



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 41 31 296 A 1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 05 G 1/00**  
C 05 F 3/00  
C 05 F 3/06  
A 01 C 3/00  
// (C05G 1/00,C05C  
3:00)C05D 3:02

21 Aktenzeichen: P 41 31 296.1  
22 Anmeldetag: 20. 9. 91  
43 Offenlegungstag: 25. 3. 93

DE 41 31 296 A 1

71 Anmelder:  
Halfter, Georg, Dr., 7889 Grenzach-Wyhlen, DE

72 Erfinder:  
gleich Anmelder

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 37 26 961 C2  
DE 35 13 480 C1  
DE 29 30 060 C3  
DE-PS 8 68 912  
DE 37 09 521 A1  
DE 37 03 093 A1  
DE 32 03 680 A1  
SU 16 54 294 A1

54 Verfahren und Apparatur zur Aufbereitung von Tierexkrementen, Gülle und Jauche

57 Verfahren zur Aufbereitung von Tierexkrementen, Gülle und Jauche - Flüssigstoffe genannt - zum Zwecke der Nutzbarmachung des im Flüssigstoff enthaltenen Ammoniaks als chemisch gebundenes, nichtflüchtiges Pflanzendüngemittel, sowie der thermischen Entsorgung der chemisch nicht einfach reagiblen, umweltbelastenden Inhaltsstoffe der Flüssigstoffe, beziehungsweise aus dem Verfahrensablauf resultierender Reststoffe wie Ammoniakreste, Methan- gas oder gasförmige Geruchsstoffe, zum Beispiel des Typs der Skatole und Mercaptane, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Flüssigstoffen nichtgebundene und/oder gelöste Ammoniak durch Zusatz von Kohlendioxid und Gips zu den Flüssigstoffen in ein nichtflüchtiges, von den Pflanzen gut aufnehmbares Stickstoffdüngemittel überführt wird und als Kohlendioxidquelle vorzugsweise Stallabluft genutzt wird, und die Flüssigstoffe generell in einem Stripingverfahren durch Einleiten von Sauerstoff, vorzugsweise in Form von Luft und insbesondere Stallabluft, von den Geruchsstoffen, Restammoniak und aus der Stallabluft stammendem Methan und sonstigen flüchtigen Stoffen entlastet werden, die bei Austritt aus der Apparatur, thermisch-katalytisch oder mit Hilfe von brennbarem Gas verbrannt werden.

DE 41 31 296 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Apparatur zur Aufbereitung von Tierexkrementen, Gülle und Jauche — im weiteren unter dem Begriff Flüssigstoffe zusammengefaßt — zwecks Bindung und Überführung der in den Flüssigstoffen enthaltenen Stickstoffverbindungen, hauptsächlich von Ammoniak, in von den Pflanzen leicht aufnehmbare Düngemittel, sowie zwecks Reduzierung der in den Flüssigstoffen enthaltenen unangenehmen Geruchsstoffe.

Desweiteren betrifft das erfinderische Verfahren gleichzeitig eine Problemlösung zur Aufbereitung und Verbesserung der Stallabluft.

Im Zuge der verstärkten Nutztierhaltung fallen vermehrt Flüssigstoffe und Stallabluft an, die die Umwelt zum Teil erheblich schädigen können und die Produktionskosten in der landwirtschaftlichen Tierhaltung überproportional ansteigen lassen.

Die Flüssigstoffe werden üblicherweise in Behältern (zum Beispiel Jauche- und Güllegruben), die aus den verschiedensten Materialien (z. Beisp. Stahl, Kunststoff, Holz, Beton) — heute hauptsächlich betonierte Behälter aus Ortsbeton, bestehen können, gesammelt und gelagert.

Dazu zählen auch Behälter von Biogasanlagen, die entgaste Gülle enthalten.

Nach dem aktuellen Stand der Nutztierhaltung wird die Stallabluft fast ausschließlich an die Umwelt abgegeben und verursacht somit Emissionen.

Falls jedoch die Stallabluft gereinigt wird, ohne den Ammoniak- und gegebenenfalls Kohlendioxid- bzw. Methangehalt zu nutzen, so verursacht die einzusetzende Technik und der Betrieb Kosten und erbringt für den Betreiber solcher Anlagen erhöhte Produktionskosten.

Periodisch werden die Flüssigstoffbehälter, meist in Abhängigkeit von der Witterung und dem Volumen des Behälters entleert.

Dies erfolgt, entweder mittels Tankfahrzeugen oder auf Fahrzeugen situierten Tankbehältern, oder direkt mittels Pumpen und Rohrleitungen, auch Pipelines genannt, mit welchen die Flüssigstoffe hauptsächlich auf landwirtschaftliche Nutzflächen wie Acker- und Grünland verteilt werden.

Das Verteilen der Flüssigstoffe erfolgt häufig mittels zentralen Verteilern, zum Beisp. Prallteller, Pendelrohrverteiler, Regnersystemen oder dezentralen Verteilergestängen, bei denen die auszubringenden Stoffe mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen und diese mit Geruchsstoffen und Ammoniak verunreinigen.

Das Verbringen der Flüssigstoffe auf bewirtschaftete Agrarflächen erfolgt seit alters her, weil die Flüssigstoffe wertvolle Pflanzennährstoffe in Form von Stickstoff Phosphor- und Kaliumverbindungen enthalten.

Der somit in den Flüssigstoffen enthaltene Naturdünger, insbesondere in Form von Stickstoffverbindungen, ist, volkswirtschaftlich gesehen, ein Wertstoff der ansonsten auf chemischem Wege hergestellt werden müßte.

Synthetische Stickstoffdüngemittel werden ausschließlich auf der Rohstoffbasis des Stickstoffgehalts der atmosphärischen Luft hergestellt.

Da die Luft nur zu ca. 80% aus Stickstoff besteht muß der Sauerstoffanteil von 20% abgetrennt werden.

Dies geschieht mittels dem sogenannten Lindeverfahren, überwiegend aber, durch Verbrennen des Sauerstoffs zu Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, da der Sauerstoffbedarf als Nebenprodukt des Lindeverfahrens begrenzt ist.

Zur Bindung bzw. Verbrennung des Sauerstoffanteils der Luft werden, um 1 kg Stickstoff herzustellen, mindestens 1 kg Kohlenstoff in Form von Erdgas, Erdöl bzw. Kohle benötigt. Falls keine Koppelprodukte zur Verwertung von Kohlenmonoxid hergestellt werden, fällt in großen Mengen Kohlensäure an, die an die Atmosphäre abgegeben wird, die Berichten zufolge für den sogenannten Treibhauseffekt verantwortlich sind.

