

Nährstoffe und Nährstoffrückgewinnung



VTU

MONTAN
UNIVERSITÄT
LEOBEN

Ass.Prof. DI Dr. Markus Ellersdorfer

Leitung: Univ.-Prof. Markus Lehner

Mitarbeiter: aktuell ca. 30
(Lehre, Forschung, Organisation, Technika)

Forschungsbereiche

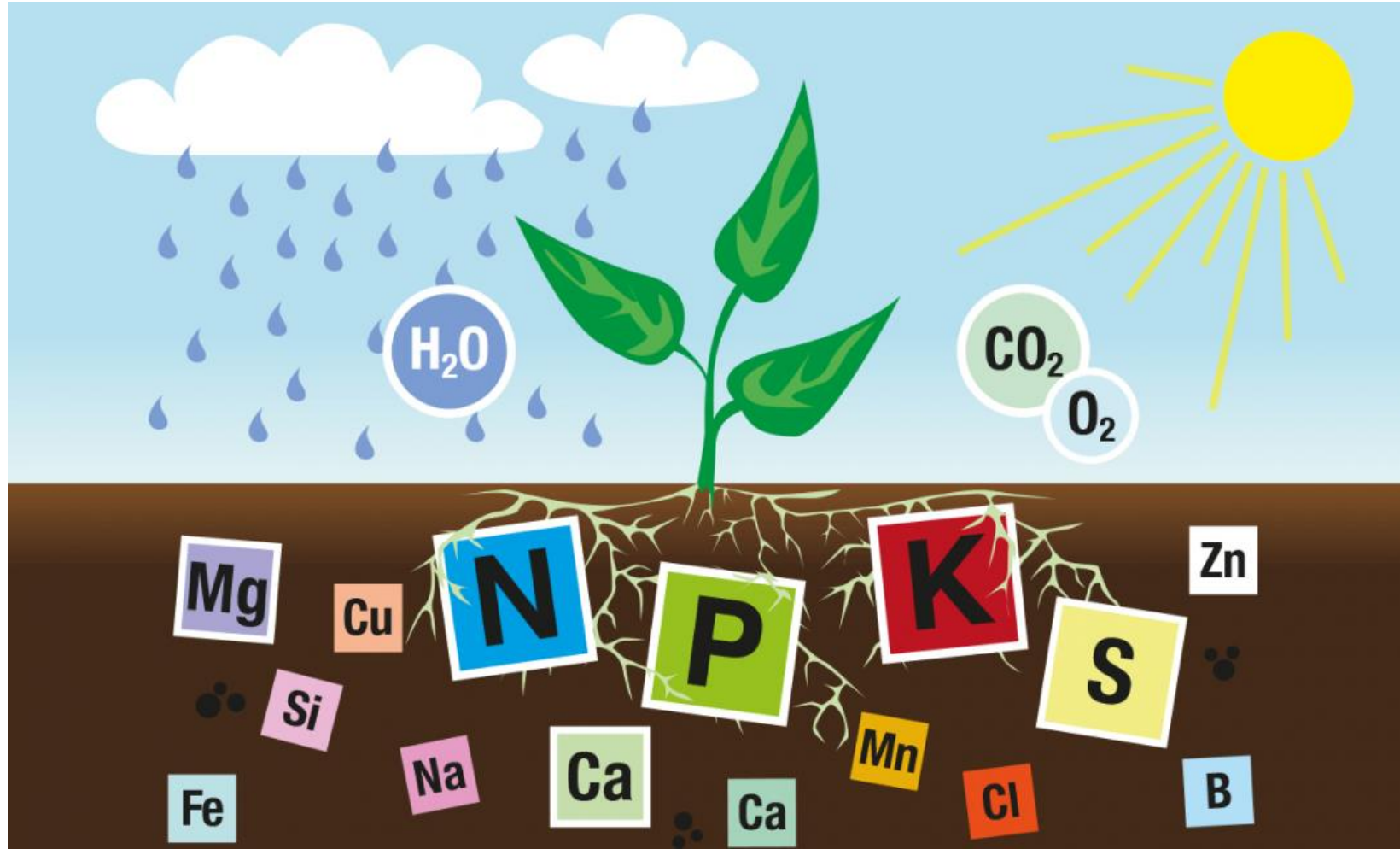
- ▀ Energieverfahrenstechnik (CO₂-Verwertung)
- ▀ Fluidverfahrenstechnik
- ▀ Metallurgische Verfahrenstechnik
- ▀ **Renewable Materials Processing**

Biogene Roh- und Reststoffe und daraus gewonnene Bestandteile als erneuerbare Ressourcen in bestehenden Industrieprozessen einsetzen

Klärschlamm, Abwasser, Gülle, Biogene Reststoffe, Mikroalgen, Bio-CCU, Nährstoffrückgewinnung, Hydrothermalverfahren



Nährstoffe

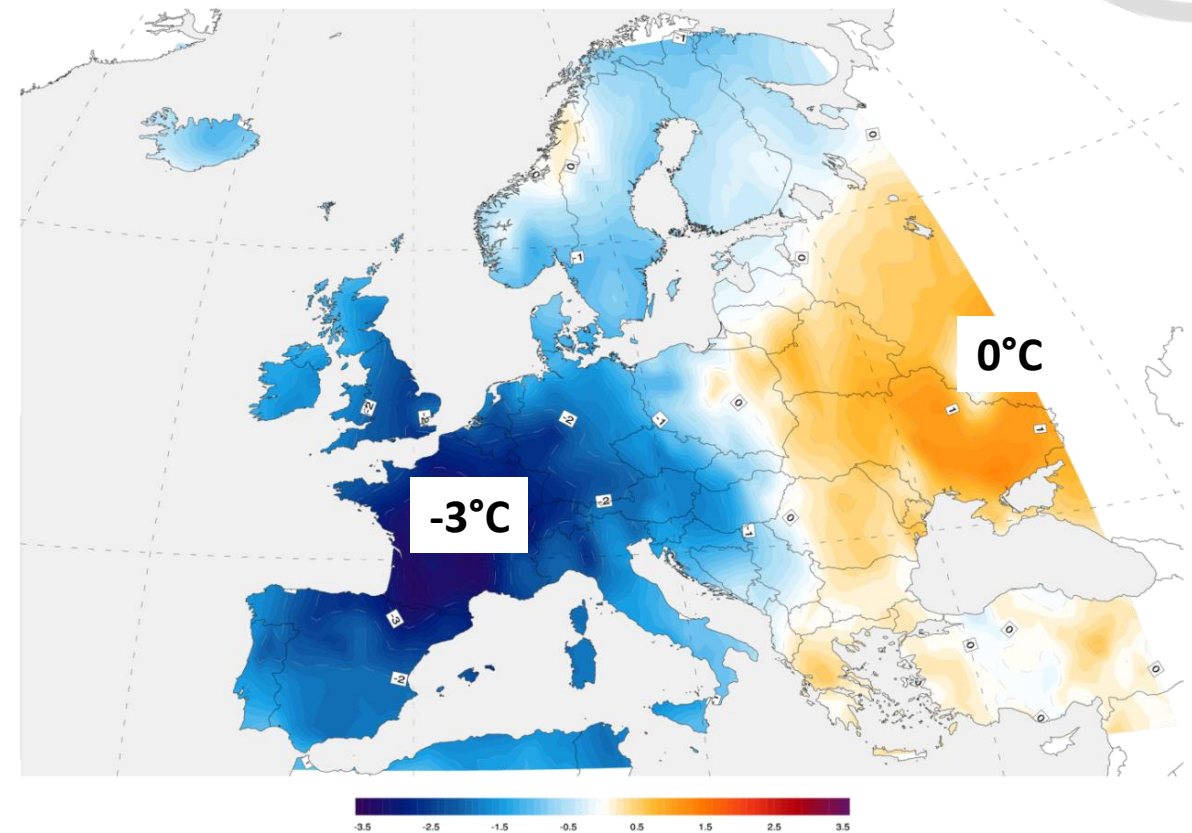


Nährstoffe und Pflanzenwachstum

- 1816: Jahr ohne Sommer (Ausbruch Tambora/Indonesien)
 - Ausbruch stärker als Vesuv (79 n.Chr.) und Krakatau (1883)
 - Europa: Missernten, Hungersnöte



1816 Summer Temperature Anomaly



Reference: Luterbacher, J., D. Dietrich, E. Xoplaki, M. Grosjean, and H. Wanner. 2004. European seasonal and annual temperature variability, trends and extremes since 1500. *Science*, 303, 1499-1503.

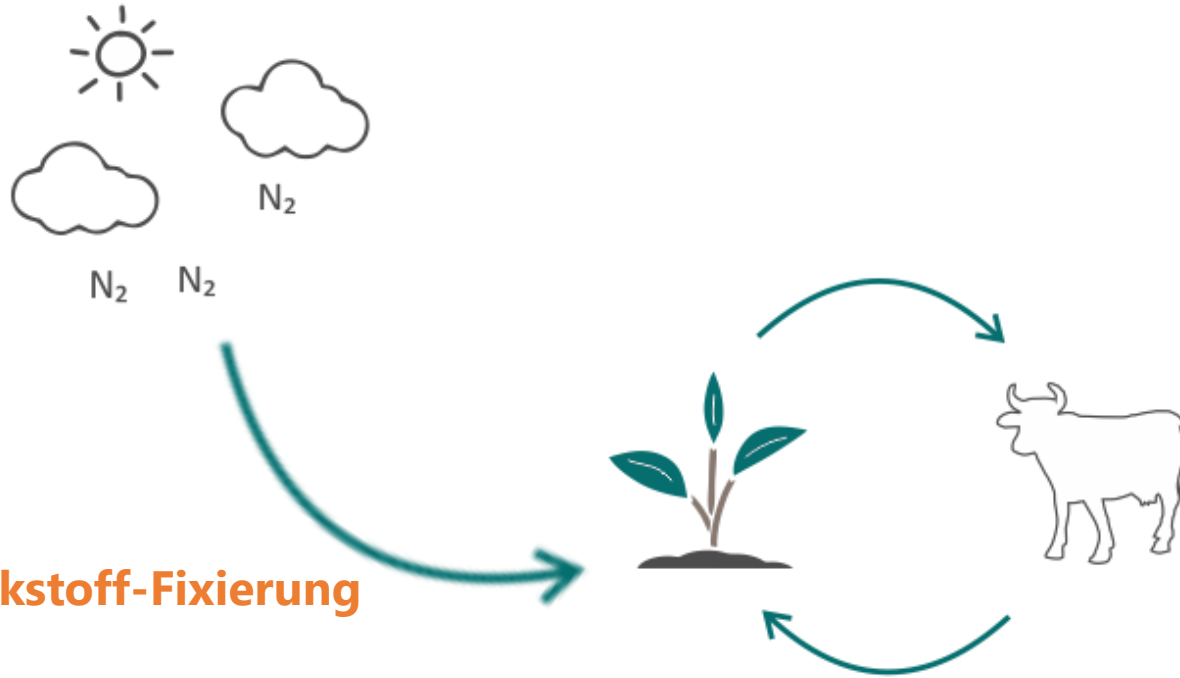
Nährstoffe und Pflanzenwachstum

- 1816: Jahr ohne Sommer (Ausbruch Tambora/Indonesien)
 - Ausbruch stärker als Vesuv (79 n.Chr.) und Krakatau (1883)
 - Europa: Missernten, Hungersnöte
- Carl Sprengler (1828): Bodenforscher und Wegbereiter der modernen Agrarwirtschaft
 - Pflanzen brauchen nicht nur Licht und Wasser = „Mineraltheorie“
- Justus von Liebig (1803-1873): Chemiker, Kali-Apparat, organische Chemie
 - „Gesetz des Minimums“: Wachstum von Pflanzen wird durch die jeweils knappste, verfügbare Ressource limitiert
 - 1840: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“: künstliche Zugabe von Nährstoffen („mineralische Düngung“) steigert Ernteerträge



Grafik adaptiert nach: Russel, J. (2018): Trace element supplementation as a management tool for anaerobic digester operation: benefits and risks, Project: COST Action ES1302 - Ecological Role of Trace Elements in Anaerobic Biotechnologies

Stickstoffkreislauf und der Mensch

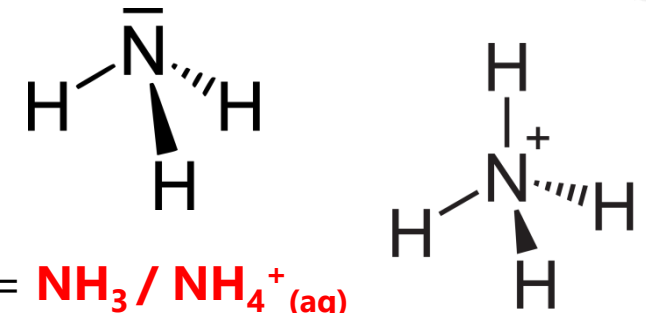


Natürliche Stickstoff-Fixierung

Natürliche Stickstoff-Fixierung



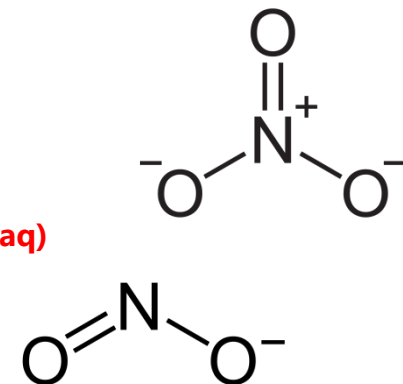
- N_2 = sehr stabiles Molekül, chemisch inert



- Reduktion zu reaktiverem und bioverfügbarem (!) Ammoniak / Ammonium = $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$

- Biotisch: Azotobacter, Azomonas & Cyanobakterien; Knöllchenbakterien (Rhizobien) in Symbiose mit Leguminosen (Hülsenfrüchtler)

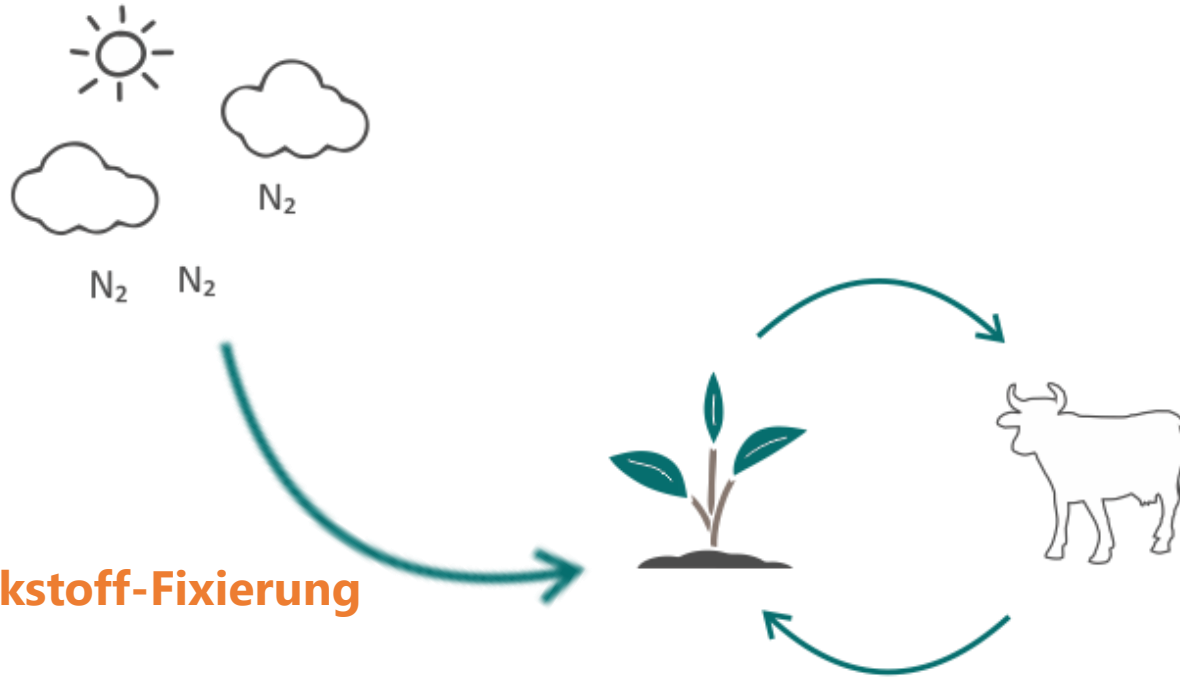
- Nitrifikation: Ammoniak (NH_3) wird zu Nitrit und Nitrat oxidiert = $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} / \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$



