

## **Abschlussbericht**

# **Elimination von Ammoniak und Aerosolen aus der Stallluft (EliAAS)**

**Geschäftszeichen: 860 089**

**Patrick Schale, Jochen Hahne**

Braunschweig, den 04.02.2022

M. Sc. Patrick Schale  
Dr. Jochen Hahne  
Thünen-Institut für Agrartechnologie

Johann Heinrich von Thünen-Institut  
Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei  
Bundesallee 47  
38116 Braunschweig

Tel.: +49 531 596-4111  
Fax: +49 531 596-4199  
E-Mail: [jochen.hahne@thuenen.de](mailto:jochen.hahne@thuenen.de)

## Gliederung

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| I.       | Abbildungsverzeichnis   |           |
| II.      | Tabellenverzeichnis   |           |
| III.     | Abkürzungsverzeichnis   |           |
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Aufgabenstellung und Voraussetzungen</b>                   | <b>9</b>  |
| <b>3</b> | <b>Material und Methoden</b>                                  | <b>16</b> |
| 3.1      | Beschreibung des Prototypen                                   | 16        |
| 3.2      | Erfassung der sekundären Spurengase                           | 23        |
| 3.3      | Probenahme und Laboranalytik                                  | 23        |
| 3.4      | Bilanzierung  | 25        |
| 3.5      | Leistungsermittlung für die Nitrifikation und Denitrifikation | 26        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse</b>   | <b>33</b> |
| 4.1      | Bilanzierung  | 33        |
| 4.2      | Leistungsermittlung   | 36        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>44</b> |
| <b>6</b> | <b>Schlussfolgerungen und Aussichten</b>                      | <b>46</b> |
| <b>7</b> | <b>Weitere Anmerkung</b>                                      | <b>47</b> |
| <b>8</b> | <b>Veröffentlichungen, Vorträge und Poster</b>                | <b>48</b> |
| 8.1      | Veröffentlichungen  | 48        |
| 8.2      | Vorträge und Poster   | 48        |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                   | <b>49</b> |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| Projektförderung..... | 50 |
| Anhang .....          | 51 |

## I. **Abbildungsverzeichnis**

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: Entwicklung der pH-Werte (Laborwerte) in der Nitrifikation und Denitrifikation in der 1. Betriebsphase mit der Methanolüberdosierung                             | 11 |
| Abbildung 2: Entwicklung der Ammonium-N-Werte und der CSB-Werte in der Nitrifikation und Denitrifikation in der 1. Betriebsphase mit der Methanolüberdosierung                | 12 |
| Abbildung 3: Schematische Zeichnung der Versuchsanlage: Luftwäschereinheit  | 21 |
| Abbildung 4: Schematische Zeichnung der Versuchsanlage: Nitrifikation und Denitrifikation   | 22 |
| Abbildung 5: Ableitung des Grenzwertes bei der pH-Wertveränderung für das Bewertungsschema der Denitrifikation (n = 22 Messungen, rote Linie = Grenzwert)                     | 29 |
| Abbildung 6: Ableitung des Grenzwertes beim Redoxpotenzial am Ende (16:00 Uhr) für das Bewertungsschema der Denitrifikation (n = 22 Messungen, rote Linie = Grenzwert)        | 30 |
| Abbildung 7: Prozentuale Verteilung der sekundären Spurengase auf die Gase $N_2O$ , $NH_3$ , $NO$ und $NO_2$ in den Bilanzen 1 – 7; oben Nitrifikation, unten Denitrifikation | 35 |
| Abbildung 8: Oxidationsleistung der Nitrifikation bei einer Dosierung von 15 g N/Tag, 30 g N/Tag und 60 g N/Tag   | 38 |
| Abbildung 9: Verteilung der N-Anteile bei der kalkulatorischen Bewertung des Gesamtverfahrens (2.712,7 g N-Dosierung = 100 %)   | 40 |

## II. Tabellenverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Tabelle 1: Einstellungen der wichtigsten Parameter der Nitrifikation und Denitrifikation  | 20 |
| Tabelle 2: Bewertungsschema Nitrifikation   | 28 |
| Tabelle 3: Bewertungsschema Denitrifikation   | 30 |
| Tabelle 4: Entstehung von sekundären Spurengasen in der Nitrifikation und Denitrifikation in den Bilanzen 1 – 7                             | 34 |
| Tabelle 5: Oxidationsleistung der Nitrifikation   | 37 |
| Tabelle 6: Mittlere Oxidationsleistung der Nitrifikation bei einer Dosierung von 15 g N/Tag, 30 g N/Tag und 60 g N/Tag                      | 38 |
| Tabelle 7: Abbauleistung der Denitrifikation  | 39 |
| Tabelle 8: Kalkulatorische Bewertung des Gesamtverfahrens: Leistung der Anlage bei unterschiedlichen Reinigungsleistungen des Volumenstroms | 41 |
| Tabelle 9: Kalkulatorische Bewertung des Gesamtverfahrens: Medienverbräuche der Anlage  | 42 |
| Tabelle 10: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 1 und 2   | 51 |
| Tabelle 11: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 3 - 6   | 52 |
| Tabelle 12: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 7   | 53 |
| Tabelle 13: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 8   | 54 |

### III. Abkürzungsverzeichnis

|               |   |
|---------------|---|
| %             | Prozent   |
| &             | und   |
| <             | kleiner als   |
| >             | größer als  |
| ±             | plus/minus  |
| ≥             | größer, gleich  |
| ®             | registred trademak, registrierte Handelsmarke                                       |
| °C            | Gard Celsius  |
| μS            | Mikrosiemens  |
| Aufl.         | Auflage   |
| BLE           | Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung                                      |
| BMEL          | Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft                                  |
| cm            | Zentimeter  |
| CSB           | Chemischer Sauerstoffbedarf   |
| DDR           | Deutsche Demokratische Republik   |
| Dr.-Ing.      | Doktor Ingenieur  |
| e. V.         | eingetragener Verein  |
| EliAAS        | Elimination von Ammoniak und Aerosolen aus der Stallluft                            |
| FLI           | Friedrich-Loeffler-Institut   |
| FTIR          | Fourier-Transform-Infrarotspektrometer  |
| g             | Gramm   |
| GmbH & Co. KG | Gesellschaft mit beschränkter Haftung & Compagnie<br>Kommanditgesellschaft          |
| GmbH          | Gesellschaft mit beschränkter Haftung   |
| h             | Stunde  |
| HPLC          | high performance liquid chromatography,<br>Hochleistungsflüssigkeitschromatographie |
| IR            | Infrarot  |
| ISO           | Internationale Organisation für Normung   |

|                    |   |
|--------------------|---|
| kg                 | Kilogramm   |
| KG-Rohr            | Kanalgrundrohr  |
| l                  | Liter   |
| LAV                | Länderarbeitsgemeinschaft Verbraucherschutz   |
| m <sup>2</sup>     | Quadratmeter  |
| m <sup>3</sup>     | Kubikmeter  |
| mg                 | Milligramm  |
| mV                 | Millivolt   |
| n                  | Anzahl  |
| N                  | Stickstoff  |
| NH <sub>4</sub> -N | Ammonium-Stickstoff   |
| NO <sub>2</sub> -N | Nitrit-Stickstoff   |
| NO <sub>3</sub> -N | Nitrat-Stickstoff   |
| NO <sub>x</sub> -N | oxidierte Stickstoffverbindungen (Summe aus NO <sub>2</sub> -N und NO <sub>3</sub> -N)  |
| ∅                  | Durchschnitt  |
| O <sub>2</sub>     | Sauerstoff  |
| PE                 | Polyethylen   |
| PO <sub>4</sub> -P | Phosphat  |
| R <sup>2</sup>     | Bestimmtheitsmaß  |
| Std.               | Stunden   |
| TA Luft            | Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft   |
| VERA               | Verification of Environmental Technologies for Agricultural Production (Verifizierung von Umwelttechnologien in der Landwirtschaft) |
| W                  | Watt  |



# 1 Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland findet aktuell eine große Diskussion bezüglich der zukünftigen Nutztierhaltung statt. Ziel dabei ist es, das Wohlbefinden der Nutztiere zu steigern. Ein Aspekt spielt dabei auch das Stallklima. Die Stallluftqualität kann einen großen Einfluss auf die Tiergesundheit von Mastschweinen, insbesondere der Lungengesundheit, haben. Ein schlechtes Stallklima kann dazu beitragen, dass Atemwegserkrankungen zunehmen (BACHMANN et al. 2007, DONHAM 1991, DONE 1991). Die AG TIERSCHUTZ DER LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT VERBRAUCHERSCHUTZ (LAV) (2019) macht in den Ausführungshinweisen zur Tierschutznutztierhaltungsverordnung deutlich, dass der Tierhalter\* Sorge dafür zu tragen hat, dass die maximal erlaubten Schadgaskonzentrationen eingehalten werden. Die Landwirte stehen somit vor der Herausforderung, die Stallluftqualität verstärkt zu überwachen und Maßnahmen zu ergreifen, wenn die Ammoniakkonzentrationen den gesetzlichen Höchstwert von 20 ppm überschreiten (TierSchNutzV 2021).

Ziel des Projekts war es daher, ein neues Verfahren zur Elimination von Ammoniak und Aerosolen aus der Stallluft zu entwickeln. Dazu wurden die Erfahrungen aus der Abluftreinigungstechnik im Bereich der Tierhaltung und die Erfahrungen zur Nitrifikation und Denitrifikation im Bereich der Aquakultur miteinander kombiniert. Durch die Kombination ist ein Prototyp entstanden, der über eine Luftwäschereinheit das Ammoniak aus der Stallluft herauswaschen soll. Die Luftwäschereinheit wird als Umluftreinigung betrieben. Dazu ist die Wäschereinheit im Stallabteil montiert und saugt belastete Stallluft an und gibt in das Stallabteil gereinigte Stallluft wieder ab. Neben Ammoniak werden auch Staubpartikel aus der Stallluft herausgewaschen. Über die Nitrifikation soll das im Wasser gebundene Ammoniak aus der Wäschereinheit in Nitrat umgewandelt werden. Das nitrathaltige Wasser wird der Denitrifikation zugeführt. In der Denitrifikation wird das Nitrat zu gasförmigem atmosphärischem Stickstoff umgewandelt und umweltverträglich in die Umgebungsluft abgegeben.

Durch die Stallluftreinigung werden Ammoniak und Staubpartikel aus der Stallluft entfernt. Durch die Verbesserung der Stallluft kann das Tierwohl über eine bessere Stallluftqualität erhöht werden.

\* Aus Gründen der Lesbarkeit wird in diesem Abschlussbericht auf die zusätzliche Verwendung der weiblichen Form bei personenbezogenen Bezeichnungen verzichtet. Dies soll jedoch keinesfalls eine Geschlechterdiskriminierung oder eine Verletzung des Gleichheitsgrundsatzes zum Ausdruck bringen.

Durch die Kompaktheit des Systems und dadurch, dass keine Eingriffe in das bestehende Lüftungssystem des Stalls erforderlich sind, kann die Anlage als Nachrüstlösung für bestehende Ställe eine gute Ergänzung zu den bisher am Markt befindlichen Abluftreinigungssystemen sein, sofern eine Teilstromreinigung zur Emissionsminderung ausreichend ist.

Das Projekt „Elimination von Ammoniak und Aerosolen aus der Stallluft (EliAAS)“ war ein Gemeinschaftsprojekt des Instituts für Binnenfischerei e. V. Potsdam-Sacrow, der Kunststoff Spranger GmbH und dem Institut für Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig.

## 2 Aufgabenstellung und Voraussetzungen

Im Zuge der Planung des Prototyps haben die Verbundpartner gemeinsam ein Pflichtenheft entwickelt, um die technischen Anforderungen des Prototypen zu definieren. Der gesamte Prototyp war auf 16 Mastschweine ausgelegt. Dies ergab sich aus der Abteilgröße auf der Versuchsstation der Friedrich-Loeffler-Instituts (FLI) in Braunschweig, wo der Prototyp getestet werden sollte. Kurz vor dem Aufbau wurde auf der Versuchsstation in der Rinderherde der Erreger *Coxiella brunetii* nachgewiesen, welcher das meldepflichtige Q-Fieber auslöst. Bei *Coxiella brunetii* handelt es sich um eine Zoonose. Das Veterinäramt Braunschweig hatte daraufhin die gesamte Versuchsstation gesperrt. Dadurch war kein Aufbau auf der Versuchsstation möglich und der Prototyp wurde in der Werkstatthalle des Thünen-Instituts für Agrartechnologie aufgebaut. In Folge dessen wurde eine künstliche Ammoniakzufuhr über eine Harnstofflösung, welche in die Nitrifikation gepumpt wird, umgesetzt.

Ein weiteres großes Problem im Projektverlauf war die Coronaviruspandemie. Auch im Thünen-Institut herrschte ab Mitte März 2020 bis Mitte April 2020 die Pflicht zum Homeoffice. Die Versuchsanlage konnte trotzdem in einem stark verminderten Umfang weiterbetrieben werden. Sämtliche Labortätigkeiten ruhten allerdings, sodass Aussagen zur Prozessstabilität nicht getroffen werden konnten. Auch im Winter 2020/2021 wurde die Anlage nach der Pause zum Jahreswechsel noch bis Mitte Februar 2021 im Winterbetrieb belassen, da zu dieser Zeit die Coronafallzahlen wieder sehr hoch waren.

Der Prototyp wurde am 24.02.2020 im Thünen-Institut für Agrartechnologie in der Werkstatthalle aufgebaut. Die Datenerfassung endete am 26.08.2021 mit der Außerbetriebnahme und Reinigung der kompletten Anlage. Der Anlagenbetrieb kann in 8 Betriebsphasen eingeteilt werden.

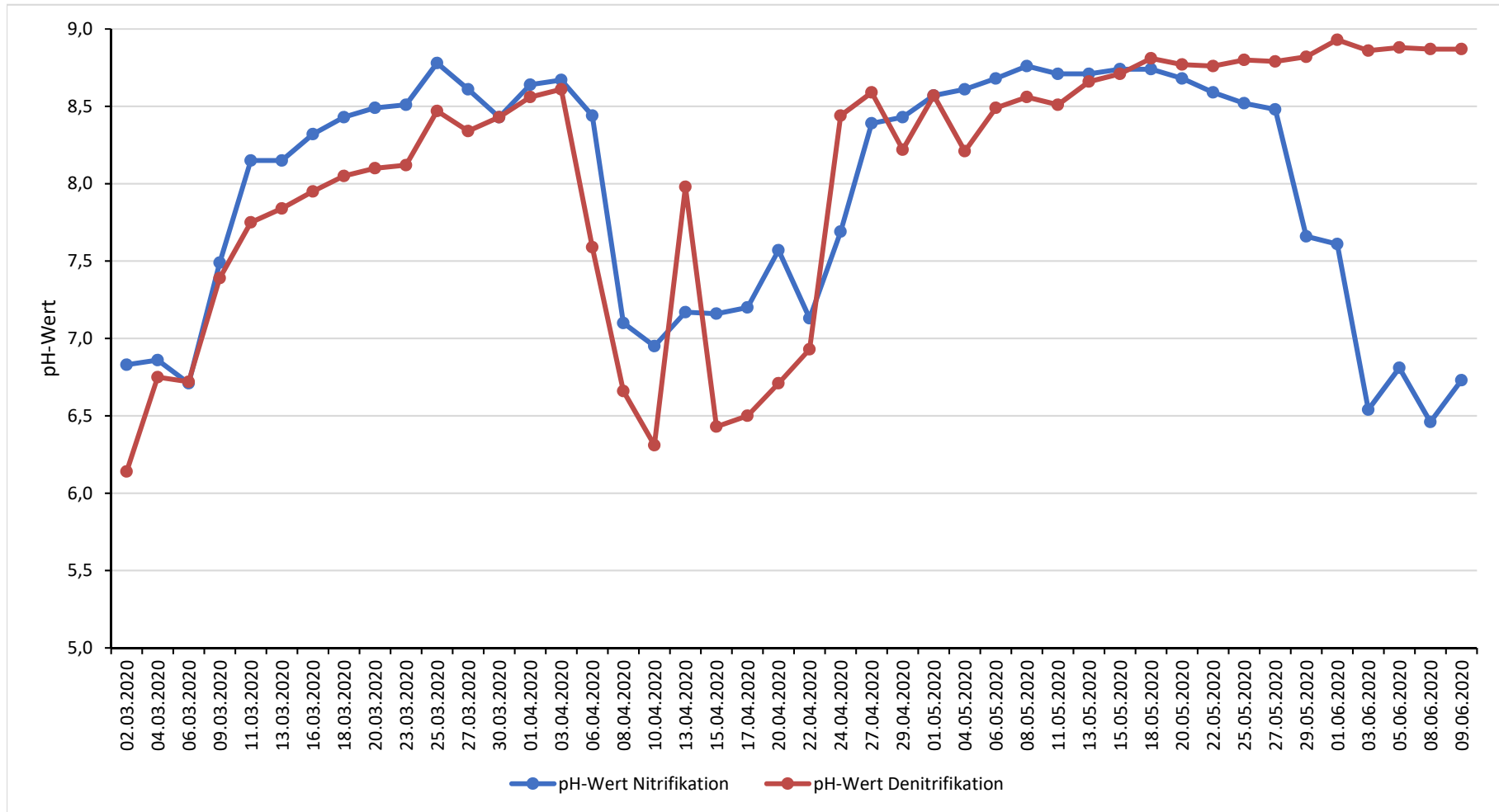
### Betriebsphase 1: Inbetriebnahme und kontinuierlicher Betrieb mit Methanoldosierung