Umso wichtiger ist es deshalb den Stickstoffgehalt der Tierexkremente in den Flüssigstoffen und in der Stallabluft, nicht nur nicht zu vernichten, sondern, wie es auch die Aufgabe der Erfindung ist, in eine solche Form zu überführen, daß der Stickstoff als Naturdüngemittel weitestgehend genutzt wird.

Es sollte in diesem Zusammenhang bedacht werden, daß in verschiedenen Weltgegenden die natürlichen Düngemittel aus Tier- und sogar Humanexkrementen aus ökonomischen Gründen oft die einzigen zur Verfügung stehenden Düngemittel sind.

Bei der beschriebenen konventionellen Art der unaufbereiteten Flüssigstoffausbringung gehen 80 bis 90% des Stickstoffgehalts verloren.

Der Großteil entweicht als nichtgebundener Stickstoff, wie zum Beispiel Ammoniak, in die Atmosphäre. Teils sofort während der Ausbringung der Flüssigstoffe im Sprühverfahren, teils in Abhängigkeit von den Klimaverhältnissen und der Bodenbeschaffenheit, in relativ kurzer Zeit nach dem Ausbringen der Flüssigstoffe. Das Gleiche trifft für die besonders übel riechenden Verbindungen vom Typ der Skatole und des Mercaptantyps zu, die in den Flüssigstoffen enthalten sind.

Letzte sind chemisch wenig reaktiv und können deshalb nicht nach einem Einfachverfahren chemisch gebunden und abgetrennt werden.

Ein weiteres Umweltproblem, welches mit der Tierhaltung zusammenhängt, ist die Ausscheidung von Methangas, insbesondere bei Rindern, wie allgemein bei Wiederkäuern.

Methangas besitzt ein 30-fach höheres Ozongefährdungspotential als Kohlensäure. Da Methangas ohnehin die Umwelt belastet, insbesondere aus Fermentationsprozessen der Mülldeponierung bei nichtgenutzter Deponiegasverwertung und als herkömmlich bekanntes Sumpfgas aus Reisanbaugebieten und Sumpffeldern, sowie als Faulgas aus der Ablagerung von Schlamm in wenig belüfteten und wasserunbeweglichen Inlandsgewässern, ist es umso wichtiger, zumindest Teilproblemlösungen zu realisieren.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb alle zitierten Probleme im Zusammenhang mit der Tierhaltung, im Idealfall in einem kombinierten Verfahren zu lösen.

Aus der geschilderten Sachlage ist es unverantwortlich, daß Gülle-, Tierexkrementen- und Stallabluftproblem im Sinne einer Vernichtung der wertvollen Stoffe und ohne jeglichen Nutzeffekt lösen zu wollen.

Selbst eine Vernichtung der belästigenden Stoffe ist nicht umweltfreundlich, denn auch bei chemischen und biologischen Umwandlungsprozessen gibt es kein perpetuum mobile.

Von größter Bedeutung ist der fachlich richtige Umgang mit der Entsorgung der genannten Flüssigstoffe;

a) in aufbereiteter Form, und

b) daß die Ausbringung der aufbereiteten Flüssigstoffe in einer solchen Konzentration auf das bewirtschaftete Agrarland erfolgt, daß die Konzentration der gleichmäßig auf den Boden ausgebrachten Flüssigstoffe, pro Flächeneinheit, im Rahmen

der vegetations- und pflanzenangepaßten Aufnahmefähigkeit und der biologisch-bakteriellen Abbaubarkeit im Boden liegt.

Werden die unbehandelten Flüssigstoffe auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen in der Nähe von Wohngebieten versprüht, dann kann es zur Beeinträchtigung der Gesundheit der Bewohner kommen. In derartigen Immissionsgebieten wurde von Schleimhautentzündungen, Kopfschmerzen, Schlafstörungen und Allergien berichtet.

Verantwortlich für die Beeinträchtigung der Umwelt sind vor allem die gasförmigen und sogenannten freien, ungebundenen Gehaltstoffe der Flüssigstoffe.

Dazu gehören vor allem Ammoniak, die Geruchsstoffe aus dem Abbau von Eiweißstoffen des Typs der Skatole sowie der organischen Schwefelverbindungen des Mercaptantyps.

Insbesondere wird dem freien Ammoniak ein hohes gesundheitsschädigendes und baumschädigendes Potential zugesprochen, wogegen die intensiven Geruchsstoffe eher in geringer Konzentration in den Flüssigstoffen vorliegen.

Deren Geruchsintensität, insbesondere die der Mercaptane ist jedoch außerordentlich stark ausgeprägt.

Selbst im ppm und sogar 1000-fach geringerem Konzentrationsbereich ist der Geruch noch wahrnehmbar.

Abgesehen von den gesundheitsrelevanten Auswirkungen der Immissionen der Flüssigstoffe, wird immer öfter berichtet, daß die Atmosphäre und deren höhere Schichten durch die gasförmigen Inhaltstoffe der Flüssigstoffe und der Stallabluft geschädigt werden sollen.

Das gleiche gilt in viel gravierender Form für das Methan das bei der Rindviehhaltung entsteht.

Oftensichtlich wird die Ozonschicht geschädigt. Jene Ozonschicht, die in etwa 20–50 km Höhe um die Erde, wie ein Schutzschild wirkt, das die gefährliche Ultraviolettstrahlung aus dem Sonnenlicht absorbiert.

Erwähnt werden muß, daß das Methanproblem in der Form als Emissionsgas, aus der Stallabluft kommend, bisher völlig vernachlässigt wurde.

Wenn man jedoch bedenkt daß es weltweit Milliarden von Wiederkäuern gibt, wobei zum Beispiel jedes Rind durchschnittlich täglich mehr als 200 l Methan ausscheidet, so ist es leicht kalkulierbar, daß die sich summierende Methanmenge, die in Betracht kommt, ganz erheblich ist.

Eine Totallösung dieses Problems ist kaum vorstellbar. Eine Minderung der anfallenden Methangasvolumina wäre schon ein ganz erheblicher Erfolg, falls dies mittels einem einfachen und realisierbaren Verfahren möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb ein Verfahren und eine Vorrichtung zu finden, daß die Flüssigstoffe von den flüchtigen und nicht chemisch gebundenen Verbindungen, insbesondere den Stickstoffverbindungen und Geruchsstoffen befreit, beziehungsweise deren Gehalt in den Flüssigstoffen bedeutsam reduziert und zwar in der Art, daß diese Stoffe vorzugsweise gebunden werden und die Stickstoffverbindungen, insbesondere Ammoniak in Stickstoffdünger überführt werden, die von den Pflanzen gut aufgenommen werden und der Prozeßgasüberschuß thermisch entsorgt wird, oder in einer vereinfachten Version eine nur thermische Entsorgung erfolgt.