- Biotisch: Nitritbakterien (z. B. Nitrosomonas) und Nitratbakterien (z. B. Nitrobacter) – Energiegewinn

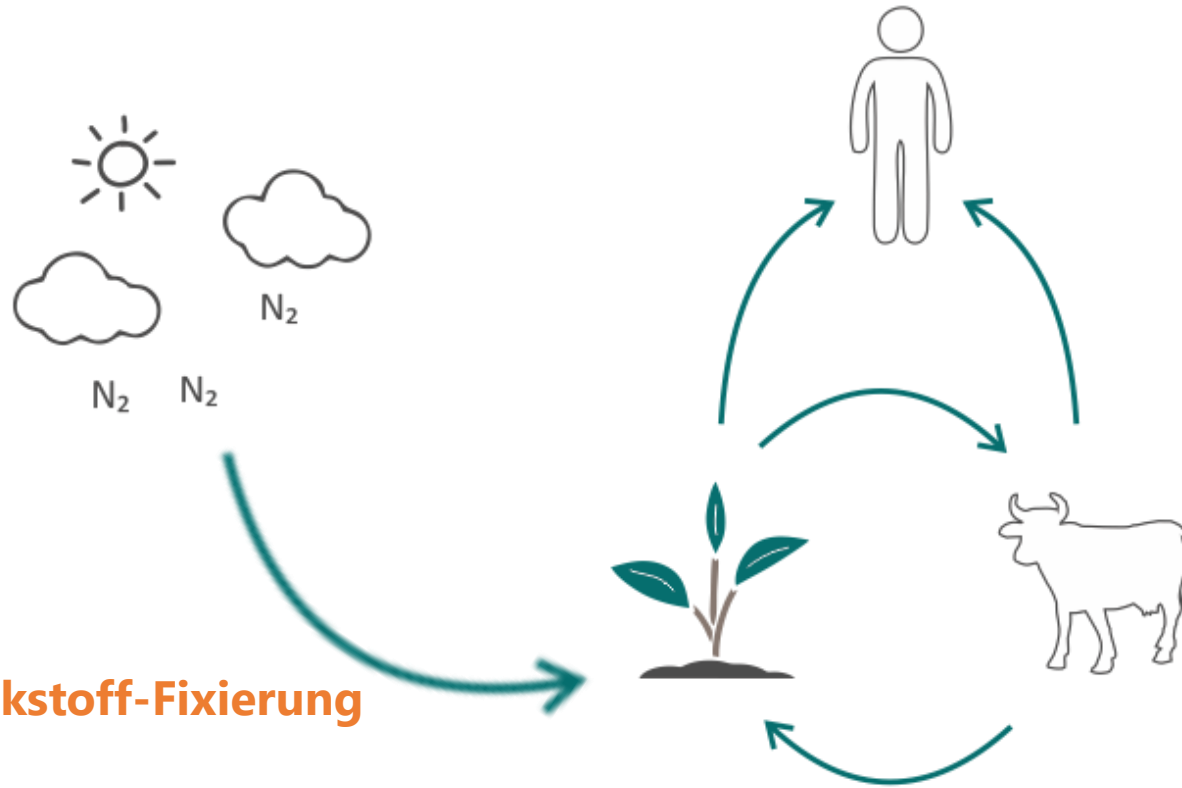
- Abiotisch: Blitze, Verbrennung, Vulkane

