

Diplomarbeit

Möglichkeiten der Lachgas-Entfernung in Abluftströmen von Kläranlagen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grads
Diplom-Ingenieur
eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwesen

Diploma Thesis

Treatment options to remove nitrous oxide from exhaust air of wastewater treatment plants

Submitted in satisfaction of the requirements for the degree of
Diplom-Ingenieur
of the TU Wien, Faculty of Civil and Environmental Engineering

von

Paul Kelterer
Matr.Nr.: 01332073

Betreuung: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. **Jörg Krampe**
Projektass.in Dipl.-Ing. Dr.in techn. **Vanessa Parravicini**
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Forschungsbereich Wassergütewirtschaft
Technische Universität Wien,
Karlsplatz 13/226-1, 1040 Wien, Österreich

Wien, November 2023



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, Paul Kelterer, geboren am 27.06.1994, an dieser Stelle meine Masterarbeit mit dem Titel "Möglichkeiten der Lachgas-Entfernung in Abluftströmen von Kläranlagen" an der Technischen Universität Wien verfasst zu haben. Ich versichere, dass die Arbeit von mir persönlich und eigenständig angefertigt wurde. Alle verwendeten Quellen, Hilfsmittel und Literatur sind vollständig und korrekt zitiert und entsprechend den wissenschaftlichen Standards in den Fußnoten und im Literaturverzeichnis aufgeführt.

Ich erkläre ausdrücklich, dass ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Textpassagen und Informationen aus anderen Werken oder Internetquellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Weiterhin versichere ich, dass die vorliegende Arbeit nicht bereits Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens war und in dieser oder ähnlicher Form noch nicht veröffentlicht wurde.

Mir ist bewusst, dass bei Verstößen gegen diese Erklärung die Arbeit für ungültig erklärt und prüfungsrechtliche Maßnahmen ergriffen werden können.



Kurzfassung

Die vorliegende Masterarbeit erforscht die Möglichkeiten zur Entfernung von Lachgas in Abluftströmen von Kläranlagen. Lachgas ist ein etwa 300-mal stärkeres Treibhausgas als Kohlenstoffdioxid und wird auch bei der Abwasserreinigung in Zuge der biologischen Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation gebildet und in die Luft emittiert. Ziel der Masterarbeit war es, herauszufinden, welche Methoden zur Lachgasentfernung verfügbar sind, wie man diese auf Kläranlagen umsetzen kann und Laborversuche mit einem neu entwickelten einstufigen Biowäscher durchzuführen.

Im Verlauf der Arbeit wurde eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt, um den aktuellen Wissensstand bezüglich der Lachgas-Entfernungsmethoden zu erfassen. Es wurden chemisch-physikalische Verfahren identifiziert, die auf Grund der hohen Prozesstemperaturen vorwiegend in der Industrie Anwendung finden, sowie biologische Methoden wie denitrifizierende Biowäscher und Biofilter. Denitrifizierende Biowäscher sind im Betrieb flexibler und erscheinen besser geeignet für Kläranlagen, da bereits Denitrifikationsbecken vorhanden sind, in die die Abluft aus der biologischen Behandlungsstufe (Haupt- bzw. Nebenstrom) eingeleitet werden kann.

Bis heute werden zweistufige Biowäscher zur Lachgasentfernung auf Kläranlagen erforscht. Im Rahmen der Diplomarbeit wurde erstmals ein einstufiger Biowäscher in Form einer Blasensäule im Labormaßstab entwickelt, der mit einem Gemisch aus realem kommunalem Abwasser und Belebtschlamm kontinuierlich beschickt und mit N_2O -beladener Luft belüftet wurde. Der Sauerstoff und das Lachgas, die über den Gas-Flüssigkeits-Transfer ins Wasser eingetragen werden, werden von den heterotrophen Bakterien im Belebtschlamm genutzt, um organische Verbindungen im Abwasser abzubauen. Die Umsetzung von Lachgas kann nur dann erfolgen, wenn der eingetragene Sauerstoff weitgehend verbraucht wird. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen zeigen, dass der entwickelte einstufige Biowäscher einen N_2O -Entfernungsgrad von 55 bis 80% in Abluftströmen aus Belebungsbecken mit 40-6000 ppmv N_2O erreicht. Betriebliche Faktoren, insbesondere die Konzentration an gelöstem Sauerstoff, die CSB-Verfügbarkeit für die Denitrifikation sowie die Aktivität der heterotrophen Bakterien im Belebtschlamm beeinflussen den Wirkungsgrad. Die vorliegende Arbeit trägt zur Erweiterung des Wissens im Bereich der Reduktion von direkten Treibhausgasemissionen bei der Abwasserreinigung bei und motiviert zu vertiefenden Untersuchungen.

Abstract

The present master's thesis explores possibilities to remove nitrous oxide in exhaust air streams from sewage treatment plants. Nitrous oxide is approximately 300 times more potent as a greenhouse gas than carbon dioxide and is formed and emitted into the air during wastewater treatment as part of biological nitrogen removal through nitrification and denitrification. The objective of the master's thesis was to evaluate available methods for nitrous oxide removal in exhaust air streams, how these methods can be implemented in sewage treatment plants, and to conduct laboratory experiments with a newly developed single-stage bio-scrubber.

Throughout the work, an extensive literature review was conducted to depict the current state of knowledge regarding nitrous oxide removal methods. Physical-chemical processes, predominantly applied in the industry due to high process temperatures, were identified, along with biological methods such as denitrifying bio-scrubbers and biofilters. Denitrifying bio-scrubbers are more operationally flexible and appear better suited for sewage treatment plants since denitrification tanks are already present, where exhaust air from the biological treatment stage (main or side stream) can be introduced.

To the author's knowledge, two-stage bio-scrubbers for nitrous oxide removal in sewage treatment plants have been explored until now. In the course of the thesis, a single-stage bio-scrubber in the form of a bubble column was developed at the laboratory scale for the first time. It was continuously fed with a mixture of real municipal wastewater and activated sludge and aerated with N_2O -rich air. Oxygen and nitrous oxide introduced into the water through gas-liquid transfer were utilized by heterotrophic bacteria in the activated sludge to degrade organic compounds in the wastewater. Nitrous oxide conversion can only occur when the introduced oxygen is largely consumed. The results of the conducted experimental series show that the developed single-stage bio-scrubber achieves a N_2O removal efficiency of 55 to 80% in exhaust air streams from aeration tanks with 40-6000 ppmv N_2O . Operational factors, especially the concentration of dissolved oxygen, the chemical oxygen demand (COD) availability for denitrification, and the activity of heterotrophic bacteria in activated sludge, influence the removal efficiency. This work contributes to expanding the knowledge in the field of reducing direct greenhouse gas emissions in wastewater treatment and encourages further investigations.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Jörg Krampe und Frau Dr. Vanessa Parravicini für Ihre hervorragende Betreuung und Unterstützung im Rahmen meiner Masterarbeit. Ihre fachliche Kompetenz, Ihr Engagement und Ihre motivierende Art haben meine Forschungsarbeit maßgeblich beeinflusst und zu einem erfolgreichen Abschluss geführt.

Ein besonderer Dank geht auch an das gesamte Team des Instituts für Wassergüte und Ressourcenmanagement, Forschungsbereich Wassergütewirtschaft. Die zur Verfügung gestellte Infrastruktur und die Möglichkeit, meine Versuche durchzuführen, haben einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit geleistet. Die Zusammenarbeit mit Ihnen allen war äußerst inspirierend und lehrreich.

Meiner Freundin Franziska möchte ich herzlich dafür danken, dass sie mich während des gesamten Prozesses unterstützt hat. Ihre Liebe, moralische Unterstützung und ihre Ermutigungen haben mir in herausfordernden Phasen besonders viel bedeutet.

Ein großer Dank gebührt auch meinen Eltern. Ihre Motivation und finanzielle Unterstützung waren die treibende Kraft hinter meinem Erfolg, und ich bin dankbar, solch wundervolle Eltern zu haben.

Die erfolgreiche Fertigstellung meiner Masterarbeit ist ein bedeutender Meilenstein in meinem akademischen Werdegang, und ich bin Ihnen allen zutiefst dankbar für Ihre wertvolle Beitrag dazu.

Teile dieser Arbeit wurde durch das Projekt ReLaKAN des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft finanziell unterstützt.

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	7
2	Allgemeine Grundlagen der N ₂ O-Emission auf Kläranlagen	11
2.1	Bildung von N ₂ O auf Kläranlagen.....	11
2.2	N ₂ O-Emission.....	13
2.2.1	Nicht belüftete Becken.....	13
2.2.2	Belüftete Becken.....	15
2.3	Reduktion der N ₂ O-Emission durch betriebliche Maßnahmen und durch Behandlung von Abluftströmen.....	15
3	Literaturstudie: Entfernung von N ₂ O in Abluftströmen von Kläranlagen	18
3.1	Chemisch-physikalische Verfahren zur N ₂ O-Entfernung in Luftströmen	18
3.2	Biologische Verfahren zur N ₂ O-Entfernung in Luftströmen.....	21
3.2.1	Biofilter.....	24
3.2.2	Biowäscher	28
3.3	Implementierung der Verfahren auf Kläranlagen	32
4	Material und Methoden.....	34
4.1	Auslegung der Versuchsanlage mit einstufiger Konfiguration	34
4.2	Beschreibung der Versuchsanlage mit einstufiger Konfiguration	35
4.3	Berechnung der N ₂ O-Frachten	44
4.4	Beschreibung der Laborkläranlage	46
4.5	Versuche zur Bestimmung des k _{LA} -Werts	47
5	Ergebnisse der Laborversuche mit einem einstufigen Biowäscher	52
5.1	Versuche zur Bestimmung des k _{LA} -Wertes in der Blasensäule	52
5.2	Betrieb der Blasensäule mit Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch.....	55
5.2.1	Versuche in offenem Abluftmesskreislauf.....	57
5.2.2	Versuche in geschlossenem Abluftmesskreislauf.....	66
5.3	Diskussion über die Ergebnisse.....	69
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	71
7	Abbildungsverzeichnis.....	73
8	Tabellenverzeichnis.....	76
9	Literaturverzeichnis.....	77
10	Anhang	80
10.1	Angewendete analytische Methoden.....	80
10.2	Atmungsmessungen.....	80

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Klimawandel ist aktuell eines der wichtigsten Themen, mit dem sich die Menschheit und Politik befassen müssen. Ausgelöst durch die Industrialisierung und durch die steigende Weltbevölkerung und deren Emissionen ändert sich das Klima schnell. Verursacher der Erderwärmung sind Treibhausgase (THG) in der Atmosphäre als Hauptverursacher. Treibhausgase sind CO_2 , Methan (CH_4) und Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW). Aber auch Distickstoffmonoxid (N_2O), langläufig auch als Lachgas bekannt, fällt in diese Kategorie. Darüber hinaus ist N_2O in der Stratosphäre am Ozonabbau beteiligt. Während CO_2 vor allem als Emission beim Verbrennen fossiler Brennstoffe im Energie- und Transportsektor erzeugt wird, und Methan hauptsächlich durch intensive Tierhaltung, Deponien und Erdgassysteme freigesetzt wird, wird N_2O im Zuge der mikrobiologischen Umsetzung von Stickstoffverbindungen im Boden, insbesondere durch die Verwendung von ammoniumhaltigem Dünger in der Landwirtschaft gebildet. Während dieses Prozesses wird N_2O durch das Umwandeln von Stickstoffverbindungen durch Nitrifikations- und Denitrifikationsvorgänge als Zwischen- oder Endprodukt gebildet (Umweltbundesamt, 2022). Auch bei der Herstellung von Salpetriger Säure bzw. bei der Adipinsäure-Produktion wird N_2O freigesetzt, jedoch wurden diese Abluftströme in den vergangenen 10-20 Jahren durch Abgasreinigungsverfahren reduziert. Im Bereich der biologischen Abwasserreinigung kommt N_2O vor allem in der Abluft von Belebungsbecken vor.