Weiterhin ist es eine Aufgabe der Erfindung die Emissionen über die Stallabluft in bezug auf Geruchsstoffe und den Methangehalt, wenn es sich um Rinder bzw.

Wiederkäuerhaltung handelt, zu verringern sowie generell das freie Ammoniak aus der Stallabluft zu nutzen, wenn möglich, gleichzeitig in ein und demselben Verfahren mit der Flüssigstoffaufbereitung.

Überraschenderweise gelang die Lösung der Aufgabe durch das vorliegende neue Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Tierexkrementen, Gülle und Jauche – Flüssigstoffe genannt – zum Zwecke der Nutzbarmachung des im Flüssigstoff enthaltenen Ammoniaks als chemisch gebundenes, nichtflüchtiges Pflanzendüngemittel, sowie der thermischen Entsorgung der chemisch nicht einfach reagiblen, umweltbelastenden Inhaltstoffe der Flüssigstoffe, beziehungsweise aus dem Verfahrensablauf resultierender Reststoffe wie Ammoniakreste, Methangas oder gasförmige Geruchsstoffe, zum Beispiel des Typs der Skatole und Mercaptane, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der in den Flüssigstoffen nichtgebundene und/oder gelöste Ammoniak durch Zusatz von Kohlendioxid und Gips zu den Flüssigstoffen in ein nichtflüchtiges, von den Pflanzen gut aufnehmbares Stickstoffdüngemittel überführt wird und als Kohlendioxidquelle vorzugsweise Stallabluft genutzt wird, und die Flüssigstoffe generell in einem Stripingverfahren durch Einleiten von Sauerstoff, vorzugsweise in Form von Luft und insbesondere Stallabluft, von den Geruchsstoffen, Restammoniak und aus der Stallabluft stammendem Methan und sonstigen flüchtigen Stoffen entlastet werden, die bei Austritt aus der Apparatur, thermisch-katalytisch oder mit Hilfe von brennbarem Gas verbrannt werden.

In einer vereinfachten Verfahrensversion der Aufbereitung der Flüssigstoffe, entfällt deren Behandlung mittels Gips und es wird nur das Sauerstoff bzw. Luft vorzugsweise Stallabluft-Stripingverfahren durchgeführt, gemäß der Vorrichtung in Fig. 2.

Dies dürfte in solchen Fällen zutreffen, wenn die aufzubereitende Flüssigstoffmenge derart gering ist, daß der gesamte Prozeduraufwand nicht gerechtfertigt ist.

Im Falle von mobilen Kleinanlagen dürfte die Aufbereitung der Flüssigstoffe gemäß Anspruch 2 nach der vereinfachten Version zum Zuge kommen.

Die Flüssigstoffaufbereitung unter Zusatz von aufgeschlämmtem Gips erfolgt am besten durch die Anwendung von gefälltem Gips, wie er zum Beispiel bei der Rauchgasentschwefelung anfällt. Der Feststoffgehalt an Gips in der Aufschlämmung sollte zwischen 5 und 25% liegen, wobei aus Gründen der Reaktionskinetik höhere Gipskonzentrationen vorteilhafter sind. Am praktikabelsten ist jedoch eine Gipskonzentration in der Aufschlämmung von zwischen 10 bis 20%, wegen der leichteren Dispergierbarkeit von Gips in Wasser und der störungsfreien Zudosierbarkeit der Gipsaufschlämmung in die Aufbereitungsvorrichtung.

Von Bedeutung ist ebenfalls der Gipseindosierungsort in die Aufbereitungsvorrichtung. Dieser ist so angeordnet, daß die aufzubereitenden Flüssigstoffe auf einen hohen Überschuß an Gips treffen, beziehungsweise zum Äquivalentbedarf der chemischen Umsetzung des Ammoniaks zu Ammoniumsulfat. Dies ist besonders wichtig, da das Verfahren bei Raumtemperatur abläuft und deshalb keine Energiezufuhr erforderlich ist und was das Verfahren einmal mehr als umweltfreundlich ausweist. Die Eindosierung der Gipsaufschlämmung erfolgt deshalb bevorzugt am Ansaugstutzen der Flüssigstoffpumpe 1. Dies hat außerdem den Vorteil, daß in der Exzentrerschneckenpumpe 1, gleichzeitig eine intensive Durchmischung der reagierenden Stoffe stattfindet und da der Pumpenkörper aus weitgehend aggressionsbe-

ständigem und abbrassivresistentem Elastomermaterial besteht, wird ein eventueller Materialschwachpunkt ausgeschaltet.

Es sind schon viele Anstrengungen zur Lösung der erfinderischen Aufgabe unternommen worden.

So wird in der DE-PS 37 12 788 ein Verfahren zur Einstellung des Kalziumbedarfs bei der Düngung mittels Gülle beschrieben, wobei der Gülle, nur bei Kalziummangel im Boden, Dolomit als Kalziumdonator zugesetzt wird.

Da Dolomit neutral bis eher basisch reagiert und praktisch wasserunlöslich ist, ist deren Reaktionsaktivität dem ebenfalls basisch reagierenden Ammoniak gegenüber nur unerheblich.

Berücksichtigt man die in diesem Verfahren zitierte Vorrichtung, dann ist ein erheblicher mess-analytischer Aufwand zur kontrollierten Durchführung des Verfahrens erforderlich.

In Müll und Abfall 20 (1988) 469-72, wird ein Verfahren zur Eliminierung von Ammonium aus Deponiesickerwasser durch chemische Fällung als Magnesium-Ammoniumphosphat beschrieben, das auch bei der Ammoniumfällung aus Gülle angewendet werden könnte.

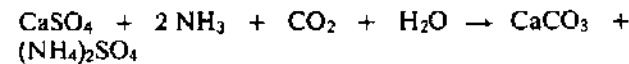
Abgesehen davon daß eine Totalausfällung des Ammoniaks gar nicht erforderlich ist, ist das Verfahren apparativ zu aufwendig, um auch im mittleren landwirtschaftlichen Betrieb eingesetzt werden zu können.

Der Landwirt müßte darüberhinaus sich einige Kenntnisse in Chemie und Verfahrenstechnik aneignen um eine rationelle Prozeßführung zu gewährleisten.

Das vorliegende neue Verfahren arbeitet in der einfachsten Version dagegen recht unkompliziert, lediglich unter Zusatz von Sauerstoff oder Luft, vorzugsweise Stallabluft und einem Hilfsbrenngas wie Propan, Butan Erdgas oder ähnlichen.

Auch die erforderliche Apparatur ist recht unkompliziert und erfordert keinerlei chemisch-analytischer Meßwerterfassungen.