Stickstoffkreislauf und der Mensch



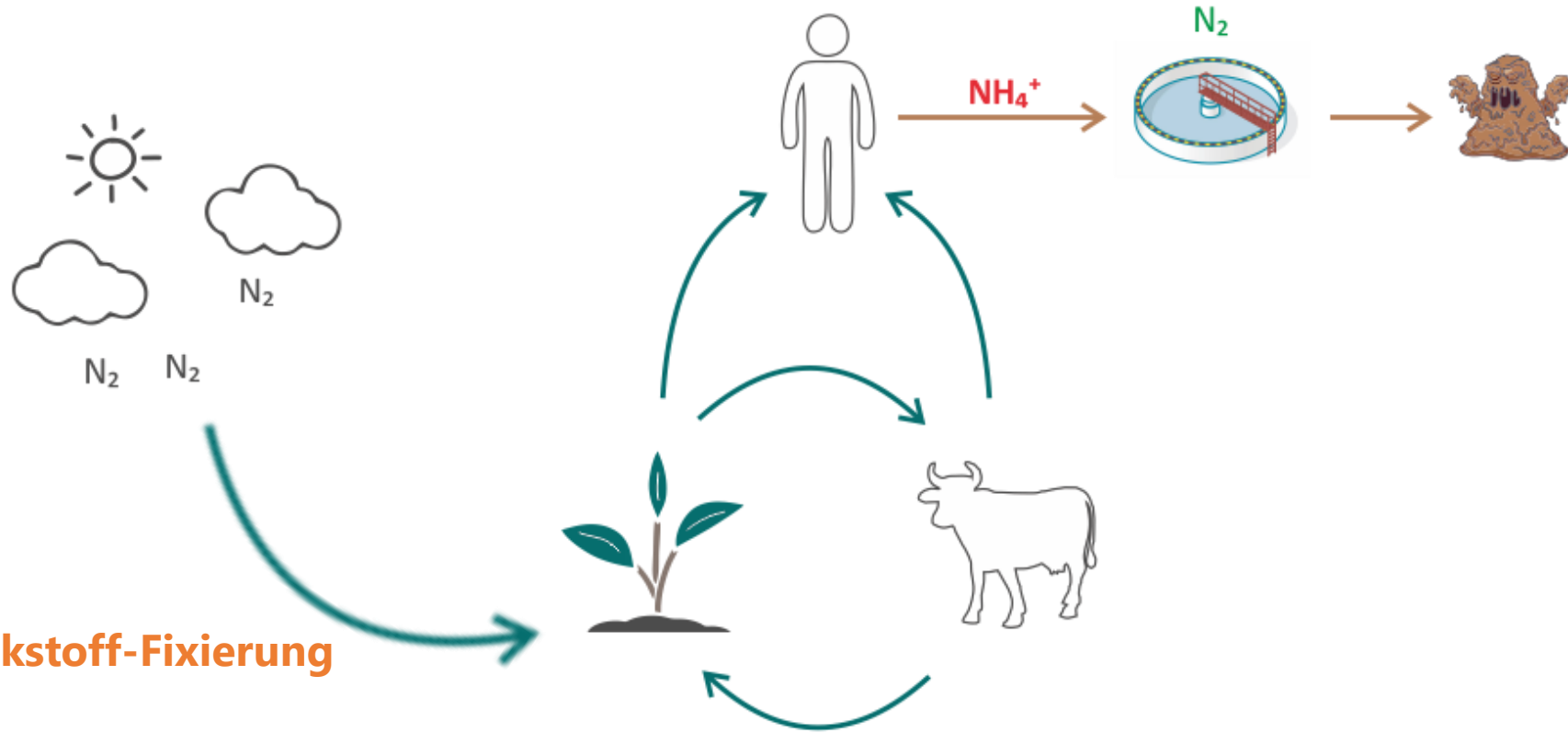
Natürliche Stickstoff-Fixierung

Stickstoffkreislauf und der Mensch



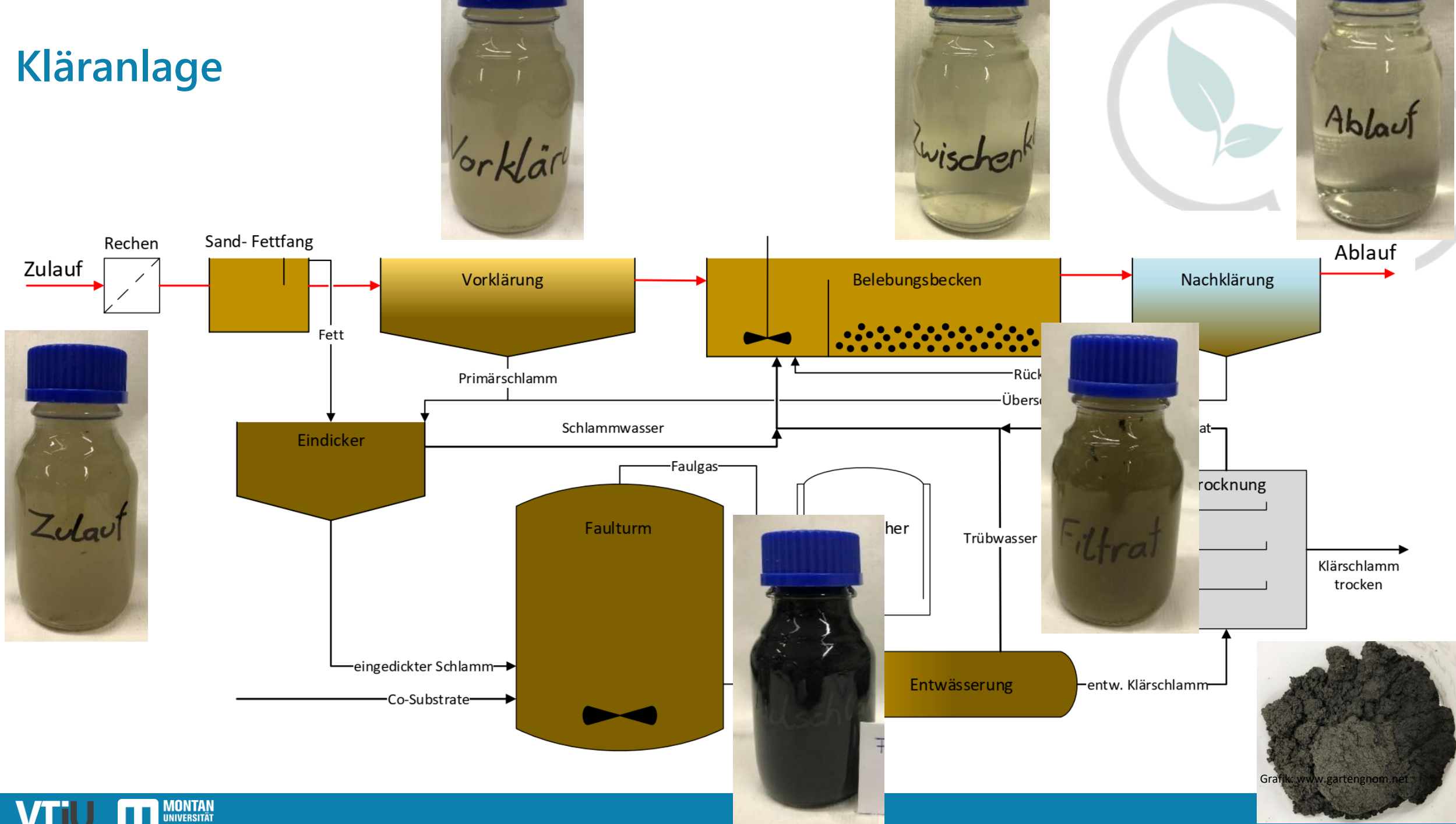
Natürliche Stickstoff-Fixierung

Stickstoffkreislauf und der Mensch

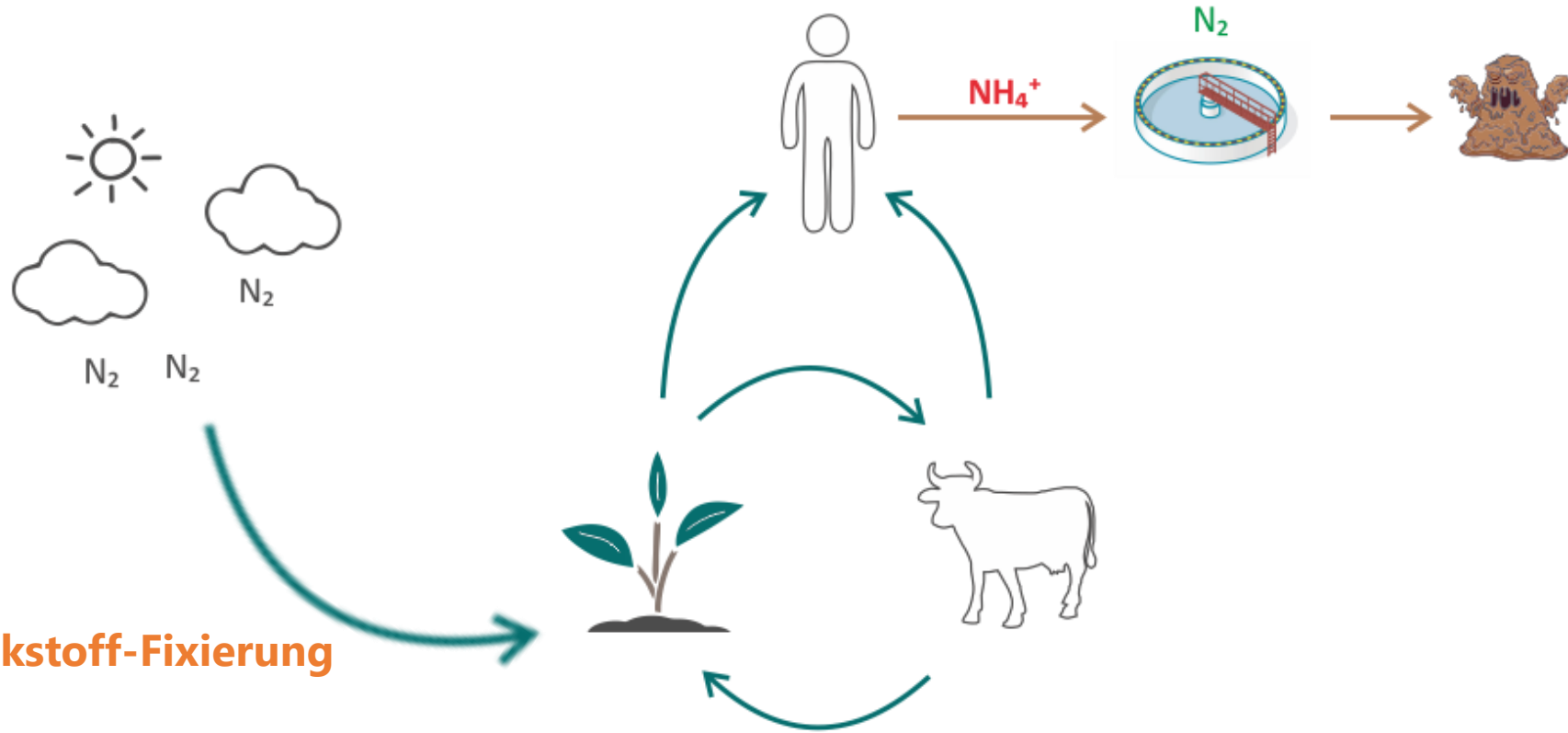


Natürliche Stickstoff-Fixierung

Kläranlage

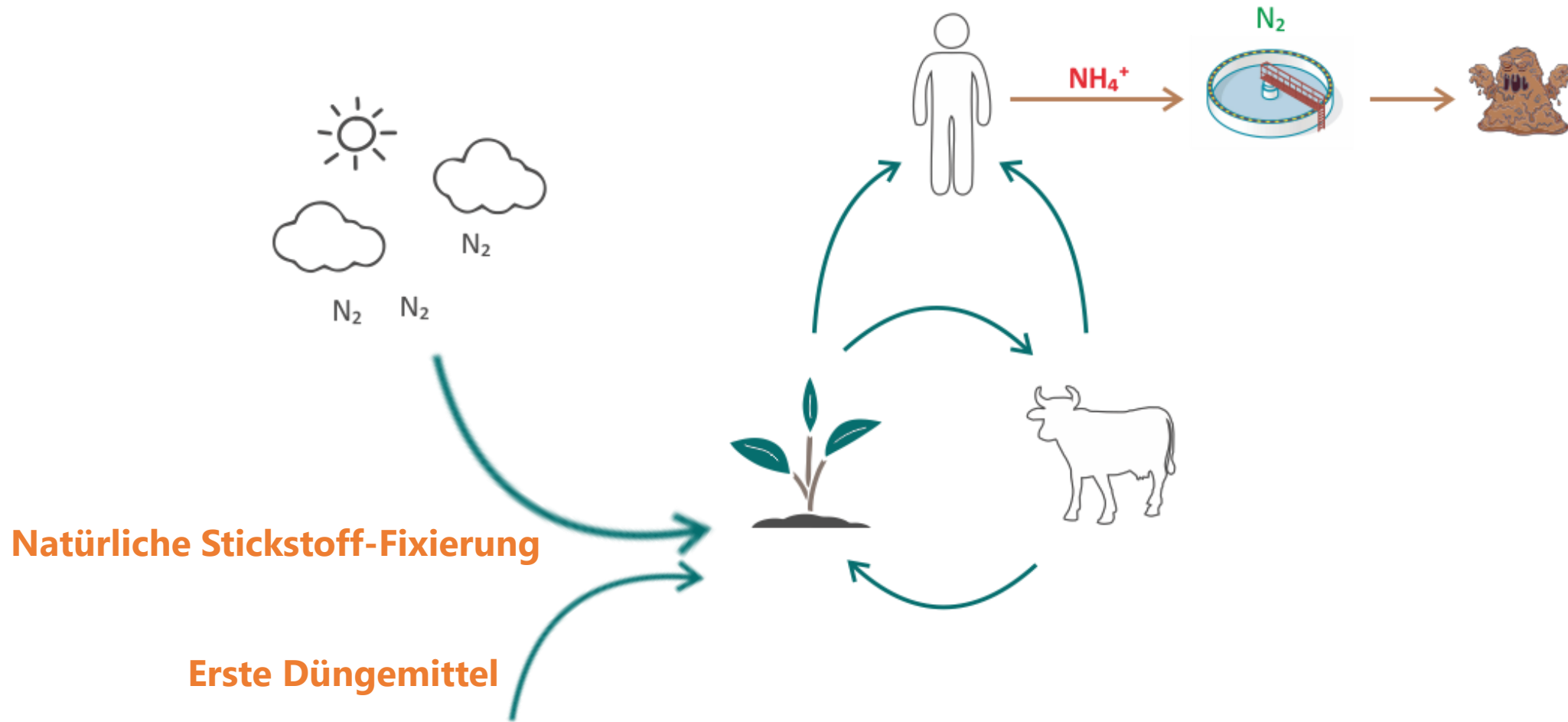


Stickstoffkreislauf und der Mensch



Natürliche Stickstoff-Fixierung

Stickstoffkreislauf und der Mensch



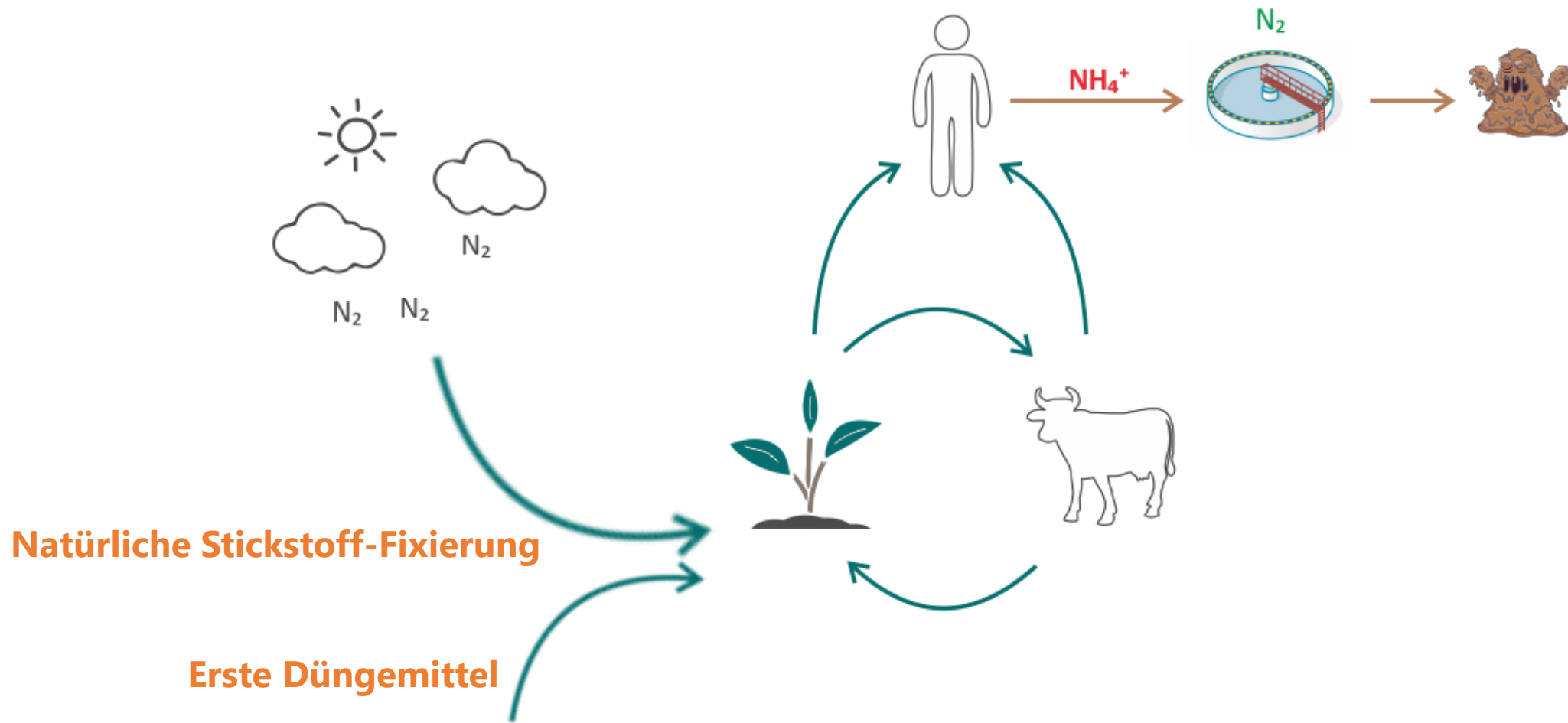
Natürliche Düngemittel

- Ab ca. 1850: erste Düngemittelunternehmen (Deutschland, England)
- Rohstoffe
 - Salpeter - N
 - Guano (Exkrememente von Seevögeln/Fledermäusen auf Kalkstein) - P
- Chilesalpeter (Natriumnitrat; NaNO_3)
- Importiert aus Südamerika
- 1879 bis 1884: Salpeterkrieg

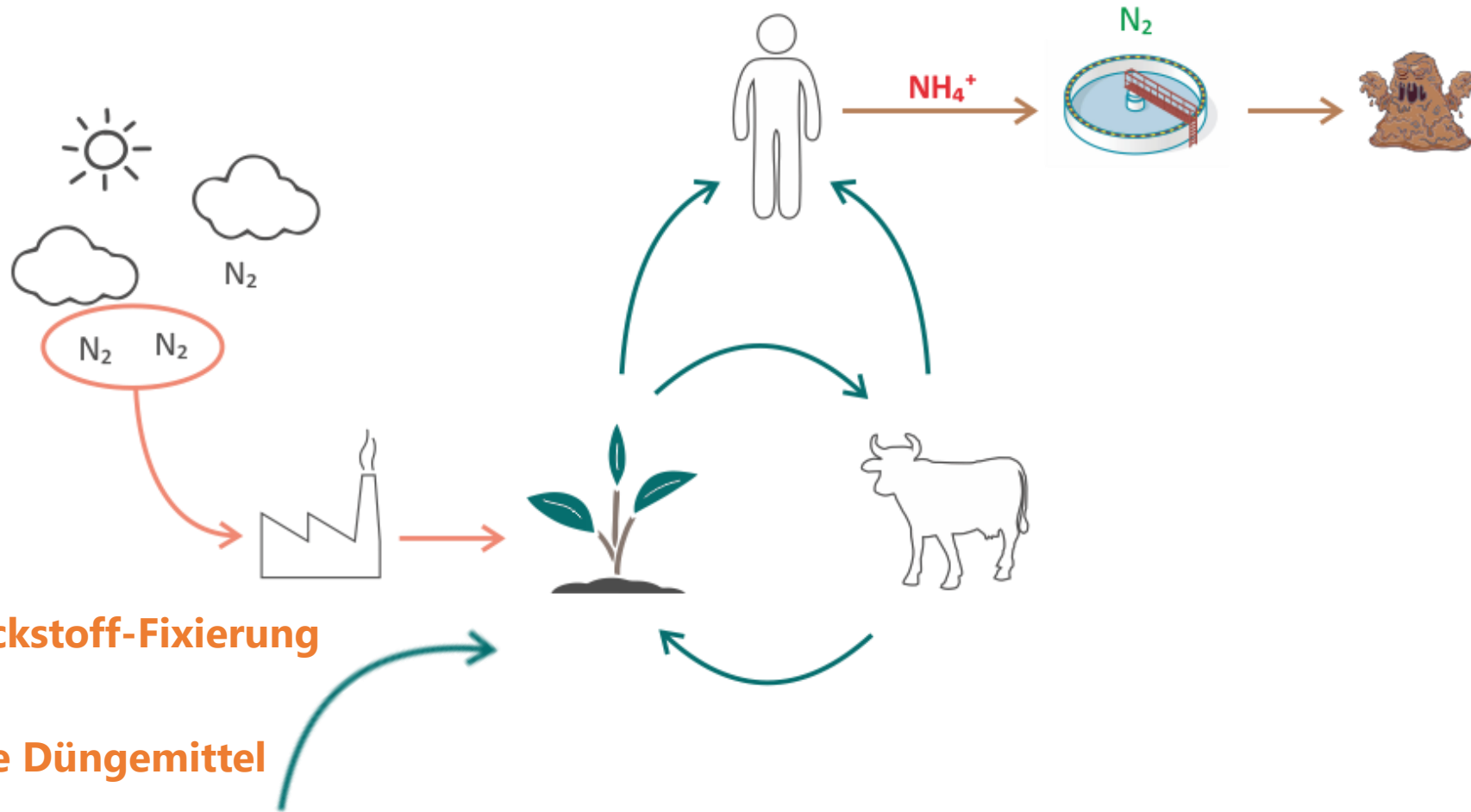


Grafik: en:User:Acatenazzi, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons

Stickstoffkreislauf und der Mensch

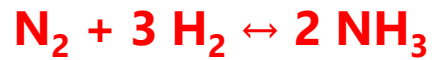


Stickstoffkreislauf und der Mensch



Technische Stickstoff-Fixierung

- William Crookes (1898): Notwendigkeit zur chemischen N-Fixierung: „Brot aus Luft“
- Fritz Haber (1909):



- Carl Bosch und BASF (1913):
 - Technische Realisierung, Reaktorbau

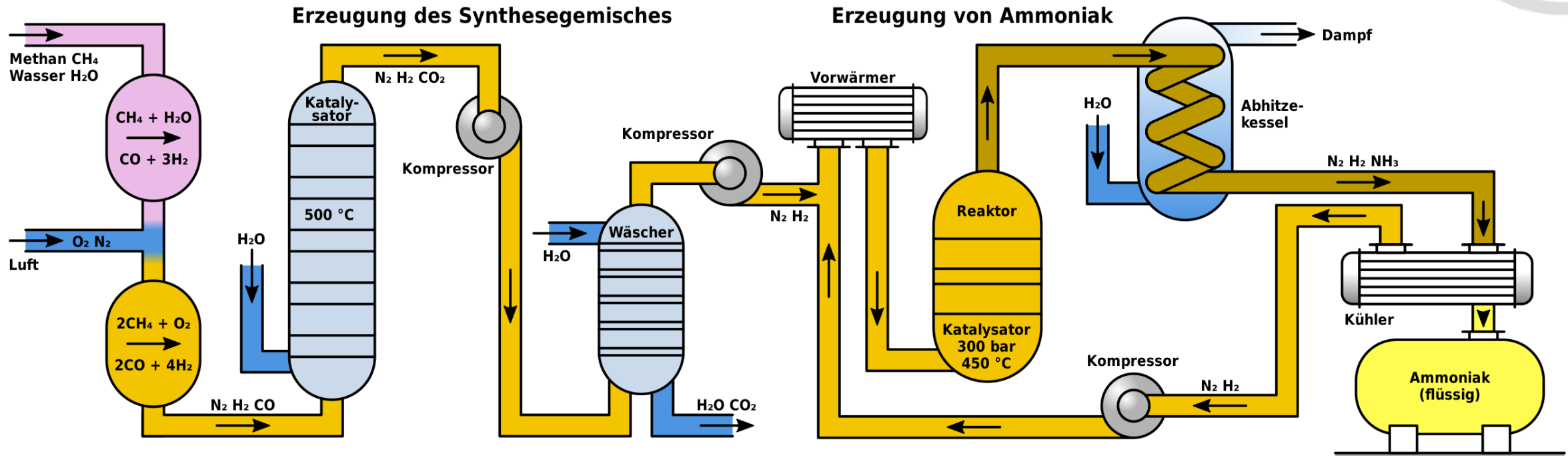


Technische Stickstoff-Fixierung



Haber-Bosch-Prozess

Moderne Anlagen: ~ 3000 t NH₃/Tag



- Primärreformer
- Lufteinspeisung
- Sekundärreformer
- CO-Konvertierung
- Waschturm
- Ammoniakreaktor
- Wärmetauscher
- Ammoniakcondensator

Grafik: Von Sven - Eigenes Werk, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3167578>