Das Kyoto-Protokoll und das neuere Pariser Übereinkommen von 2015 schreiben unter anderem die Verminderung der Treibhausgase verpflichtend vor, was auch die Verminderung der N_2O Emission beinhaltet. Daher wird derzeit auf verschiedenen Ebenen im Rahmen der Forschung versucht, effektive Wege zur Verminderung der Treibhausgase, und auch von N_2O , zu finden.

Kläranlagen und Abfallverwertung zeigten laut N_2O -Bilanz des Global Carbon Projektes (Abbildung 1) im Jahre 2020 im Vergleich mit der Landwirtschaft geringe Emissionen, aber immerhin noch einen Beitrag von etwa 0,3 Tera-g N/Jahr weltweit (Tian, 2022).

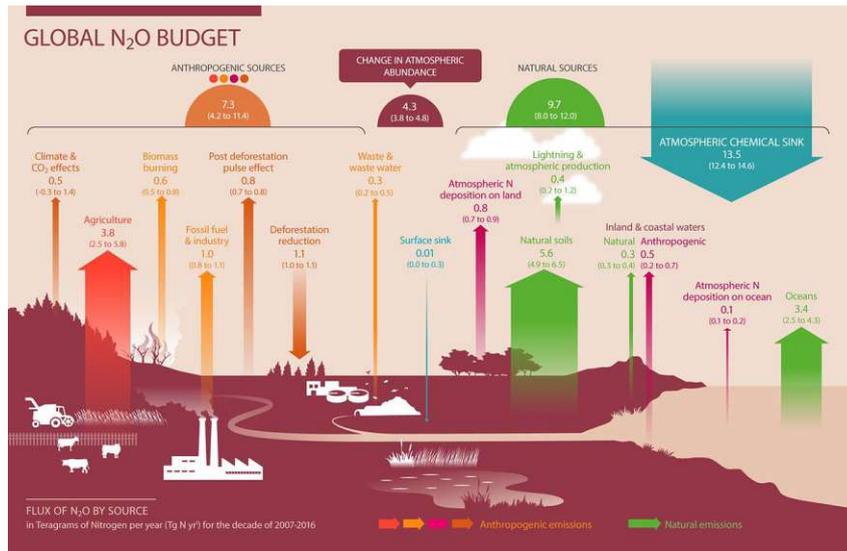


Abbildung 1: Globale N₂O Bilanz. Grafik entnommen aus Global Carbon Project (Tian, 2022)

Laut Weltklimarat IPCC wurde das Global Warming Potential (GWP) von N₂O auf 265 gesetzt, das heißt, N₂O ist um 265-mal klimaschädlicher als CO₂. Seine Lebensdauer beträgt in der Stratosphäre ca. 116 Jahre (Intergovernmental Panel On Climate Change (Ippc), 2023).

Abbildung 2 zeigt, dass N₂O in Österreich einen Anteil an 4,3% der Gesamtemissionen an Treibhausgasen hat. Seit 1990 wurden die N₂O Emissionen zwar um 18,5% reduziert, vor allem wegen sinkender Viehzucht (und damit reduziertem Düngereinsatz) und wegen Maßnahmen der Industrie (Anderl et al., 2021).

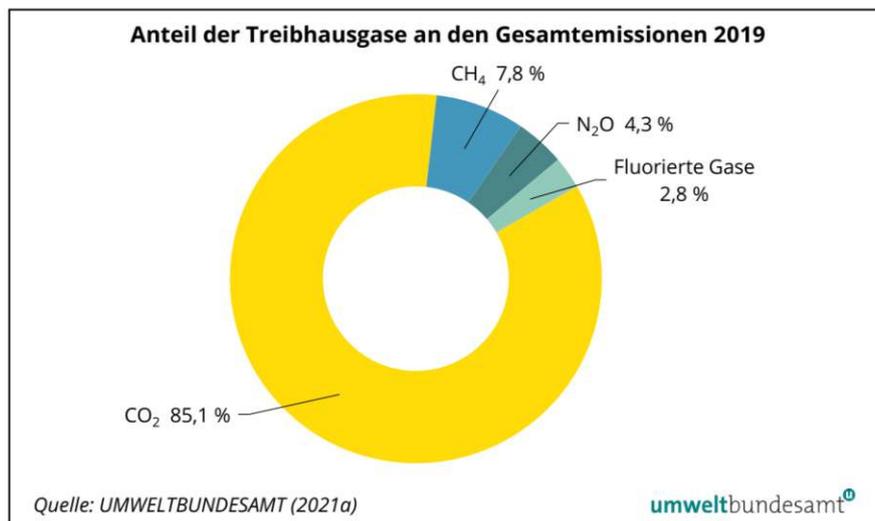


Abbildung 2: Anteil der Treibhausgase an den Gesamtemissionen in Österreich. Grafik entnommen aus dem Klimaschutzbericht 2021 des Umweltbundesamtes (Abb. 20) (Tian, 2022).

Die Gesamtsumme der Treibhausgasemission in Österreich betrug im Jahr 2020 73,6Mt CO₂-e, wovon 3498kt CO₂-e Lachgas war. Der Bereich Abfall wies eine N₂O-Emission von 270kt N₂O auf wovon 62% dem Bereich Abwasserreinigung zuzuordnen sind (Anderl et al., 2021), das bedeutet, dass etwa 5% der gesamten N₂O-Emissionen aus Kläranlagen kommen.

Allerdings ist die Emission von N_2O aus kommunalen Kläranlagen um 75% gestiegen (siehe Abbildung 3), vor allem da seit 1990 viele Kommunen an Kläranlagen angeschlossen wurden und die Bevölkerung um ca. 16% gestiegen ist. Der meiste Teil der Abwasser-Emissionen von N_2O stammt aus direkten Emissionen der Kläranlagen, ein kleiner Teil, 15,9t N_2O , kommt aus indirekten Emissionen aus Oberflächengewässern, welche durch den Ablauf von Kläranlagen oder die Einleitung von unbehandeltem Abwasser verursacht werden (Anderl et al., 2021). Obwohl die N_2O -Emission der Abwasserreinigung nicht so groß ist, ist es trotzdem wichtig, diese zu reduzieren. In diesem Sinne soll im Rahmen der nachhaltigen Siedlungswasserwirtschaft eine Verringerung der N_2O -Emission bei Kläranlagen angestrebt werden.

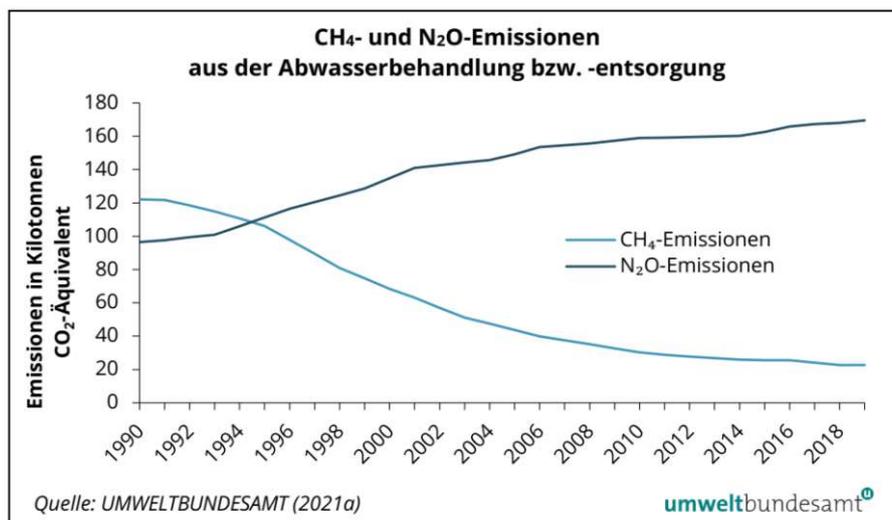


Abbildung 3: CH_4 und N_2O -Emissionen aus der Abwasserbehandlung- und Entsorgung. Grafik entnommen aus dem Klimaschutzbericht 2021 des Umweltbundesamtes (Abb.46). (Anderl et al., 2021)

Bei der Abwasserreinigung entsteht N_2O im Zuge der mikrobiologischen Stickstoffentfernung über Nitrifikation und Denitrifikation.

Bei der Nitrifikation wird N_2O als Nebenprodukt gebildet. Auf Kläranlagen wurde festgestellt, dass eine erhöhte N_2O -Bildung stattfindet, wenn ammoniumoxidierende Bakterien (AOB) bei ihrer maximalen Wachstumsrate arbeiten (Law et al., 2012). Weitere Ursachen zur erhöhten N_2O -Bildung sind ein Mangel an gelöstem Sauerstoff und die Nitrit-Akkumulierung (Peng et al., 2014; Tallec et al., 2006). Bei der Denitrifikation kommt N_2O als Zwischenprodukt vor, das aber bei einem ungestörten Prozess weiter zu N_2 reduziert wird (Helmer-Madhok, 2004). Nach dem heutigen Stand des Wissens kann die Bildung und Emission von N_2O durch Optimierung der Betriebsbedingungen in Belebungsbecken reduziert, jedoch nicht vermieden werden. Aus diesem Grund soll angestrebt werden, Verfahren zu etablieren, die die unvermeidbare N_2O -Emission in Abluftströmen von Kläranlagen verringern.

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des Forschungsprojektes „Reduktion der Lachgasemissionen auf kommunalen Kläranlagen durch biologische Abluftbehandlung im Nebenstrom (ReLaKAN)“ durchgeführt (Förderung durch Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft). In der Masterarbeit wurden Methoden zur Reduktion von Lachgas in Abluftströmen aus Abwasserreinigungsanlagen durch chemisch-physikalische bzw. biologische Verfahren untersucht.

Die erste wissenschaftliche Frage der Arbeit befasste sich mit dem Thema, welche Methoden zur N₂O-Entfernung in Abluftströmen auf Kläranlagen angewendet werden können, und wurde mittels einer Literaturstudie beantwortet (Kapitel 3). Insgesamt ist die Behandlung von Abluftströmen aus der Schlammbehandlungslinie, also der Nebenstrombehandlung von Prozesswasser aus der Faulschlammmentwässerung, durch die höheren Konzentrationen und niedrigeren Luftmengen besser geeignet ist als die aus dem Hauptstrom.

Zu diesen Methoden zählen chemisch-physikalische Verfahren und biologische Verfahren. Die chemisch-physikalischen Verfahren kommen vor allem in der Industrie zum Einsatz, da hier sehr hohe Konzentrationen an N₂O vorhanden sind, diese Verfahren ein hohes Reduktionspotential haben und meistens auch erhöhte Temperaturen sowie Drücke vor Ort vorherrschen. Zu den biologischen Methoden zählen Biofilter und Biowäscher, welche bessere Voraussetzungen für die Abluftreinigung von Kläranlagen haben. Diese funktionieren auf der Basis von denitrifizierenden Mikroorganismen. Biologische Methoden sind allerdings noch wenig erprobt, beziehungsweise gibt es noch wenig Erfahrungen im Labor- bzw. Pilotversuch (Frutos et al., 2016; Kühn & Brückner, 1994).