In der Betriebsphase 1 wurde die Anlage in Betrieb genommen und langsam hochgefahren. Gestartet wurde mit einer Stickstoffdosierung (N-Dosierung) von 15 g pro Tag. Die Anlage wurde in einem kontinuierlichen Betrieb gefahren. Das bedeutet, dass die Übertragungspumpe zwischen der

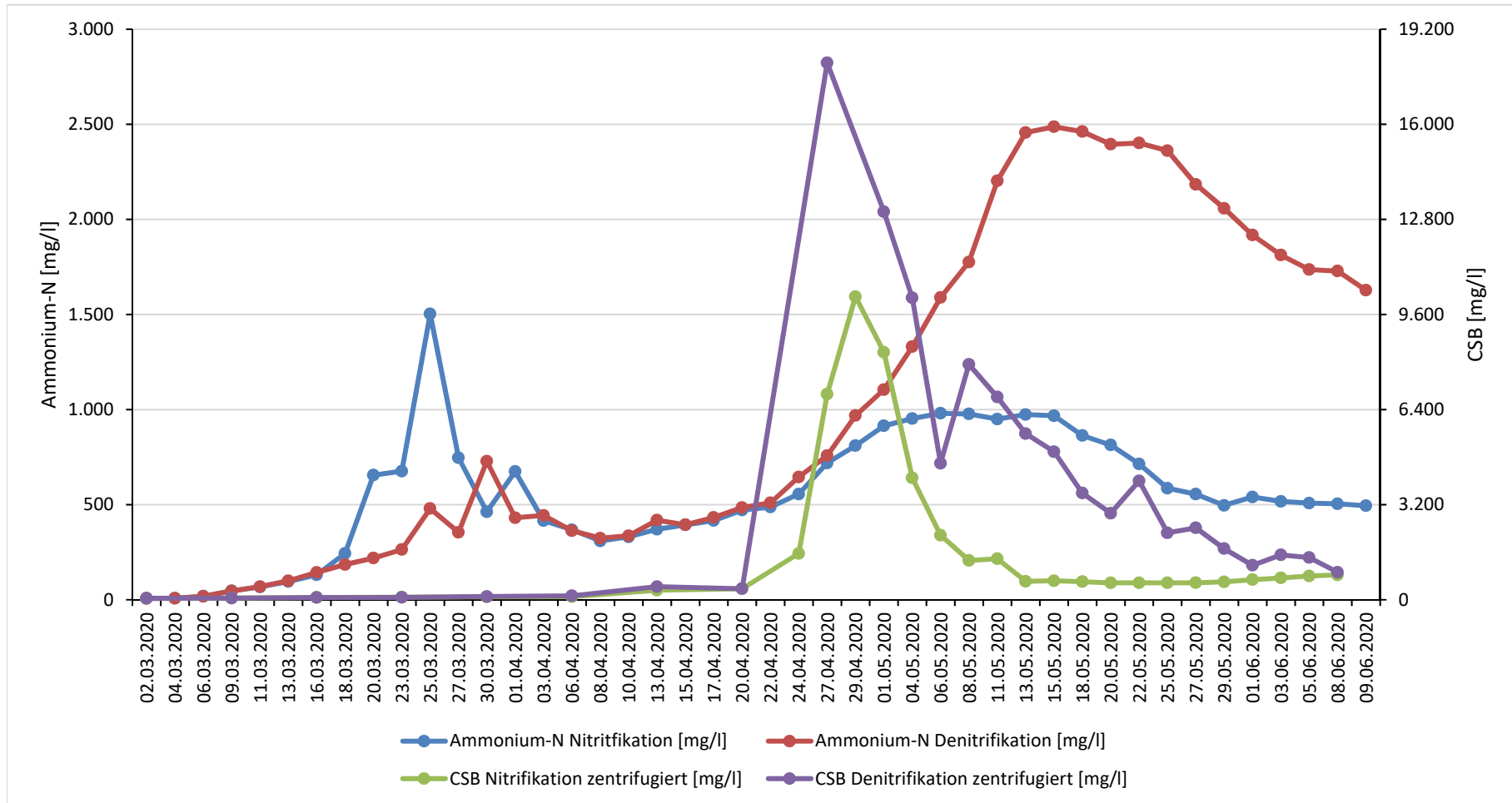
Nitrifikation und Denitrifikation dauerhaft in Betrieb war und Wasser zwischen beiden Behältern ausgetauscht wurde. Am 22.04.2020 wurde die Methanoldosierung für die Denitrifikation in Betrieb genommen. Aufgrund einer hohen Überdosierung des Methanols kam es zu einem Zusammenbruch der Nitrifikation. Dies lässt sich sehr gut an dem Anstieg des pH-Wertes und der Ammonium-N-Werte ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) in Abbildung 1 und 2 erkennen. Gleichzeitig konnte beim Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) in beiden Behältern ein extremer Peak ermittelt werden. Grund für die Überdosierung war, dass das Redoxpotenzial nicht schnell genug abgesunken ist. Die Dosierung des Methanols erfolgt in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial. Im Zuge der Denitrifikation fällt das Redoxpotenzial ab. Läuft die Denitrifikation nur langsam ab, fällt das Redoxpotenzial nicht schnell genug ab und die Pumpe steigert ihre Pumpenleistung und fördert dadurch immer größere Mengen Methanol in die Denitrifikation.

Um eine erneute Überdosierung und in der Folge einen Zusammenbruch der Nitrifikation zu verhindern, wurde der Anlagenbetrieb auf einen diskontinuierlichen Betrieb umgestellt. Dabei werden die Behälter innerhalb eines bestimmten Zeitraums getrennt und nur in dieser Zeit wird Methanol dosiert. Während der Trennung der Behälter ist die Übertragungspumpe von der Nitrifikation zur Denitrifikation abgeschaltet, sodass kein Wassertausch zwischen den Behältern stattfindet. Außerdem wurde die Methanolvorlage auf die maximale Tagesmenge begrenzt.

Der Peak beim pH-Wert in der Denitrifikation am 13.04.2021 lässt sich nicht weiter erklären. Die Anlagendaten liefern für den Tag bei 48 Halbstundenmittelwerten einen Tagesmittelwert von 6,42 ohne einen auffälligen Peak. Ggf. kam es nach der Probennahme bis zur pH-Wertmessung im Labor in der Probe noch zu Umsetzungsprozessen, die für den pH-Anstieg ursächlich gewesen sein könnten.



**Abbildung 1: Entwicklung der pH-Werte (Laborwerte) in der Nitrifikation und Denitrifikation in der 1. Betriebsphase mit der Methanolüberdosierung**



**Abbildung 2: Entwicklung der Ammonium-N-Werte und der CSB-Werte in der Nitrifikation und Denitrifikation in der 1. Betriebsphase mit der Methanolüberdosierung**

### Betriebsphase 2: Diskontinuierlicher Betrieb mit fester Methanoldosierung Teil 1

In der 2. Betriebsphase wurde der diskontinuierliche Betrieb etabliert. Im Zuge der Etablierung hat sich der Betrieb im Rhythmus 08:00 Uhr/16:00 Uhr als am praktikabelsten herausgestellt. Um 08:00 Uhr wurden die Behälter getrennt. Ab 08:00 Uhr fand dann die Methanoldosierung statt. Um 16:00 Uhr wurde die Übertragungspumpe von der Nitrifikation zur Denitrifikation wieder in Betrieb genommen. Bis zum Ende des Anlagenbetriebs am 26.08.2021 gab es nur wenige Wochen, in denen dieser Rhythmus nicht gefahren wurde. Alle späteren Datenerfassungen, z. B. die Probenahmen, die Luftgeschwindigkeitsmessungen und Temperaturmessungen, fanden in Anlehnung an diesen Rhythmus in der Regel immer um 08:00 Uhr und 16:00 Uhr statt.

In die Betriebsphase 2 fällt auch die Installation der aktiven Begasung für die Denitrifikation, vergleiche Kapitel Material und Methoden.

### Betriebsphase 3: Diskontinuierlicher Betrieb mit automatischer Methanoldosierung Teil 1

In der Betriebsphase 3 wurde von einer festen Methanoldosierung, die jeden Tag dosiert wurde, zu einer automatischen Methanoldosierung gewechselt. Die Tageshöchstmenge wurde eingewogen und die Methanoldpumpe wurde zwischen 08:00 Uhr und 16:00 Uhr freigegeben. In Abhängigkeit vom Redoxpotenzial fand dann eine Dosierung statt.

### Betriebsphase 4: Diskontinuierlicher Betrieb mit fester Methanoldosierung Teil 2

In der 4. Betriebsphase wurde zurück auf eine feste Methanoldosierung gewechselt. Dies bewährte sich allerdings nicht und durch zu große Mengen an nicht abgebautem Methanol in der Denitrifikation kam es in der Nitrifikation zu einem Zusammenbruch der Nitrifikationsleistung.

### Betriebsphase 5: Diskontinuierlicher Betrieb mit automatischer Methanoldosierung Teil 2

In der 5. Betriebsphase wurde auf die automatische Methanoldosierung zurückgewechselt.

### Betriebsphase 6: Winterbetrieb

Im Zuge der Feiertage rund um den Jahreswechsel wurde die Anlage kurz vor Weihnachten heruntergefahren und auf minimalen Niveau weiterbetrieben. Aufgrund der Coronapandemie wurde der Winterbetrieb bis Mitte Februar verlängert.

### Betriebsphase 7: Hochfahren der Anlage

Mitte Februar 2021 begann das Wiederhochfahren der Anlage. Dies gestaltete sich nicht ganz einfach, da gerade die Denitrifikation nur sehr langsam wieder eine Leistung erzielte. Dies führte zeitweise auch wieder zu Methanolüberträgen in die Nitrifikation, wodurch hier die Leistung zusammenbrach. Aufgrund der schwierigen Verhältnisse in der Denitrifikation wurde der Betriebsrhythmus der Anlage so verändert, dass die Trennung der beiden Behälter verlängert wurde bzw. ein Zusammenschalten nur erfolgte, wenn das Redoxpotenzial ein Plateau erreicht hatte.

### Betriebsphase 8: 2. Leistungsermittlung und Außerbetriebnahme

In der 8. Betriebsphase fand die 2. Leistungsermittlung statt. Dabei wurde die Oxidationsleistung der Nitrifikation bei unterschiedlichen Stickstoffdosierungen ermittelt. Eine Leistungsermittlung in der Denitrifikation konnte aufgrund mehrerer technischer Probleme nicht realisiert werden. Zum Ende der Leistungsermittlung fand noch ein Wechsel von einer Harnstoff- auf eine Ammoniumhydrogencarbonatlösung statt. Die erste Leistungsermittlung fand im nachhinein anhand von Laborergebnissen aus den Betriebsphasen 2 – 4 statt.



Eine ausführlichere Beschreibung der Betriebsphasen befindet sich im Anhang.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Beschreibung des Prototypen

Die Versuchsanlage besteht aus 3 Komponenten: Luftwäscher, Nitrifikation und Denitrifikation. Nachfolgend werden die wichtigsten Komponenten der Anlage und der Messeinrichtungen beschrieben. Am Ende dieses Kapitels sind in Tabelle 1 die wichtigsten Einstellungen aufgelistet und in Abbildung 3 und 4 ist die Anlage schematisch dargestellt.

#### Gesamte Anlage:

Waagen:

Zur Erfassung der Verbrauchsmengen standen an der Anlage 2 Waagen zur Verfügung. Bei Mengen bis 4.000 g wurde eine Waage der Firma Kern PLS 4000-2 eingesetzt,  $d = 0,01$  g. Bei größeren Mengen wurde eine Waage Kern DE15KO.2D genutzt, maximal 6/15 kg,  $d = 0,2/0,5$  g.

#### Luftwäscher:

Der Luftwäscher sollte im Mittel mit  $2.500 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$  Luft beaufschlagt werden. Pro Mastplatz sollte die Luftwäschereinheit mit  $30 \text{ m}^3/(\text{Mastplatz h})$  beaufschlagt werden. Die Berieselungsfläche im Luftwäscher betrug  $0,188 \text{ m}^2$ . Somit ergab sich aus den  $2.500 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ h})$  und der Berieselungsfläche ein Luftvolumen von  $470 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ . Der Lüfter auf der Rohgasseite konnte auf Werte zwischen  $1 \text{ m}^3/\text{Stunde}$  und  $500 \text{ m}^3/\text{Stunde}$  eingestellt werden. Die Berieselung der Füllkörper aus der Nitrifikation sollte zwischen  $0 - 2 \text{ m}^3/\text{Stunde}$  liegen. Einstellbar an der Anlage waren Mengen zwischen  $1 \text{ l}/\text{Stunde} - 1.500 \text{ l}/\text{Stunde}$ .

Am Rohgaseingang besaß der Luftwäscher ein Gebläse, mit dessen Hilfe die Luft angesaugt wurde. Das Gebläse, Feroni FKM250, saß auf einem Kunststoffrohr mit einem Durchmesser von 150 mm. Nach dem Passieren der Luftwäschereinheit wurde das Reingas über ein Kunststoffrohr mit einem Durchmesser von 150 mm vom Luftwäscher weggeführt. An das Kunststoffrohr schloss ein Kanalgrundrohr (KG-Rohr) mit 150 mm Durchmesser an, um die Luft nach draußen abzuleiten. Um durch die Hallenaußenwand zu gelangen, wird der Durchschnitt des KG-Rohres auf 100 mm verengt. Für den Betrieb des Luftwäschers stellte dies kein Problem dar. Eine Pumpe an der Nitrifikation, AQUA MEDIC DC-Runner 9.1 förderte das benötigte Wasser zum Luftwäscher. Das Wasser traf dabei auf 3 Düsen, welche das Wasser über dem Behälter mit den Füllkörpern verteilten. Die Packungstärke betrug 40 cm und bestand aus Füllkörpern mit einer spezifischen Oberfläche von  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Der Luftwäscher arbeitete im Gegenstromprinzip. Das bedeutet, dass die Luft von unten nach oben strömt, während gleichzeitig das Wasser von oben nach unten den Luftwäscher passiert. Da sich die Düsen im praktischen Einsatz nicht bewährt haben, wurde am 31.08.2020 ein Drehverteiler eingebaut. Außerdem wurde der Behälter mit den Füllkörpern um einen Ring als Spritzschutz erhöht, um zu verhindern, dass das Wasser aufgrund von Verschmutzungen im Bereich der Wasserverteilung umgeleitet wird und dabei den Behälter mit den Füllkörpern verfehlt. Nach dem Passieren der Füllkörper tropft das Wasser am Behälterboden aus dem Behälter heraus und fließt zurück in die Nitrifikation.

Ausgestattet ist der Luftwäscher mit Temperatur- und Feuchtigkeitsfühlern, TITEC ARFT/R-WS, im Roh- und Reingas sowie einer Differenzdruckmessung SÜKU Pressure Transmitter Type DS 2 - 420 und einem Luftvolumenstrommesser, autosen GmbH Flowmeter AS005.

Insgesamt war der Luftwäscher nur 2-mal in Betrieb. In der Betriebsphase 1 lief der Luftwäscher einige Tage. Während des Betriebs des Luftwäschers konnte die Solltemperatur von  $24 \text{ °C}$  in der Denitrifikation nicht gehalten werden und sank auf ca.  $16 - 17 \text{ °C}$ . Daher wurde der Luftwäscher abgeschaltet. In der Betriebsphase 2 war der Luftwäscher nochmals eingeschaltet. Neben den sich nicht bewährten Düsen konnte als weiteres Problem der zu starke Gegendruck des Kunststoffschlammes als Tropfenabscheider identifiziert werden. Dieser sorgte dafür, dass der Luftwäscher nicht bei  $400 \text{ m}^3/\text{Stunde}$  betrieben werden konnte. Nach den Optimierungen am Luftwäscher fand kein erneuter Test mehr statt.