Die vollstufige Aufbereitung der Flüssigstoffe und der Stallabluft nach dem erfinderischen Verfahren basiert auf der Bindung des gelösten Ammoniaks, bzw. nur leicht chemisch gebundenem Ammoniak und anderen basisch reagierenden Inhaltstoffen in den Flüssigstoffen, mittels Gips zu Ammoniumsulfat, nach folgender chemischer Formel



Das  $\text{CaSO}_4$  wird als Dispersion in den Prozeß eingeführt. Von Vorteil kann deshalb Gips aus der industriellen Rauchgasentschwefelung als billiger Rohstoff eingesetzt werden. Insofern ist das erfinderische Verfahren in doppelter Hinsicht umweltentlastend, da einmal Ammoniak gebunden wird und andererseits ein Umweltafallprodukt wieder nutzbar gemacht wird.

Als Reaktionsmedium wird neben  $\text{CaSO}_4$ , ein mäßiger Strom an Kohlendioxid benötigt. Normalerweise reicht der Kohlendioxidgehalt der Stallraumluft aus, der in der Regel bei ca. 4% liegt. Falls eine derartige Abluft nicht verfügbar ist wird Kohlensäure aus Stahlflaschen eingesetzt.

Das  $\text{CaSO}_4$  wird ohne Dispersionshilfsmittel, vorteilhaft als sogenannte Aufschlämmung in den Prozeß eingebracht. Vorteilhaft ist ein Gipsgehalt in der Aufschlämmung, (Suspension) von 15%, bezogen auf 100 Gewichtsteile der wäßrigen Masse.

Im Gebrauchsrahmen liegen jedoch Gipskonzentra-

tionen in der Aufschlämmung zwischen 10 und 30%.

Die Reaktion läuft schon bei einer Temperatur von ca. 30°C ab. Wird diese Temperatur nicht unwesentlich unterschritten, kann dieses Manko durch eine Erhöhung des Gipsgehaltes in der Gipsaufschlämmung ausgeglichen werden.

Es sind jedoch keine speziellen Temperierungsmaßnahmen erforderlich.

Sollte das vorliegende Verfahren jedoch großtechnisch genutzt werden, wo es im Rahmen der Wirtschaftlichkeit auf einen schnellen Prozeßablauf ankommt, dann könnte die Energie der Abgasverbrennung aus diesem Verfahren, bei der Abfackelung der zu verbrennenden Restgase und des erforderlichen Stützgases, hierzu genutzt werden.

Bei der zitierten Erhöhung des Gipsgehaltes in der Gipsaufschlämmung und überhaupt der konzentrierten Dosierung von Gips in den Flüssigstoffen, ist ebenfalls der Gipszudosierungspunkt in der Aufbereitungsapparatur von besonderer Bedeutung.

Dieser ist so angeordnet, daß die aufzubereitenden Flüssigstoffe auf einen hohen Überschuß an Gips treffen, bezugnehmend auf den Äquivalentbedarf der chemischen Umsetzung von Ammoniak zu Ammonsulfat, gemäß der zitierten chemischen Formel. Vorzugsweise liegt der Gipszudosierungspunkt unmittelbar am Ansaugteil der Exzentrerschneckenpumpe 1, für die Flüssigstoffe.

Dieser Zudosierungspunkt ist überdies sehr günstig, weil sofort innerhalb der Exzentrerschneckenpumpe eine intensive Durchmischung der Reaktionspartner, Flüssigstoff und Gips, stattfindet. Da alternativ oberhalb der Exzentrerschneckenpumpe die Kohlensäure aus der Stallabluft zugemischt wird, kann die Reaktion komplett gemäß der zitierten chemischen Formel ablaufen.

Das die Exzentrerschneckenpumpe praktisch die Funktion eines Vorreaktors einnimmt ist auch aus einem weiteren Grunde außerordentlich wichtig.

Die Mischbereiche chemischer Verfahren sind in der Regel die größten Materialverschleißzonen, bedingt durch Strömungsturbulenzen, Abrasion, chemische Korrosion und ähnliches. Da die Durchmischung der Reaktionspartner innerhalb der Exzentrerschneckenpumpe stattfindet, deren Pumpenkörper aus weitgehend aggressionsbeständigem und abbrassivresistentem Elastomermaterial besteht, ist ein potentieller Materialschwachpunkt ausgeschaltet.

Natürlich wird als Gips das übliche Kalziumsulfathydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt.

Das neben dem Ammoniumsulfat als Produkt anfallende Kalziumcarbonat ist ebenfalls ein nützlicher Pflanzennährstoff. In gefällter Form wirkt Kalziumcarbonat als Langzeitdüngemittel und neutralisiert gleichzeitig das etwas sauer reagierende Ammoniumsulfat.

Der nach der beschriebenen Fällungsreaktion von Ammoniak mittels Gips folgt gleichzeitig und/oder simultan die Entgasung der Flüssigstoffe und der Verbrennung der Gase aus der Entgasung.

Darüberhinaus wird das Methangas, stammend aus der Stallabluft der Rindviehhaltung verbrannt.

Da die Konzentration der brennbaren Gase aus der Flüssigstoffentgasung, alleine eine zu geringe Konzentration an brennbaren Gasen besitzt, muß ein brennbares Gas, ein sogenanntes Stützgas die Verbrennung unterstützen.

Als Stützgase werden, Erdgas, Propan oder Butan eingesetzt. Die Verbrennung der Prozeßabgase muß derart erfolgen, daß insbesondere die Verbrennung der

Stickstoff und Geruchsstoffverbindungen sollte gewährleistet sein.

Ammoniak kann partiell verbrannt werden, wobei allerdings Stickoxide als Verbrennungsprodukte entstehen.

Im vorliegenden Falle wird die Totalverbrennung praktiziert da in einem solchen Falle auch nur ein geringerer Sauerstoffbedarf als bei der partiellen Verbrennung erforderlich ist. Beispielfhaft verläuft die Verbrennung des Ammoniaks nach der chemischen Formel



Bei der zitierten Verbrennungsreaktion des Ammoniaks entstehen 302 kcal an Energie. Da im Abgasgemisch auch noch Methan mit einem noch höheren Kalorienwert verbrannt wird, ist ein erheblicher nutzbarer Energiewert vorhanden.

Diese Energie der Verbrennungsabluft kann über Wärmetauscher genutzt und zum Beispiel zur Warmwasseraufbereitung verwendet werden.

Natürlich kann die Verbrennung der Abgase auch katalytisch über temperierte Katalysatornetze oder Katalysatorfilter, ähnlich denen der Ottomotor-Abgaskatalysatoren erfolgen.

Welches der Verfahren der thermischen Entsorgung günstiger ist hängt im Einzelfall von der zu verbrennenden Menge ab.