Die zweite wissenschaftliche Frage lautet: Wie können diese Verfahren auf Kläranlagen eingesetzt bzw. implementiert werden? Diese Frage wird anhand einer Zusammenfassung des im Kapitel 3 gewonnenen Wissensstands beantwortet.

Die dritte wissenschaftliche Frage bezieht sich auf die Eignung eines einstufigen Biowäscher im Labormaßstab zur N₂O-Entfernung auf Kläranlagen und wird in Kapitel 5 (Aufbau des Versuches), in Kapitel 6 (Ergebnisse der Versuche) und in Kapitel 7 (Diskussion und Zusammenfassung der Versuche) beantwortet. Im Rahmen der Laborversuche wurden die Eingangsparameter und Rahmenbedingungen sowie vermeintliche betriebliche Herausforderungen des Biowäscher untersucht. In Kapitel 8 werden die Problemstellung, die Ziele der Arbeit, Methoden und wesentliche Ergebnisse zusammengefasst.

2 Allgemeine Grundlagen der N₂O-Emission auf Kläranlagen

2.1 Bildung von N₂O auf Kläranlagen

Innerhalb des Kläranlagenbereichs entsteht Lachgas vorrangig während des biologischen Stickstoffabbaus im Belebungsbecken oder im Nebenstrom der Trübwasserbehandlung. Durch die Belüftung wird ein Teil davon aus dem Becken in die Umgebungsluft ausgetragen. Ein Teil verbleibt gelöst im Ablauf und wird entweder im aufnehmenden Gewässer denitrifiziert oder gelangt an Stellen mit hoher Turbulenz in die Atmosphäre.

Entsprechend dem aktuellen Stand der Technik erfolgt die Stickstoffentfernung in Kläranlagen durch die Kombination der mikrobiellen Prozesse der Nitrifikation und Denitrifikation.

Diverse wissenschaftliche Studien belegen, dass Ammonium oxidierende Bakterien (AOB) bei der Oxidation von Ammonium die Quelle für die Bildung von N₂O sind (Wunderlin et al., 2013). Laut gegenwärtigem Wissensstand wird bei der autotrophen Nitrifikation auf Kläranlagen zwischen zwei verschiedenen biologischen Pfaden zur Entstehung von N₂O unterschieden: 1) die biologische Oxidation von Hydroxylamin (NH₂OH) und 2) die Denitrifikation durch Nitrifikanten. Diese Prozesse sind in Abbildung 4 graphisch dargestellt und werden im Folgenden kurz beschrieben.

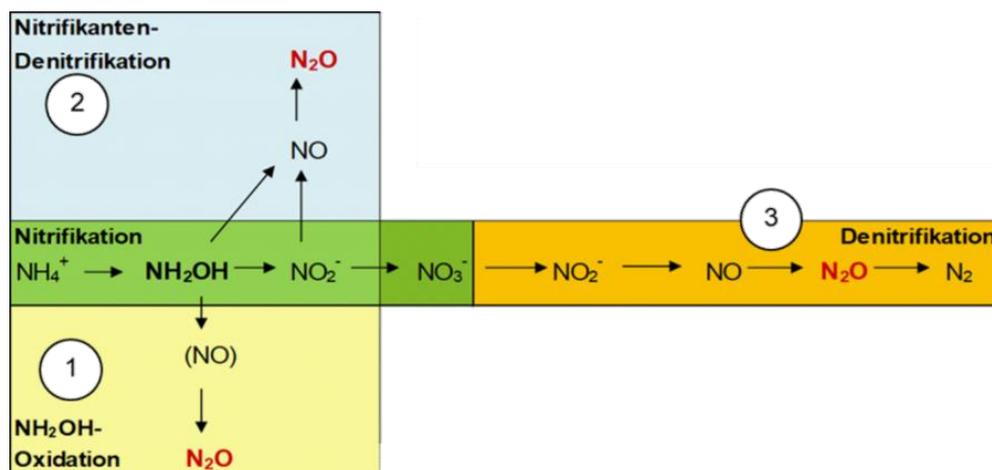


Abbildung 4. Entstehungspfade für Lachgas bei der Nitrifikation und Denitrifikation während der biologischen Stickstoffentfernung, Abbildung verändert nach Parravicini et al. (2016)

1. Es gibt Anzeichen dafür, dass N₂O möglicherweise als Nebenprodukt der unvollständigen Oxidation von Hydroxylamin auftritt. Beispielsweise könnte es durch die biologische

Reduktion von produziertem Stickstoffmonoxid (NO) freigesetzt werden. Stein (2011) hebt hervor, dass hohe Konzentrationen von Ammonium, und somit hohe Aktivitäten der Ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB), für den Hydroxylamin-Oxidationsweg von Bedeutung sein könnten. Es ist jedoch noch nicht klar, ob die N_2O -Freisetzung, während der Hydroxylamin-Oxidation tatsächlich auf biologische Prozesse zurückzuführen ist oder ob sie möglicherweise zusätzlich durch den chemischen Zerfall instabiler HNO-Moleküle (Chemodenitrifikation) verursacht wird. Die N_2O -Produktion im Zusammenhang mit dem zweiten Schritt der Nitrifikation, der Oxidation von Nitrit zu Nitrat durch nitritoxidierende Bakterien, scheint im Belebtschlamm eine untergeordnete Rolle zu spielen (Goreau et al., 1980; Law et al., 2012).

2. Ammonium-oxidierende Bakterien (AOB) zeigen eine erhebliche Variabilität in ihrem Stoffwechselverhalten, was ursprünglich nicht erwartet wurde. AOB können beispielsweise bei niedriger Sauerstoffkonzentration nicht nur Nitrit, sondern auch N_2O , NO und N_2 als Endprodukte produzieren (Kuai & Verstraete, 1998; Peng et al., 2014). Während der Reduktion von Nitrit zu Nitrat, dient das Zwischenprodukt Hydroxylamin als Elektronendonator. Die Fähigkeit zur Nitrifikanten-Denitrifikation stellt daher eine Anpassung an sauerstoffarme Bedingungen dar, wodurch die Zellen Sauerstoff für den obligatorisch aeroben Schritt der NH_4 -Oxidation zu NH_2OH sparen können. Mit abnehmender Sauerstoffverfügbarkeit steigt die Freisetzung von N_2O an. Besonders bei Sauerstoffkonzentrationen zwischen 0,5 und 1 mg O_2/L scheint die N_2O -Produktion ihren Höhepunkt zu erreichen (Peng et al., 2014; Tallec et al., 2006).
3. Zusätzlich dazu wirkt Lachgas als notwendige Zwischenstufe im Verlauf der heterotrophen Denitrifikation (Prozess 3 in Abbildung 4). Wenn die Denitrifikation aufgrund ungünstiger Prozessbedingungen gestört wird, bleibt das entstandene Lachgas unvollständig reduziert und gelangt aus dem Belebungsbecken oder über den Ablauf in die Atmosphäre (Helmer-Madhok, 2004). In der Fachliteratur wird dokumentiert, dass verschiedene Faktoren einen nachteiligen Einfluss auf den Denitrifikationsprozess ausüben können, was zur Akkumulierung von N_2O führen kann. Diese Faktoren umfassen unter anderem die Hemmung durch gelösten Sauerstoff (Tallec et al., 2006), Nitrit (Schulthess et al., 1995) sowie Schwefelwasserstoff (Schönharting et al., 1998). Ebenso kann die begrenzte Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff (Hanaki et al., 1992; Park et al., 2000) den Prozess beeinträchtigen. Andererseits kann eine vollständige Durchführung der Denitrifikation als eine Art Senke für N_2O wirken. Aktuelle Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass im Rahmen der heterotrophen

Denitrifikation sogar das während der Nitrifikation entstehende gelöste N_2O reduziert werden kann (Conthe et al., 2019).

Die Deammonifikation, eine autotrophe Form der Denitrifikation, bei der die Reduktion von Nitrit an die Oxidation von Ammoniak gekoppelt ist, stellt eine Besonderheit dar. Anammox-Bakterien produzieren nach aktuellem Wissensstand kein N_2O (Desloover et al., 2012; Kampschreur et al., 2009). Allerdings wurden bei Deammonifikationsverfahren höhere N_2O -Emissionen gemessen, die auf die partielle Nitritation durch AOB zurückzuführen sind (Desloover et al., 2012). Die Implementierung der Deammonifikation im Nebenstrom kann zu lokalen Erhöhungen der N_2O -Emissionen führen, aber auch positive Effekte auf den Denitrifikationsgrad und die Gesamtstickstoffentfernung haben (Tauber et al., 2023).

2.2 N_2O -Emission

Belüftete Becken haben einen höheren N_2O -Emissionsgrad als unbelüftete Becken, da der volumetrische Stoffübergangskoeffizient ($k_L a$ -Wert) durch die Belüftung wesentlich höher ist. Wenn Lachgas in nicht belüfteten (denitrifizierenden) Becken produziert wird und es durch fehlende Turbulenz, wie z.B. durch nicht vorhandene Belüftung oder durch Umwälzung, nicht ausgestrippt wird, steigt die N_2O -Konzentration im Wasser an. Wenn das Wasser turbulent wird, kommt es zur N_2O -Emission. Das heißt, N_2O -Bildung und N_2O -Emission passieren nicht zeitgleich und an derselben Stelle, da die Emissions- und Bildungsraten sehr unterschiedlich sein können. Das Henry'sche Gesetz besagt, dass die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit direkt proportional zum Partialdruck dieses Gases über der Flüssigkeit ist, vorausgesetzt, die Temperatur bleibt konstant. Dies bedeutet, je höher der Partialdruck eines Gases über einer Flüssigkeit ist, desto mehr von diesem Gas kann in der Flüssigkeit gelöst werden. Im Zusammenhang mit N_2O kann das Henry'sche Gesetz erklären, wie sich Lachgas in Flüssigkeiten wie Wasser auflöst bzw. wie es in die Gasphase entweicht.

Es ist jedoch zu beachten, dass die tatsächlichen N_2O -Emissionen von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden, wie z.B. den spezifischen Prozessbedingungen in den Becken, der Art der behandelten Abwässer, der Temperatur und anderen Umweltfaktoren (Foley et al., 2010; Yang et al., 2013).

2.2.1 Nicht belüftete Becken

Bei nicht belüfteten Becken ist die N_2O -Emission viel geringer, da die Transferfläche, dh. die Oberfläche des Beckens, im Gegensatz zu belüfteten Becken viel kleiner ist, wo die Oberfläche des

Beckens und die Flächen der Luftblasen die Transferfläche bilden. Der $k_{L,a}$ -Wert ist daher wesentlich niedriger als bei belüfteten Becken.

Es kommt zur N_2O -Emission, wenn die Konzentration in der flüssigen Phase höher ist als die Sättigungskonzentration, die mit der Konzentration in der Gasphase nach dem Henry'sche Gesetz im Gleichgewicht ist. Unter dieser Bedingung findet ein Transfer von N_2O von der Flüssigkeit in die Gasphase statt. Dies kann theoretisch auch in die andere Richtung geschehen: da meistens die Denitrifikationsbecken unbelüftete Becken sind und dort N_2O abgebaut wird, kann es sein, dass die Konzentration in der Flüssigkeit niedriger ist als in der darüber liegenden Gasphase. Dann würde der Transfer von N_2O von der Gasphase in die Flüssigkeit stattfinden.