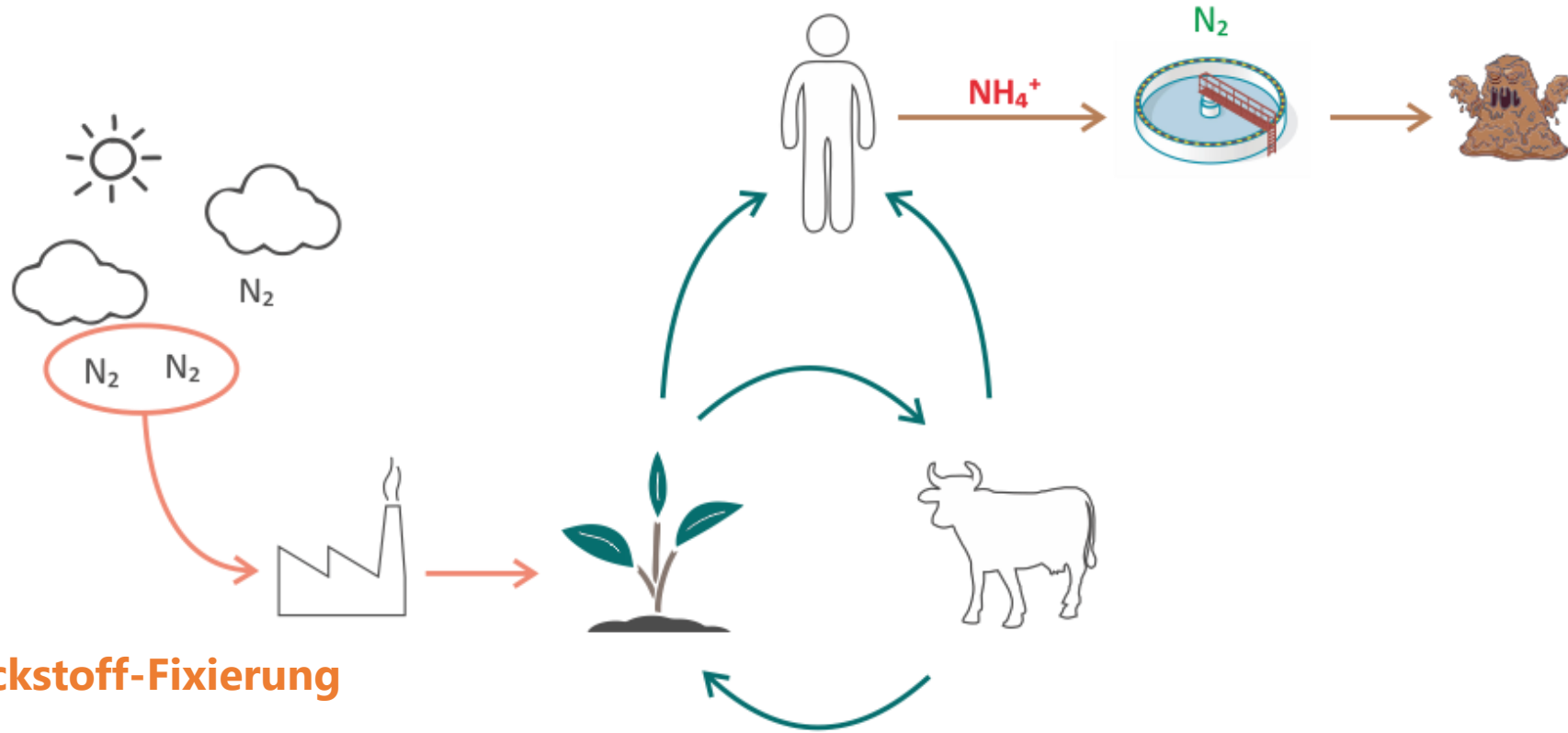
Technische Stickstoff-Fixierung



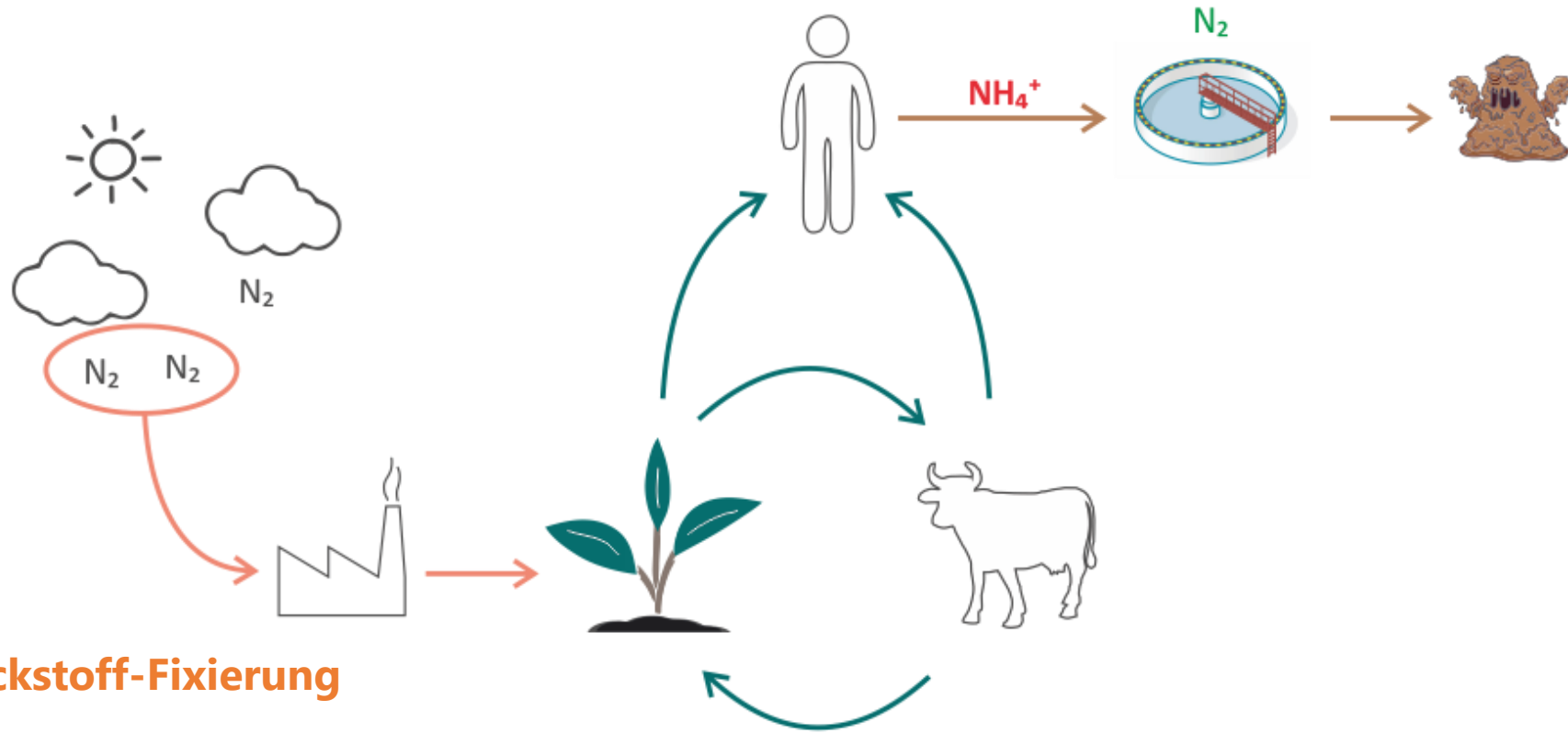
- Haber-Bosch-Prozess
- Basiert auf Erdgas (fossiler Energie)
- Energiebedarf:
 - Ca. 15-30 GJ / t NH₃
- Emissionen:
 - Ca. 1,9 t CO₂ / t NH₃
- Weltweit:
 - Ca. 150 Mio. t NH₃ / a
 - Rund 1-2 % des Weltenergiebedarf
 - Rund 2-5 % der weltweiten CO₂-Emissionen
 - 40 % des N im menschlichen Körper war 1 x in Haber-Bosch-Prozess

- Produkte
 - 80 % Dünger (Ammoniumnitrat & Harnstoff)
 - Rest: Nitrile/Amide/Amine; Sprengstoffe etc.
- Rolle von Stickstoff in der Pflanzenphysiologie
 - Aufbau von Aminosäuren und Proteinen
 - Bestandteil der Grundstruktur von Chlorophyll (Grünfärbung)
 - fördert Wachstum von Blättern, Stängeln und Wurzeln
 - verbessert die Qualität der Früchte und
 - erhöht den Proteingehalt von Futterpflanzen