### Nitrifikation:

Das Wasservolumen bei einem Normfüllstand von 90 cm betrug 117,884 l. In der Nitrifikation befanden sich 60 l Füllkörper der Firma HEL-X BIOCARRIERS HXF12KLL aus Polyethylen (PE) in der Farbe Weiß mit einer spezifischen Oberfläche von 859 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Die Harnstoffdosierung erfolgte über eine Dosierpumpe MAGDOS LD 05 PVC/FPM Magnet-Membrandosierpumpe. Die Dosierpumpe zog die Harnstofflösung aus einer Schottflasche, in der die Harnstofflösung dosierfertig angemischt war. Aus der Schottflasche wurde die Harnstofflösung in eine Ansaughilfe ASH 94 4/6-4/6 gezogen und gelangte von dort zur Dosierpumpe. Von der Dosierpumpe wurde die Harnstofflösung in die Nitrifikation gepumpt und passiert dabei ein Druckhalte/Überstromventil DN6 PN16. Die Dosierpumpe war auf eine Förderleistung von 4 % eingestellt. Alle hier genannten technischen Komponenten stammten von der Firma Lutz-Jesco GmbH.

Durch ein Gebläse, Nitto Kohki Medo Blower LA-100A, wurde die Nitrifikation dauerhaft mit Frischluft belüftet, um den Nitrifikanten genügend Sauerstoff zur Verfügung zu stellen. Die Frischluft wurde dabei aus der Umgebungsluft gezogen. Der Luftaustritt erfolgte über eine Kondensatfalle. Hinter der Kondensatfalle schloss sich ein Rohr an. An dessen Ende konnte die Luftgeschwindigkeit gemessen werden, um den Luftvolumenstrom berechnen zu können. Gemessen wurde mit einem Flügelradanemometer AHLBORN ALMEMO®2390-5.

Als Pufferlösung wurde Natriumhydrogencarbonat in einer Konzentration von 80 g/l, gelöst in deionisiertem Wasser mit 20 µS/cm, der Anlage in einem 10 l Kanister zur Verfügung gestellt. Dosierte wurde die Pufferlösung über eine Schlauchpumpe DRIFTON OEM Pump T100WX10series New model S302.

In dem Behälter befanden sich eine pH-Einstabmesskette EGAT 173-K100-F-P-X mit integriertem Temperaturfühler und ein WTW – Optischer IDS Gelöst-Sauerstoffsensoren FDO® 925. Zum Erreichen der Solltemperatur war im Behälter ein Heizstab AQUA MEDIC Titanium Heater 500 W verbaut. Die Frischwasserzufuhr der gesamten Anlage erfolgte über die Nitrifikation. Geregelt wurde der Füllstand über einen Füllstandssensoren, autosen AF003 Elektronischer Füllstandssensoren G3/4A.

Eine DRIFTON OEM-Schlauchpumpe T100/JY 15-12 Series, new modell S302 versorgte die Denitrifikation mit Wasser aus der Nitrifikation. Die Pumpe war zuletzt auf die maximale Förderleistung von 144 l/Tag eingestellt.

### Denitrifikation:

Die Denitrifikation hatte ein Wasservolumen bei einem Normfüllstand mit Begasung von 25,672 l. Im Behälter befanden 12 l Füllkörper. Es handelte sich um die gleichen Füllkörper wie in der Nitrifikation.

Das Gasgemisch im Behälter wurde über ein Gebläse kontinuierlich in das Wasservolumen des Behälters gedrückt. Dadurch sollten Unterdrücke im Behälter durch das Anlaufen des Gebläses und somit auch fehlerhafte Gasmengenerfassungen an den Gasuhren vermieden werden. Außerdem wurden die Füllkörper durch das Gebläse in Bewegung gehalten.

Als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikanten wurde Methanol in einer Verdünnung 1:5 mit Milliporewasser eingesetzt.

Die Denitrifikation wurde zeitweise aktiv mit Stickstoffgas begast, um dauerhaft eine ausreichende Menge Gas zur Gasanalyse dem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) zur Verfügung zu stellen. Zum Einsatz kamen Stickstoffflaschen der Firma Linde GmbH mit einem Fülldruck von 300 bar bzw. zu Anfang von 200 bar. Über einen Linde Flaschendruckminderer mit Manometer Vulkan F10 – F60 nach ISO 2503 (bei den 300 bar Flaschen) wurde der Gasfluss auf 3 bar herabgesetzt und über eine Durchflussmengenbegrenzung der Firma Bailey Fischer & Porter auf 1 l/Minute eingestellt. Das Stickstoffgas strömte vor dem Eintrag in den Behälter durch einen Trommel-Gaszähler TG 1 Kunststoff der Firma Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG.

Das Gasgemisch passierte nach dem Verlassen der Anlage 2 Kondensatfallen und strömte anschließend durch einen weiteren baugleichen Trommel-Gaszähler der Firma Dr.-Ing. Ritter

Apparatebau GmbH & Co. KG. Beide Gasuhren verfügten über eine automatische Datenerfassung. Hinter der Gasuhr passierte das Gasgemisch erneut eine Kondensatfalle und strömte dann in ein 50 l Gasreservoir für das FTIR. Aus diesem Behälter zog das FTIR das Gas zur Analyse an. Das restliche Gas wurde in die Umgebungsluft abgegeben.

Die Ermittlung der Gastemperatur erfolgte an beiden Gaseingängen der Gasuhren mittels eines Laserthermometers Voltcraft IR 2200-50D. Dabei wurde die Oberflächentemperatur der Gaseingänge erfasst.

In der Denitrifikation befand sich die gleiche pH-Wertsonde mit integriertem Temperaturfühler wie in der Nitrifikation. Außerdem war eine Redoxsonde EMC133-K050-F-P verbaut. Des Weiteren befand sich ein Heizstab, gleiches Modell wie in der Nitrifikation, zum Erreichen der Solltemperatur im Behälter. Über einen freien Rücklauf floss überschüssiges Wasser aus der Denitrifikation zurück in die Nitrifikation.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Einstellungen für beide Behälter aufgelistet.

**Tabelle 1: Einstellungen der wichtigsten Parameter der Nitrifikation und Denitrifikation**

|  | Sollwert | Hysterese |
|--|----------|-----------|
| pH-Wert Nitrifikation                                    | 6,6      | ---       |
| Temperatur Nitrifikation                                 | 24,00 °C | 0,25 °C   |
| Füllstand der Nitrifikation                              | 86,00 cm | 2,00 cm   |
| Belüftung Nitrifikation                                  | 100 %    | ---       |
| Temperatur Denitrifikation                               | 24,00 °C | 0,25 °C   |
| Gebläse zur Spülung der Denitrifikation mit Reaktionsgas | 100 %    | ---       |

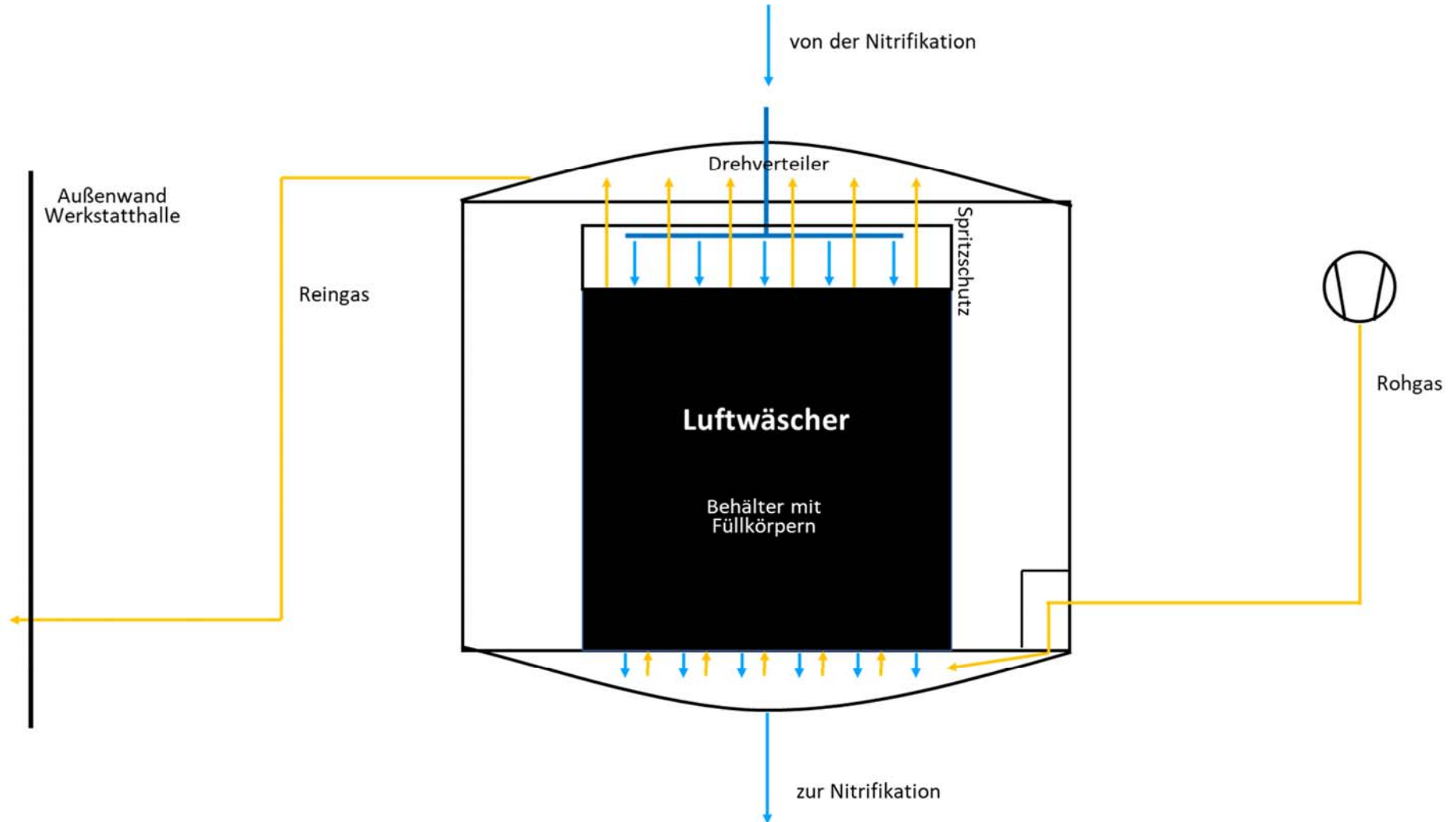


Abbildung 3: Schematische Zeichnung der Versuchsanlage: Luftwäschereinheit

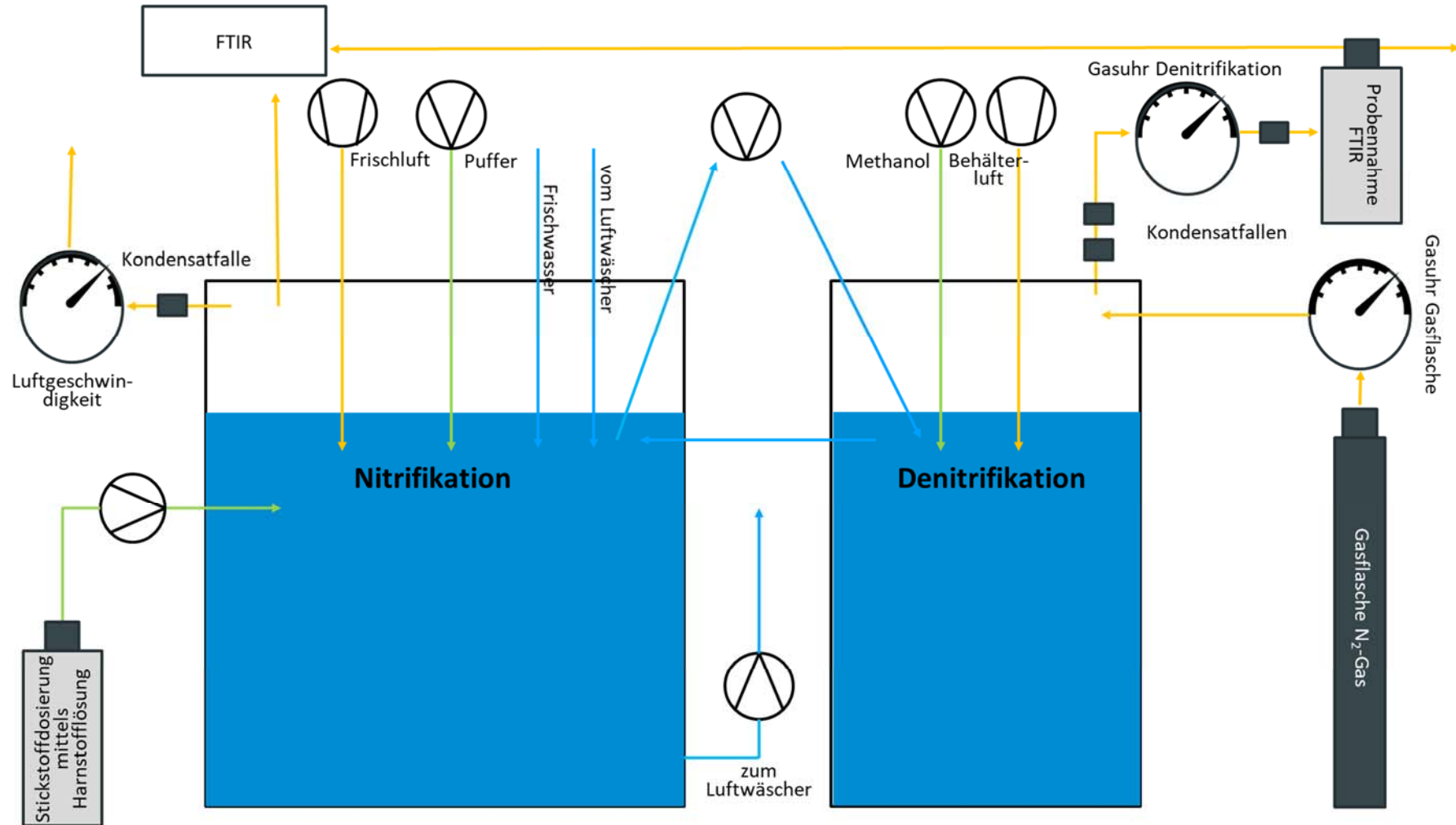


Abbildung 4: Schematische Zeichnung der Versuchsanlage: Nitrifikation und Denitrifikation



### 3.2 Erfassung der sekundären Spurengase

Zur Erfassung der sekundären Spurengase wurde ein Gasmet FTIR Analyzer DX4000 in Kombination mit einem Probenamesystem mit eingebautem Messstellenumschalter Gasmet Sycos SY ATT8P-18 eingesetzt. Die Temperatur in der Messgaszelle des FTIRs betrug 80 °C. An 3 Messpunkten wurde die Gaszusammensetzung analysiert. Ein Messpunkt befand sich direkt am Nitrifikationsbehälter, Messpunkt 6). Der Messpunkt für die Denitrifikation, Messpunkt 3, befand sich an einem Gassammelbehälter aus Glas, der als Gasreservoir für die Messung genutzt wurde. Der 3. Messpunkt befand sich im Außenbereich, Messpunkt 1, zur Analyse der Frischluft. Das Messschemata für die 3 Messpunkte sah wie folgt aus:

1, 6, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 3, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 1, 6, 3, usw.

Nachts um 01:00 Uhr erfolgte eine Nullpunktmessung mit reinem Stickstoffgas.

Die Messstelle 1 wurde 7 Minuten gespült und 3 Minuten gemessen. Die anderen beiden Messstellen wurden 2 Minuten gespült und 3 Minuten gemessen.

Zum Einsatz kamen beheizte Messgasleitungen der Winkler AG mit einer Temperaturregelung vom Typ W-530. Die Solltemperatur der Messgasleitungen lag bei 80 °C.

### 3.3 Probenahme und Laboranalytik

Zu jeder Probenahme wurde in beiden Behältern der Normfüllstand hergestellt. In der Nitrifikation wurde als Normfüllstand 90 cm Füllstand definiert. In der Denitrifikation wurde der maximal mögliche Füllstand als Normfüllstand definiert, wenn Wasser bei weiterer Zugabe zurück in die Nitrifikation laufen würde. Aufgrund der später eingebauten aktiven Begasung und dem daraus resultierenden Gegendruck, sank der maximale Füllstand leicht ab, sodass hier ein neuer Normfüllstand mit Begasung definiert wurde. Zu Beginn einer jeden Probenahme wurde der

Normfüllstand hergestellt. In der Nitrifikation wurde dazu die Frischwasserzufuhr genutzt, welche händisch geöffnet wurde. In der Denitrifikation wurde der Normfüllstand über die Übertragspumpe Nitrifikation zur Denitrifikation hergestellt. Mit dem Beginn der aktiven Begasung wurde für die Probenahme die Begasung in der Regel abgestellt, um den Gegendruck des Gases aus dem Behälter herauszunehmen. Um trotzdem den richtigen Normfüllstand mit Begasung zu erreichen, ist dieser außen am Behälter markiert.