Weiss & Price (1980) haben das Henry'schen Gesetz über Messungen der Sättigungskonzentration in der Flüssigphase überprüft, was in Abbildung 5 dargestellt ist. Die Sättigungskonzentration unter realen atmosphärischen Bedingungen ist auf der linken y-Achse ersichtlich, auf der rechten y-Achse ist die Sättigungskonzentration bei reiner N_2O -Atmosphäre aufgetragen. Auf der x-Achse sieht man den Verlauf der Temperatur in °C. Mit steigender Temperatur sinkt die Sättigungskonzentration in einer exponentiellen Kurve. Bei 20°C beträgt sie beispielsweise rund 1270 mg NO_2 -N/L bei reiner N_2O Atmosphäre.

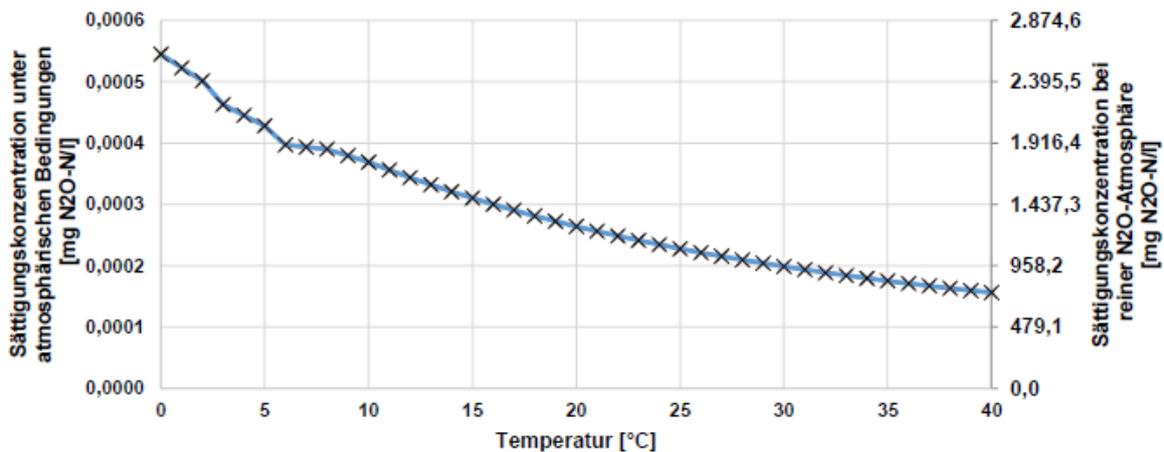


Abbildung 5: N_2O -Sättigungskonzentration in der Flüssigphase in Abhängigkeit von der Temperatur (Weiss & Price, 1980)

Bei geschlossenen Belebungsbecken wird die N_2O -Sättigungskonzentration über den N_2O -Partialdruck im Gasraum bestimmt. Dadurch, dass das Belebungsbecken abgedeckt ist, kommt es im Falle einer Steigerung der N_2O -Konzentration zu einer Erhöhung des Partialdruckes und damit auch zu einer Zunahme der Sättigungskonzentration in der flüssigen Phase. Dadurch sind in abgedeckten Becken deutlich höhere N_2O -N-Sättigungskonzentrationen vorhanden als in nicht abgedeckten Becken (Beier et al., 2022).

2.2.2 Belüftete Becken

Bei belüfteten Becken werden höhere Gastransferraten erreicht als in unbelüfteten Becken. Bei intermittierend belüfteten Becken werden in der belüfteten Phase mehr als 80% der N_2O -Fracht in die Luft ausgetragen, weshalb vor allem Verfahren zur N_2O -Entfernung in der Abluft sinnvoll sind (Yang et al., 2016). Dies kann aber variieren, wenn Fremdwasser das Abwasser verdünnt bzw. spielt auch die Wassertemperatur eine wichtige Rolle. Grund für diese größere Fracht ist die Vergrößerung der Grenzflächen zwischen Wasser- und Gasphase durch die Belüftung des Beckens. Dies fördert den Transfer des im Wasser gelösten N_2O in die Luftblasen und in der Folge in die Umgebungsluft (Strippung). Dies geschieht nicht nur im Belebungsbecken, es kann auch in nachgeschalteten Verfahrensstufen oder im Gewässer geschehen, dadurch besteht auch ein Emissionspotential beim Abfluss. Belüftete Becken sind i.d.R. die Hauptquelle von N_2O -Emissionen auf Kläranalgen, weil hier das gebildete Lachgas zum Großteil ausgestrippt wird. Auch N_2O , das vorher in nicht belüfteten Becken bzw. während nicht belüfteten Phasen akkumuliert wurde, gelangt gleichfalls in die Abluft. Die Gastransferrate hängt vom volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten für N_2O (k_{La} -Wert) und von der N_2O -N-Sättigungskonzentration ab. Auch die Blasengröße ist maßgeblich dafür wieviel N_2O ausgetragen wird, da bei kleineren Blasen die Oberfläche im Vergleich zum Volumen wesentlich größer ist als bei großen Blasen. Dadurch ist die Phasengrenzfläche höher und es entsteht ein größerer Gastransfer. Die Beckentiefe sowie die Geschwindigkeit der aufsteigenden Luftblasen beeinflussen auch die Aufenthaltszeit in der flüssigen Phase und damit die Zeit, die zum Austausch von Gas und Flüssigkeit gebraucht wird. Weitere Einflussfaktoren für die N_2O -Emission sind Temperatur und Abwasserzusammensetzung (Beier et al., 2022).

2.3 Reduktion der N_2O -Emission durch betriebliche Maßnahmen und durch Behandlung von Abluftströmen

Da die Bildung von N_2O und dessen Freisetzung während des Prozesses der Nitrifikation in enger Verbindung mit dem Vorhandensein von Ammonium steht, empfiehlt es sich, operative Maßnahmen zu ergreifen, um höhere Konzentrationen von NH_4^+ oder ausgeprägte NH_4^+ -Konzentrationsunterschiede in den Belüftungsbecken zu vermeiden. Bei Kläranlagen mit Faulung sollte daher beispielsweise darauf geachtet werden, das Prozesswasser aus der Schlamm-Entwässerung kontinuierlich und gleichmäßig zurückzuführen, ohne abrupte Einleitungen über einen Zwischenspeicher.

Bei der Planung neuer Abwasserbehandlungsanlagen ist es wichtig sicherzustellen, dass ausreichend hohe Schlammalter gewährleistet werden können. Dies bietet eine Reservekapazität

für das Wachstum von AOB, um Lastschwankungen abzufedern, ohne dass signifikante NH_4^+ -Spitzen im Belüftungsbecken auftreten.

Generell wird die Gesamt Netto- N_2O -Emission einer Belebungsanlage durch die Wechselwirkung zwischen der Nitrifikation als Emissionsquelle und der Denitrifikation als Emissionssenke von N_2O bestimmt. Diese Wechselbeziehung der beiden Prozesse wurde in realen kommunalen Kläranlagen nachgewiesen und kann dazu beitragen, die Intensität der N_2O -Emission vorherzusagen. Studien von Valkova et al. (2021) betonen dies, indem sie niedrigere N_2O -Emissionsfaktoren in Belebungsanlagen mit umfassender Denitrifikation dokumentieren. Der Zusammenhang zwischen Stickstoffentfernung und Lachgasemissionen wurde auch durch Untersuchungen an zehn österreichischen Kläranlagen bestätigt (Parravicini et al., 2016; Valkova et al., 2021).

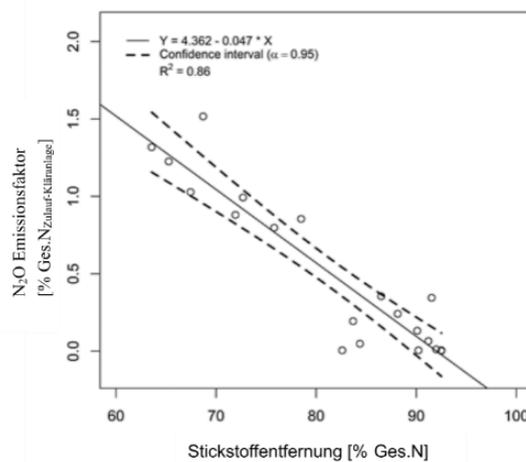


Abbildung 6. Korrelation zwischen Stickstoffentfernung (% Ges.N) der Kläranlage und der Lachgasemission in % der Stickstofffracht im Kläranlagen-Zulauf. Die strichlierten Linien sind das Konfidenzintervall der Regressionsanalyse ($\alpha = 0,95$). Abbildung verändert nach Valkova et al. (2021).

Abbildung 6 zeigt den von Valkova et al. (2021) aufgezeigten Zusammenhang zwischen Lachgasemissionen aus dem Belebungsbecken und der Stickstoffentfernung der Kläranlage. Je vollständiger die Denitrifikation durchgeführt wird bzw., je höher die Stickstoffentfernung der Kläranlage ist, desto geringer ist die Lachgasemission. Eine ähnliche Korrelation wurde auch für australische Kläranlagen festgestellt (de Haas & Ye, 2021).

Die Bandbreite der N_2O -Emissionsfaktoren in Abbildung 6 entspricht den Werten aus der Literatur für größere kommunale Kläranlagen. Direkte N_2O -Emissionen (als N_2O -N) aus den Belebungsbecken variieren zwischen 0,003% und 2,6% der einfließenden Stickstofffracht gemäß Literaturstudien (Parravicini et al., 2015; Vasilaki et al., 2019). Diese Spannbreite erklärt sich durch die starke Abhängigkeit der N_2O -Produktion und -Emission von den Betriebsbedingungen in Kläranlagen (Kampschreur et al., 2009; Wunderlin et al., 2013). Die verwendete Messmethode (Law et al., 2012) sowie die Probenahme-Strategie und -Dauer (Daelman et al., 2013) können die Ergebnisse der Emissionsmessungen erheblich beeinflussen.

Die Stickstoffentfernung in der Kläranlage als Schlüsselparameter zur Einschätzung direkter N_2O -Emissionen vereint die Einflüsse mehrerer Betriebsparameter, die die N_2O -Produktion und N_2O -Emission in den Belebungsbecken beeinflussen. Zu diesen Parametern zählen unter anderem das aerobe Schlammalter, das indirekt die Belastungskonditionen des Belebungsbeckens widerspiegelt, und die Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff (CSB) für die Denitrifikation. Die Anpassungsfähigkeit der Belüftungssteuerung, um das anoxische Volumen für die Denitrifikation an die tatsächlichen Belastungsbedingungen anzupassen, spielt ebenfalls eine Rolle.

Eine umfassende Betrachtung ist erforderlich, um die Auswirkungen der Nebenstrombehandlung auf die direkten N_2O -Emissionen der Kläranlage zu bewerten.

Basierend auf dem aktuellen Wissensstand können N_2O -Emissionen auf Kläranlagen durch bauliche und operative Maßnahmen reduziert, jedoch nicht vollständig eliminiert werden. Daraus ergibt sich die Frage, welche Methoden zur Minderung dieser unvermeidbaren N_2O -Emissionen durch Behandlung der abgelassenen Luftströme eingesetzt werden können. Dies betrifft nicht nur Kläranlagen. In einigen Industriebereichen ist der Einsatz von End-of-the-Pipe-Technologien oft notwendig, um die negativen klimatischen Auswirkungen der N_2O -Emissionen zu minimieren, wenn andere Präventionsmaßnahmen unwirksam oder unwirtschaftlich sind.