Insofern muß auch im Einzelfall entschieden werden welchem der Verbrennungsmethoden der Prozeßabgase die Präferenz eingeräumt werden soll.

Das erfinderische Verfahren wird wie in den nachfolgenden Beispielen beschrieben durchgeführt, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Mess- und regeltechnische Geräte werden im einzelnen nicht beschrieben.

Um das erfinderische Verfahren optimal zu praktizieren, sollten einfache, handelsübliche Mess- und Regelgeräte eingesetzt werden. Zum Beispiel, zur pH-Messung, ionensensitive Elektroden zur Messung der  $\text{NH}_3$ -,  $\text{CO}_2$ - und Ca-Konzentration.

Das erfinderische Verfahren bringt folgende Vorteile, allgemeine Vorteile:

- normale Verteileinrichtungen (Prallteller, Düsenbalken, Regnersysteme) können eingesetzt werden, dadurch Kosteneinsparungen
- hohe Flächenleistungen sind möglich
- Ausbringung bei guten Boden- und Witterungsverhältnissen möglich, dadurch geringere Boden- und Pflanzenschädigungen
- höhere Transportwürdigkeit der Gülle wegen höherem Pflanzenverfügbarem N-Gehalt
- Umwandlung des für Düngerzwecke nicht verwendbaren Gipses
- niedrige variable Kosten wegen geringen Kosten für die Reaktionsstoffe.

Vorteile einer mobilen Anlage, die nach dem Stapelbehälter eingesetzt wird:

- übliche Stallhaltungssysteme können beibehalten werden
- keine Transport von Gülle zu Aufbereitungszwecken (Fabrik)
- niedrige Fixkostenbelastung stationäre Anlage mit Verwendung der Stallabluft:
- Wert der Gülle steigt durch Anreicherung des

aus der Stallabluft extrahierten N, dadurch höhere Transportwürdigkeit der Gülle (Ammoniumsulfatgehalt steigt um ca. 100%)

- die Geruchsemissionen der Stallabluft werden beseitigt, dadurch geringere Entfernungen der Stallgebäude zu Wohngebieten möglich

- durch zentrale Erfassung der Stallabluft lassen sich ohne besonderen Aufwand Wärmerückgewinnungsanlagen installieren

- durch die Bindung des N kann unter Umständen auf Güllebehälterabdeckungen verzichtet werden (Kosteneinsparung) niedrigere variable Kosten durch Nutzung des Kohlendioxids der Stallabluft.

Die Vorteile wirken sich auch indirekt aus, weil man laufend bemüht ist die Emissionen und Geruchsbeeinträchtigung, bei der Nutztierhaltung zu reduzieren. Einige Maßnahmen sind, zum Beispiel, für die übliche Geruchsminderungsverfahren bei der Gülle:

#### Stall

- chemische Zusätze
- große Entfernungen zu Wohngebieten

#### Lagerung

- Belüftung (unbefriedigend)
- Behälterabdeckung (Kosten)
- chemische Güllezusätze
- Biogasherstellung (hohe Verfahrenskosten)

#### Ausbringung

- Eindrillgeräte (technisch aufwendig, energieaufwendig, nur in sehr geringem Umfang einsetzbar)

#### Verringerung der Emissionen mit der Stallabluft

- Spülen der Laufgänge mit Wasser
- Biowäscher mit Bakterienkulturansiedlung
- Konzentrationsänderungen

#### Beispiel 1

#### Verfahrensablauf gemäß Fig. 1

Aus dem Stapelbehälter 9 wird über den Saugkopf mit selbstreinigendem Filter 10 der Flüssigstoff mittels einer Exzentrerschneckenpumpe 1 über die Druck-/Mengenregelung 2 und dem Sicherheitsüberlauf 3 in den Mischzylinder 4 des Reaktors 17 gepumpt. Die Mengenregelung 2 kann evtl. entfallen, wenn die gepumpte Flüssigstoffmenge über die Drehzahl der Exzentrerschneckenpumpe 1 geregelt wird. Über Zuleitung 18 wird durch den Poröskörper 16 hindurch Sauerstoff, Luft, vorzugsweise aber die Tierhalte-(Stall)- Abluft; in Form feinverteilter Bläschen in den Mischzylinder 4 gedrückt.

Der Poröskörper 16 besteht aus Keramik oder Kunststoffmaterial wie Polyäthylen, Polypropylen, Polyamid oder ähnlichen Kunststoffrohstoffen. Dabei handelt es sich um einen rohrförmigen Hohlkörper mit geschlossener Außenwand, offener Innenwand und feinporösem bzw. kapillardurchzogenem Körpermaterial. Durch diese Art des Materials wird die Luftzuleitung in den Mischzylinder 4 automatisch so gestaltet, daß eine Feinverteilung erfolgt, so wie sie für dieses Verfahren er-

wünscht ist. Andererseits erspart der Poröskörper eine ansonsten erforderliche Einleitungsdüse.

Alternativ und/oder zusätzlich kann die Sauerstoff (Luft)-Zufuhr auch direkt auf der Druckseite der Exzentrerschneckenpumpe erfolgen, was den Reaktionsweg des Gemisches aus den Flüssigstoffen und dem Gipschlamm noch verlängert.

Der Auslaufstutzen 20 des Mischzylinders 4 ist so dimensioniert, daß kein Druck im Mischzylinder entstehen kann, das heißt, daß im Effekt durch die Lufteinleitung in den Mischzylinder eine partielle Dampfdruckerniedrigung in der Reaktionsmasse erfolgt.

Dies erleichtert das Entgasen der Flüssigstoffe.

Der Sauerstoff bzw. Sauerstoffgehalt in der Luft die in den Mischzylinder eingedrückt werden, verursachen eine milde oxidative Wirkung auf den Flüssigstoff, beziehungsweise bewirken eine Aktivierung bakterieller Stoffabbauprozesse.

Dadurch erfolgt partiell auch eine gewisse Desodorierung der Flüssigstoffe.

Gleichzeitig mit Beginn der Sauerstoff(Luft)-Einleitung, wird aus dem Mischgefäß 36, über die Dosiereinrichtung 35, eine 10%-ige Gipsaufschlämmung 37 in Höhe des Exzenterpumpenansaugstutzens 38 den Flüssigstoffen zugeleitet. Die Gipschlamm dosierung erfolgt im Volumenverhältnis pro Zeiteinheit, zum Beispiel 100 l pro Stunde.