Nach dem Herstellen des Normfüllstands in beiden Behältern wurde in der Nitrifikation mit einem 3 l Litermaß das Ablassrohr 2-mal gespült. Außerdem wurde mit dem Wasser der Glastrichter für die Probenahme gespült. Die Probenahmegefäße bestanden aus Polyethylen (PE). Je nach Umfang der Analysen wurden entweder 500 ml, 250 ml oder 100 ml PE-Flaschen genutzt. Diese wurden vor der Probenahme gewogen und die Waage tariert. Nach dem 2-maligen Spülen wurde dann die Probe gezogen. Anschließend wurde das Gefäß erneut gewogen und mit dem Probenname, dem Datum und dem Gewicht versehen. Die Probenahme bei der Denitrifikation erfolgte analog. Gespült wurde hier allerdings aufgrund des geringen Inhalts nur mit einem 1 l Litermaß. Um das Spülwasser wieder in die Denitrifikation zu kippen, wurde der Behälter geöffnet. Dadurch gelangte regelmäßig sauerstoffhaltige Luft in den Behälter. Daher wurde dazu übergegangen, den Behälter nicht mehr zu öffnen und das Spülwasser mit der Übertragspumpe zurück zu pumpen. Dies war auch gerade zum Zeitpunkt der Tests mit der komplett verschlossenen Denitrifikation das übliche Vorgehen. Nach dem Abschluss dieser Tests und dem Einbau der aktiven Begasung wurde wieder dazu übergegangen, den Behälter zu öffnen. Dies hatte 2 Vorteile. Zum einen entsteht durch das ruckartige Öffnen des Ablassrohrs der Denitrifikation beim Spülen der Leitung ein Unterdruck im Behälter, der auch auf die Gasuhr wirkte und zum anderen ist die Probenahme schneller abgeschlossen, als wenn 2-mal ca. 1 Liter Wasser zurückgepumpt werden mussten. Dies dauerte insgesamt immer ca. 20 Minuten. Wie bereits oben beschrieben, wurde seit der aktiven Begasung die Begasung zur Probenahme abgestellt. Um die Gasmengen korrekt zu erfassen, wurde bis zum Erreichen des Normfüllstands die Denitrifikation verschlossen gehalten, um das Gas, welches durch den steigenden Wasserfüllstand verdrängt wurde, zu erfassen. Nach dem Erreichen des Normfüllstands wird der Behälter zum Spülen des Ablassrohrs geöffnet. Nach der Probenahme wurde der Behälter wieder verschlossen und die Begasung wieder eingeschaltet. Durch die aktive Begasung wurde dann die sauerstoffhaltige Luft schnell wieder aus dem Behälter verdrängt. Mit

Beginn der ersten Bilanzierung wurden die Proben für die Bilanzierungen zusätzlich nach der Probenahme sofort in Eiswasser gestellt und heruntergekühlt. Mit einer Temperatur von ca. 3 – 7 °C wurden dann die Proben in den Kühlschrank gestellt. Gemessen wurden die Temperaturen mit dem Laserthermometer. Zum Ende des Jahres 2020 wurden dann immer alle Proben grundsätzlich in Eiswasser heruntergekühlt. Dieses Verfahren wurde dann auch beibehalten. Die Probenahme fand grundsätzlich immer morgens um 08:00 Uhr statt. Wenn zusätzlich abends Proben genommen wurden, wurde diese Probenahme um 16:00 Uhr durchgeführt. Nach Abschluss der Probenahme wurden die Uhrzeit, der pH-Wert und die Wassertemperatur an der Anlage abgelesen und notiert.

Mit dem Ende der aktiven Begasung wurde bei der Probenahme der Behälter auch weiterhin geöffnet. Der Sauerstoff verblieb im Behälter. Ab Anfang Juni 2021 wurde der Sauerstoff mithilfe der aktiven Begasung nach der Probenahme verdrängt. Dazu wurde nach jeder Probenahme die aktive Begasung für 10 Minuten eingeschaltet.

Im Rahmen der Laboranalytik wurden der pH-Wert, die Leitfähigkeit, der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt mittels Wasserdampfdestillation, der Nitrit-N-Gehalt ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) und der Nitrat-N-Gehalt ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), der CSB zentrifugiert mittels Küvettentests von Hach Lange GmbH LCK 314, Messbereich 100 – 2.000 mg/l Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und LCK 514, Messbereich 15 – 150 mg/l  $\text{O}_2$ , der Trockenrückstand, der Trockenrückstand suspendiert, Phosphat mittels Hach Lange Küvettentests, Messbereich LCK 049, Messbereich 1,6 – 30 mg/l Phosphat ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) und organisch N mittels Aufschluss und Wasserdampfdestillation bestimmt. Die Häufigkeit der einzelnen Analysen richtete sich nach den jeweiligen Anlagenbedingungen und der benötigten Daten im Rahmen der Bilanzierungen und der Leistungsermittlung.

### 3.4 Bilanzierung

Um die Stickstoffflüsse im System und den Verbleib des Stickstoffes zu ermitteln, wurden insgesamt 7 Bilanzierungen durchgeführt. Die 6. Bilanzierung musste aufgrund von Störungen in der Mikrobiologie ohne Ergebnisse abgebrochen werden und wurde wiederholt. Bei

nachfolgenden Angaben zur 6. Bilanzierung ist immer die erfolgreich durchgeführte 6. Bilanzierung gemeint.

Alle Bilanzierungen fanden bei einer N-Dosierung von 30 g pro Tag und einem diskontinuierlichem Anlagenbetrieb statt. Die Bilanzierung 1 wurde mit einer festen Methanoldosierung von 350 g Methanol (1:5) durchgeführt. Die Bilanzierungen 2 – 7 fanden bei einer automatischen Methanoldosierung statt. Die Tageshöchstmenge lag hier bei den Bilanzierungen 2 - 5 bei 350 g Methanol (1:5) und bei der 6. und 7. Bilanzierung bei 115 g Methanol (1:5). Die Bilanzierungen 1 – 5 liefen über 7 Tage. Über 5 Tage liefen die Bilanzierungen 6 und 7.

Gestartet wurde die Bilanz jeweils um 08:00 Uhr und endete ebenfalls wieder um 08:00 Uhr. Zu Beginn und Ende wurden alle Anlagenparameter sowie alle Mengen bei den Verbrauchsmedien erfasst. Während der Bilanzierung wurden keine Arbeiten an den Behältern durchgeführt.

Die Bilanzen 1 – 5 liefen über 7 Tage, die Bilanzen 6 und 7 über 5 Tage.

Zu Beginn einer jeden Bilanz wurde aus beiden Behältern Wasserproben zur Ermittlung des Stickstoffanteils gezogen. Dies wurde am Ende der Bilanz wiederholt.

### **3.5 Leistungsermittlung für die Nitrifikation und Denitrifikation**

Zur Leistungsermittlung wurden Wasserproben aus beide Behältern zu Beginn, 08:00 Uhr, und am Ende des Zeitraums, 16:00 Uhr, gezogen, als die Behälter getrennt waren. Das bedeutet, dass in dieser Zeit kein Wasseraustausch zwischen den Behältern stattgefunden hat. In der Denitrifikation wurde ab 08:00 Uhr die Methanoldosierung gestartet.

Um die Oxidationsleistung für die Nitrifikation und die Abbauleistung für die Denitrifikation bestimmen zu können, wurde die Wasserproben auf die Gehalte von oxidierten Stickstoffverbindungen ( $\text{NO}_x\text{-N}$ ) untersucht.  $\text{NO}_x\text{-N}$  entspricht dabei der Summe aus  $\text{NO}_2\text{-N}$  und  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Aus der Differenz zwischen den Werten von 08:00 Uhr und 16:00 Uhr wurde dann die

Oxidationsleistung für die Nitrifikation und die Abbauleistung für die Denitrifikation bezogen auf das Behältervolumen und 24 Stunden berechnet.

Die N-Dosierung in die Nitrifikation wurde in den Betrachtungszeiträumen zwischen 15 und 60 g N/Tag variiert.

Insgesamt standen Ergebnisse von 22 Probenahmetagen zur Verfügung.

Neben den Labordaten wurden auch die von der Anlage aufgezeichneten Halbstundenmittelwerte in die Auswertung mit einbezogen. Zur Leistungsermittlung wurden für beide Behälter die Anlagenmesswerte der 22 Tage von 08:00 Uhr bis 16:00 Uhr auf Plausibilität geprüft. Dazu wurden für beide Behälter Bewertungsschemata anhand einer Ampelkennzeichnung entwickelt und angewendet.

Werte im grünen Bereich liegen im definierten Optimalbereich, Werte im gelben Bereich sind noch im Toleranzbereich und Werte im roten Bereich liegen außerhalb des Toleranzbereichs.

Wenn an einem Tag ein Anlagenparameter eine rote Bewertung erhalten hat, wurde die Oxidationsleistung bzw. Abbauleistung für diesen Tag aus der Berechnung der mittleren Oxidationsleistung bzw. der mittleren Abbauleistung herausgenommen. Die Betrachtung erfolgte an jedem Tag getrennt für beide Behälter, sodass beispielsweise eine rote Bewertung bei der Nitrifikation keinen Einfluss auf die Denitrifikation am gleichen Tag hatte. Wenn an dem gleichen Tag alle Werte in der Denitrifikation eine grüne Bewertung erhalten haben, wurde die Abbauleistung für diesen Tag in die Auswertung einbezogen.

### Nitrifikation:

Für die Nitrifikation sind insbesondere der Sauerstoffgehalt, der pH-Wert und die Wassertemperatur entscheidende Größen zur Beurteilung der ermittelten Oxidationsleistung an den 22 Messtagen. Daher wurde für diese 3 Parameter das Bewertungsschema für die Nitrifikation aufgestellt (Tabelle 2). Dabei wurde sich auch an Literaturangaben orientiert (HAHNE 2019, INTERNATIONALES VERA SEKRETARIAT 2018, MUDRACK und KUNST 2003, ROSTRON et al. 2001, KRÜNER und ROSENTHAL 1983, RENNERT 1981, NÄGEL 1976, FORSTER 1974, BOON und LAUDELOUT 1962). Da auch gute Ergebnisse bei einem pH-Wert bis 8,50 erzielt wurden, wurde dieser pH-Wert mit Einschränkungen ebenfalls als grün bewertet.

**Tabelle 2: Bewertungsschema Nitrifikation**

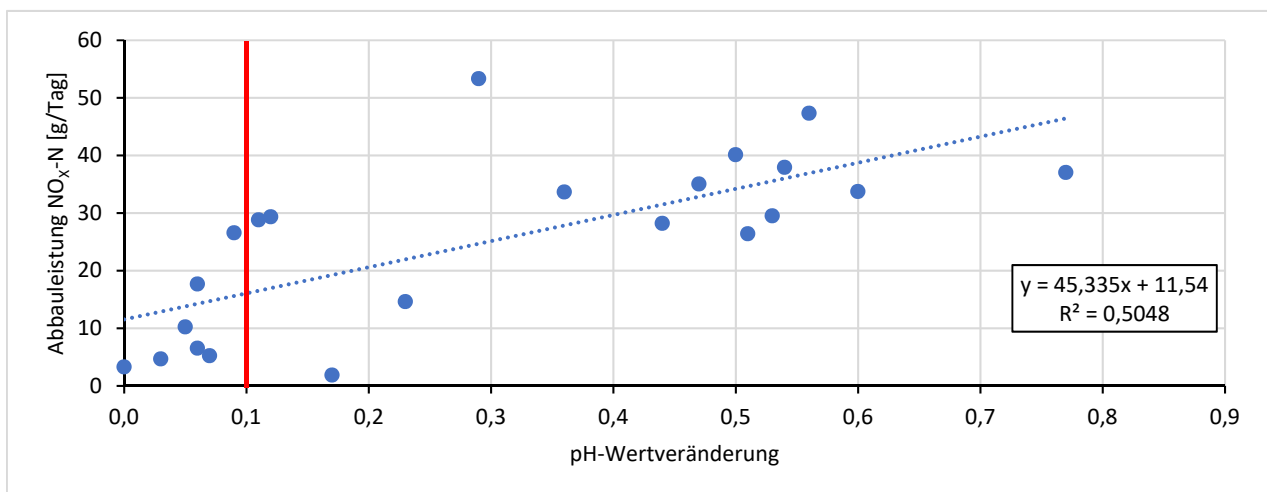
| Ø Sauerstoffgehalt [mg/l] | Ø pH-Wert          | Ø Temperatur [°C] |
|---------------------------|--------------------|-------------------|
| < 0,5                     | < 6,00             | < 12              |
| 0,5 – 1,0                 | 6,00 – 6,49        | 12 – 15           |
| 1,0 – 9,0                 | 6,50 – 7,50 (8,50) | > 15              |

Neben dem Bewertungsschema war in der Nitrifikation noch ein weiterer Punkt ausschlaggebend für die Beurteilung der Oxidationsleistung. Wenn am jeweiligen Vortag ein Methanolübertrag aus der Denitrifikation stattgefunden haben konnte, wurde der Wert für die Oxidationsleistung ebenfalls aus der Auswertung herausgenommen. Festgemacht wurde dies daran, ob um 16:00 Uhr am Vortag das Redoxpotenzial in der Denitrifikation stabil war oder noch am Fallen war. Bei noch fallenden Werten kann davon ausgegangen werden, dass das Methanol noch nicht vollständig abgebaut war. Durch das Zusammenschalten der Behälter ab 16:00 Uhr fand dann ein Übertrag in die Nitrifikation statt. Die Nitrifikanten werden durch das Methanol gehemmt und erreichen am Folgetag, dem Tag der Messung, nicht die volle Leistungsfähigkeit.

### Denitrifikation:

In der Denitrifikation wurden für das Bewertungsschema anhand des pH-Werts, des Redoxpotenzials und der Temperatur abgeleitet. Hier wurde allerdings beim pH-Wert und beim Redoxpotenzial nicht, wie in der Nitrifikation, der jeweilige Mittelwert für die 8 Stunden betrachtet, sondern die pH-Wertveränderung zwischen 08:00 Uhr und 16:00 Uhr und das Redoxpotenzial am Ende der 8 Stunden, also der letzte Halbstundenmittelwert.

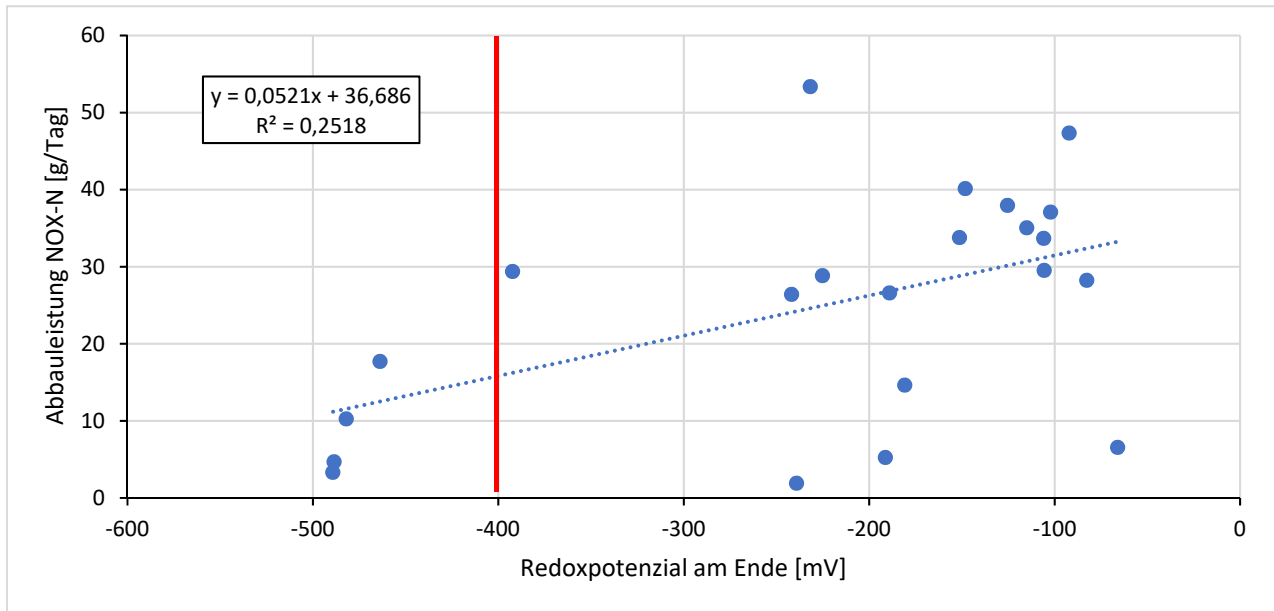
Zur Ableitung des Grenzwertes bei der pH-Wertveränderung wurde die pH-Wertveränderung über die 8 Stunden betrachtet. Dazu wurde der höchste pH-Wert vom Start-pH-Wert subtrahiert und die pH-Wertveränderung mit der Abbauleistung korreliert. Die Ergebnisse für die 22 Messtage sind in der Abbildung 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einer pH-Wertveränderung von kleiner 0,10 die Abbauleistung deutlich abnimmt. Dies ist auch zu erwarten, da bei einer gut laufenden Denitrifikation der pH-Wert ansteigt und somit die pH-Wertveränderung mit steigender Leistung zunimmt. Daraus wurde der Grenzwert auf eine pH-Wertveränderung von 0,10 festgelegt, rote Markierung in Abbildung 5.