Angespornt durch jüngste Fortschritte im Katalysatordesign (Shimizu et al., 2000) werden derzeit diverse chemisch-physikalische Verfahren erforscht, um die N_2O -Emissionen in der chemischen Industrie zu mindern. Diese Technologien sind jedoch auf Kläranlagen bisher wenig verbreitet, da die Abluft aus den Belüftungsbecken ungünstige Eigenschaften für eine chemisch-physikalische Behandlung aufweist, wie etwa einen hohen Sauerstoff- und Wasserdampfgehalt, niedrigen N_2O -Gehalt, geringen Druck und niedrige Temperatur.

Als Alternativoption bieten sich in diesem Zusammenhang biologische Verfahren an, die bisher in der chemischen Industrie selten Anwendung fanden, jedoch ökologische und ökonomische Vorteile bieten (ÖWAV, 2021). Der aktuelle Stand der Technik in Bezug auf chemisch-physikalische und biologische Methoden zur Behandlung von N_2O -Emissionen in Abluftströmen wurde von Frutos et al. (2018) in einer ausführlichen Übersichtsarbeit kritisch überprüft. In den folgenden Abschnitten (Kapitel 3) wurde diese Übersichtsarbeit als eine der Hauptreferenzen genutzt.

3 Literaturstudie: Entfernung von N₂O in Abluftströmen von Kläranlagen

Da es nicht immer möglich ist, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, den Betrieb zu optimieren, kommen End-of-Pipe-Technologien für die Entfernung von N₂O zum Einsatz. Diese dienen dazu, die N₂O-Emissionen aus der Abluft der Belebungsbecken zu entfernen bzw. zu verringern.

Mehrere physikalisch-chemische Technologien werden derzeit in der chemischen Industrie angewandt, um die Umweltbelastung von N₂O-Emissionen zu verringern, dies wird angetrieben durch die Fortschritte im Katalysatordesign. Umgekehrt wurden physikalisch-chemische Technologien kaum auf Kläranlagen implementiert aufgrund von zu hohen O₂-Werten im Wasser sowie wegen zu niedriger N₂O-Konzentrationen im Belebungsbecken, sowie wegen nicht geeigneter Drücke und Temperaturen. Bewertungen von biologischen Verfahren für die Entfernung von N₂O in der chemischen Industrie und auf Kläranlagen sind jedoch selten, obwohl sie umweltfreundlich wären und wirtschaftliche Vorteile hätten. Der Stand der Technik wurde kritisch überprüft hinsichtlich physikalisch-chemischer und biologischer Technologien zur Behandlung von N₂O-Emissionen (Frutos et al., 2018).

3.1 Chemisch-physikalische Verfahren zur N₂O-Entfernung in Luftströmen

Chemisch-physikalische Verfahren zur N₂O-Entfernung aus Abluftströmen kommen vorwiegend in der chemischen Industrie, speziell in der Produktion von Salpetersäure und Adipinsäure, zur Anwendung. Auch bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen kann neben den bekannten NO_x-Emissionen zusätzlich Lachgas als Nebenprodukt auftreten. Als End-of-Pipe-Lösungen lassen sich diese Technologien in den meisten Fällen ohne große Umbaumaßnahmen in der Abgasreinigung der Anlage implementieren. Diese Verfahren sind erst ab Temperaturen zwischen 350°C und 500°C sowie bei Überdrücken zwischen 1 und 4 bar umsetzbar. Dabei gilt in der Regel, dass je höher die Temperatur, desto höher ist der erzielbare Umsatz von N₂O. Im Fall der Produktionsanlagen von Salpeter- und Adipinsäure werden diese Technologien meist kurz vor dem Schornstein implementiert. An dieser Stelle herrschen jedoch niedrige Temperaturen und Drücke, die eine Herausforderung hinsichtlich der katalytischen N₂O-Entfernung darstellen. Im Fall der Salpetersäure liegt beispielweise die Temperatur des Abgases bei 200-300 °C, bei der

Herstellung von Adipinsäure bei ca. 40°C. Um günstigere Prozessbedingungen herzustellen, müssen Vorwärmeeinrichtungen und/oder Reduktionsmittel verwendet werden.

Die meist verbreiteten chemisch-physikalischen Verfahren zur Entfernung von N₂O aus Abgasen umfassen:

- die nicht selektive katalytische Reduktion (NSCR)
- die selektive katalytische Reduktion (SCR)
- die katalytische Zersetzung.

Wie die Bezeichnung erahnen lässt, wird bei all diesen Verfahren auch ein Katalysator eingesetzt. Die **nicht selektive katalytische Reduktion** wurde ursprünglich für die Entfernung von Stickoxiden (NO_x) in Abluftströmen entwickelt, hat sich aber später als geeignete Technologie zur Entfernung von N₂O herausgestellt (Marnellos et al., 2004). Es handelt sich um ein sekundäres Verfahren zur Abgasreinigung, in dem gasförmige Stickoxide durch Thermolyse und unter Zugabe von Ammoniak bzw. Harnstoff zu Stickstoff und Wasser reduziert werden. Bei dieser Technologie wird zunächst das im Abgas vorhandene O₂ verbraucht, gefolgt von anderen Komponenten wie NO_x oder N₂O. Wenn der O₂-Gehalt in der zu behandelnden Abluft unter 3% Vol. liegt, kann eine einstufige Prozesskonfiguration in einem Reaktor verwendet werden. Bei höheren Konzentrationen muss ein zweistufiger NSCR-Prozess (Abbildung 7, a) eingesetzt werden, um eine signifikante N₂O-Entfernung zu gewährleisten. Diese Technologie erfordert die Zugabe eines Reduktionsmittels (Kraftstoff) wie H₂ oder Erdgas. Typische Zündtemperaturen liegen je nach Katalysator und Kraftstoff zwischen 300 und 480°C. Als Katalysator wird am häufigsten Pd/Al₂O₃ (Palladium auf Aluminiumoxid) verwendet. Der Wirkungsgrad im Pilotmaßstab für Salpetersäureanlagen mit einer N₂O-Konzentration von 900-1500 ppmv im Abgas lag laut Pérez-Ramírez, et al. (2003) bei 70 bis 90%. Die NSCR-Verfahren zur Entfernung von N₂O sind stark exotherm, dadurch entstehen Temperaturen von über 730°C. Diese Wärme wird üblicherweise zur Dampferzeugung vor Ort benutzt.

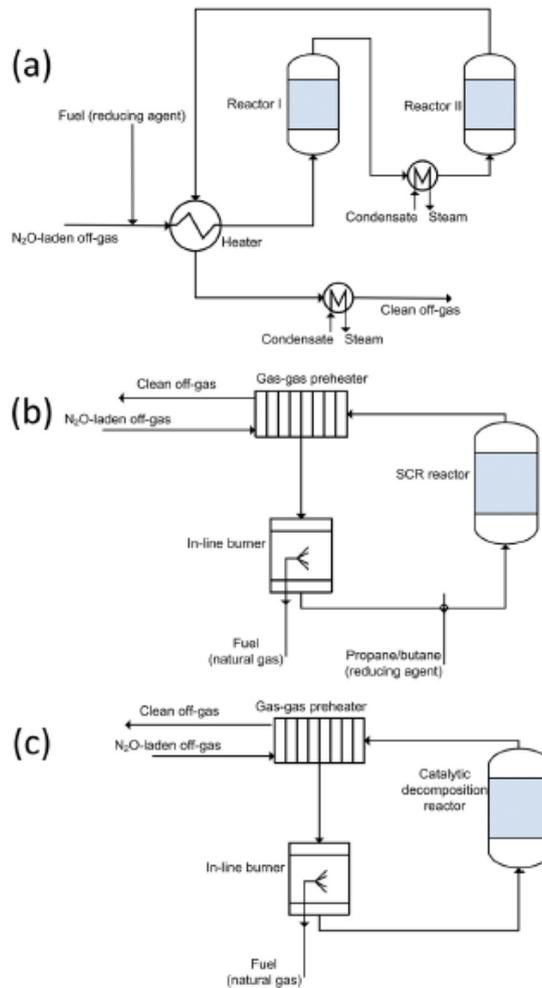


Abbildung 7 Schematische Darstellung von (a) zweistufiger NSCR, (b) SCR und (c) katalytisches Verfahren zur von N₂O-Reduktion. Quelle: Frutos et al. (2018).

Bei der **selektiven katalytischen Reduktion** (Abbildung 7, b) handelt es sich um die Reduktion von Stickoxiden, hierbei wird im katalytischen Reaktor Ammoniak, Methan, Propen oder Propan als Reduktionsmittel dem Abgas zugemischt und als Endprodukte entstehen Wasser und Stickstoff (Pérez-Ramírez et al., 2003). Mit selektiver Reduktion ist gemeint, dass bevorzugt Stickoxide reduziert werden. Der Prozess wird z.B. in Dieselfahrzeugen angewandt, um das Abgas von Stickoxiden zu befreien. Das SCR-Verfahren ist wie das NSCR-Verfahren exotherm, aber die erzeugte Wärmemenge ist begrenzt im Vergleich zum NSCR-Verfahren. Auch bei SCR-Verfahren (Abbildung 7, b) muss die Abluft zuerst auf 300 bis 500°C vorgeheizt werden, um eine hohe N₂O-Entfernung zu gewährleisten (Brandenberger et al., 2008). Die Effizienz der N₂O-Minderung in Fe-basierten Zeolith-Einheiten steigt typischerweise bei hohen Betriebstemperaturen, hohen Gesamtdrücken und hohen Reduktionsmittelkonzentrationen. Die Optimierung der Prozessbedingungen geht somit mit einer Erhöhung der Betriebskosten einher (Pérez-Ramírez et al., 2003). Durch den Einsatz eines Luftvorwärmers kann die hohe Temperatur des behandelten Gases dazu genutzt werden, die Temperatur des N₂O-beladenen Abgases am Eingang des SCR-Reaktors zu erhöhen. Der N₂O-Gehalt der behandelten Abluftströmen mit Fe-basierten Verfahren

schwankt in der Literatur zwischen 500 bis 2.000 ppmv, der N₂O-Entfernungsgrad zwischen 80 und 100% (Frutos et al., 2018).

Im Gegensatz zu SCR-Verfahren ist es bei **katalytischen Zersetzungsverfahren** (Abbildung 7, c) nicht notwendig ein Reduktionsmittel zuzugeben. Um eine hohe N₂O-Entfernung zu erreichen, muss allerdings die N₂O-beladene Abluft auf über 340 °C erhitzt werden, bevor sie in den Reaktor gelangt. Katalytische Zersetzungstechnologien können in einer ähnlichen Konfiguration wie bei SCR implementiert werden, wobei die thermische Energie des behandelten Gases verwendet wird, um das mit N₂O beladene Abgas vorzuwärmen. Der Wirkungsgrad der N₂O-Entfernung liegt für katalytische Verfahren bei 75 bis 90%. Es ist wichtig zu betonen, dass die meisten der bisher im Labormaßstab getesteten Katalysatoren gute N₂O-Zersetzungsraten und Prozessstabilität auch unter Feldbedingungen erzielen konnten. In diesem Kontext wurde immer wieder beobachtet, dass die Anwesenheit von Wasser im N₂O-beladenen Abgas die Aktivität der meisten Katalysatoren stark beeinträchtigt. Die am häufigsten benutzten Katalysatoren bestehen aus Cobalt/Beta-Zeolith und Fe-basiertem Zeolith, die auf einer keramischen Wabe aufgetragen werden. Die katalytische Zersetzung von N₂O mit z.B. FeZSM-5 erfolgt durch die Oberflächenbildung von atomarem O und gasförmigen N₂ aus N₂O. Dieses Verfahren hat einen Wirkungsgrad bei der N₂O-Entfernung von >80% nur bei Temperaturen über 450 °C, während Cobalt/Beta-Zeolith-Materialien einen Entfernungsgrad von >80% bereits bei über 375°C aufweisen (Frutos et al., 2018). Für katalytische Verfahren gilt für die verschiedenen Katalysatoren folgende Gleichung:



Alle oben beschriebenen Verfahren eignen sich aufgrund des Bedarfs an hohen Prozess-temperaturen grundsätzlich nicht für den Einsatz auf einer kommunalen Kläranlage. Laut Frutos et al. (2018) würde der wirtschaftliche und energetische Aufwand, der z.B. durch das Erwärmen der Abluft sowie durch den Verbrauch von Reduktionsmitteln entsteht, den klimaschonenden Effekt aus der Reduktion der N₂O-Emissionen zunichtemachen.