Stickstoffkreislauf und der Mensch

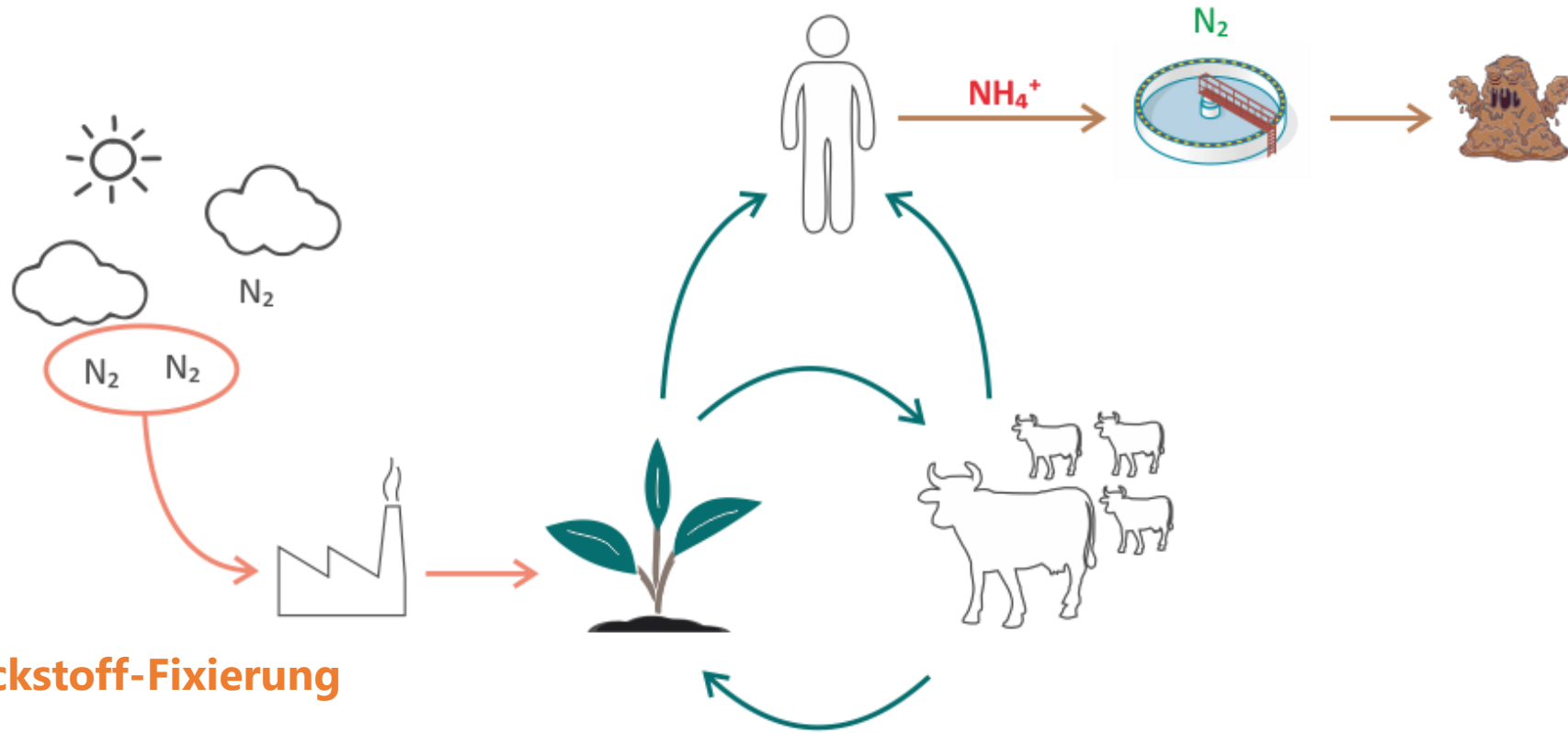


Stickstoffkreislauf und der Mensch



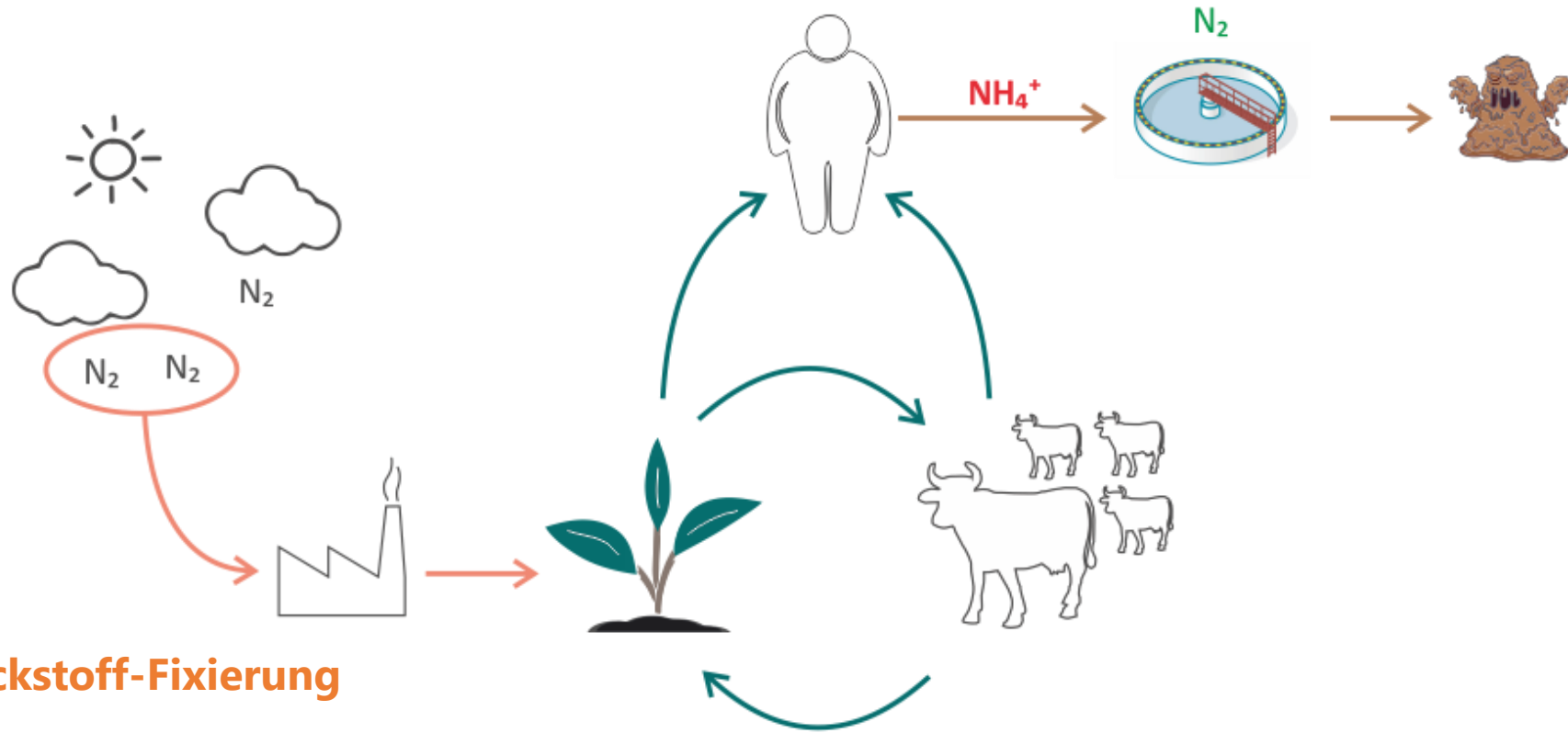
Technische Stickstoff-Fixierung

Stickstoffkreislauf und der Mensch



Technische Stickstoff-Fixierung

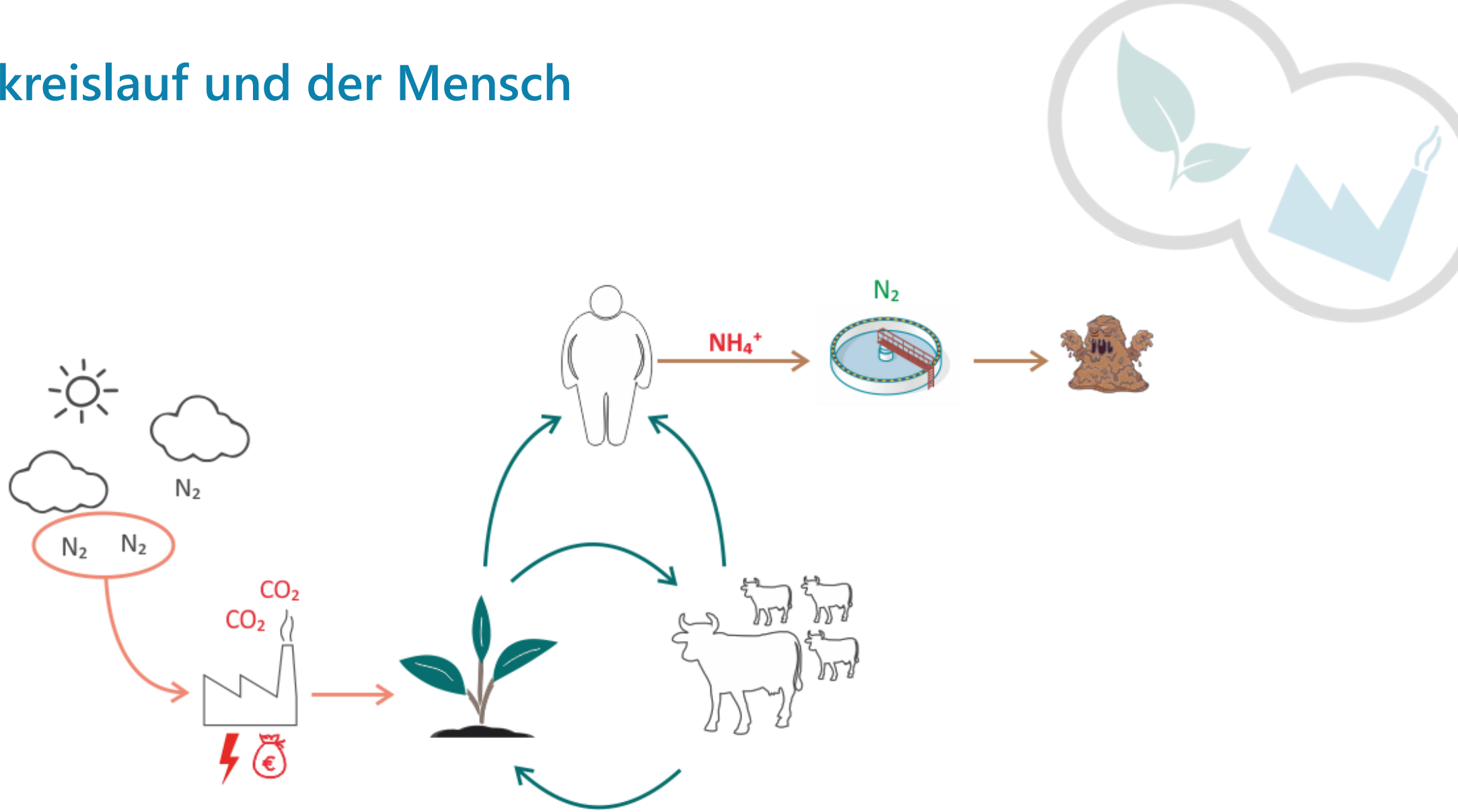
Stickstoffkreislauf und der Mensch



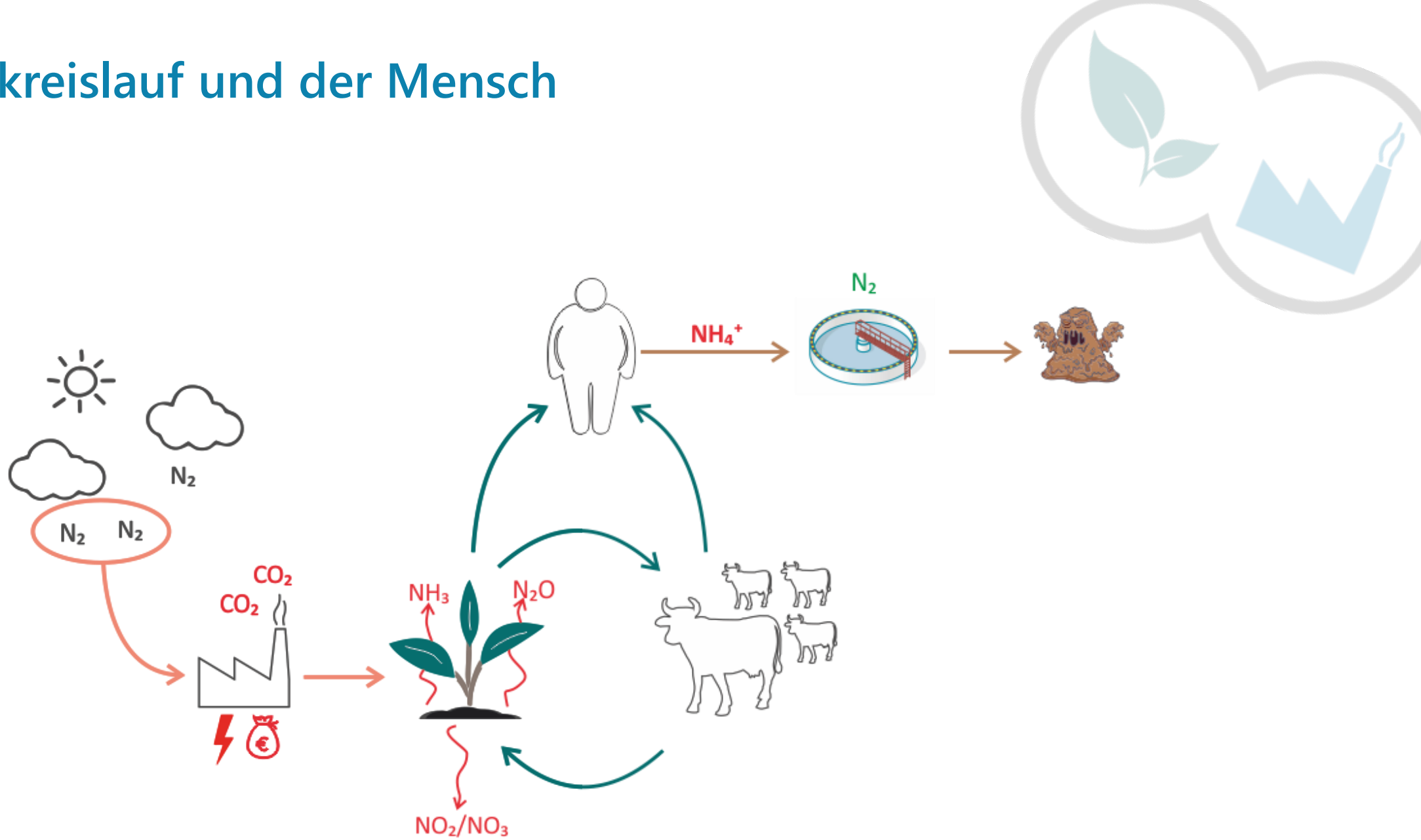
Technische Stickstoff-Fixierung



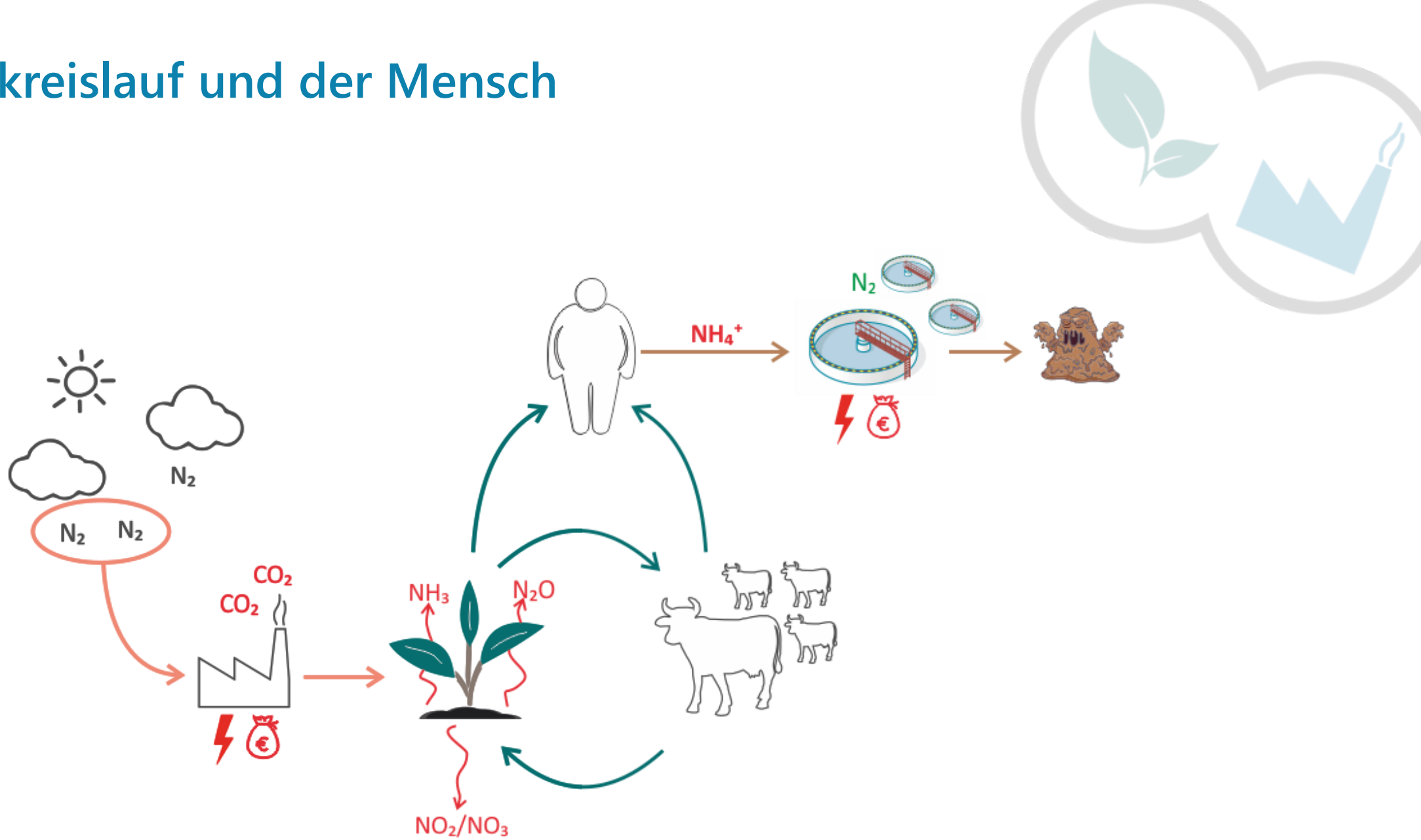
Stickstoffkreislauf und der Mensch



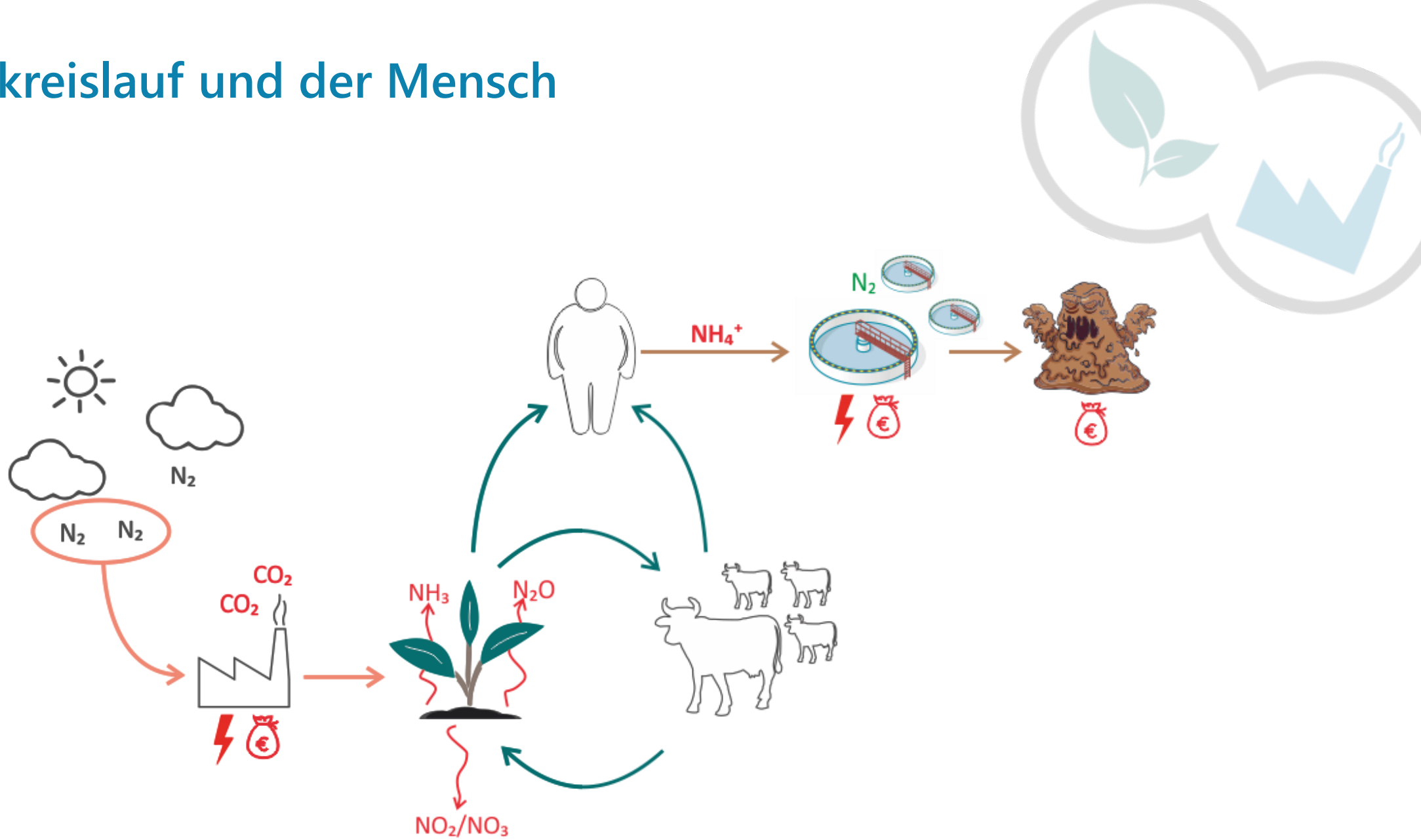
Stickstoffkreislauf und der Mensch



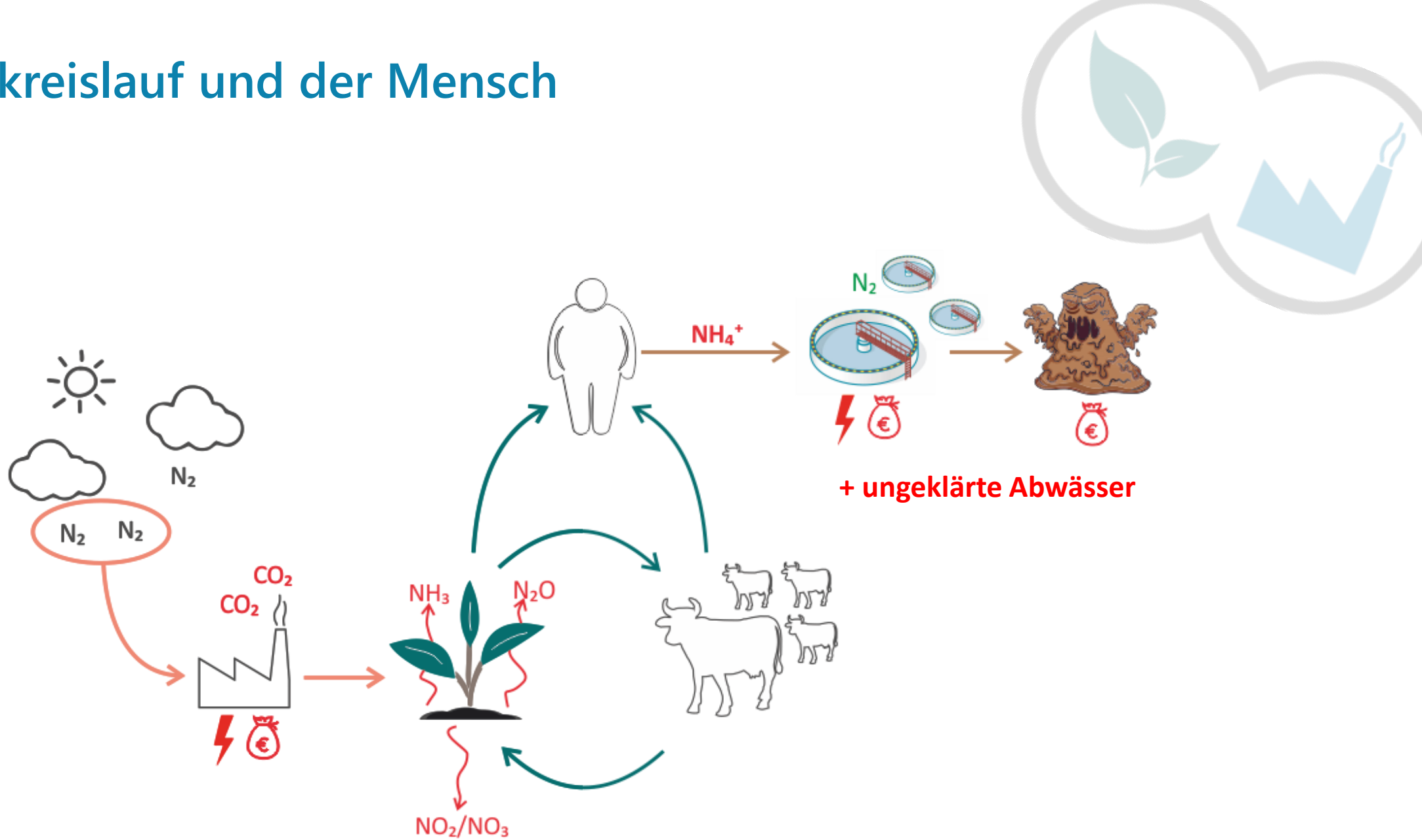
Stickstoffkreislauf und der Mensch



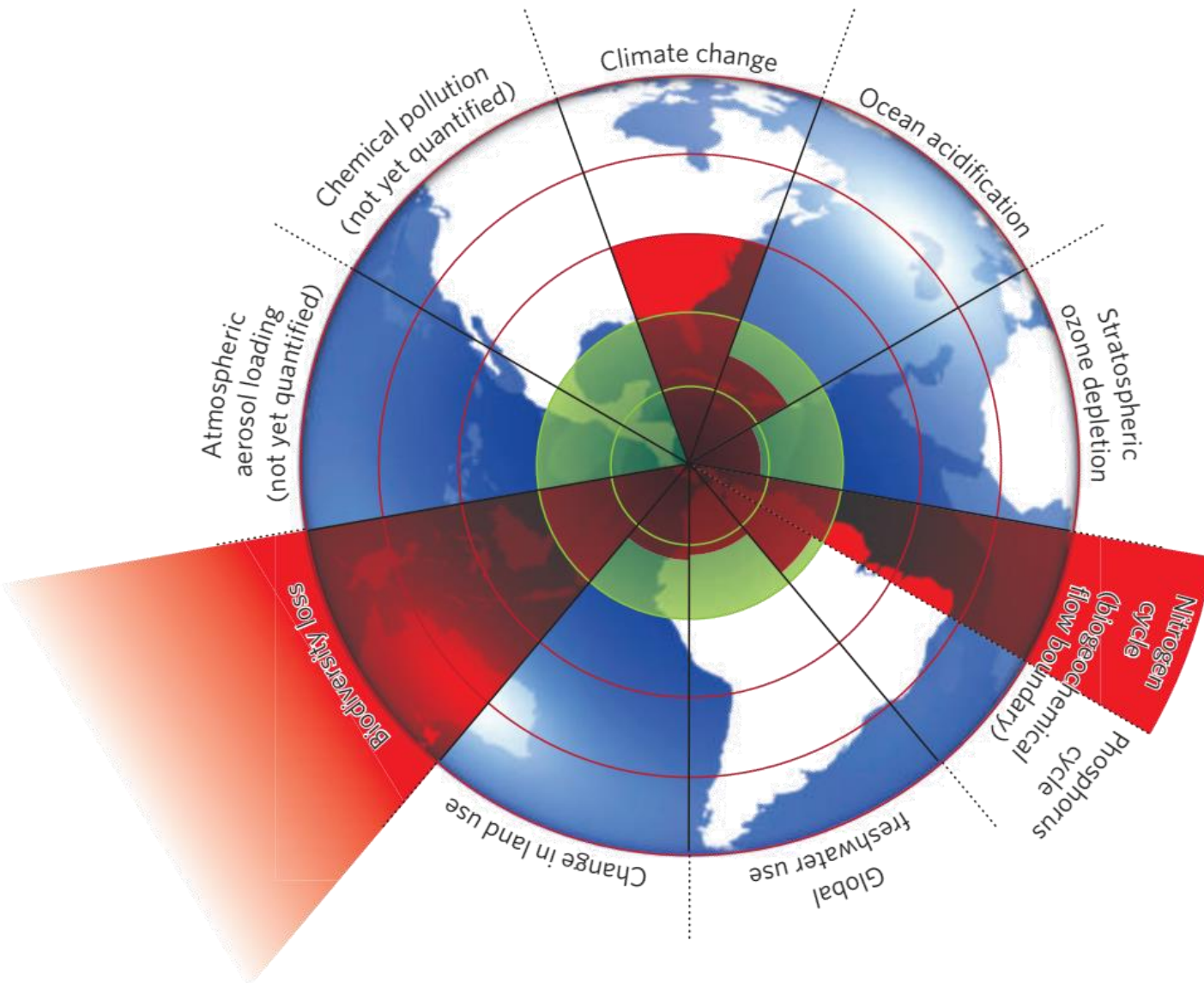
Stickstoffkreislauf und der Mensch



Stickstoffkreislauf und der Mensch



Globale Herausforderungen



“DREI VON NEUN NATÜRLICHEN, PLANETAREN GRENZEN SIND BEREITS ÜBERSCHRITTEN...”

Stickstoff

Natürlicher Kreislauf	35 Mio. t N ₂ a ⁻¹
Menschliche Aktivität	121 Mio. t N ₂ a ⁻¹ (x 3,5)

Phosphor (Kritischer Rohstoff)

Natürl. Kreislauf (Ozeane)	11 Mio. t a ⁻¹
Menschliche Aktivität	~9 Mio. t a ⁻¹ (in Ozeane)

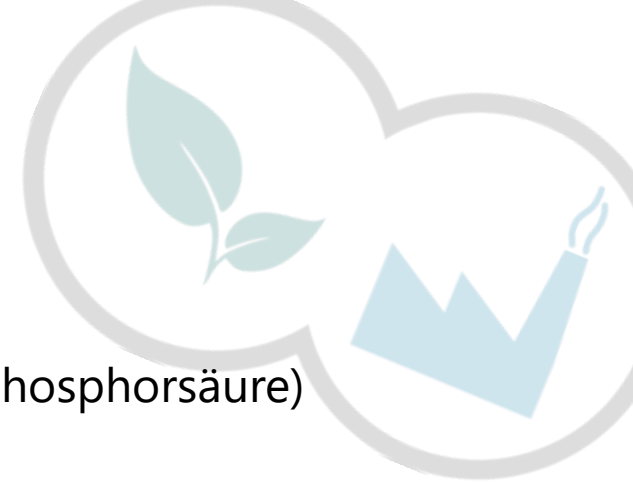
Rockström, J. et al (2009): A safe operating space for humanity, NATURE, Vol 461

Auswirkungen von Nährstoffüberschüssen



- ▀ Eutrophierung
- ▀ Algenblüten
- ▀ Anoxische Gewässer

Phosphor



- Henning Brandt (1669): Entdeckung elementaren Phosphors (weiß) in Urin - leuchtet im Dunklen
- Rolle von Phosphor in der Pflanzenphysiologie:
 - Zellmembranen (Phospholipide)
 - DNA-Aufbau / ATP
 - Stimuliert Keimung und kräftigt Halme/Stängel
- Herstellung: überwiegend aus Phosphatgestein (Apatit; $\text{Ca}_5[(\text{F},\text{Cl},\text{OH})|(\text{PO}_4)_3]$)
 - Durch Säureaufschluss

- Herstellprozess (pro Tonne Phosphorsäure)
 - 9,5 t Phosphaterz
 - 6,5 t Bergematerial
 - 21,8 t Abfälle (Phosphorgips)

- Halden (Bsp. Litauen)



Grafik: Photo taken on 17 April 2012; Author: Bearas; CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons

Phosphatkrise

- Weltweit:
rund 260 Mio. t Phosphatgestein a⁻¹
-> daraus ca. 20 Mio. t P
über 80 % für Düngemittel genutzt

- überwiegender Teil aus Lagerstätten in China, USA & Marokko

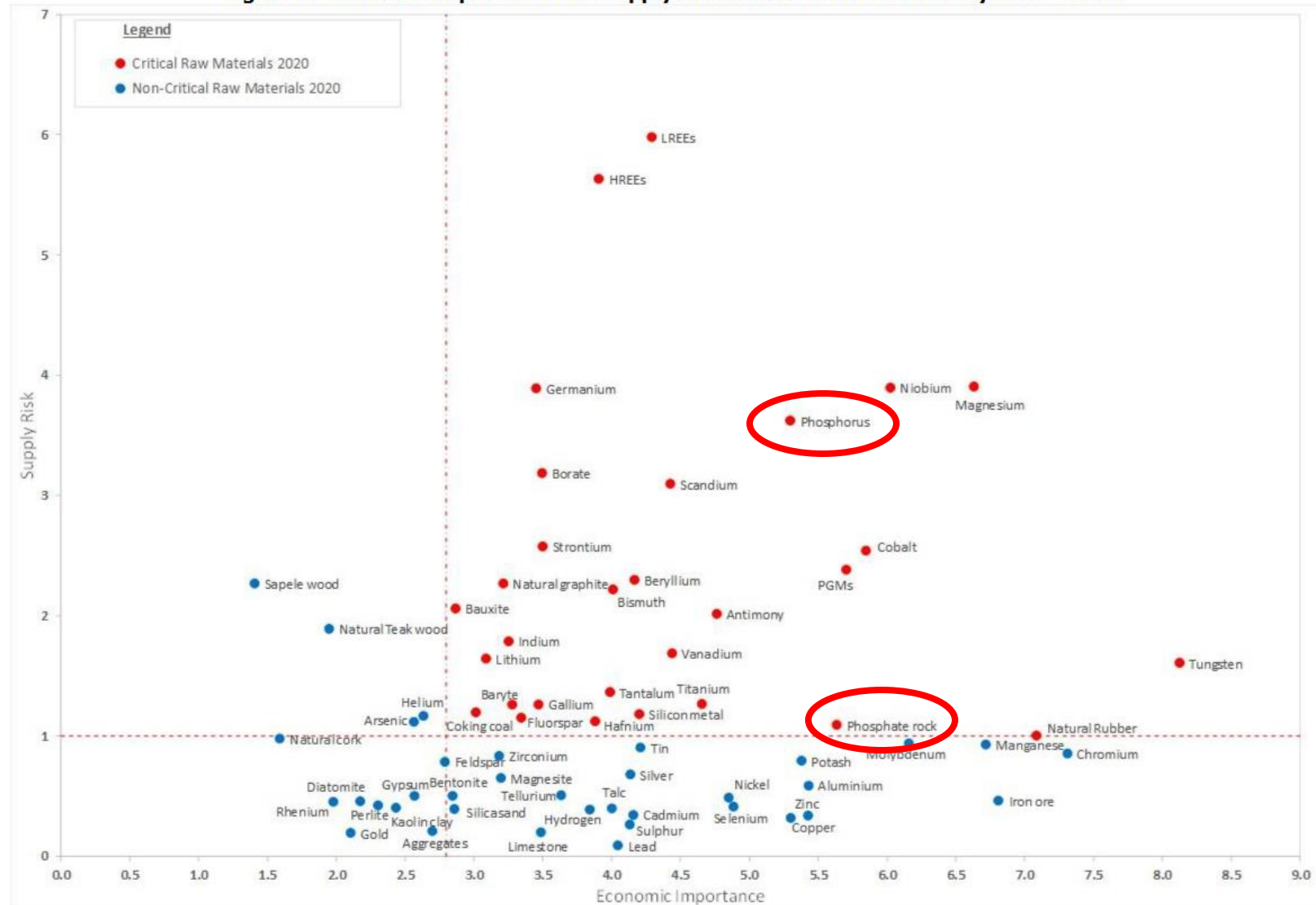
- Phosphorvorräte auf der Erde begrenzt und lokal ungleich verteilt

- EU: zu 90 % von Importen abhängig

- Phosphatmangel und steigende Preise für Phosphatdünger

-> **KRITISCHE ROHSTOFFE**

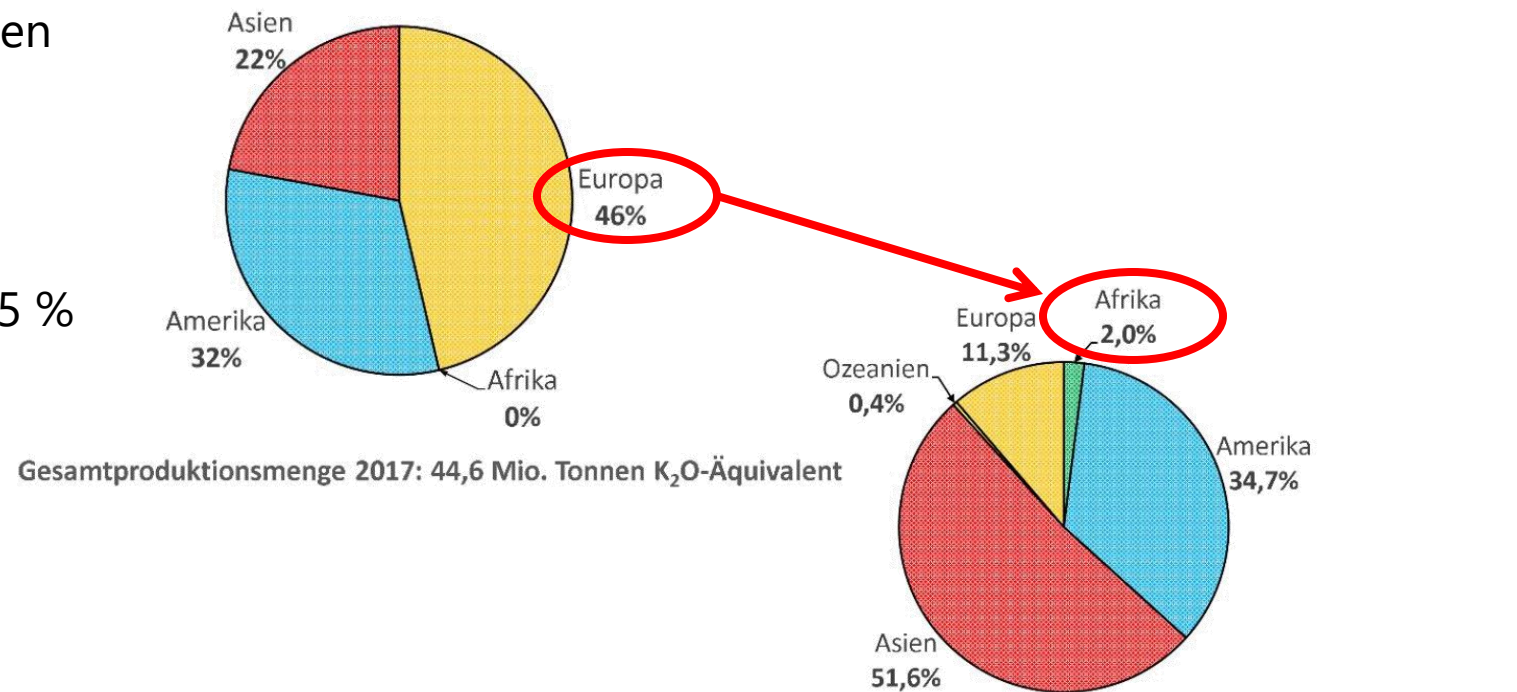
Figure A: Economic importance and supply risk results of 2020 criticality assessment



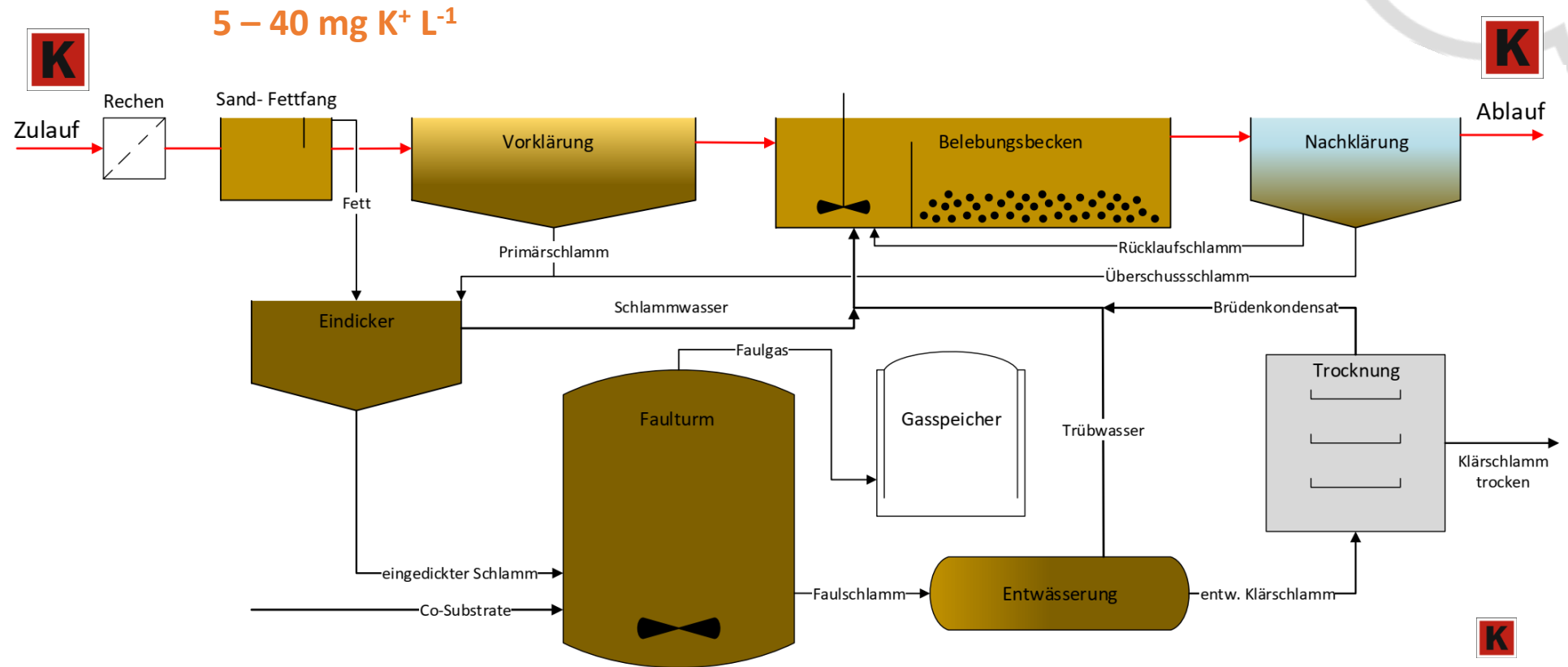
Kalium

- Rolle von Kalium in der Pflanzenphysiologie:
 - Beeinflusst Enzymaktivität
 - Pflanzenwachstum
 - Widerstandsfähigkeit gegen Krankheiten
- Abbau aus unterirdischen Kalilagerstätten (Kalisalze aus Evaporiten): ~ 70 % weltweit
- Gewinnung aus Salzseen/Salzlösungen: ~25 % weltweit
- Globale Produktion: ~ 50 Mio. t K_2O
- Ca. 85 % davon in Agrarindustrie