**Abbildung 5: Ableitung des Grenzwertes bei der pH-Wertveränderung für das Bewertungsschema der Denitrifikation (n = 22 Messungen, rote Linie = Grenzwert)**

Bei dem Grenzwert für das Redoxpotenzial wurde ähnlich verfahren. Für alle 22 Messtage wurde das Redoxpotenzial des letzten Halbstundenmittelwerts mit der jeweiligen Abbauleistung

korreliert. Wie der Abbildung 6 zu entnehmen ist, sinkt die Abbauleistung deutlich ab, wenn das Redoxpotenzial kleiner -400 mV ist. Daher wurde hier der Grenzwert eingezogen, rote Markierung. Die besten Leistungen werden tendenziell im Bereich zwischen -100 bis -200 mV erzielt. Dies entspricht auch den Erwartungen, da der Anlagensollwert auf -150 mV eingestellt ist.



**Abbildung 6: Ableitung des Grenzwertes beim Redoxpotenzial am Ende (16:00 Uhr) für das Bewertungsschema der Denitrifikation (n = 22 Messungen, rote Linie = Grenzwert)**

Bei der Temperatur wurde die Durchschnittstemperatur für die 8 Stunden betrachtet, analog zur Nitrifikation. Die Grenzwerte der Temperatur entsprechen den Grenzwerten der Nitrifikation. Somit ergibt sich für die Denitrifikation das in Tabelle 3 dargestellte Bewertungsschema.

**Tabelle 3: Bewertungsschema Denitrifikation**

| pH-Wertveränderung | Redoxpotenzial am Ende [mV] | Ø Temperatur [°C] |
|--------------------|-----------------------------|-------------------|
| < 0,1              | < -400                      | < 12              |
|                    |                             | 12 – 15           |
| ≥ 0,1              | ≥ -400                      | > 15              |



Neben den Anlagenwerten beim Bewertungsschema wurde für beide Behälter auch kontrolliert, ob es sonstige Einflüsse von außen gab, die auf die Plausibilität der Leistung der Behälter einen Einfluss haben könnte. Wenn dies der Fall war, wurde dies in einem Kommentarfeld vermerkt.

Im Zuge der Verifizierung der Leistungsdaten wurde eine 2. Leistungsermittlung durchgeführt. Bei der 2. Leistungsermittlung wurde das gleiche Vorgehen bei der Bewertung der Ergebnisse angewendet. Die N-Dosierungen lagen bei 0, 10, 22,5, 30, 45 und 60 g N/Tag.

#### Kalkulatorische Bewertung des Gesamtverfahrens:

Um die gesamte Anlagenleistung ermitteln zu können, wurde der Zeitraum vom 24.08.2020 – 15.11.2020 ausgewählt, da in dieser Zeit die Anlage relativ stabil lief. Aufgrund des täglichen Wasserwechsels zwischen 16:00 Uhr und 08:00 Uhr zwischen der Nitrifikation und Denitrifikation war eine Betrachtung der einzelnen Behälter nicht möglich. Im Zuge der Betrachtung des Gesamtverfahrens wurden auch die Verbrauchsmengen des Puffers, des Methanols und des Frischwassers ausgewertet.

Während des Betrachtungszeitraums fand eine einamlige Abschlämmung von Wasser aus beiden Behältern statt. Eine Abschlämmung konnte immer nur händisch vorgenommen werden. Bei der Abschlämmung wurden ca. 50 % des Behälterinhalts, ausgehend vom Normfüllstand, durch Frischwasser ersetzt. Die entzogene Wassermenge wurde gewogen, um die enthaltene Stickstoffmenge zu bestimmen. Eine Abschlämmung fand in der Regel statt, wenn die Leitfähigkeit auf 20 mS/cm bzw. darüber gestiegen war.

Die ermittelten Medienverbräuche wurden in Bezug zur ermittelten kalkulatorischen Anlagenleistung gesetzt. Um eine Vergleichbarkeit mit den im Pflichtenheft definierten Sollwerten zu ermöglichen, wurden die Medienverbräuche dann auf eine Anlagenleistung von 100 % hochgerechnet.

Um kalkulatorisch ermitteln zu können, wie viel Stickstoff zu  $N_2$ -Gas umgewandelt wurde, wurden alle Stickstoffflüsse, wie bei einer Bilanzierung, ermittelt. Mithilfe der Laboranalytik wurde die Veränderung der N-Menge im Wasser für beide Behälter bestimmt.

Darüber hinaus gab es N-Verluste über die sekundären Spurengase. Zur Berechnung dieser N-Verluste wurden die Tage, die bei der Leistungsermittlung in die Berechnung eingeflossen sind, als Referenztage genommen. Für die Nitrifikation lagen Messwerte von 6 Tagen, jeweils von 08:00 Uhr – 16:00 Uhr, und für die Denitrifikation Messwerte von 12 Tage, ebenfalls 08:00 Uhr – 16:00 Uhr, vor. An 2 Messtagen lagen für die Denitrifikation keine Messwerte vor. Zur Auswertung wurden nur Daten genutzt, bei denen eine Quantifizierung der sekundären Spurengase innerhalb der Bestimmungsgrenzen des FTIR-Messgerätes sicher möglich war. Die aus diesen Tagen ermittelten N-Verluste über die sekundäre Spurengase wurden hochgerechnet auf den hier betrachteten Zeitraum.

## 4 Ergebnisse

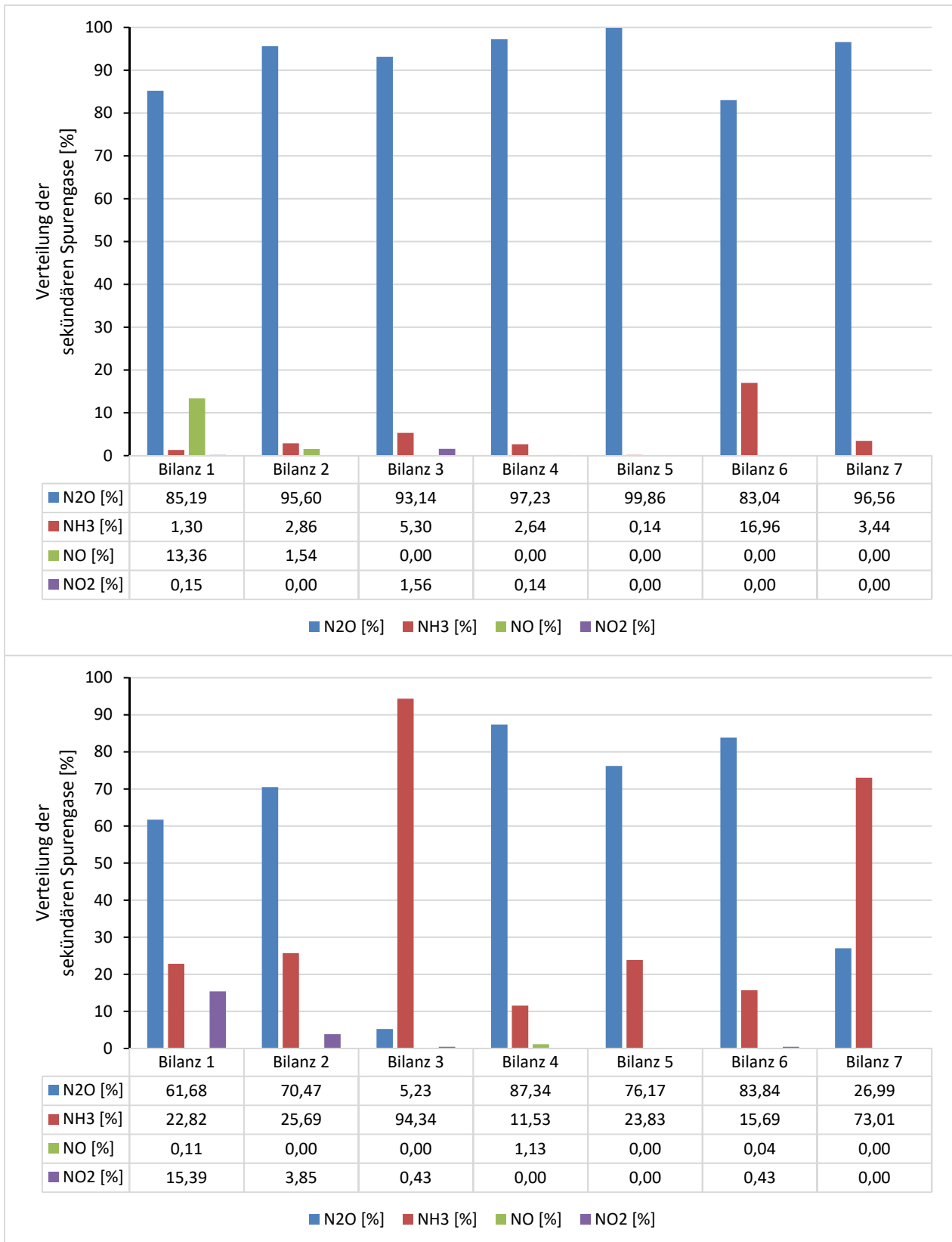
### 4.1 Bilanzierung

Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt 7 Bilanzierungen durchgeführt. Die erste Bilanzierung fand bei einer festen Methanoldosierung statt, während die restlichen Bilanzierungen bei einer automatischen Methanoldosierung durchgeführt wurden. Somit sind die Bilanzierungen 2 – 7 miteinander vergleichbar. Die N-Dosierung lag bei allen Bilanzierungen bei 30 g N/Tag.

Die sekundären Spurengase wurden in allen Bilanzierungen erfasst. Die gemessenen Werte wurden auf Gramm Stickstoff umgerechnet, um sie miteinander vergleichen zu können. Der prozentuale Anteil der N-Verluste über sekundäre Spurengase wurde dann bezogen auf die N-Dosierung ermittelt (Tabelle 4). In den beiden Diagrammen der Abbildung 7 ist die prozentuale Verteilung der N-Verluste über die sekundären Spurengase dargestellt. So verteilen sich z. B. die in Bilanz 1 ermittelten 6,75 g N der Nitrifikation zu 85,2 % auf  $N_2O$ , 1,3 %  $NH_3$ , 13,4 %  $NO$  und 0,2 %  $NO_2$  auf. Bei dem  $NO_2$  ist zu beachten, dass das Messspektrum eine Überschneidung mit Methanol aufweist. Dadurch kann es hier zu überhöhten Messwerten kommen, wenn Methanol ausgast. Insgesamt zeigt sich, dass  $N_2O$  und  $NH_3$  die größten Anteile an den sekundären Spurengase stellen.

**Tabelle 4: Entstehung von sekundären Spurengasen in der Nitrifikation und Denitrifikation in den Bilanzen 1 – 7**

| Bilanznummer  | N-Dosierung<br>[g] | Nitrifikation                    |   | Denitrifikation                  |   |
|---|--------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|---|
|   |                    | Sekundäre<br>Spurengase<br>[g N] | N-Verluste über sekundäre<br>Spurengase bezogen auf<br>die N-Dosierung<br>[%] | Sekundäre<br>Spurengase<br>[g N] | N-Verluste über sekundäre<br>Spurengase bezogen auf<br>die N-Dosierung<br>[%] |
| 1   | 238,19             | 6,75                             | 2,84  | 1,21                             | 0,51  |
| 2   | 230,84             | 2,06                             | 0,89  | 0,46                             | 0,20  |
| 3   | 232,20             | 0,26                             | 0,11  | 0,09                             | 0,04  |
| 4   | 226,85             | 0,31                             | 0,15  | 0,16                             | 0,07  |
| 5   | 213,42             | 0,12                             | 0,06  | 0,01                             | 0,004   |
| 6   | 157,14             | 0,35                             | 0,22  | 0,14                             | 0,09  |
| 7   | 177,88             | 0,08                             | 0,05  | 0,04                             | 0,02  |
| Mittelwert ± Standardabweichung<br>(Minimum – Maximum)  |                    | 0,54 ± 0,76<br>(0,08 – 2,06)     | 0,25 ± 0,32<br>(0,05 – 0,89)  | 0,15 ± 0,16<br>(0,01 – 0,46)     | 0,07 ± 0,07<br>(0,004 – 0,20)   |
| Die Mittelwerte, Standardabweichungen, Minimum- und Maximumwerte sind für die Bilanzierungen 2 – 7 berechnet, da diese Bilanzen das gleiche Betriebssystem aufwiesen und somit miteinander vergleichbar sind! |                    |                                  |   |                                  |   |



**Abbildung 7: Prozentuale Verteilung der sekundären Spurengase auf die Gase N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO und NO<sub>2</sub> in den Bilanzen 1 – 7; oben Nitrifikation, unten Denitrifikation**

Das Ziel einer Bilanz ist es, alle N-Einträge, alle Akkumulationen von N und alle N-Austräge zu erfassen. Am Ende darf die Differenz zwischen den N-Einträge und der Summe aus N-Akkumulation und N-Austrägen nicht größer als 15 % nach oben oder unten abweichen. Dies ist ein Richtwert für die Gültigkeit von Bilanzierungen im Rahmen der DLG-Prüfung von Abluftreinigungsanlagen. Aufgrund der Komplexität der Stickstoffumsetzungen in biologisch arbeitenden Systemen und der endlichen Genauigkeit von Messsystemen wurde vereinbart, dass Stickstoffbilanzierungen in Prüfverfahren gültig sind, wenn die Wiederfindung  $100 \pm 15 \%$  beträgt (HAHNE 2020). Nur in einer Bilanz konnte dieses Ziel erreicht werden. Große Probleme bei der Bilanzierung bereitete hier wiederholt die Gasmengenerfassung. Aufgrund des Alters der Gasuhren und möglichen Fehlfunktionen wurden im Projektverlauf neue Gasuhren angeschafft. Ein weiteres großes Problem war die Entnahme von Reaktionsgas durch das FTIR zur Analyse der sekundären Spurengase. Die produzierte Gasmenge der Denitrifikation reichte nicht aus, sodass in der Anlage bei einer FTIR-Messung ein Unterdruck entstand. Dies führte dann zu der Installation der aktiven Begasung. Darüber hinaus wurden zahlreiche weitere Maßnahmen ergriffen, um die Gasmengenerfassung abzusichern. Dies gestaltete sich aber sehr schwierig, da auch durch den normalen Anlagenbetrieb, beispielsweise Wasserfüllstandsschwankungen in den Behältern aufgetreten sind. Vor diesem Hintergrund wurde dann auf die Leistungsermittlung zur Feststellung der Anlagenleistung gewechselt.