3.2 Biologische Verfahren zur N₂O-Entfernung in Luftströmen

Biologische Technologien zur Minderung industrieller Gasschadstoffe wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Stickoxide, flüchtige organische Verbindungen, Gerüche und auch zur N₂O-Entfernung, wurden in den letzten vier Jahrzehnten erfolgreich im Labor, Pilot- und Großmaßstab untersucht. Biologische Verfahren weisen tendenziell eine hohe Robustheit auf und sind im Bau und Betrieb weniger kostenintensiv als katalytische Verfahren. Der Prozessbetrieb bei Umgebungstemperatur und -druck verursacht geringe Umweltauswirkungen durch den geringen

Energieverbrauch und durch unschädliche Endprodukte im behandelten Abluftstrom. Wenn man annimmt, dass thermische Verfahren Betriebskosten von 100% haben, stehen Biowäscher im Vergleich dazu im Bereich von 25-30% und Biofilter im Bereich von 20-25%. Laut Schön & Hübner (1996) liegen die Betriebskosten von biologischen Verfahren bei 0,47-1,44€ pro 1000m³ Abluft, für thermische Verfahren mit Wärmerückgewinnung bei 2,9-14,5€ pro 1000m³ Abluft und für thermische Verfahren ohne Wärmerückgewinnung liegt der Preis pro 1000m³ Abluft bei 24,1-29,1€ (umgerechnet von Schilling in Euro inkl. Inflationsabgleich, Schön & Hübner, 1996). Im Gegensatz zu chemisch-physikalischen Technologien benötigen biologische Verfahren weder Reduktionsmittel noch zusätzlich Brennstoffe oder teure Katalysatoren. Neben dem hohen Energieverbrauch von thermischen Verfahren sind auch umweltbelastende Aspekte wie die Emission in die Atmosphäre von unverbranntem Kraftstoff und fossilem Kohlendioxid sowie die Entsorgung der verbrauchten Katalysatoren als gefährlicher Abfall zu berücksichtigen.

Bei den biologischen Prozessen dient die heterotrophe Denitrifikation als Senke für Lachgas (Abbildung 4). Eine hohe N₂O-Entfernung erfordert einen effizienten Transfer von N₂O aus der Gasphase in die flüssige Phase sowie die Verfügbarkeit von abbaubarem organischem Kohlenstoff. Organischer Kohlenstoff wird nicht nur für die biologische Reduktion von N₂O zu molekularem Stickstoff durch die heterotrophen Bakterien benötigt, sondern auch um anoxische Redox-Bedingungen für die Denitrifikation herzustellen. Die Abluft aus der biologischen Abwasserreinigung enthält noch viel Sauerstoff, der den N₂O-Abbau in denitrifizierenden Biofiltern oder Biowäschern erheblich beeinträchtigen kann.

Zu den biologischen Verfahren zur Abluftreinigung zählen die Biofilter (Abbildung 8, links) und die Biowäscher (Abbildung 8, rechts). Ein Biofilter ist ein biologischer Festbettreaktor, der zur Reinigung von Luft eingesetzt wird. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Filter liegt der Schwerpunkt nicht auf der Abscheidung fester Partikel, sondern auf der Entfernung gasförmiger Substanzen. Im Biofilter sind die Mikroorganismen an einem festen Strukturmaterial gebunden, das teilweise auch für deren Nährstoffversorgung sorgt.

Ein Biowäscher ist ein biologischer Reaktor, der zur Reinigung von Abluft und Abgasen verwendet wird. Er kombiniert die Funktionalität eines physikalischen Gaswäschers mit einer biologischen Einheit. In diesem Reaktor nutzen Mikroorganismen bestimmte Luftkomponenten, die im Gaswäscher in die flüssige Phase transferiert werden, als Substrat und bauen in einem flüssigen Nährmedium Zellmasse auf.

Im Vergleich zum Biofilter, bei dem die Mikroorganismen an ein von Luft umgebenes Strukturmaterial gebunden sind, befinden sich die Mikroorganismen im Biowäscher überwiegend in der Waschflüssigkeit. Bei Biowäschern wird zwischen einstufigen- und zweistufigen Biowäschern unterschieden. Beim zweistufigen Biowäscher handelt es sich um einen Gaswäscher gekoppelt mit einem biologischen Reaktor. Im Gaswäscher nimmt die Flüssigkeit (meistens Wasser) die zu entfernenden Stoffe (z.B. N₂O) aus der Luft auf. In der zweiten Stufe kommt die

„beladene“ Flüssigkeit im Bioreaktor mit Bakterien in Kontakt, welche die Stoffe abbauen. Der Ablauf des Bioreaktors wird als Waschflüssigkeit in den Gaswäscher rezirkuliert. Im Vergleich dazu ist ein einstufiger Biowäscher so konzipiert, dass die Übertragung der Gasinhaltsstoffe in die flüssige Phase und deren Abbau im selben Reaktor und zur selben Zeit erfolgen (z.B. Blasensäule mit Belebtschlamm). Bei Belebungsverfahren ist die Biomasse freischwebend und bei Festbettreaktoren wird die Biomasse auf Aufwuchskörpern fixiert.

Biowäscher sowie Biofilter scheinen für den Einsatz auf kommunalen Kläranlagen geeignet zu sein, da diese Verfahren keine hohen Temperaturen sowie Überdrücke benötigen und bei wasserdampf- und sauerstoffreichen Abluftströmen eingesetzt werden können. Biofilter werden unter anderem bereits auf Kläranlagen zur Behandlung von geruchsintensiven Abluftströmen wie der Abluft aus Rechenhaus, Schlammwässerung oder bei abgedeckten Belebungsbecken eingesetzt. Bis heute wurde jedoch die Wirksamkeit dieser Verfahren in Bezug auf die N_2O -Entfernung wenig untersucht. In den folgenden Kapiteln werden die entsprechenden Erkenntnisse aus der Literatur zusammengefasst.

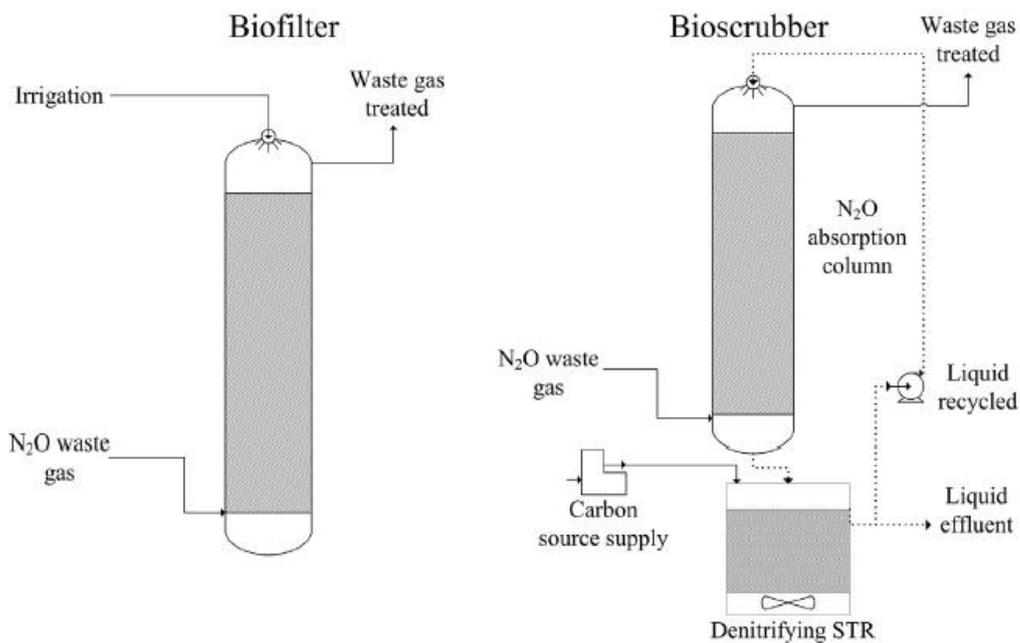


Abbildung 8: Vereinfachtes Schema von einem Biofilter und einem Biowäscher zur N_2O -Entfernung aus Luftströmen (Frutos et al., 2018).

3.2.1 Biofilter

Ein Biofilter ist kein Filter im herkömmlichen Sinn, da sein Hauptzweck die Abscheidung von gasförmigen Substanzen aus Abluftströmen ist und nicht von festen Partikeln. Im Vergleich zum Biorieselbettreaktor, bei dem sich auf Einbauten im Reaktor ein sogenannter biologischer Rasen bildet, der kontinuierlich mit einer Flüssigkeit (meistens Wasser) gespült wird, und zum Biowäscher, bei dem die Mikroorganismen hauptsächlich in einer Waschflüssigkeit suspendiert sind, werden die Mikroorganismen im Biofilter an einem Festbettmaterial fixiert.

Um einen ausreichenden Stoffübergang zwischen Gasphase und flüssiger Phase zu erreichen, werden Festbettmaterialien mit einer hohen spezifischen Oberfläche eingesetzt, wie z.B. kompostierter Rindenmulch oder Holzspäne, Lavagesteine oder Kies, Aktivkohle oder andere Adsorbentien, aber auch Kokosnussschalen und andere organische Materialien. Das Filtermaterial soll außerdem günstige Beschaffenheit für das Wachstum der am Abbauprozess beteiligten Mikroorganismen aufweisen (z.B. Porosität, Stabilität, Feuchtigkeitsspeicherung und pH-Pufferkapazität). Bei diesem Verfahren sind Temperaturen von 5°C bis 40°C für die Mikroorganismen optimal. Das Filtermaterial sollte regelmäßig (alle 2 bis 5 Jahre) gewechselt werden, um die Abbauwirkung der Luftschadstoffe zu gewährleisten (Akdeniz et al., 2011). Wenn es um die Denitrifikation geht, liefert entweder das Festbettmaterial den abbaubaren organischen Kohlenstoff, oder eine externe organische Kohlenstoffquelle muss verwendet werden. Diese externe Kohlenstoffquelle kann durch eine Flüssigkeit, welche gepumpt, gesprüht oder eingetropft wird, eingebracht werden.