- Kaum Ressourcenknappheit
- Aber Verteilungsproblem

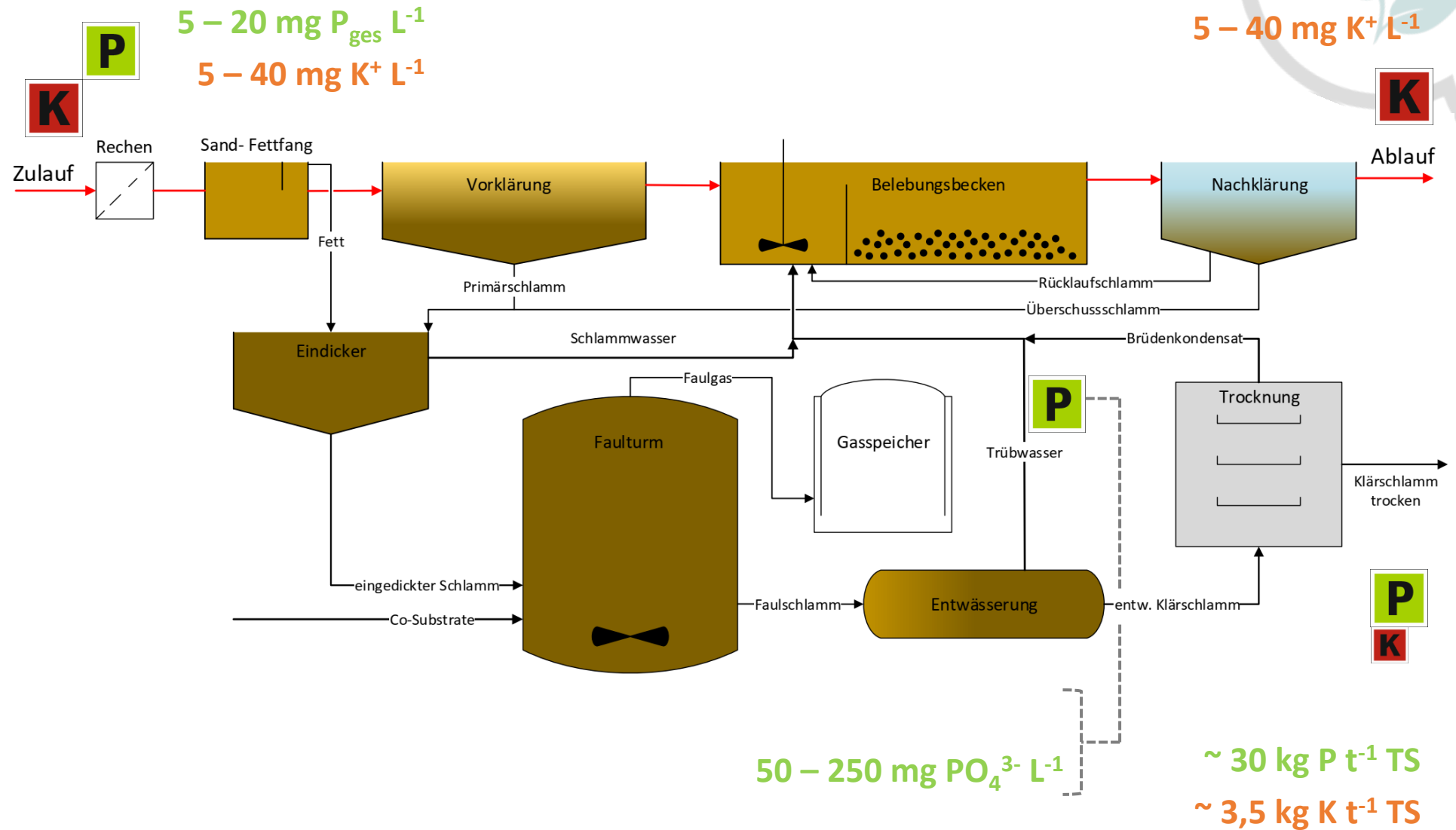


Nährstoffe an Kläranlagen



$\sim 3,5 \text{ kg K t}^{-1} \text{ TS}$

Nährstoffe an Kläranlagen



Nährstoffe an Kläranlagen

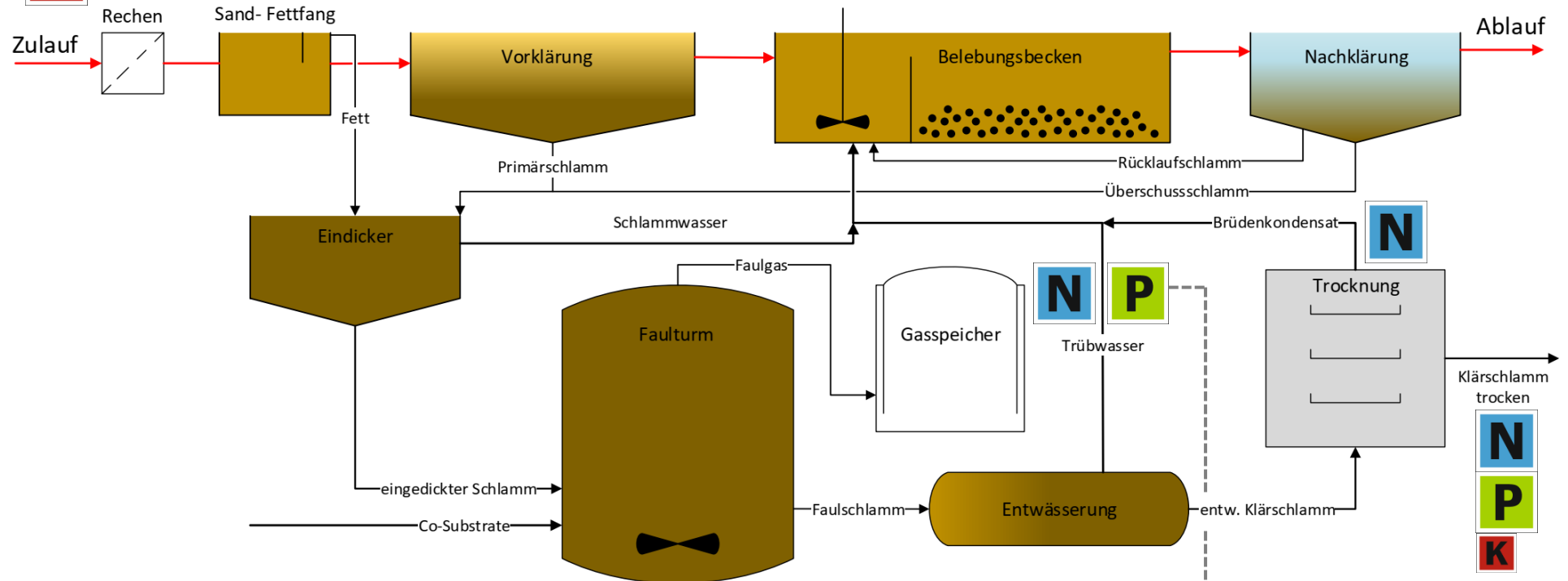
30 – 100 mg NH_4^+ L⁻¹

5 – 20 mg P_{ges} L⁻¹

5 – 40 mg K^+ L⁻¹



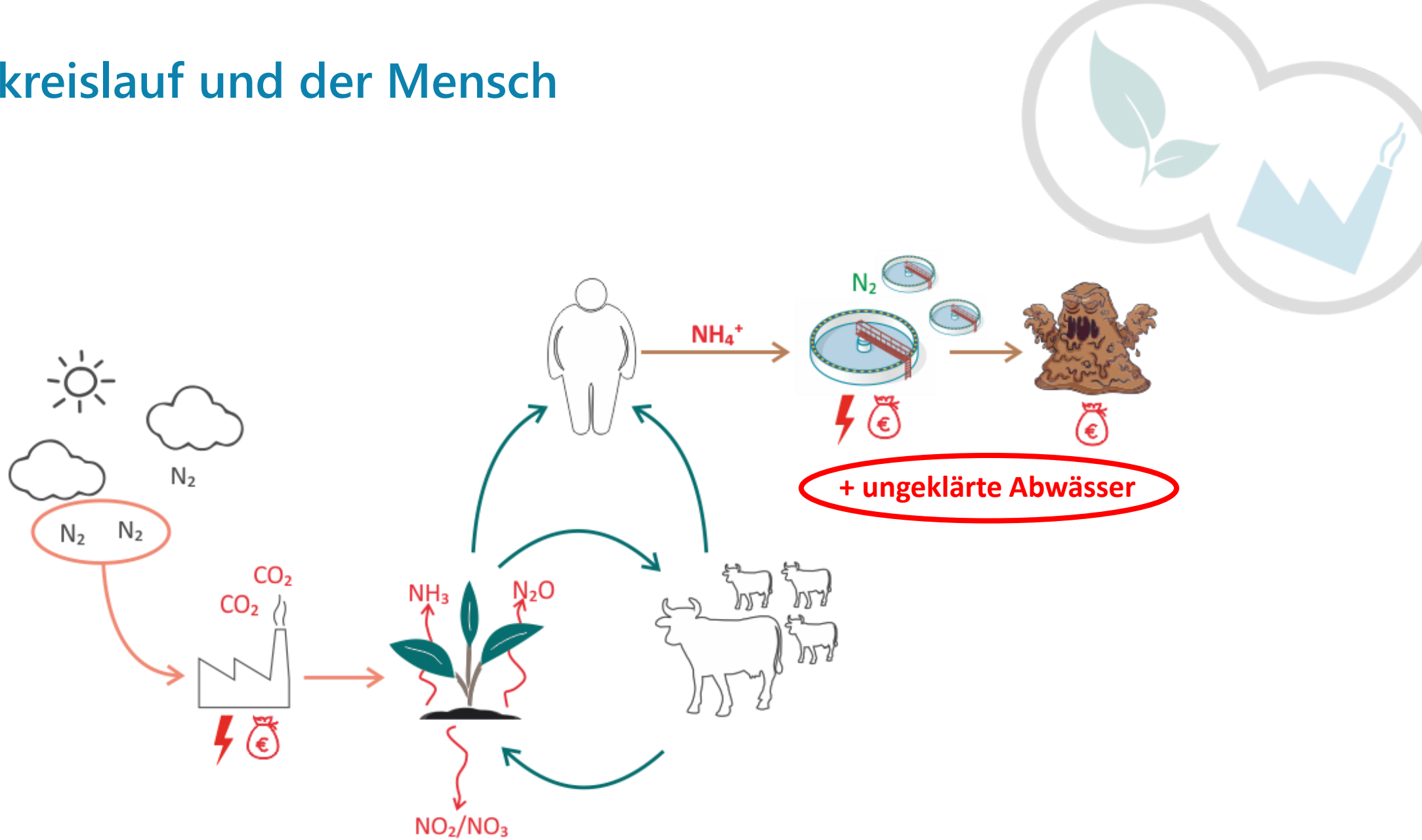
5 – 40 mg K^+ L⁻¹



500- 1500 mg NH_4^+ L⁻¹
50 – 250 mg PO_4^{3-} L⁻¹

~ 40 kg N t⁻¹ TS
~ 30 kg P t⁻¹ TS
~ 3,5 kg K t⁻¹ TS

Stickstoffkreislauf und der Mensch



Abwässer weltweit



- ▀ Jährlich: rund 43,2 Mio. t Stickstoff und 8,6 Mio. t Phosphor über die Flüsse in die Weltmeere

- = 2 x natürlicher Stickstoffeintrag
 - = 8 x natürlicher Phosphoreintrag

- ▀ Hauptquelle: ungeklärte Abwässer

- Nordatlantik/Ostsee: 10-15 % ungeklärt
 - Mittelmeer: 53 % ungeklärt
 - Südasien: 85 % ungeklärt

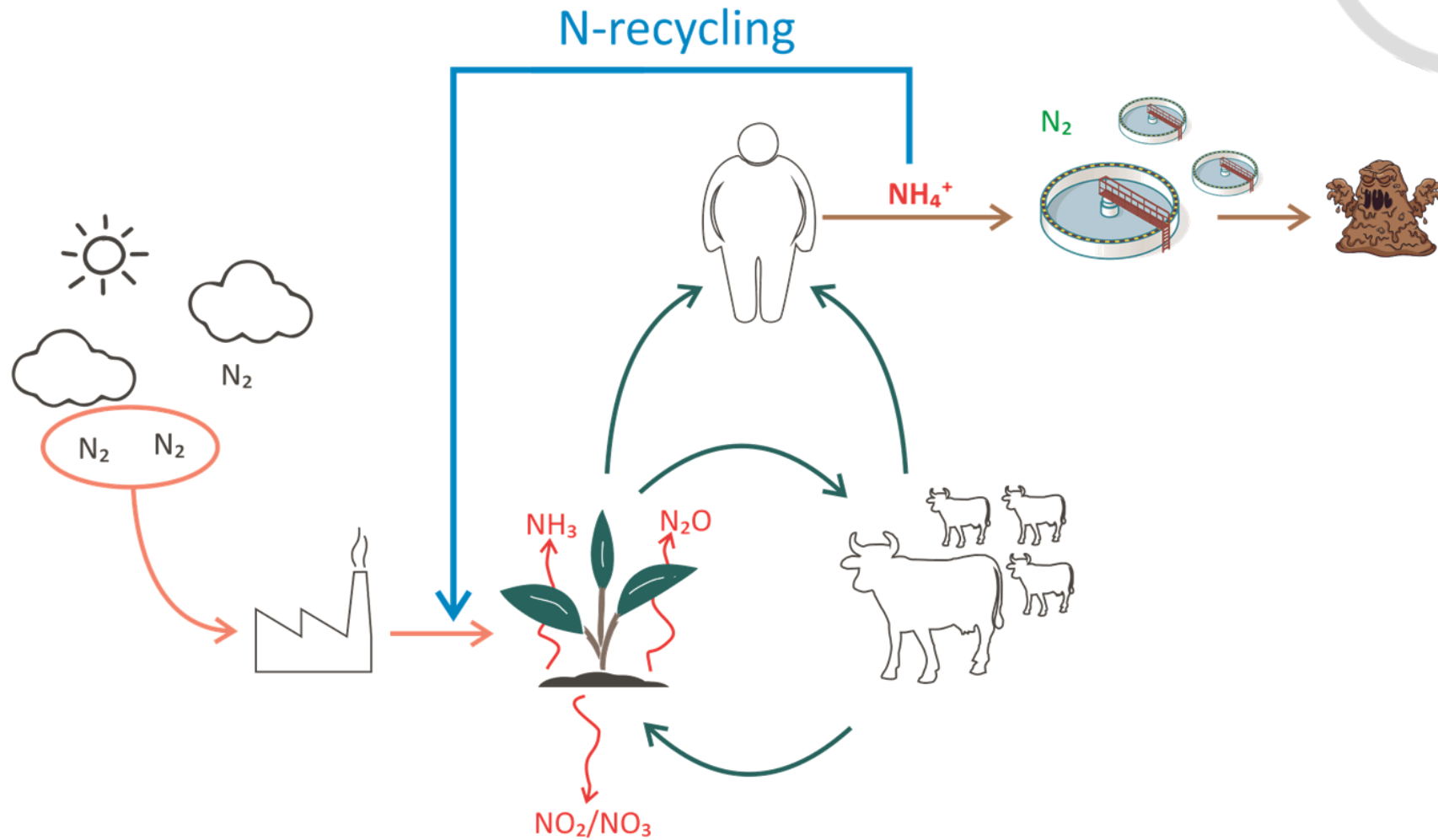
- ▀ Potential zur Nährstoffrückgewinnung