## 4.2 Leistungsermittlung

### Nitrifikation:

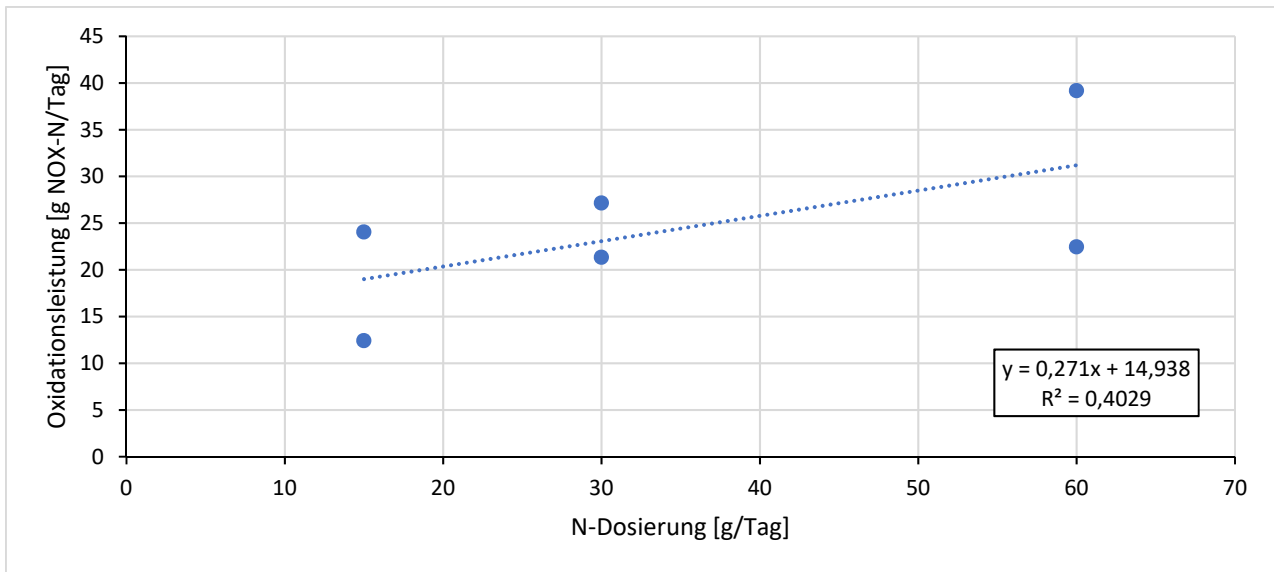
Nach der Bewertung der 22 Messwerte blieben 6 plausible Messwerte für die Nitrifikation über. Aus diesen 6 Messwerten wurde die durchschnittliche Oxidationsleistung ermittelt. Sie liegt bei 24,4 g  $\text{NO}_x\text{-N/Tag}$  bzw. bei 8.914,0 g  $\text{NO}_x\text{-N/Jahr}$ . Bei einer Stickstoffemission von 3.000 g/Mastplatz und Jahr liegt die durchschnittliche Oxidationsleistung bei rund 3,0 Schweinemastplätzen. Die 3.000 g N-Emissionen/Mastplatz und Jahr ergeben sich aus der Umrechnung und Aufrundung von 3,64 kg  $\text{NH}_3$ -Emissionen/Tierplatz und Jahr für zwangsgelüftete und mit einem Flüssigmistsystem

ausgestatteten Schweinemaststall (TA Luft 2002). Unter der Annahme, dass pro Mastplatz 3 Mastschweine pro Jahr gehalten werden, liegt die durchschnittliche Oxidationsleistung bei 8,9 Mastschweinen. Die Anlage ist auf 16 Mastschweine ausgelegt, womit sich eine durchschnittliche Anlagenleistung von 55,7 % bezogen auf die Anlagendimensionierung ergibt (Tabelle 5).

**Tabelle 5: Oxidationsleistung der Nitrifikation**

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| Ø Oxidationsleistung [g NO <sub>x</sub> -N/Tag]<br>Mittelwert ± Standardabweichung<br>(Minimum – Maximum) | 24,4 ± 8,8<br>(12,4 – 39,1) |
| n [Messungen]   | 6                           |
| N-Emissionen [g/Mastplatz/Jahr]   | 3.000                       |
| Ø Oxidationsleistung [g NO <sub>x</sub> -N/Jahr]  | 8.914,0                     |
| Ø Oxidationsleistung [Mastplätze]   | 3,0                         |
| Mastdurchgänge pro Jahr   | 3,0                         |
| Ø Oxidationsleistung [Schweine]   | 8,9                         |
| Ø Leistung der Anlage bezogen auf die<br>Anlagendimensionierung [%]                                       | 55,7                        |

In Abbildung 8 wurden für die 6 Messwerte die N-Dosierung mit der Oxidationsleistung korreliert und für die jeweiligen N-Dosierung in Tabelle 6 die mittlere Oxidationsleistung bestimmt. Es zeigt sich, dass bei einer N-Dosierung von 30 g N/Tag die Oxidationsleistung mit 80,8 % am besten ist. Bei der Dosierung von 15 g N/Tag wird eine mittlere Oxidationsleistung von 121,5 % erreicht. Hier ist die Anlage nicht ausgelastet. Mit einer mittleren Oxidationsleistung von 51,3 % bei einer N-Dosierung von 60 g N/Tag ist die Anlage mit dieser Stickstofffracht überfordert und es kommt zu einer Anreicherung von NH<sub>4</sub>-N in der Anlage.



**Abbildung 8: Oxidationsleistung der Nitrifikation bei einer Dosierung von 15 g N/Tag, 30 g N/Tag und 60 g N/Tag**

**Tabelle 6: Mittlere Oxidationsleistung der Nitrifikation bei einer Dosierung von 15 g N/Tag, 30 g N/Tag und 60 g N/Tag**

| N-Dosierung | mittlere Oxidationsleistung |
|-------------|-----------------------------|
| 15 g N/Tag  | 121,5 %                     |
| 30 g N/Tag  | 80,8 %                      |
| 60 g N/Tag  | 51,3 %                      |

### Denitrifikation:

Für die Denitrifikation blieben nach der Bewertung der 22 Messwerte 14 plausible Messwerte über. Mit den 14 Messwerten wurde die durchschnittliche Abbauleistung ermittelt. Sie beträgt 33,9 g NO<sub>x</sub>-N/Tag bzw. 12.388,7 g NO<sub>x</sub>-N/Jahr. Bei einer Stickstoffemission von 3.000 g/Schweinemastplatz und Jahr liegt die durchschnittliche Abbauleistung bei ca. 4,1 Schweinemastplätzen. Auch hier wurden 3 Mastdurchgänge pro Jahr unterstellt, sodass die durchschnittliche Abbauleistung bei 12,4 Mastschweinen liegt. Bezogen auf die



Anlagendimensionierung von 16 Mastschweinen erreicht die Denitrifikation eine Leistung von 77,4 % (Tabelle 7).

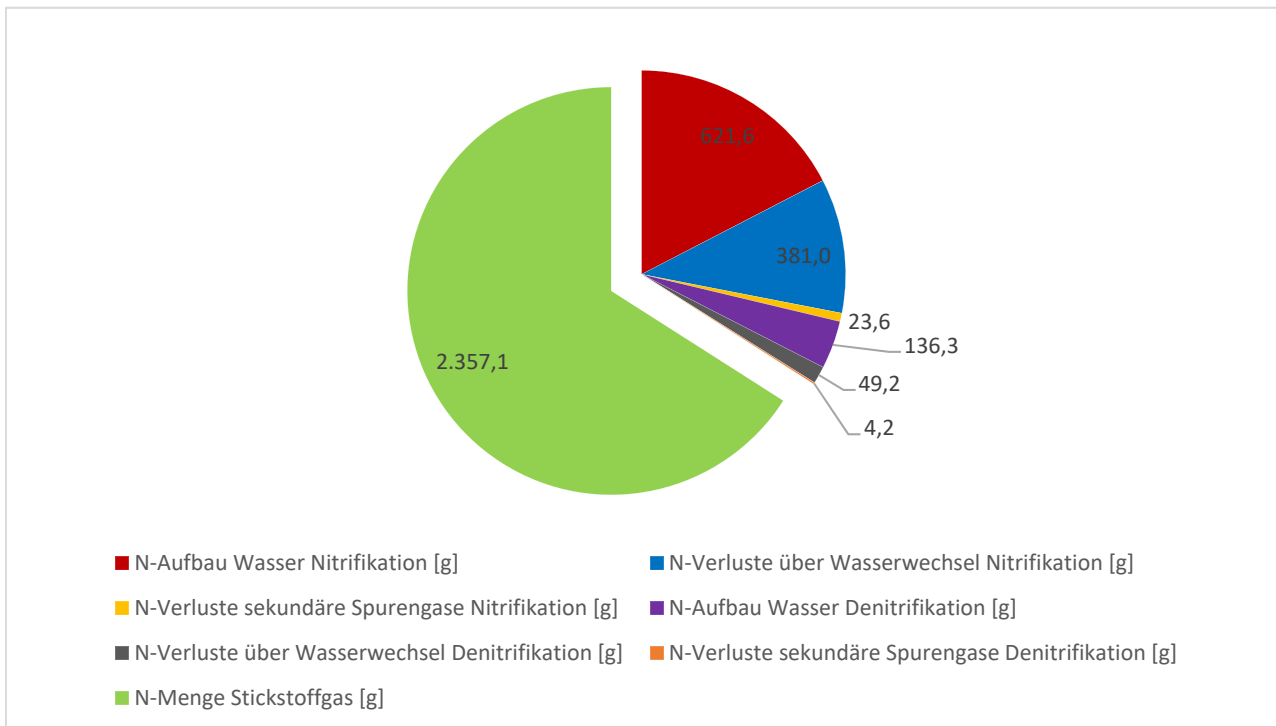
**Tabelle 7: Abbauleistung der Denitrifikation**

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| Ø Abbauleistung [g NO <sub>x</sub> -N/Tag]<br>Mittelwert ± Standardabweichung<br>(Minimum – Maximum) | 33,9 ± 9,4<br>(14,6 – 53,3) |
| n [Messungen]  | 14                          |
| N-Emissionen [g/Mastplatz/Jahr]  | 3.000                       |
| Ø Oxidationsleistung [g NO <sub>x</sub> -N/Jahr]   | 12.388,7                    |
| Ø Oxidationsleistung [Mastplätze]  | 4,1                         |
| Mastdurchgänge pro Jahr  | 3,0                         |
| Ø Oxidationsleistung [Schweine]  | 12,4                        |
| Ø Leistung der Anlage bezogen auf die<br>Anlagendimensionierung [%]                                  | 77,4                        |

Kalkulatorische Bewertung des Gesamtverfahrens:

Im Betrachtungszeitraum vom 24.08.2020 – 15.11.2020 wurden in das System 2.712,7 g N eingetragen. Die Pufferverbrauchsmenge lag bei 133.808,7 g, die Methanolverbrauchsmenge (1:5) bei 2.729,6 g

Von den 2.712,7 g dosierten Stickstoff wurden die N-Verluste für beide Behälter über die Abschlammung, die N-Verluste über die sekundären Spurengase und die N-Verluste in den Abschlammungen abgezogen. Die Differenz von 2.357,1 g müssen die Anlage als N<sub>2</sub>-Gas verlassen haben (Abbildung 9).



**Abbildung 9: Verteilung der N-Anteile bei der kalkulatorischen Bewertung des Gesamtverfahrens (2.712,7 g N-Dosierung = 100 %)**

Auch bei der kalkulatorischen Bewertung des Gesamtverfahrens wurden wieder 3.000 g N-Emissionen/Schweinmastplatz und Jahr angenommen (TA Luft 2002). Bei einer 100 %ige Reinigung der Stallluft können die N-Emissionen von 3,4 Schweinmastplätzen abgebaut werden. Bezogen auf die Anlagendimensionierung von 16 Mastschweinen entspricht dies einer Leistung von 63,9 %. Wird nur ein Teilvolumenstrom gereinigt, so steigen die zu reinigenden Mastsplätze entsprechend an (Tabelle 8).

**Tabelle 8: Kalkulatorische Bewertung des Gesamtverfahrens: Leistung der Anlage bei unterschiedlichen Reinigungsleistungen des Volumenstroms**

| <b>Reinigungsleistung<br/>Volumenstrom</b>  | <b>100 %</b> | <b>50 %</b> | <b>25 %</b> |
|---|--------------|-------------|-------------|
| N-Menge Stickstoffgas [g]                   | 2.357,1      |             |             |
| N-Menge Stickstoffgas<br>[g/Tag]            | 28,0         |             |             |
| N-Emissionen<br>[g/Schweinemastplatz/Jahr]  | 3.000        |             |             |
| Leistung der Anlage N<br>[g/Jahr]           | 10.229,9     |             |             |
| Leistung der Anlage<br>[Schweinemastplätze] | 3,4          | 6,8         | 13,6        |
| Leistung der Anlage<br>[Schweine]           | 10,2         | 20,5        | 40,9        |

Die ermittelten Verbrauchsmengen für den Puffer, das Methanol und das Frischwasser wurden mit den Planungen aus dem Pflichtenheft, welches die Projektpartner zu Beginn erstellt hatten, verglichen. Der Verbrauch von Natriumhydrogencarbonat als Puffer in der Nitrifikation lag bei einer 100 %igen Reinigungsleistung bei 9,7 kg/Mastplatz und Jahr. Im Pflichtenheft war ein Verbrauch von 8,0 kg/Mastplatz und Jahr vorgesehen gewesen. Somit lag der Verbrauch höher als erwartet. Der Methanol- und Frischwassererverbrauch lagen deutlich unter den erwarteten Verbrauchsmengen (Tabelle 9). Hier ist allerdings zu beachten, dass nur eine Abschlammung im Betrachtungszeitraum stattgefunden hat. In anderen Betriebsphasen gab es alle 2 Wochen einen Wasserwechsel. Der Wasserwechsel ist letztendlich auch von der Leistungsfähigkeit der Nitrifikation abhängig. Je höher die Oxidationsleistung ist, desto mehr Puffer wird verbraucht und die Leitfähigkeit steigt an. Dies würde zu einem weiteren Anstieg des Pufferverbrauchs führen und somit zu noch höheren Verbrauchsmengen. Allerdings muss hier auch die Denitrifikation beachtet werden. Durch das Zusammenschalten der Behälter gelangt Wasser aus der Denitrifikation mit einem hohen pH-Wert in die Nitrifikation und führt hier zu einer Pufferung. Je besser die Denitrifikation läuft, desto höher liegt der pH-Wert in der Denitrifikation und somit ist auch das Pufferpotenzial in der Nitrifikation höher. Dieser Effekt zeigt einmal mehr, wie aufwändig und komplex das Verfahren an sich und die Leistungsbeurteilung der Anlage ist, wenn die Behälter nicht für sich getrennt betrachtet werden. Die niedrigen Methanolverbräuche ergeben sich aus den

unter dem Sollwert bleibenden Redoxpotenzial. Ein Effekt durch das N<sub>2</sub>-Gas der aktiven Begasung kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Ggf. hat das N<sub>2</sub>-Gas zu einer niedrigeren Messung des Redoxpotenzials geführt, wodurch das Redoxpotenzial nicht über den Sollwert gestiegen ist.

**Tabelle 9: Kalkulatorische Bewertung des Gesamtverfahrens: Medienverbräuche der Anlage**

| <b>Reinigungsleistung<br/>Volumenstrom</b>                        | <b>100 %</b>                   | <b>50 %</b> | <b>25 %</b> |
|---|--------------------------------|-------------|-------------|
| Pufferverbrauch<br>[kg/(Mastplatz Jahr)]*                         | 9,7                            | 4,9         | 2,4         |
| Pufferverbrauch laut<br>Pflichtenheft<br>[kg/(Mastplatz Jahr)]*   | 8,0                            | 4,0         | 2,0         |
| Bewertung   | höherer Verbrauch              |             |             |
| Methanolverbrauch<br>[kg/(Mastplatz Jahr)]*                       | 5,0                            | 2,5         | 1,2         |
| Methanolverbrauch<br>laut Pflichtenheft<br>[kg/(Mastplatz Jahr)]* | 14,5                           | 7,2         | 3,6         |
| Bewertung   | deutlich niedrigerer Verbrauch |             |             |
| beide Behälter<br>[l/(Mastplatz Jahr)]*                           | 150,2                          | 75,1        | 37,6        |
| Wasserwechsel laut<br>Pflichtenheft<br>[l/(Mastplatz Jahr)]*      | 365,0                          | 182,5       | 91,3        |
| Bewertung   | deutlich niedrigerer Verbrauch |             |             |
| * Angaben beziehen sich auf eine Anlagenleistung von 100 %.       |                                |             |             |

## 2. Leistungsermittlung:

Um die Ergebnisse der ersten Leistungsermittlung auf eine größere Datengrundlage zu stellen und somit die Ergebnisse zu verifizieren, wurde eine zweite Leistungsermittlung vom 25.05.2021 – 25.08.2021 durchgeführt. Dabei wurden N-Dosierungen von 0, 10, 22,5, 30, 45 und 60 g N/Tag gefahren und für alle Dosierungen wurde die Leistung ermittelt. Die Oxidationsleistung schwankte dabei extrem stark. Teilweise wurden negative Werte ermittelt. Eine mögliche Ursache für die

starken Schwankungen könnte in der Harnstoffhydrolyse liegen. Dadurch steht an bestimmten Tagen nur sehr wenig Ammonium für die Nitrifikation zu Nitrat zur Verfügung, wodurch sehr niedrige bzw. negative Ergebnisse erzielt werden konnten. An anderen Tagen lag keine Hemmung vor, sodass hier die Umsetzung zu Ammonium sehr gut ablief und somit die sehr hohen Oxidationsleistungen erzielt werden konnten. Zum Ende der Datenerfassung wurde daher eine Ammoniumhydrogencarbonatlösung statt der Harnstofflösung dosiert. Hier konnten trotz einiger Probleme bei der Dosierung der Lösung, bessere Ergebnisse erzielt werden. Für eine weitere Verifizierung war allerdings keine Zeit mehr.