In der Literatur gibt es wenige Studien über denitrifizierende Biofilter, die auf ihre Abbauleistung in Bezug auf die N₂O-Entfernung untersucht wurden. Einige dieser Studien berichten über Pilotversuche zur Behandlung der Abluft aus Schweinezuchtbetrieben. In Akdeniz et al. (2011) wurde der Biofilter mit Kiefernuggets und Lavagestein befüllt und mit einer N₂O-Konzentration in der Zuluft von 0,428 ± 0,022 ppmv betrieben. Die Verweilzeit im Biofilter lag bei 5 Sekunden, die Versuchsdauer bei 3,5 Monaten. Der erzielte Entferungsgrad war sehr niedrig und lag i.M. bei 0,7%. In Matthew C. Hood et al. (2011) erzielte der mit Kompost und Holzchips gefüllte Biofilter bei vergleichbaren N₂O-Zuluftkonzentrationen von 0,38-0,69 ppmv eine N₂O-Entfernung von 14-17%. Die Verweilzeit der Luft im Biofilter lag bei 7,6 Sekunden. Bei beiden Versuchen waren die Schwankungen der N₂O-Entfernung über die Zeit minimal. Der niedrige Abbau bei diesen zwei Versuchen ist vermutlich aufgrund der niedrigen N₂O-Zuluftkonzentration, des Vorhandenseins von Sauerstoff im Biofilter und auch durch die kurze Verweilzeit im Biofilter zu erklären.

Im Rahmen einer umfangreichen Studie von Kühn & Brückner (1994) wurden Biofilter im Labormaßstab mit verschiedenen Filtermaterialien, O₂-Gehalt und N₂O-Belastungen untersucht und das Reduktionspotential für N₂O bestimmt. Die Versuche mit den verschiedenen Filtermaterialien wurden mit einem N₂O-Gehalt in der Zuluft von 10 – 512 ppmv durchgeführt.

Dieser Konzentrationsbereich wurde als repräsentativ für die Abluft aus Belebungsbecken im Hauptstrom postuliert. Bei der Studie wurden zwei künstliche und drei natürliche Aufwuchskörper getestet. Es wurde dabei festgestellt, dass Rindenmulch als Aufwuchskörper langsam versauert und dadurch auch nach 7-10 Tagen Betriebspause noch eine N_2O -Reduktion unmittelbar nach dem erneuten Betriebsstart möglich ist. Bei Heidekraut-Torf als Aufwuchskörper ist darauf zu achten, dass eine ständige Beschickung mit einem Elektronenakzeptor (organischer Kohlenstoff) notwendig ist, da ansonst der pH-Wert schnell absinkt und dadurch die N_2O -Reduktion über Denitrifikation beeinträchtigt wird. Der pH-Wert-Abfall wird von mehreren Faktoren verursacht, z.B. durch CO_2 aus der Atmung der Mikroorganismen oder durch die Freisetzung von organischen Säuren aus dem Substratabbau. Die Verwendung von Rindenmulch-Humus ist nicht empfehlenswert, da der Humus den Biofilter verstopfen würde, weil er sehr fein ist und das Substrat nicht besser verfügbar als bei Rindenmulch vorliegt. Bei inerten Aufwuchsträgern ist die Handhabung von Polystyren einfacher als von Poraver[®]. Dabei ist darauf zu achten, dass eine ständige Substratzugabe (z.B. Acetat) notwendig ist, um eine N_2O -Entfernung zu erreichen.

Der Biofilter mit Rindenmulch wurde einmalig mit Belebtschlamm angeimpft und mit einem Gasgemisch aus ca. 500 ppmv N_2O und 8,5 % O_2 beschickt, und bei einer N_2O -N-Raumbelastung von rund $0,09 \text{ g}/(L_{\text{Biofilter}} \cdot d)$ betrieben. Durch den Biofilter mit Rindenmulch wurde eine nahezu konstante N_2O -Entfernung über 300 Stunden Laufzeit von 20-30% erreicht. Laut Kühn und Brückner ist für einen stabilen Betrieb die kontinuierliche Kontrolle des pH-Wertes im Biofilterbett wichtig, sowie die Möglichkeit diesen bei Bedarf anzuheben. Die Autoren führen die erzielte mäßige N_2O -Entfernung auf mehrere Ursachen zurück, z.B. dass Lachgas von den meisten Mikroorganismen im Biofilter nicht abgebaut werden kann bzw. dass der Lachgasabbau spezifische Enzyme erfordert, die von bestimmten Mikroorganismen produziert werden oder dass der Lachgasabbau sehr langsam geschieht. Dass in den verschiedenen Reduktionsschritten der heterotrophen Denitrifikation unterschiedliche Enzyme benötigt werden und dass die Reduktionsrate von N_2O zu N_2 von den Prozessbedingungen (z.B. CSB-Verfügbarkeit und O_2 -Konzentration) wesentlich beeinflusst wird, wurde auch von aktuelleren Publikationen bestätigt. Die Erkenntnisse aus aktuelleren Forschungsprojekten zeigen jedoch deutlich auf, dass in Belebungsbecken von kommunalen Kläranlagen die N_2O -Reduktion vollständig abläuft und somit eine wichtige N_2O -Senke darstellt. Basierend auf dem heutigen Wissenstand ist die Aussage dieser Studie vom 1994 etwas kritisch zu sehen, und es ist zu vermuten, dass die mäßige festgestellte N_2O -Reduktion der Biofilter eher durch die eingeschränkte CSB-Verfügbarkeit und von aeroben Bedingungen im Biofilterbett verursacht wurde.

Im Rahmen der Untersuchungen von Kühn & Brückner (1994) wurden auch Versuche mit Biofiltern in halbtechnischem Maßstab auf Kläranlagen durchgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die schwankende N_2O -Emission, sowie die N_2O -Konzentrationschwankungen in

der Abluft von Belebungsbecken anscheinend einen negativen Einfluss auf die Leistung von Biofiltern haben. Die Autoren begründen auf diese Weise die unzufriedenstellende N₂O-Reduktion der halbtechnischen Versuche. Schwankende Emissionen stellen eine Herausforderung für Biofilter dar, weil sie die Stabilität und Effizienz des biologischen Abbauprozesses beeinträchtigen oder sogar zum Ausfall des Biofilters führen können. Auch der O₂-Gehalt der Abluft von Kläranlagen ist ein wesentliches Problem, da der Wirkungsgrad des Abbaus von N₂O dadurch beeinträchtigt wird. In Tabelle 1 sind Dimensionierungsrichtwerte für Biofilter und Substratzugaben angegeben. Dort ist gut ersichtlich, dass ein vollständiger N₂O-Abbau unabhängig von der Substratzugabe für die Denitrifikation und der pH-Wert-Regulierung erwartet werden kann, wenn das Gasgemisch sauerstofffrei ist. Die Autoren der Studie betonen, dass bei höheren O₂-gehalten in der Zuluft sowie bei schwankendem pH-Wert und Temperatur im Biofilterbett erhebliche Abweichungen zu den Werten von Tabelle 1 auftreten können. Bei zeitlich stark schwankenden N₂O-Konzentrationen in der Abluft raten die Autoren von der Anwendung von Biofilter ab und empfehlen als Alternative Biowäscher (Kühn & Brückner, 1994).

Tabelle 1: Dimensionierungsrichtwerte für Biofilter bei gleichmäßiger Lachgasfracht und bei mittlerer Abgastemperatur von 20°C (Kühn & Brückner, 1994)

Gasgemisch / Parameter	max. spez. Filterbelastung [g N ₂ O-N/(m ² h)]	max. Filterflächenbelastung [m/h]	Filtermaterial	Substratzugabe (Gesamtbilanz)* [g Acetat/g N ₂ O-N]	Wirkungsgrad des Abbaus	Besondere Maßnahmen
Sauerstofffrei	15	24	Polystyren	2,4	vollständig	pH-Wert-Regulierung
	19	31	Poraver	2,4	vollständig	pH-Wert-Regulierung
	11	18	Heidekraut-Torf	-	vollständig	
	4	6	Rindenmulch-Humus	-	vollständig	
	3	4	Rindenmulch	-	vollständig	
Sauerstoffgehalt 0,05 Vol.-%	15	23	Polystyren	7,8	vollständig	pH-Wert-Regulierung
Sauerstoffgehalt 0,9 Vol.-%	2	4	Polystyren (Pufferzugabe)	70	15 % N ₂ O + 20 % O ₂	
	1	2	Rindenmulch-Humus	-	10...25 % N ₂ O + 15 % O ₂	
	4	6	Rindenmulch	-	20...30 % N ₂ O + 20 % O ₂	
Sauerstoffgehalt 4 Vol.-%	2	2	Polystyren	200	90 % N ₂ O + 20 % O ₂	Adaption der Biomasse und pH-Wert-Regulierung
	2	2	Rindenmulch	200	90 % N ₂ O + 30 % O ₂	Adaption der Biomasse

*Acetatzugabe für O₂-Reduktion und Biomasseaufbau berücksichtigt

Auch laut Frutos et al. (2018) können Biofilter aufgrund ihrer konstruktiven und verfahrenstechnischen Merkmale die heterotrophe Denitrifikation nur eingeschränkt fördern und werden auf Basis der Erkenntnisse aus der Literatur als eher ungeeignet für die N₂O-Entfernung eingestuft.

Die Größe und der Platzbedarf eines Biofilters hängt von unterschiedlichen Faktoren ab, einschließlich der Art und Menge der zu behandelnden Abgase sowie der Effizienzanforderungen.

Wichtige Faktoren, die das Volumen beeinflussen, sind:

- Die Zusammensetzung der Abgase bestimmt, welche Art von Mikroorganismen für den biologischen Abbau benötigt werden.
- Die Menge an Abgasen, die behandelt werden müssen, beeinflusst direkt das Volumen des Biofilters.

- Die geforderte Reinigungseffizienz spielt ebenfalls eine Rolle bei der Bestimmung des Biofiltervolumens.

Der Platzbedarf eines Biofilters hängt auch von der Anforderung an den Zugang für Wartung und Betrieb ab.

Der Stromverbrauch eines Biofilters hängt von verschiedenen Faktoren ab, einschließlich der Größe des Biofilters, der Reinigungseffizienz und der Betriebsbedingungen. Generell kann der Stromverbrauch eines Biofilters durch folgende Faktoren beeinflusst werden:

- Feuchtigkeitskontrolle: Biofilter benötigen oft eine feuchte Umgebung, um die Aktivität der Mikroorganismen aufrechtzuerhalten. Die Kontrolle der Feuchtigkeit kann den Einsatz von Wasserpumpen oder anderen Bewässerungssystemen erfordern, die den Stromverbrauch beeinflussen.
- Regelungssysteme: Einige Biofilter verfügen über automatische Regelungssysteme, die den Betrieb überwachen und optimieren. Diese Systeme können Sensoren und Steuerungen verwenden, die Strom benötigen, um den Biofilter effizient zu betreiben.

In Tabelle 2 sind die Vor- und Nachteile von Biofiltern zusammengefasst.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile von Biofiltern.

Vorteile Biofilter	Nachteile Biofilter
Umweltfreundlich, aufgrund von biologischen Prozessen (im Vergleich zu chemisch-physikalischen Verfahren), sie erzeugen keine schädlichen Nebenprodukte	Platzbedarf, benötigen in der Regel mehr Platz, wenn die N ₂ O-Konzentration höher ist
Kosteneffizient, niedrige Betriebskosten im Vergleich zu anderen Abgasreinigungstechnologien	Wartung, um optimale Leistung sicherzustellen, Überwachung der Feuchtigkeit, Pflege des Filtermediums und Zugabe von Nährstoffen für Mikroorganismen
Vielseitig, Vielzahl an Schadstoffen, die entfernt werden können	Begrenzte Effizienz für einige Verbindungen, wie z.B. N ₂ O
Geringer Energieverbrauch, benötigen im allgemeinen weniger Energie als andere Abgasreinigungssysteme	Abhängigkeit von optimalen Prozessbedingungen, limitierte Prozesssteuerung möglich

3.2.2 Biowäscher

In den folgenden Kapiteln werden einstufige sowie zweistufige Biowäscher als innovative und nachhaltige Technologien zur effektiven Abgasreinigung hinsichtlich N_2O näher beleuchtet.