Da das Mischgefäß 36 mit einem Rührer mit Motor M versehen ist, bleibt die Aufschlämmung stets gut fließfähig und läuft mit der Eigenschwerkraft zur Dosierstelle. Andererseits übt die Exzentrerschneckenpumpe eine Sogwirkung aus. Um eine vollkommene Gleichmäßigkeit der Gipschlamm einleitung zu gewährleisten, ist es zweckmäßig eine Kleindosierpumpe zu diesem Zwecke einzusetzen. In einem solchen Falle können die Drehzahlen beider Pumpen, der Exzentrerschneckenpumpe für die Flüssigstoffe 1 und die Gipschlamm dosierpumpe so aufeinander abgestimmt werden, daß eine wirtschaftlich optimale Nutzung der Einsatzstoffe erfolgt.

Das zur Ammoniakbindung erforderliche Kohlendioxid befindet sich in der eingeleiteten Luft, wenn Stallabluft als Luftquelle eingesetzt wird. Ist dies nicht der Fall, dann muß Kohlendioxid aus einer anderen Quelle eingesetzt werden, zum Beisp. aus einer Stahlflasche oder Tank 31, über das Ventil 32 und die Dosierregelung 33 mit den Einleitungen 34. Vorteilhaft ist es das Kohlendioxid im Punkte 39, oberhalb des Exzentrerschneckenpumpenausgangs in das System einzuleiten. Dadurch erfolgt eine besonders intensive Durchmischung der Reaktionsmasse und die Kontaktverweilzeit wird verlängert.

Zu erwähnen ist noch eine andere Kohlensäurequelle die im Feldeinsatz von Interesse ist, nämlich, die Verwertung der Auspuffgase aus Diesellaggregaten, die bis zu einem Drittel des Kohlendioxidbedarfs decken können.

Nachdem die Reaktionsmasse den Mischzylinder 4 passiert hat, verläßt der nun behandelte Flüssigstoff den Hauptreaktionsort über den Auslaufstutzen 20.

Am Prallteller 5 erfolgt die Trennung der Flüssigstoffe von den gasförmigen Bestandteilen sowie den zuvor eingeleiteten Gasen, wie Luftsauerstoff, Methan, Kohlendioxid, nicht umgesetztem Ammoniak sowie den nicht gebundenen restlichen gasförmigen Geruchsstoffen.

Die gasförmigen Bestandteile gelangen nach dem Passieren eines Flammfilters (Flammenrückschlagsver-

hinderung) 6 und Zudosierung eines Brennstützgases in Punkt 45, aus Leitung 46, Gasmengeneinstellung 13, Ventil 12 und Brenngasquelle 11, zur Verbrennung in Flamme 7.

Die behandelten Flüssigstoffe 19 verlassen im Eigengefälle den Reaktor 17 und werden in einem Behälter zwischengelagert oder direkt über Sprühbehälter oder Leitungen auf das zu düngende Agrarland verbracht.

Sonstige Neben- oder Abfallprodukte fallen nicht an.

Alternativ kann die Verbrennung der gasförmigen Prozeßabgase auch katalytisch ohne Flamm bildung erfolgen, oder thermokatalytisch an einem entsprechend temperierten Katalysatorgebilde.

### Beispiel 2

#### Verfahrensablauf gemäß Fig. 2

Bei diesem Beispiel handelt es sich um eine vereinfachte Verfahrensversion, bei der der freie Ammoniak nicht gebunden, sondern gemeinsam mit den anderen, aus dem Verfahren und den Flüssigstoffen resultierenden Gasen, thermisch und/oder thermokatalytisch entsorgt wird.

Der Verfahrensablauf ist prinzipiell der gleiche wie in Beispiel 1, nur entfällt hier die Prozedur der Gipszumischung zur Reaktionsmasse.

Bei der thermischen Entsorgung der Gase nach diesem Beispiel fällt entsprechend viel mehr Energie aus der Verbrennungsexothermie an.

Eine Nutzung der Verfahrensabwärme wäre gemäß Beispiel 2 deshalb zweckmäßig.

### Beispiel 3

#### Verfahrensablauf gemäß Fig. 1

Dieses Beispiel entspricht Beispiel 1, nur ist der Aufbereitungsanlage eine Dickmistaufbereitungsstufe vorgeschaltet. Diese kann bei stationären Anlagen prinzipiell vorgeschaltet werden um einen reibungsloseren Verlauf des Hauptverfahrens zu gewährleisten.

Die Vorschaltanlage 50 besteht im Prinzip aus einem Überlaufgefäß 40 und einem Zerkleinerungskolben bzw. Reiber 41 mit Sieb 42. Hierzu sind verschiedene andere, auch insbesondere rotierende Zerkleinerungssysteme anwendbar.

### Beispiel 4

#### Verfahrensablauf gemäß Fig. 3

Bei diesem Beispiel handelt es sich um eine vereinfachte Verfahrensversion, beziehungsweise um eine in situ-Vorbehandlungsstufe. Die Apparatur 60 der Fig. 3 ist eine sehr einfache Abwandlung der Ammoniakabscheidung aus den Tierexkrementen. Der Kanal mit den Flüssigstoffen mündet in ein Gefäß 61. Vor Eintritt der Flüssigstoffe in Gefäß 61, oder direkt in das Gefäß 61 wird Kohlendioxidhaltige Stallabluft hinzugeblasen 14, 34. Aus Gefäß 36 wird über die Dosierung für die Gipsaufschlämmung 35 die Gipsaufschlämmung 37 in das Gefäß 61 eingetragen. In Gefäß 61 erfolgt nun die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung und gleichzeitig die Bildung von im Medium löslichem Ammoniumsulfat. Die so behandelten Flüssigstoffe gelangen über die Überlaufleitung in das eigentliche Lagerbecken für die Flüssigstoffe, von wo aus diese auf das Agrarland verbracht werden können,

oder eine weiteren Aufbereitung gemäß dem Verfahren nach Beispiel 1 unterworfen werden.

Je nach den Strömungsverhältnissen und der Durchmischung in Gefäß 61 werden die Absetzstoffe über die Überlaufleitung 55 mitausgetragen.

Bei Schlamm Bildung im Gefäß 61, wird dieser mittels Pumpe 56 abgepumpt, zur sofortigen Düngung oder zur Stapelung im Lagertank.

Alternativ wird in Gefäß 61 ein Rührwerk betrieben. In einem solchen Falle fließen die behandelten Flüssigstoffe vollkommen mit der Überlaufleitung 55 ab.