Aufgrund von technischen Problemen an der Denitrifikation waren die Ergebnisse nicht verwertbar. Das Gebläse der Denitrifikation war ausgefallen. Die Lieferung eines neuen Gebläses zog sich in die Länge und provisorische Reparaturen brachten keinen dauerhaften Erfolg. Da die Denitrifikation im Zuge der Reparaturen mehrfach gestört war und nach dem Einbau des neuen Gebläses auch nicht mehr richtig arbeitete, wurde sie aus der Leistungsermittlung herausgenommen.

## 5 Zusammenfassung

Im EliAAS-Projekt (Elimination von Ammoniak und Aerosolen aus Stallluft) wurden im Zeitraum Februar 2020 – August 2021 Versuche zur Verbesserung der Stallluftqualität durchgeführt. Das Verfahren bestand aus den Komponenten Abluftwäscher, Nitrifikationseinheit und Denitrifikationseinheit. Aufgrund eines Krankheitsausbruchs auf der Versuchsstation sowie den Beschränkungen durch die Coronapandemie lag der Schwerpunkt der Arbeiten auf Untersuchungen zur Umsetzung von Stickstoff in der Nitrifikation und Denitrifikation.

Der zunächst vorgesehene kontinuierliche Betrieb der Anlage scheiterte daran, dass bei nicht optimal laufender Denitrifikation das als C-Quelle dosierte Methanol in die Nitrifikationsanlage gelangte und dort die Nitrifikation hemmte. Aus diesem Grund wurde eine diskontinuierliche Betriebsweise gewählt, bei der die Nitrifikation und Denitrifikation jeweils in der Zeit von 08:00 Uhr bis 16:00 Uhr getrennt wurde. In diesem Zeitraum sollte dann die C-Quelle in der Denitrifikationseinheit möglichst vollständig abgebaut werden.

Die durchgeführten Stickstoffbilanzierungen zeigten nur eine vergleichsweise geringe Produktion sekundärer Spurengase. Bezogen auf den N-Eintrag lagen diese durchschnittlich bei  $0,25 \pm 0,32$  % für die Nitrifikation und bei  $0,07 \pm 0,07$  % für die Denitrifikation. Im Wesentlichen traten  $N_2O$ -Verluste auf, bisweilen auch  $NH_3$ -Verluste aus der Denitrifikation auf.

Die durchschnittliche Oxidationsleistung in der Nitrifikation lag bei  $24,4 \pm 8,8$  g  $NO_x$ -N/Tag, während die Denitrifikationsleistung  $33,9 \pm 9,4$  g  $NO_x$ -N/Tag betrug. Bedingt durch eine Reihe verfahrenstechnischer Probleme war der Anlagenbetrieb störanfällig und erforderte eine intensive Anlagenbetreuung. Während bei einer Dosierung von 60 g N/Tag die Nitrifikation keine ausreichende Oxidation gewährleisten konnte und somit überfordert war, wurde bei 30 g N/Tag mit einer Oxidationsrate von 80,8 % eine gute Verfahrenseffizienz erreicht. Bei einer Dosierung von nur 15 g N/Tag wurde das Potenzial der Anlage hingegen nicht ausgeschöpft.

Zur Aufrechterhaltung eines stabilen Anlagenbetriebes war ein hoher Betreuungsaufwand erforderlich.

Das Verfahren kann aufgrund der tierphysiologischen Ansprüche im Stall nur als Teilluftreinigung betrieben werden (Wärme- und Feuchtigkeitsabfuhr, Sauerstoffbedarf der Tiere). Unter Zugrundelegung einer Reinigung von z. B. 25 % der Stallluft ergaben die Kalkulationen, dass für die pH-Pufferung mit Natriumhydrogencarbonat ca. 2,0 – 2,4 kg/(Mastplatz Jahr) erforderlich sind. Der Methanolverbrauch ist mit 1,2 – 3,6 kg/(Mastplatz Jahr) anzusetzen und die erforderliche Abschlämmrate belasteten Wassers beläuft sich auf 37,6 – 91,3 Liter/(Mastplatz Jahr).

## 6 Schlussfolgerungen und Aussichten

Trotz der schwierigen Rahmenbedingungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde, lassen sich für die Praxis einige Schlussfolgerungen ziehen:

1. Da der Übertrag nicht verbrauchten Methanols von der Denitrifikationseinheit in die Nitrifikation zu erheblichen Störungen der Nitrifikation und in der Folge zu Leistungseinbrüchen führte, ist eine verfahrenstechnische Trennung beider Prozesse zu empfehlen.
2. Der Betreuungsaufwand ist nach den im Projektzeitraum gemachten Erfahrungen für eine praktische Umsetzung nach wie vor zu hoch. Problematisch in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass Störungen des Prozesses zu spät erkannt werden und die Wiederherstellung der Reinigungsleistung des Prozesses Tage bis Wochen dauert und in dieser Zeit von Leistungseinbußen auszugehen ist.
3. Der Medienverbrauch war sowohl nach dem Pflichtenheft (ursprüngliche Dimensionierung) als auch nach den Betriebsergebnissen für eine Teilluftreinigung im Vergleich zu anderen Verfahrensoptionen hoch und kann verfahrensbedingt auch nur in beschränktem Umfang reduziert werden, denn auf eine pH-Pufferung sowie auf die Zugabe einer C-Quelle kann nicht verzichtet werden. Beispielsweise wäre bei einer schwefelsauren Wäsche mit Teilstromreinigung (25 % der maximalen Luftrate) kalkulatorisch mit einem Säureverbrauch von 2,6 kg/(Mastplatz Jahr) und einem Waschwasseranfall von ca. 24 Liter/(Mastplatz Jahr) zu rechnen. Demgegenüber zeigten die Betriebsergebnisse einen Waschwasseranfall von 37,6 Liter/(Mastplatz Jahr), einen Verbrauch an Puffersubstanz in Höhe von 2,4 kg/(Mastplatz Jahr) und einen Methanolverbrauch von 1,2 kg/(Mastplatz Jahr).
4. Angesichts dieser Erfahrungen wäre zu überlegen, ob eine Teilluftreinigung von Stallluft nicht besser mit einer schwefelsauren Betriebweise erreicht werden kann. Das Verfahren wäre technisch gesehen viel einfacher zu realisieren und voraussichtlich mit deutlich geringerem Betreuungsaufwand verbunden.

Insgesamt zeigte sich, dass für eine Umsetzung einer Stallumluftwäsche noch weiterer erheblicher Forschungsbedarf besteht.



## 7 Weitere Anmerkung

Frühzeitig wurde ein Antrag auf Projektverlängerung gestellt. Da dieser erst eine Woche vor Projektende positiv beschieden worden ist, hatte sich der wissenschaftliche Mitarbeiter Herr Schale bereits nach einem neuen Arbeitsplatz umgesehen und führt das Projekt nicht weiter fort. Aufgrund der Verlängerung von 17 Monaten bei einer halben Stelle war es für das Thünen-Institut nicht möglich, jemand neues für die Stelle zu gewinnen. Vor diesem Hintergrund konnte das Projekt seitens des Thünen-Instituts für Agrartechnologie nicht weiter fortgeführt werden. Eine schnellere Bearbeitung des Verlängerungsantrags durch die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) wäre sehr hilfreich gewesen, da die Landwirtschaftliche Rentenbank den Antrag sehr schnell bearbeitet und ihn der BLE vorgelegt hatte.

## 8 Veröffentlichungen, Vorträge und Poster

### 8.1 Veröffentlichungen

Bisher liegen keine Veröffentlichungen vor. Geplant ist eine Veröffentlichung der Ergebnisse.

### 8.2 Vorträge und Poster

SCHALE, P. (2018): Projektvorstellung EliAAS. Vortrag beim Teilthemenfeldtreffen Aquakultur des Thünen-Instituts, Bremerhaven, 17.09.2019

SCHALE, P. (2018): Projektvorstellung EliAAS. Vortrag beim Themenfeldtreffen Nutztierhaltung und Aquakultur des Thünen-Instituts, Braunschweig, 28.08.2019 und 29.08.2019

SCHALE, P. (2019): Präsentation des Anlagenaufbaus. Vortrag beim Fachgespräch des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) mit dem Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig, 21.11.2019 und 22.11.2019

SCHALE, P. (2021): Bericht an den Betreuungsausschuss: EliAAS. Vortrag vor dem Betreuungsausschuss im Rahmen der Promotion an der Georg-August-Universität Göttingen, Videokonferenz, 17.05.2021

SCHALE, P. (2021): Project presentation EliAAS. Vortrag im Promotionsmodul PAG 0022 Wissenschaftliches Schreiben der Georg-August-Universität Göttingen, Videokonferenz, 16.04.2021

SCHALE, P. (2021): EliAAS: Ermittlung der Anlagenleistung. Vortrag im Promotionsmodul PAG 0045 Neue Methoden und Entwicklungen in den Nutztierwissenschaften der Georg-August-Universität Göttingen, Videokonferenz, 16.06.2021

SCHALE, P. (2022): EliAAS: Leistungsermittlung Niri- und Denitrifikation im Promotionsmodul PAG 0005 Kolloquium Nutztierwissenschaften der Gerog-August-Universität Göttingen, Videokonferenz, 17.01.2022

## Literaturverzeichnis

- AG TIERSCHUTZ DER LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT VERBRAUCHERSCHUTZ (LAV) (2019): Handbuch Tierschutzüberwachung in Nutztierhaltungen (Stand Dezember 2019). [https://www.openagrar.de/servlets/MCRFileNodeServlet/openagrar\\_derivate\\_00027795/Handbuch-Tierschutzueberwachung-in-Nutztierhaltungen-2019-12.pdf](https://www.openagrar.de/servlets/MCRFileNodeServlet/openagrar_derivate_00027795/Handbuch-Tierschutzueberwachung-in-Nutztierhaltungen-2019-12.pdf) (Zugriff am 23.07.2021)
- BACHMANN, K., KÖPPLER, J., VERGARA, H., FROSCH, W., ZUCKER, B.-A. (2007): Wechselwirkungen zwischen Stallklima und Tiergesundheit. In: Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.) „Stallklima – Tiergesundheit“, Heft 7/2007, Dresden
- BOON, B., LAUDELOUT, H. (1962): Kinetics of Nitrite Oxidation by Nitrobacter winogradskyi. Biochemical Journal 1962 (85), 440 – 447
- DONE, S. H. (1991): Environmental factors affecting the severity of pneumonia in pigs. Veterinary Record 128 (1991), 582 – 586
- DONHAM, K. J. (1991): Association of environmental air contaminants with disease and productivity in swine. American Journal of Veterinary Research 52 (10), 1.723-1.730
- FORSTER, J. R. M. (1974): Studies on Nitrification in Marine Biological Filters. Aquaculture 1974 (4), 387 – 397
- HAHNE, J. (2019): Überwachung von biologisch arbeitenden Rieselbettfiltern in der Mast Schweinehaltung. Landtechnik 74 (6), 145 – 155
- HAHNE, J. (2020): Persönliche Mitteilung vom 31.07.2020. Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig
- INTERNATIONALES VERA SEKRETARIAT (2018): VERA Prüfprotokoll für Abluftreinigungssysteme. Version 2:2018-09, VERA Verification of Environmental Technologies for Agricultural Production
- KRÜNER, G., ROSENTHAL, H. (1983): Efficiency of Nitrification in Trickling Filters using Different Substrates. Aquacultural Engineering 2 (1983), 49 – 67

MUDRACK, K., KUNST, S. (2003): Biologie der Abwasserreinigung. 5. Aufl., Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH

NÄGEL, L. (1976): Versuche zur Entwicklung eines Salzwasserkreislaufes mit Belebtschlammreinigung zur Haltung von Fischen. Arbeiten des Deutschen Fischerei-Verbandes 19, 198 – 207

RENNERT, B. (1981): Beeinflussung des pH-Wertes durch Nitrifikation und Denitrifikation in geschlossenen Kreislaufanlagen. Zeitschrift für die Binnenfischerei der DDR 28 (11), 337 – 342

ROSTRON, W. M., STUCKEY, D. C., YOUNG, A. A. (2001): Nitrification of high strength ammonia wastewaters: comparative study of immobilisation media. Water Research 35 (5), 1.169 – 1.178

TA Luft (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002. [https://www.bmu.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Download\\_PDF/Luft/taluft.pdf](https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Luft/taluft.pdf) (Zugriff am 16.11.2021)

TierSchNutzTV (2021): Tierschutz-Nutztierhaltungsverordnung § 26 Abs. 3 TierSchNutzTV. Veröffentlicht im BGBl. Teil I/2006, S. 2.043, vom 22.08.2006, geändert durch BGBl. Teil I/2021, S. 146, vom 29.01.2021

## Projektförderung

## Anhang

**Tabelle 10: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 1 und 2**

### Chronik der wichtigsten Ereignisse

| Datum                   | Ereignis   | Betriebsphase | Betriebsphasenname  |
|-------------------------|--|---------------|---|
| 24.02.2020              | Aufbau & Inbetriebnahme der Anlage   | 1             | Inbetriebnahme und kontinuierlicher Betrieb mit Methanolüberdosierung |
| 27.02.2020              | Luftwäscher eingeschaltet, Luftdurchsatz 150 m³/h  |               |   |
| 06.03.2020              | Harnstoffdosierung auf 15 g N/Tag gestellt   |               |   |
| 09.03.2020              | Luftwäscher ausgeschaltet  |               |   |
| 27.03.2020              | Harnstoffdosierung auf 7,5 g N/Tag gestellt  |               |   |
| 17.04.2020              | Harnstoffdosierung auf 15 g N/Tag gestellt   |               |   |
| 22.04.2020              | Start der Methanoldosierung, automatische Methanoldosierung, Methanol (1:10)   |               |   |
| 23.04.2020              | Methanol (1:5)   |               |   |
| 25.04.2020              | Harnstoffdosierung auf 30 g N/Tag gestellt   |               |   |
| 28.04.2020              | Ende der Methanoldosierung, Trennung der Behälter da große Mengen Methanol dosiert wurden  |               |   |
| 03.05.2020 - 08.06.2020 | sporadische feste Methanoldosierung in Höhe von 100 g Methanol (1:5), einmalige Dosierung  |               |   |
| 05.05.2020              | Harnstoffdosierung auf 0 g N/Tag gestellt  |               |   |
| 11.05.2020              | Umstellung Betriebsintervall Luftgebläse Denitrifikation von alle 5 Minuten auf alle 60 Minuten, Betriebsdauer weiterhin 15 Sekunden   |               |   |
| 09.06.2020              | Soll-pH-Wert Nitrifikation von 6,8 auf 6,6 abgesenkt   |               |   |
| 10.06.2020              | Harnstoffdosierung auf 15 g N/Tag gestellt, Übertragungspumpe Nitri zur Deni eingeschaltet für ca. 5,25 Std.   |               |   |
| 10.06.2020 - 06.07.2020 | feste Methanoldosierung, 90 g Methanol (1:5), einmalige Dosierung  |               |   |
| 11.06.2020              | tagsüber 8 Std. Betrieb der Übertragungspumpe Nitrifikation zur Denitrifikation, abends feste Dosierung 90 g Methanol (1:5), nachts beide Behälter voneinander getrennt            |               |   |
| 16.06.2020              | Luftwäscher eingeschaltet, Test verschiedener Luftdurchsatzmengen von 100 - 400 m³/h, meiste Zeit Betrieb mit 200 m²/h, Wasserdurchsatz 750 l/h                                    |               |   |
| 26.06.2020              | Umstellung Betriebsintervall Übertragungspumpe Nitrifikation zur Denitrifikation, nachts Betrieb der Übertragungspumpe, tagsüber aus, Förderleistung der Pumpe auf 45 l/d gestellt |               |   |
| 07.07.2020              | Rhythmus 08:00 Uhr, 16:00 Uhr  |               |   |
| 07.07.2020 - 14.07.2020 | feste Methanoldosierung, 150 g Methanol (1:5), einmalige Dosierung   |               |   |
| 13.07.2020              | Harnstoffdosierung auf 30 g N/Tag gestellt<br>Pumpenleistung Übertragungspumpe Nitrifikation zur Denitrifikation auf 144 l/d erhöht  |               |   |
| 15.07.2020 - 17.07.2020 | feste Methanoldosierung, 450 g Methanol (1:5)  |               |   |
| 18.07.2020              | Harnstoffdosierung auf 60 g N/Tag gestellt   |               |   |
| 18.07.2020 - 30.07.2020 | feste Methanoldosierung, 900 g Methanol (1:5), Dosierung 50%/25%/25% --> 08:00 Uhr/10:00 Uhr/11:00 Uhr   |               |   |
| 31.07.2020              | Harnstoffdosierung auf 30 g N/Tag gestellt   |               |   |
| 31.07.2020 - 16.08.2020 | Methanoldosierung 450 g (1:5) in 50%/50 %, 08:00 Uhr/10:00 Uhr   |               |   |
| 03.08.2020              | Luftwäscher ausgeschaltet  |               |   |
| 05.08.2020              | aktive Begasung Denitrifikation  |               |   |
| 14.08.2020              | Einbau Kondensatfalle Gasausgang Denitrifikation   |               |   |
| 17.08.2020 - 30.08.2020 | feste Methanoldosierung, 350 g Methanol (1:5), Rhythmus gleichbleibend   |               |   |
| 20.08.2020              | Einbau Kondensatfalle Gasausgang Gasuhr Denitrifikation  |               |   |
| 24.08.2020 - 31.08.2020 | 1. Bilanzierung  |               |   |