- 380 Milliarden m³ Abwasser
 - ~ 16,6 Mio. t Stickstoff
 - ~ 3 Mio. t Phosphor

- ▀ Annahme: Anstieg Düngerverbrauch 40-50% in nächsten 40 Jahren

- ▀ Nährstoffeinträge steigen auch an

Nährstoffrecycling



Nährstoffrückgewinnung



N

- Strippung, Ionentauscher-Loop-Stripping (ILS), Membranverfahren

P

- Flüssigphase: Fällung, ILS
- Klärschlammmasche: thermochemisch, Rücklösung

N P

- Fällung

K

- praktisch keine – in der Entwicklung

Nährstoffrückgewinnungsverfahren



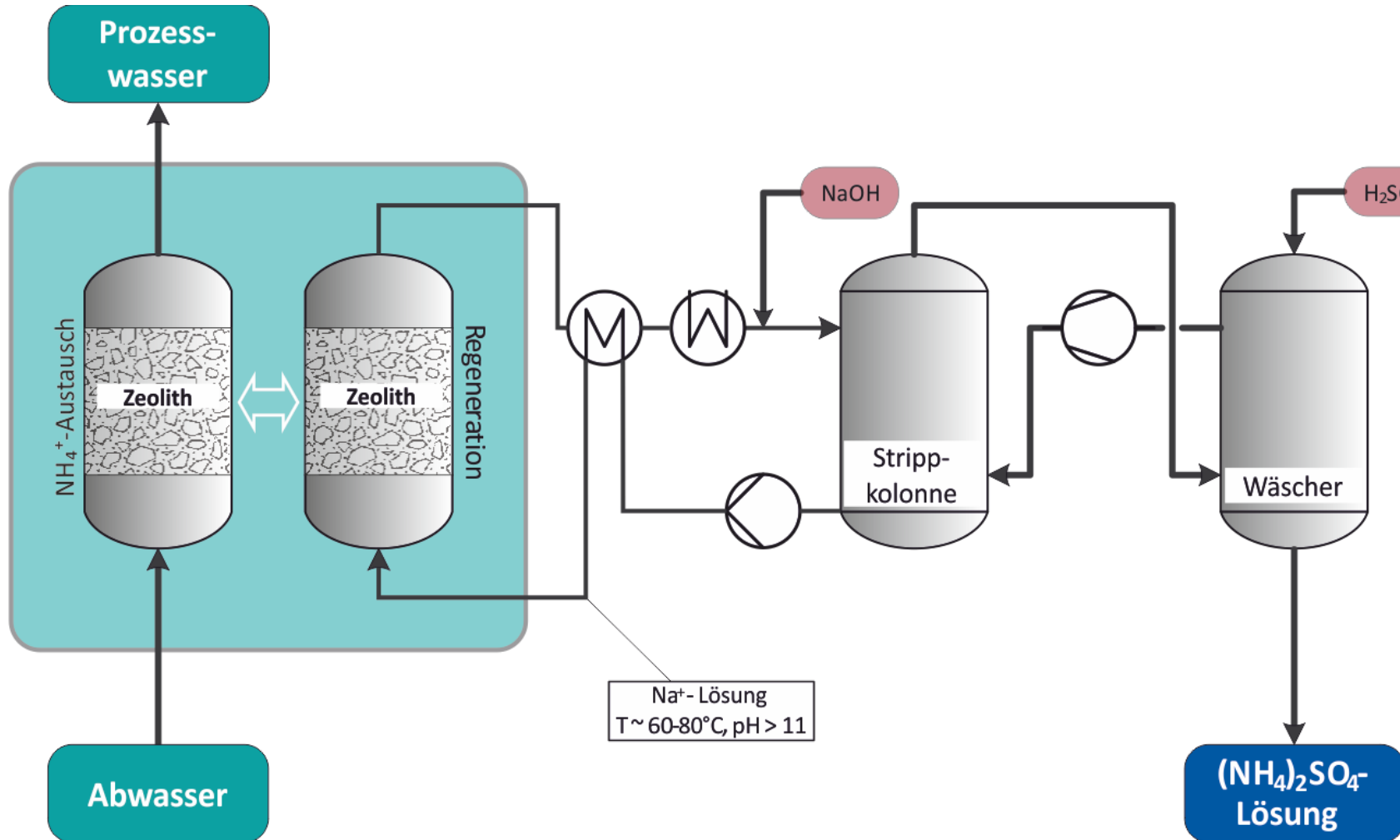
- ☛ Gegenstand aktueller Forschungen
- ☛ D-A-CH-Raum

- ☛ Auswahl (!)
- ☛ <http://www.phosphorusplatform.eu/>

Verfahren	Jahr	Land	Nährstoff	Prinzip	Abwasserstrom	Zusätze	Produkt	Großanlagen	Pilotanlagen
konventionelle Strippung	-	-	N	Strippung	Trübwasser	NaOH, H ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat	8	-
ANAStrip®	2003	GER	N	Strippung	Biogasgülle, Trübwasser	H ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat	2	1
Iontauscher-Loop-Stripping	2015	AUT	N	Iontausch	Trübwasser	NaOH, H ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat	-	1
Crystalactor®	1993	NLD	P	Fällung	Trübwasser	H ₂ SO ₄ , Ca(OH) ₂	Ca-PO ₄ -Verbindung	-	2
ASH DEC	2007	AUT	P	thermochemisch	Klärschlammasche	MgCl ₂ , CaCl ₂	Ca-, Mg-Phosphate	-	1
RecoPhos	2019	AUT	P	thermochemisch	Klärschlammasche	C-Träger	Phosphor(-säure)	-	1
MEPHREC®	2014	GER	P	thermochemisch	Klärschlammasche	Koks	Phosphatreiches Granulat	-	1
Tetraphos®	2015	GER	P	Rüchlösung	Klärschlammasche	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ , Metallsalze	1 (IBN 2020)	1
P-RoC®	2011	GER	P	Fällung	Trübwasser	Calcium-Silicat	Calciumphosphat	-	1
PHOSPAQ® und ANPHOS®	2006	NLD	NP	Fällung	Trübwasser, Hauptstrom	MgO	Struvit	6	-
NeReSys®	2011	BEL	NP	Fällung	Trübwasser	NaOH, MgCl ₂	Struvit	3	-
PHOSNIX	2001	JPN	NP	Fällung	Trübwasser	NaOH, Mg(OH) ₂	Struvit	2	-
PEARL®	2007	CAN	NP	Fällung	Trübwasser	NaOH, MgCl ₂	Struvit (Crystal Green®)	4	-
AirPrex®	2008	GER	NP	Fällung	Faulschlamm (anaerob)	MgCl ₂	Struvit (Berliner Pflanze®)	3	-

Nährstoffrückgewinnungsverfahren

„Ionentauscher-Loop-Stripping“ (2014 – 2021)



- Hybridverfahren: Ionenaustausch + Luftstrippung = Prozessintensivierung
- Möglichkeit kompakte / mobile Nachrüstaggregate für bestehende Anlagen zu bauen
- Abwassereigenschaften werden nicht wesentlich verändert
- Robust gegenüber Verunreinigungen

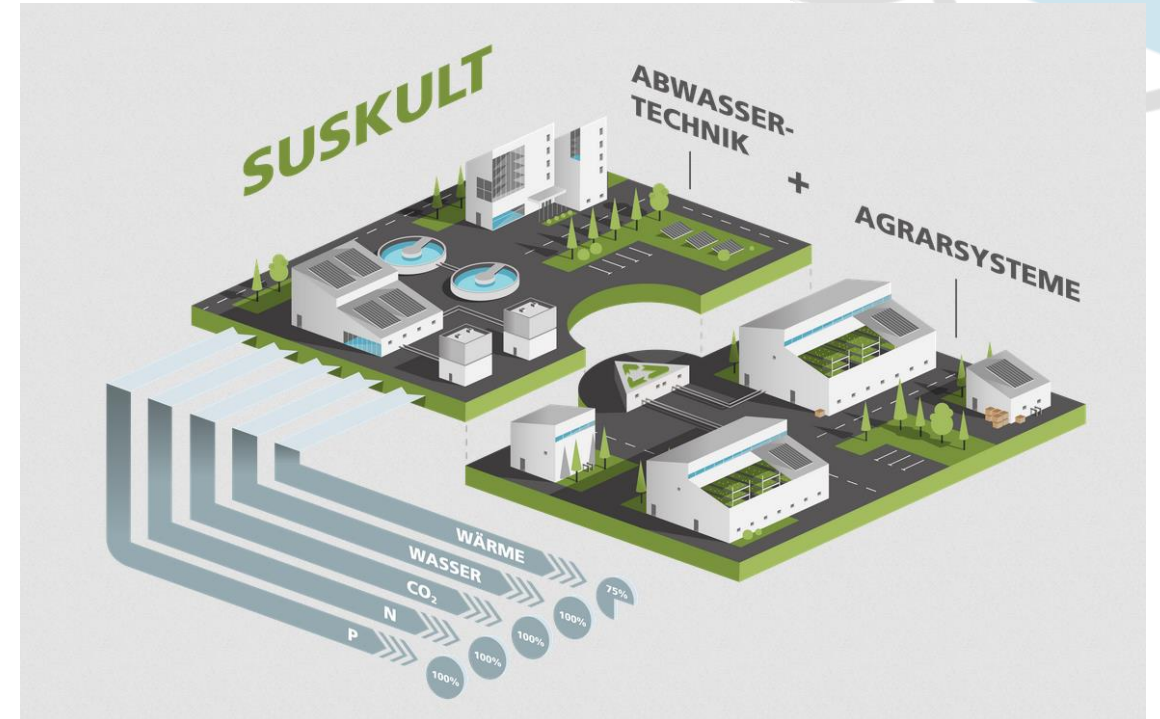
ILS-Verfahren

- ▀ Mobile Pilotanlage (6m-Container)
- ▀ 3 Zeolithkolonnen mit je 120 kg
- ▀ Behandlungskapazität: 500 L h⁻¹



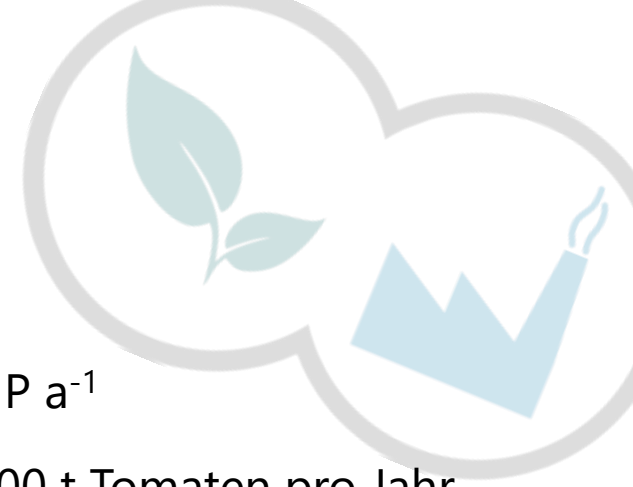
Fotos © Christof Industries

- Oder: wie man an Kläranlagen Gemüse produziert...
- Nachhaltige und regionale Lebensmittel der Zukunft
- Kläranlage als NEWtrient-Center
- ZIEL 2024: Umsetzung einer in eine bestehende Kläranlage integrierte Nahrungsmittelproduktion von ca. 40 t Gemüse pro Jahr in Form einer Pilotanlage



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

 **Fraunhofer**
UMSICHT



☛ Kläranlage Emschermündung

1976 gebaut, damals größte Kläranlage Europas

Zulauf: 10.000 - 30.000 L Wasser pro Sekunde
Ausbau: 930.000 EWG
Faultürme: 3 x 17.000 m³



☛ rund 4 000 t N a⁻¹ und 660 t P a⁻¹

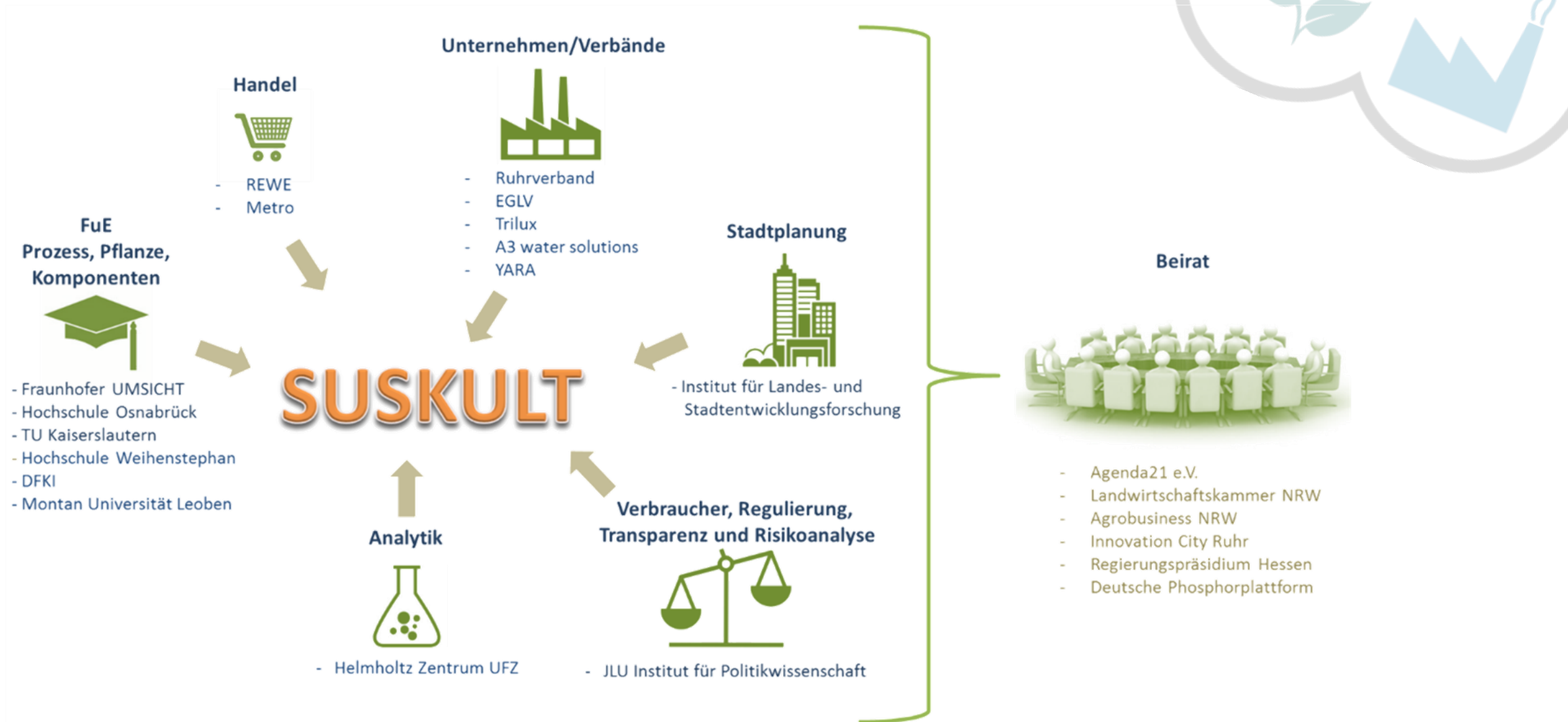
-> Nährstoffe für etwa 2 000 000 t Tomaten pro Jahr

☛ Herausforderungen

- ☛ Technologie: NPK-Düngerlösungen
- ☛ Pflanzenauswahl / Hygiene / Akzeptanz



SUSKULT



Danke und Schöne Feiertage!



<http://vtiu.unileoben.ac.at/renewmat>