#### Bezugszeichenliste

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 1 Exzentrerschneckenpumpe            | 15 |
| 2 Druck-/Mengenregelung              |    |
| 3 Sicherheitsüberlauf                |    |
| 4 Mischzylinder                      |    |
| 5 Prallteller                        |    |
| 6 Flammfilter                        | 20 |
| 7 Lockflamme                         |    |
| 8 Füllstandsanzeige                  |    |
| 9 Stapelbehälter                     |    |
| 10 Selbstreinigendes Filter          |    |
| 11 Hilfsbrenngas                     | 25 |
| 12 Ventil                            |    |
| 13 Gasmengeneinstellung              |    |
| 14 Luft bzw. U <sub>2</sub> -Zufuhr  |    |
| 15 Mengenregelung zu 14              |    |
| 16 Poröskörper                       | 30 |
| 17 Reaktor                           |    |
| 18 Zuleitung Luft/Sauerstoff         |    |
| 19 Ableitung behandelte Flüssigst.   |    |
| 20 Auslaufstutzen des Mischzylinders |    |
| 21 Zulauf Rohflüssigstoffe           | 35 |
| 22 Sauerstoffquelle — Stallabluft    |    |
| 23 Mengeneinstellung zu 22           |    |
| 24 Ventil zu 22                      |    |
| 31 Kohlendioxidquelle — Stallabluft  |    |
| 32 Ventil zu 31                      | 40 |
| 33 Mengeneinstellung zu 31           |    |
| 34 Kohlendioxideinleitung            |    |
| 35 Dosierung der Gipsaufschlämmung   |    |
| 36 Mischgefäß für Gipschlamm         |    |
| 38 Ansaugstutzen zu 1                | 45 |
| 39 Kohlendioxideinleitstutzen        |    |
| 40 Überlaufgefäß                     |    |
| 41 Zerkleinerungskolben, Reiber      |    |
| 42 Vorschaltsieb                     |    |
| 50 Vorschaltanlage                   | 50 |
| 55 Überlauf zu 60                    |    |
| 56 Schlammpumpe zu 60                |    |
| 60 Vorbehandlungsgipsaufbereitung    |    |
| 61 Mischgefäß zu 60                  | 55 |

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Tierexkrementen, Gülle und Jauche — Flüssigstoffe genannt — zum Zwecke der Nutzbarmachung des im Flüssigstoff enthaltenen Ammoniaks als chemisch gebundenes, nichtflüchtiges Pflanzendüngemittel, sowie der thermischen Entsorgung der chemisch nicht einfach reagiblen, umweltbelastigenden Inhaltstoffe der Flüssigstoffe, beziehungsweise aus dem Verfahrensablauf resultierender Reststoffe wie Ammoniakreste, Methangas oder gasförmige Geruchsstoffe, zum Beispiel des Typs der Skatole und Mer-

captane, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Flüssigstoffen nichtgebundene und/oder gelöste Ammoniak durch Zusatz von Kohlendioxid und Gips zu den Flüssigstoffen in ein nichtflüchtiges, von den Pflanzen gut aufnehmbares Stickstoffdüngemittel überführt wird und als Kohlendioxidquelle vorzugsweise Stallabluft genutzt wird, und die Flüssigstoffe generell in einem Stripingverfahren durch Einleiten von Sauerstoff, vorzugsweise in Form von Luft und insbesondere Stallabluft, von den Geruchsstoffen, Restammoniak und aus der Stallabluft stammendem Methan und sonstigen flüchtigen Stoffen entlastet werden, die bei Austritt aus der Apparatur, thermisch-katalytisch oder mit Hilfe von brennbarem Gas verbrannt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer vereinfachten Verfahrensversion die Aufbereitung der Flüssigstoffe mittels Gips entfällt und die Flüssigstoffe nur im Stripingverfahren gemäß Anspruch 1 behandelt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Gips in aufgeschlämmter Form mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 25% als Rohstoff eingesetzt wird, vorzugsweise gefällter Gips, aus der Rauchgasentschwefelung.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Zudosieren von aufgeschlämmtem Gips in die Apparatur in den Ansaugstutzen der Exzentrerschneckenpumpe (1) erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einer vereinfachten Verfahrensversion die Aufbereitung der Flüssigstoffe nur mittels Gips und Stallabluft erfolgt, gemäß der Bindungsreaktion für Ammoniak.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Aufbereitung von Tierexkrementen, Gülle und Jauche — Flüssigstoffe genannt — zum Zwecke der Nutzbarmachung des im Flüssigstoff enthaltenen Ammoniaks als chemisch gebundenes, nichtflüchtiges Pflanzendüngemittel, sowie der thermischen Entsorgung der chemisch nicht einfach reagiblen, umweltbelastigenden Inhaltstoffe der Flüssigstoffe, beziehungsweise aus dem Verfahrensablauf resultierender Reststoffe wie Ammoniakreste, Methangas oder gasförmige Geruchsstoffe, zum Beispiel des Typs der Skatole und Mercaptane, in dem der in den Flüssigstoffen nichtgebundene und/oder gelöste Ammoniak durch Zusatz von Kohlendioxid und Gips zu den Flüssigstoffen in ein nichtflüchtiges, von den Pflanzen gut aufnehmbares Stickstoffdüngemittel überführt wird und als Kohlendioxidquelle vorzugsweise Stallabluft genutzt wird, und die Flüssigstoffe generell in einem Stripingverfahren durch Einleiten von Sauerstoff, vorzugsweise in Form von Luft und insbesondere Stallabluft, von den Geruchsstoffen, Restammoniak und aus der Stallabluft stammendem Methan und sonstigen flüchtigen Stoffen entlastet werden, die bei Austritt aus der Apparatur, thermisch-katalytisch oder mit Hilfe von brennbarem Gas verbrannt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung aus folgenden apparativen Hauptbestandteilen besteht;

- (1) Exzentrerschneckenpumpe
- (2) Druck-/Mengenregelung
- (3) Sicherheitsüberlauf
- (4) Mischzylinder
- (5) Prallteller