**Tabelle 11: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 3 - 6**

|                         |  |   |  |
|-------------------------|--|---|--|
| 31.08.2020              | Wechsel zur automatischen Methanoldosierung bis zu 350 g Methanol (1:5), Umbau Luftwäscher und weitere Umbauten  | 3 | Diskontinuierlicher Betrieb mit automatischer Methanoldosierung Teil 1 |
| 02.09.2020              | Eimer unter Luftaustritt Nitrifikation gestellt  |   |  |
| 03.09.2020 - 07.09.2020 | Test aktive Begasung mit 2 Weinballons   |   |  |
| 07.09.2020 - 14.09.2020 | 2. Bilanzierung  |   |  |
| 17.09.2020 - 24.09.2020 | 3. Bilanzierung  |   |  |
| 28.09.2020              | kontinuierlicher Betrieb der Belüftung der Denitrifikation   |   |  |
| 05.10.2020 - 12.10.2020 | 4. Bilanzierung  |   |  |
| 24.10.2020              | Umbau Eimer Luftaustritt Nitrifikation zur Kondensatfalle  |   |  |
| 26.10.2020              | Beginn Luftgeschwindigkeitsmessung   |   |  |
| 26.10.2020 - 02.11.2020 | 5. Bilanzierung  |   |  |
| 06.11.2020 - 18.11.2020 | feste Methanoldosierung 350 g Methanol (1:5), einmalige Dosierung  | 4 | Diskontinuierlicher Betrieb mit fester Methanoldosierung Teil 2        |
| 09.11.2020              | fester Messpunkt Luftgeschwindigkeitsmessung eingebaut   |   |  |
| 13.11.2020              | Einbau 2. Kondensatfalle Denitrifikation   |   |  |
| 19.11.2020              | feste Methanoldosierung, 350 g Methanol (1:5) --> 50 %/50 %, 08:00 Uhr/10:00 Uhr   |   |  |
| 23.11.2020 - 30.11.2020 | 6. Bilanzierung  |   |  |
| 25.11.2020              | Abbruch 6. Bilanzierung  |   |  |
| 26.11.2020              | Behälter getrennt und nur an einzelnen Tagen für ein paar Stunden verbunden, Harnstoffdosierung auf 0 g N/Tag gestellt, feste Methanoldosierung, 110 g Methanol (1:5), einmalige Dosierung       |   |  |
| 27.11.2020 - 30.11.2020 | keine Methanoldosierung  |   |  |
| 01.12.2020 - 07.12.2020 | Methanoldosierung, 01., 06., 07. feste Methanoldosierung, 110 g Methanol (1:5), die anderen Tage feste Methanoldosierung, 200 g Methanol (1:5), einmalige Dosierung in beiden Fällen             |   |  |
| 03.12.2020              | Harnstoffdosierung auf 30 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 08.12.2020 - 10.12.2020 | keine Methanoldosierung  | 5 | Diskontinuierlicher Betrieb mit automatischer Methanoldosierung Teil 2 |
| 10.12.2020              | 16:00 Uhr Rückkehr zum normalen Anlagenbetrieb, Behälter wieder verbunden  |   |  |
| 11.12.2020 - 16.12.2020 | 6. Bilanzierung, automatische Methanoldosierung bis zu 115 g Methanol (1:5)  | 6 | Winterbetrieb  |
| 17.12.2020 - 22.12.2020 | 7. Bilanzierung  |   |  |
| 22.12.2020 - 15.02.2021 | Start Winterbetrieb<br>Harnstoffdosierung auf 15 g N/d gestellt<br>feste Methanoldosierung, 250 g Methanol (1:5) einmalig dosiert für 7 Tage<br>Solltemperatur beide Behälter auf 15 °C gestellt | 6 | Winterbetrieb  |
| 11.02.2021              | Solltemperatur in beiden Behältern auf 24 °C hochgestellt  |   |  |

Tabelle 12: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 7

|                         |   |   |                       |
|-------------------------|---|---|-----------------------|
| 15.02.2021              | Ende Winterbetrieb, Hochfahren der Anlage<br>Harnstoffdosierung auf 30 g N/d gestellt<br>automatische Methanoldosierung bis zu 115 g Methanol (1:5)<br>am Wochenende bleiben die Behälter getrennt, keine Harnstoff- und Methanoldosierung, Ausnahmen möglich!  |   |                       |
| 22.02.2021 - 09.03.2021 | Parallelschaltung Gasuhren, daher keine aktive Begasung Denitrifikation   |   |                       |
| 01.03.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 150 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 09.03.2021              | Ende Parallelschaltung Gasuhren, Gasmengenerfassung Denitrifikation ab sofort ohne aktive Begasung  |   |                       |
| 10.03.2021              | ab hier wieder tägliche Anlagenkontrolle, außer Wochenende, siehe 15.02.2021  |   |                       |
| 13./14.03.2021          | Wochenende ohne Anlagenbetreuung: keine Harnstoff- und Methanoldosierung, Behälter bleiben getrennt   |   |                       |
| 15.03.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 250 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 20./21.03.2021          | Wochenende ohne Anlagenbetreuung: keine Harnstoff- und Methanoldosierung, Behälter bleiben getrennt   |   |                       |
| 22.03.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 300 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 27./28.03.2021          | Wochenende ohne Anlagenbetreuung: keine Harnstoff- und Methanoldosierung, Behälter bleiben getrennt   |   |                       |
| 29.03.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 330 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 31.03.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 360 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 31.03.2021              | Einbau Rückschlagventile zwischen Denitrifikation und Gasuhr Denitrifikation um das Rückwärtslaufen der Gasuhr bei Unterdruck zu vermeiden  |   |                       |
| 01.04.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 360 g Methanol (1:5) morgens und abends erneute Dosage wegen WE   |   |                       |
| 02.04. - 04.04.2021     | Feiertag und Wochenende ohne Anlagenbetreuung: keine Harnstoff- und Methanoldosierung, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 05.04.2021              | kein normaler Anlagenrhythmus mehr, Zusammenschalten der Behälter abhängig vom Redoxpotenzial<br>Behälter zusammengeschalten von 08:00 Uhr - 13:00 Uhr, 13:00 Uhr - 16:00 Uhr: Methanoldosierung, zusammenschalten nur, wenn Redoxpotenzial ein Plateau erreicht hat                                    |   |                       |
| 06.04.2021              | Harnstoffdosierung abgeschaltet, vermutlich Methanol in die Nitri gelaufen  |   |                       |
| 07.04.2021              | Denitrifikation: Dosierung von 9 g Natriumnitrat und 75 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 08.04.2021              | Harnstoffdosierung wieder eingeschaltet, keine Methanoldosierung  |   |                       |
| 09.04.2021              | Harnstoffdosierung abgeschaltet, automatische Methanoldosierung bis zu 360 g Methanol (1:5)   |   |                       |
| 10.04.2021              | Harnstoffdosierung eingeschaltet, Denitrifikation: Dosierung von 42,75 g Natriumnitrat und 180 g Methanol (1:5)   |   |                       |
| 11.04.2021              | Wochenende ohne Anlagenbetreuung: keine Methanoldosierung, Harnstoffdosierung läuft durch, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 12.04.2021              | keine Methanoldosierung   |   |                       |
| 13.04.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 360 g Methanol (1:5)  |   |                       |
| 15.04.2021              | Einbau Absperrhahn im Rücklauf der Deni zur Nitri   |   |                       |
| 17.04.2021              | 08:00 Uhr - 13:00 Uhr: Übertragungspumpe läuft<br>13:00 Uhr - 16:00 Uhr: Methanoldosierung läuft<br>am Wochenende blieben die Behälter teilweise getrennt und es fand keine Methanoldosierung statt<br>11.05.2021 Behälter blieben getrennt & keine Methanoldosierung, Grund hoher pH-Wert in der Nitri |   |                       |
| 21.04.2021              | Einbau T-Stück im Rücklauf der Deni zur Nitri   |   |                       |
| 01./02.05.2021          | keine Methanoldosierung über das Wochenende, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 08./09.05.2021          | keine Methanoldosierung über das Wochenende, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 11.05.2021              | keine Methanoldosierung, Behälter bleiben getrennt, da Nitrifikation bei pH-Wert 7.1 liegt, sonst wurde immer 6.6 erreicht  |   |                       |
| 13.05.2021              | keine Methanoldosierung, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 15./16.05.2021          | keine Methanoldosierung über das Wochenende, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 19.05.2021              | Rückkehr zum alten Anlagenrhythmus mit 08:00 Uhr - 16:00 Uhr Trennung der Behälter und Methanoldosierung, 16:00 Uhr - 08:00 Uhr Wassertausch zwischen den Behältern<br><br>keine Methanoldosierung  |   |                       |
| 20.05.2021              | Einbau neue pH-Sonde in der Denitrifikation, keine Kalibration möglich  |   |                       |
| 22./23.05.2021          | Wochenende ohne Anlagenbetreuung: keine Methanoldosierung, Harnstoffdosierung läuft durch, Behälter bleiben getrennt  |   |                       |
| 24.05.2021              | 08:00 Uhr Start der Methanoldosierung, Ende der Methanoldosierung spätestens 16:00 Uhr  | 7 | Hochfahren der Anlage |

Tabelle 13: Chronik der wichtigsten Ereignisse: Betriebsphase 8

|                         |  |   |  |
|-------------------------|--|---|--|
| 25.05.2021              | Start 2. Leistungsermittlung<br>(erste Leistungsermittlung wurde anhand von Laborergebnissen aus 2020 (1. Wert 27.06.2020 und letzter Wert 18.11.2021 berechnet)<br>Wassertausch zwischen den Behältern nur, wenn am nächsten Tag keine Probenahme stattfindet, Ziel: kein Methanolübertrag, der die Leistungsermittlung stören könnte |   |  |
| 27.05.2021              | Nitrifikation: Rohr für Luftgeschwindigkeitsmessung war heruntergerutscht, am 28.05.2021 festgestellt und wieder in die Ausgangsposition gebracht, 31.05.2021 festgeschraubt   |   |  |
| 28.05.2021              | Harnstoff- und Methanoldosierung abgeschaltet, Ziel: Aushungern der Mikroorganismen, Grund: keine Oxidationsleistung hohe NOX-N-Werte und LF-Werte (Wasserwechsel)   |   |  |
| 30.05.2021              | Harnstoff- und Methanoldosierung eingeschaltet, Rückkehr zum normalen Anlagenbetrieb, Behälter um 16:00 Uhr zusammengesaltet   |   |  |
| 04.06.2021              | Harnstoffdosierung auf 22.5 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 05.06.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 260 g Methanol (1:5)   |   |  |
| 07.06.2021              | Probenahme Denitrifikation: Abschaltung Gebläse nach Herstellung Normfüllstand, 10 Minuten aktive Begasung nach Probenahme um Sauerstoff aus dem Behälter zu drücken, nach den 10 Minuten Gebläse wird wieder eingeschaltet  |   |  |
| 08.06.2021              | Gebläse Denitrifikation defekt, nach umfangreicher Reinigung wieder in Betrieb genommen, sehr laut, nachts Abschaltung Gebläse   |   |  |
| 09.06.2021              | Gebläse erneut ausgeschaltet, Abdichtung mit Silikon   |   |  |
| 11.06.2021              | Harnstoffdosierung auf 45 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 11.06.2021              | Gebläse Deni läuft wieder, ggf. bereits am 10.06.2021, unvollständige Dokumentation von Sebastian  |   |  |
| 12.06.2021              | automatische Methanoldosierung bis zu 540 g Methanol (1:5)<br>Gebläse Deni erneut defekt   |   |  |
| 14.06.2021              | Probenahme Denitrifikation: 4-mal gespült um bessere Durchmischung zu haben, da Gebläse defekt   |   |  |
| 16.06.2021              | Harnstoffdosierung abgeschaltet, hohe NH <sub>4</sub> -N-Werte und hoher pH-Wert   |   |  |
| 17.06.2021              | Gebläse Denitrifikation wieder eingebaut nach Reperatur  |   |  |
| 18.06.2021              | Harnstoffdosierung wieder eingeschaltet  |   |  |
| 20.06.2021              | Gebläse Denitrifikation undicht, Probenahme wieder 4-mal spülen  |   |  |
| 28.06.2021              | Harnstoffdosierung auf 60 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 28.06.2021              | automatische Methanoldosierung von bis zu 720 g Methanol (1:5)   |   |  |
| 29.06.2021              | keine Methanoldosierung, hohe CSB-Werte, sehr niedrige Redoxwerte, niedrige Nitrat-N-Werte, im weiteren Verlauf nur noch hohe CSB-Werte bzw. keine Dosierung um neue Laborergebnisse abzuwarten<br>16.07.2021: einmalig 403.13 g und am 22.07.2021: 325.04 g Methanol 1:5 dosiert<br>siehe auch 23.07.2021                             | 8 | 2. Leistungsermittlung und Außerbetriebnahme |
| 02.07.2021              | Harnstoffdosierung abgeschaltet, hohe NH <sub>4</sub> -N-Werte   |   |  |
| 03.07.2021 - 08.07.2021 | Denitrifikation: Dosierung von Natriumnitrat, Dosiermenge wird aus der Methanolmenge berechnet, unterstelltes C:N-Verhältnis 2:1, tageweises Rückwärtsgehen bei der Methanoldosierung um Natriumnitratmenge zu berechnen   |   |  |
| 07.06.2021              | bei jeder Probenahme nach Herstellung Normfüllstand Deni, Gebläse abschalten, Probenahme, im Anschluss 10 Minuten aktive Begasung um Sauerstoff aus Behälter zu entfernen, nach den 10 Minuten Ende der aktiven Begasung, Einschalten Gebläse  |   |  |
| 08.07.2021              | Harnstoffdosierung wieder eingeschaltet<br>Denitrifikation: Einbau neues Gebläse, vorher Wasserwechsel und Animpfen  |   |  |
| 12.07.2021              | Harnstoffdosierung auf 30 g N/Tag gestellt<br>Denitrifikation: Animpfen  |   |  |
| 14.07.2021              | Einbau Dreck-/Kondensatfalle im Saugschlauch Denitrifikation   |   |  |
| 15.07.2021              | Harnstoffdosierung auf 22.5 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 21.07.2021              | Harnstoffdosierung auf 10 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 23.07.2021              | Entscheidung: Methanoldosierung nur noch sporadisch, da Denitrifikation nicht richtig läuft, keine Berücksichtigung mehr in der Leistungsermittlung, Beprobung läuft aber normal weiter mit<br>Tatsächlich fand keine Methanoldosierung mehr statt.  |   |  |
| 12./17. - 19.08.2021    | Parallelmessung NH <sub>4</sub> -N mit Hach-Lange-Tests und Wasserdampfdestillation, Ziel: Vergleich der ermittelten Daten   |   |  |
| 02.08.2021              | Harnstoffdosierung auf 0 g N/Tag gestellt (Leistungsermittlung)  |   |  |
| 15.08.2021              | Harnstoffdosierung auf 30 g N/Tag gestellt   |   |  |
| 21.08.2021              | Wechsel auf Ammoniumhydrogencarbonatlösung, große Probleme bei der Dosierung, immer wieder Gas in den Schläuchenn und in der Pumpe, Test verschiedener Leistungsstufen bei der Pumpe, bis zu 25 % Pumpenleistung   |   |  |
| 22.08.2021              | Ammoniumhydrogencarbonatlösung 1:2 verdünnt, Pumpenleistung 10 %, auch hier Probleme mit der Dosierung, Einstellungen blieben aber bei 10 %  |   |  |
| 23.08.2021              | Leistungsermittlung Nitrifikation mit Ammoniumhydrogencarbonatlösung   |   |  |
| 26.08.2021              | Außerbetriebnahme, komplette Reinigung der Anlage  |   |  |
| 30.08.2021              | FTIR abgeschaltet  |   |  |