.</p>	<p>M:PVDE T:flat sheet membrane D: P: d:0,4µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Pure water/NaCl and sugar</p>			
<p>A. El-Abbassi, et al., Concentration of olive mill wastewater by membrane distillation for polyphenols recovery, Desalination 245 (1– 3) (2009) 670–674.</p>	<p>M:PFTE T:flat sheet membrane D:55µm P: d:0,198µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Olive mill waste waters</p>			

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

<p>V. Calabro, B.L. Jiao, E. Drioli, Theoretical and experimental study on membrane distillation in the concentration of orange juice, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (7) (1994) 1803–1808.</p>	<p>M:PVDE T:flat sheet membrane D:140µm P: d:0,11µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Orange juice</p>			
<p>S. Srisurichan, R. Jiraratananon, A.G. Fane, Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process, J. Membr. Sci. 277 (1–2) (2006) 186–194.</p>	<p>M:PVDE T:flat sheet membrane D:125µm P: d:0,22µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Pure water and humid acid</p>			
<p>P.P. Zolotarev, et al., Treatment of waste water for removing heavy metals by membrane distillation, J. Hazard. Mater. 37 (1) (1994) 77–82.</p>	<p>M:not mentioned T:flat sheet membrane D:120µm P: d:0,25µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Heavy metals waste</p>			
<p>K. Sakai, et al., Effects of temperature and concentration polarization on water vapour permeability for blood in membrane distillation, Chem. Eng. J. 38 (3) (1988) B33–B39.</p>	<p>M:PTFE T:flat sheet membrane D:55/90µm P: d:0,8µm</p>	<p>DCMD</p>	<p>Pure water, NaCl, bovine plasma and bovine blood</p>			

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

H. Kurokawa, et al., Vapor permeate characteristics of membrane distillation, Sep. Sci. Technol. 25 (13) (1990) 1349–1359.	M:PTFE T:flat sheet membrane D:- P: d:0,2µm	AGMD	LiBr and H2SO4			
S. Kimura, S.-I. Nakao, S.-I. Shimatani, Transport phenomena in membrane distillation, J. Membr. Sci. 33 (3) (1987) 285–298.	M:PTFE T:flat sheet membrane D:80µm P: d:0,2µm	AGMD	NaCl, H2SO4, NaOH, HCl and HNO3			
S. Bandini, G.C. Sarti, Heat and mass transport resistances in vacuum membrane distillation per drop, AIChE Journal 45 (1999) 1422–1433.	M:PTFE T:flat sheet membrane D: P: d:0,2µm	VMD	Acetone, ethanol, isopropanol and MTBE			
S. Bandini, C. Gostoli, G.C. Sarti, Separation efficiency in vacuum membrane distillation, J. Membr. Sci. 73 (2–3) (1992) 217–229.	M:PTFE T:flat sheet membrane D:60µm P: d:0,2µm	VMD	Pure water, ethanol and degassing water			
K.W. Lawson, D.R. Lloyd, Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane	M: 3MC, 3 MB, 3MB T:flat sheet membrane D: 76, 81, 91 P: d: 0.51, 0.4, 0.29	VMD	Pure water and ethanol			

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

distillation, J. Membr. Sci. 120 (1) (1996) 111–121.						
M. Khayet, P. Godino, J.I. Mengual, Nature of flow on sweeping gas membrane distillation, J. Membr. Sci. 170 (2) (2000) 243–255 M. Khayet, P. Godino, J.I. Mengual, Theory and experiments on sweeping gas membrane distillation, J. Membr. Sci. 165 (2) (2000) 261–272.	M:PTFE T:flat sheet membrane D:178µm P: d:0,2/0,45µm	SGMD	NaCl			
Allaa Kulab (2011)	M:PTFE T: D:0,2mm P:80% d:	AGMD	Pure water			
Boubakri u.a(2014) Direct contact membrane distillation: Capability to desalt raw water	M:PP T: Celgard_ 2500 D:25µm P:55% d:0,064µm	DCMD	raw water (brakish water and seawater)		27/2 4°C	20°C ??
Thomas Oberholzer(2008)	M:PTFE T: Wickelmodel D:35µm P:80% d:0.2µm		Salz Wasser		60°C	55- 60°C ??
Curcio (2010) u.a http://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-NF90-	M:PP/Dow T:Spiral wound/hollow fiber D:		Sulfate wastes		50- 60°C	

Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung

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

2540.pdf#page=1&z
oom=auto,-13,577

0,65mm
P:70%
d:0,2µm

7 Kontaktdaten

DI Christoph Brunner

AEE - Institut für Nachhaltige Technologien
Feldgasse 19, A-8200 Gleisdorf, Austria
Tel: +43 (0)3112 5886-470 Fax: +43 (0)3112 5886-18
Email: c.brunner@aee.at www.aee-intec.at

Univ.-Prof. Dr. Christoph Hochenauer

TU Graz Institut fuer Waermetechnik
A 8010 Graz, Inffeldgasse 25/B, Austria
Tel: +43 (0)316 873 7300 Fax: +43 (0)316 873 7305
Email: christoph.hochenauer@tugraz.at www.iwt.tugraz.at

Dipl.-Ing. Bernd REITER

AVL List GmbH, Global Fuel Cell Competence Team
Hans-List-Platz1, 8020 Graz, Austria
Tel: +43 316 787 2722
Email: bernd.reiter2@avl.com www.avl.com

Direktor Peter Schiefer

Abwasserverband Gleisdorfer Becken
Steinbergstraße 45, 8200 Gleisdorf, Austria
Tel: +43 (0)3112 2870 Fax: +43 (0)3112 2565
E-Mail: info@awv-gleisdorf.at www.awv-gleisdorf.at