|  |    |
|--|----|
| (6) Flammfilter  |    |
| (7) Lockflamme   |    |
| (8) Füllstandsanzeige  |    |
| (9) Stapelbehälter   |    |
| (10) Selbstreinigendes Filter (Ansaugtopf)   | 5  |
| (11) Hilfsbrenngas   |    |
| (12) Ventil  |    |
| (13) Gasmengeneinstellung  |    |
| (14) Luft- bzw. O <sub>2</sub> -Zufuhr   |    |
| (15) Mengenregelung  | 10 |
| (16) Poröskörper   |    |
| (17) Reaktor   |    |
| (18) Zuleitung Sauerstoff, Luft, Stall-Luft  |    |
| (19) Ableitung behandelte Flüssigstoffe  |    |
| (20) Auslaufstutzen  | 15 |
| (21) Zufuhr der aufzubereitenden Flüssigstoffe   |    |
| (22) Sauerstoffquelle, Stallabluft angereichert mit NH <sub>3</sub> aus Tierausscheidung   |    |
| (23) Mengeneinstellung zu 22)  |    |
| (24) Ventil zu 22  | 20 |
| (31) Kohlendioxidquelle  |    |
| (32) Kohlendioxidventil  |    |
| (33) Kohlendioxidmengeneinstellung   |    |
| (34) Kohlendioxideinleitungen  |    |
| (35) Dosierung der Gipsaufschlämmung   | 25 |
| (36) Mischgefäß für Gipsschlamm bzw. Dispersion  |    |
| (40) Überlaufgefäß   |    |
| (41) Zerkleinerungskolben, Reiber  |    |
| (42) Vorschalt-sieb  |    |
| (50) Vorschlaganlage   | 30 |
| (60) Vorbehandlungsaufbereitungsanlage zur Ammoniumsulfatgewinnung, aus Ammoniak stammend aus den Flüssigstoffen und der Stallabluft der Tierausscheidung      |    |
| 7. Vereinfachte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, gemäß den Ansprüchen 1 und 2.   | 35 |
| 8. Vereinfachte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, gemäß den Ansprüchen 1 und 5.   |    |
| 9. Vorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Exenterschneckenpumpe (1) eingesetzt wird, die die Funktion eines Vorschaltreaktors erfüllt. | 40 |
| 10. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als mobile Anlage eingesetzt wird  | 45 |

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65



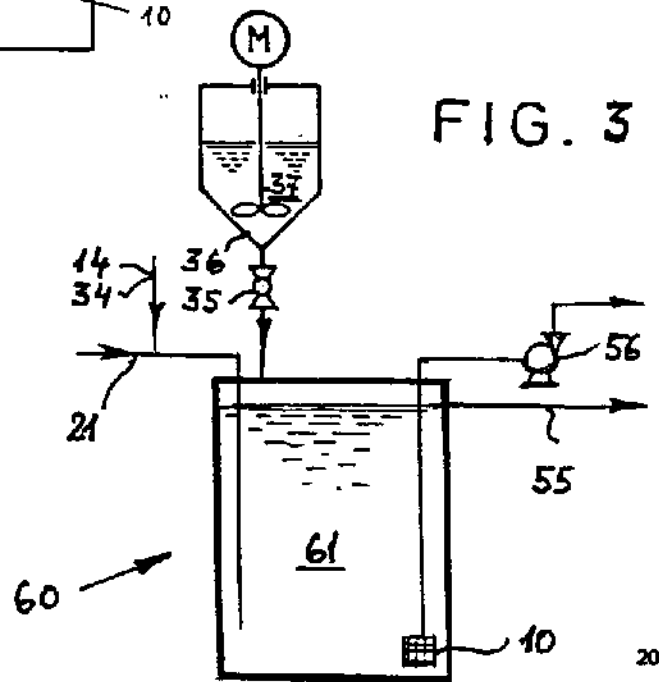
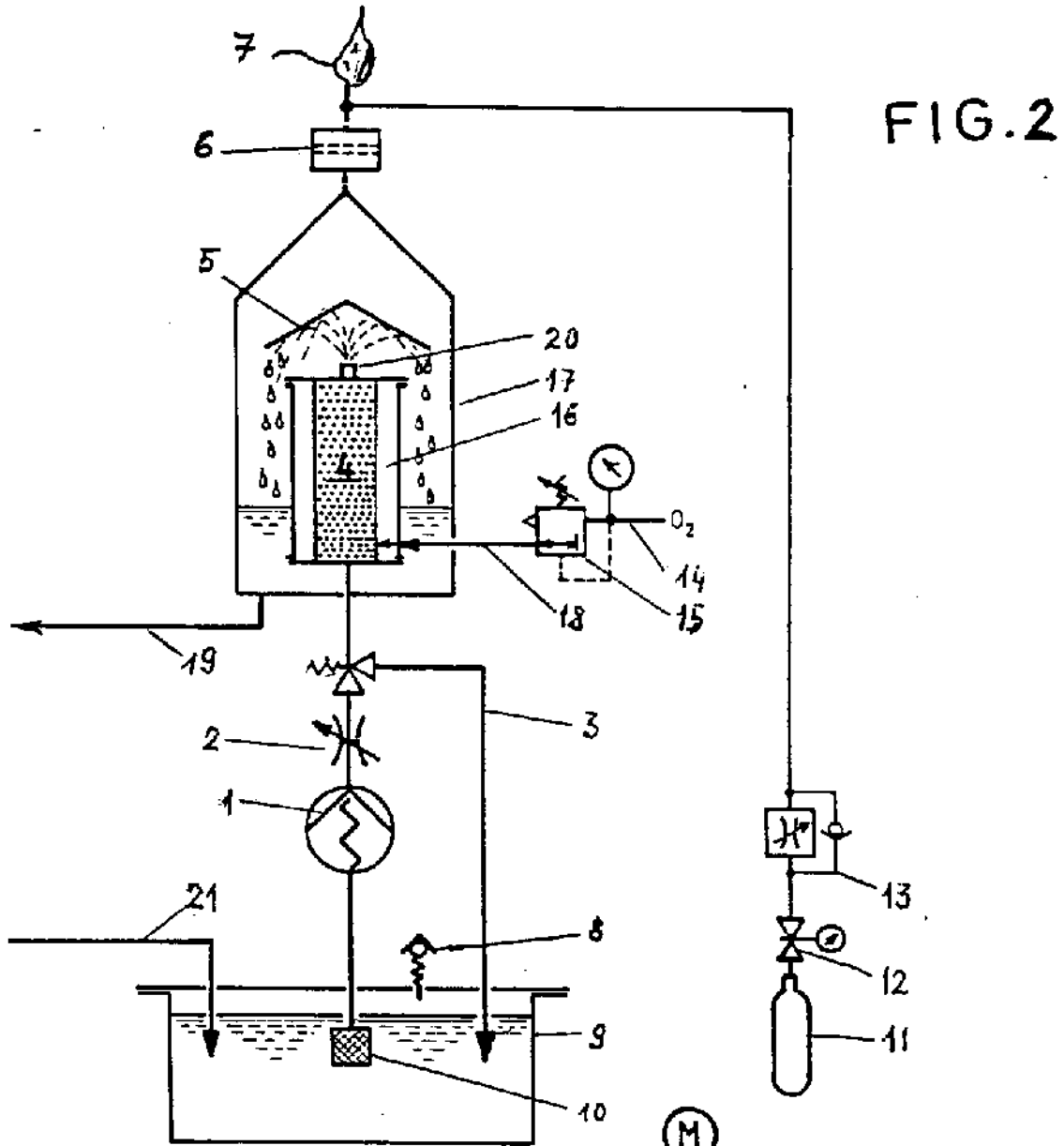


FIG. 1