3.2.2.1 Einstufige Biowäscher

Bei dieser Variante findet der Gas-Flüssigkeits-Massentransfer und die Umwandlung von N_2O in N_2 in einem Reaktor statt. Die Absorption und Denitrifikation von N_2O erfolgen im selben Reaktor und gleichzeitig. Die Durchsatzmenge des zugeführten Abwasser-Belebtschlamm-Gemisches sollte so eingestellt werden, dass im Reaktor ein anoxisches-Redox Potential trotz Belüftung mit O_2 etabliert wird. Die Vorteile von einstufigen Biowäschern sind der einfache Aufbau und Betrieb sowie der zu erwartende effiziente Gas-Flüssigkeitstransfer. Der geringe Platzbedarf im Vergleich zu einem zweistufigen Biowäscher ist auch zu erwähnen.

In der Literatur konnten keine Untersuchungen zur N_2O -Reduktion in einstufigen Biowäschern gefunden werden. Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit bzw. des Projektes ReLaKAN ist es, diesen Wissensmangel speziell bei der Anwendung von einstufigen Biowäschern zur Entfernung von N_2O aus Abluftströmen von Kläranlagen zu beheben. Der Schwerpunkt der Überlegungen zur Implementierung auf bestehenden Kläranlagen mit Belebungsbecken stellt dabei die Option dar, die N_2O -beladene Abluft direkt in das Bio-P-Becken bzw. in das vorgeschaltete Denitrifikationsbecken einzubringen, da in diesen Becken sehr gute Bedingungen für den N_2O -Abbau herrschen.

3.2.2.2 Zweistufige Biowäscher

Beim zweistufigen Biowäscher findet die Entfernung von Gaskomponenten wie z.B. N_2O in zwei Prozessschritten statt. Zuerst werden die Luftschadstoffe in einem Gaswäscher in eine Waschflüssigkeit übergeführt, danach wird die beladene Waschflüssigkeit in einem biologischen Reaktor, zum Beispiel in einem Belebungsbecken, „regeneriert“ und wieder im Kreis geführt (Abbildung 8). Die „Regenerierung“ geschieht über den biologischen Abbau der im Wasser absorbierten Luftschadstoffe. Im Vergleich zum Biofilter besteht der grundsätzliche verfahrenstechnische Unterschied darin, dass der physikalische und biologische Prozess in der Waschflüssigkeit stattfindet, im Gegensatz zu Biofiltern wo dieser Prozess im luftdurchströmten Filterbett erfolgt.

Bei einem Biowäscher zur N_2O -Entfernung würden die zwei Prozessstufen folgendermaßen aussehen: in der 1. Stufe erfolgt der Massentransfer von N_2O aus dem Luftstrom ins Wassermedium, und in der 2. Stufe wird das gelöste N_2O in einem Belebungsbecken bzw. Festbettreaktor über Denitrifikation entfernt. Um hohe N_2O -Entfernungsgrade aus dem Luftstrom

zu erzielen, ist es unabdingbar, im Gaswäscher einen effizienten Übergang von N_2O von der Gasphase in die flüssige Phase zu gewährleisten. Darüber hinaus muss ausreichend gut abbaubarer organischer Kohlenstoff im biologischen Reaktor zu Verfügung stehen, um eine vollständige Denitrifikation bis zu molekularem Stickstoff zu gewährleisten. Der organische Kohlenstoff wird auch in größeren Mengen für das Etablieren von anoxischen Redox-Bedingungen benötigt. Tatsächlich enthält die Abluft aus Belebungsbecken noch viel Sauerstoff, der in denitrifizierenden Biowäschern den N_2O -Abbau beeinträchtigt. Der Einsatz von Biowäschern auf kommunalen Kläranlagen bietet den Vorteil, dass hier das mechanisch vorgereinigte Abwasser als organischer Kohlenstofflieferant verwendet werden kann, wodurch man die Abluftreinigung aus dem Belebungsbecken mit der Abwasserreinigung sinnvollerweise koppeln kann. Eine vollständige Denitrifikation setzt zusätzlich voraus, dass im biologischen Reaktor eine ausreichend hohe Umsatzrate der heterotrophen Bakterien vorhanden ist, um den Prozess tatsächlich umsetzen zu können.

Bisher wurden nur vereinzelte Biowäscher bei Kläranlagen und in der chemischen Industrie untersucht, die auf der N_2O -Reduktion über heterotrophe Denitrifikation beruhen.

In einer ersten Laboruntersuchung wurde von Frutos et al. (2015) ein Biowäscher zur Reduktion der N_2O -Emissionen aus einer kommunalen Kläranlage untersucht, welcher mit Methanol als Kohlenstoffquelle betrieben wurde. Die N_2O -beladene Luft mit einer N_2O Konzentration von 100 ppmv wurde am Boden eines 2 Liter großen Gaswäschers eingeleitet, die im Gegenstrom mit einem rieselnden Mineralsalzmedium beschickt wurde. Das Mineralsalzmedium stammte aus einem anoxischen 3L Festbettreaktor, in dem die denitrifizierende Biomasse auf Polyurethanschaum angereichert wurde. Das im Mineralsalzmedium absorbierte N_2O wurde dann im Festbettreaktor durch Methanol-Zugabe als Kohlenstoffquelle zu N_2 reduziert. Der Gaswäscher wurde mit einer Gas-Verweildauer von 3 min betrieben. Die N_2O -Entfernungsgrade bei dieser Studie lagen bei 6-40% und waren u.a. abhängig von der Rezirkulationsgeschwindigkeit des Mineralsalzmediums. Bei höherer Rezirkulationsgeschwindigkeit konnte eine höhere Entfernung im Biowäscher gemessen werden. Der Engpass in der Kolonne war also der Gas-Flüssigkeitsmassentransfer und nicht die Bakterienaktivität. Der Festbettreaktor wurde mit Belebtschlamm angeimpft, um die Inbetriebnahme des Biowäschers zu beschleunigen. Die Verwendung von Methanol als Kohlenstoffquelle förderte zusammen mit dem Auftreten anaerober Bedingungen im System die Anreicherung einer denitrifizierenden Population, die hauptsächlich durch das Vorhandensein von heterotrophen denitrifizierenden Methylotrophen und einigen strikteren anaeroben Arten gekennzeichnet war. Bei dieser Methode wurde eine Umsatzrate von $0,6 \text{ g } N_2O_{\text{red}}/L_{\text{Reaktorvolumen}} \text{ pro Tag}$ erzielt (Frutos et al., 2015).

In einer weiteren Laborstudie von Frutos et al. (2016), bestand der Biowäscher ebenfalls aus einem Gaswäscher mit fixem Füllmaterial, der mit einem anoxischen Festbett-Bioreaktor gekoppelt war, der zur Unterstützung der mikrobiellen Immobilisierung mit Polyurethanschaum

gefüllt war. Die Anlage ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Im Wesentlichen ist der Aufbau identisch wie im ersten Laborversuch (Frutos et al., 2015), nur dass in diesem Versuch synthetisches Abwasser als Kohlenstoffquelle herangezogen wurde. Der biologische Abbau von N_2O in diesem Bioreaktor wurde durch die Absorptionsrate des N_2O ins zirkulierende Abwasser im Gaswäscher gekennzeichnet. Im Festbettreaktor erfolgte die N_2O -Reduktion zu N_2 durch heterotrophe denitrifizierende Bakterien. Es wurde eine kontinuierliche Reinigung des Abwasserstroms gemeinsam mit einer effizienten N_2O -Entfernung aus dem Gasstrom erzielt, was die technische Machbarkeit der Kopplung beider Prozesse bestätigte. Das System erreichte bei einer N_2O -Konzentration in der Zuluft von 100 ppmv eine N_2O -Entfernungsrate von bis zu 65% der eingetragenen N_2O -Fracht in die flüssige Phase im Gaswäscher. Bezogen auf die N_2O -Fracht in der Zuluft betrug die N_2O -Entfernung 30-35%. Die größte Begrenzung der N_2O -Entfernung waren der N_2O -Massentransfer vom Gas in die flüssige Phase und die übermäßige Biomassenanreicherung im Gaswäscher, die die Gasabsorptionskapazität des Systems einschränkte. Dadurch ist ein hohes Potential für die N_2O -Entfernung gegeben, wenn der Gas-Flüssigkeits-Massentransfer optimiert werden kann. Bei dieser Variante wurde eine Umsatzrate von $1,32 \text{ g } N_2O_{\text{red}}/L_{\text{Reaktorvolumen}} \text{ pro Tag}$ erzielt (Frutos et al., 2016).

Eine gründlichere Auswertung der begrenzten Erfahrungen aus der vorhandenen Literatur legt nahe, dass der Betrieb eines anoxischen Festbettreaktors mit echtem vorgeklärtem Abwasser aufgrund von möglichen Verstopfungen und Kurzschlussströmungen als herausfordernd betrachtet wird.



Abbildung 9: Verfahrensschema des N_2O -Biowäschers adaptiert von Frutos et al. (2016)

Es gibt noch weitere Studien in der Literatur zur N_2O -Entfernung über Biowäscher (Frutos, Barriguín, et al., 2017; Frutos, Cortes, et al., 2017). Diese beziehen sich aber auf industrielle Anwendungen, bei denen die N_2O -Konzentrationen in höheren Bereichen bei 1500 bis 3500 ppmv und die Temperaturen bei über 100°C liegen.

Wichtige Faktoren, die bei der Dimensionierung eines Biowäschers zu beachten sind, können wie folgt zusammengefasst werden:

- eine geeignete Kohlenstoffquelle für die N_2O -Denitrifikation, die auch in ausreichende Menge vorliegen muss, um die Konzentration an gelöstem Sauerstoff durch biologische Aktivität zu reduzieren
- die Verweilzeit der Abluft im Gaswäscher
- die Zirkulationsrate des Abwassers
- die spezifische Oberfläche des Füllmaterials im Gaswäscher und im Bioreaktor
- die Aktivität/Atmung der heterotrophen Biomasse

Ein Vorteil von Biowäschern ist der hohe N_2O -Entfernungsgrad der unter optimierten Bedingungen zu erreichen ist. Das Vorhandensein von Abwasser auf der Kläranlage ist ein großer Nutzen, da es als Kohlenstoffquelle herangezogen werden kann, was dieses Verfahren auch sehr kostengünstig im Zusammenhang mit der N_2O -Entfernung auf Kläranlagen macht.

Der Platzbedarf eines Biowäschers kann je nach Größe und Konfiguration der Anlage variieren und hängt von mehreren Faktoren ab, einschließlich der Behandlungskapazität, des Volumens des Abgasstromes und der spezifischen Anforderungen der Anwendung, sowie ob eine Belebung oder ein Festbettreaktor zur Denitrifikation bzw. N_2O -Reduktion verwendet wird.

Biowäscher bestehen aus mehreren Komponenten, die den Platzbedarf beeinflussen können:

- Wäschergehäuse: der Hauptteil des Biowäschers ist das Gehäuse, in dem der Kontakt zwischen dem Abgasstrom und der Reinigungsflüssigkeit stattfindet. Das Gehäuse kann unterschiedliche Abmessungen haben, abhängig vom Volumen des Abgasstroms und der erforderlichen Behandlungskapazität.
- Biologische Stufe: Biowäscher erfordern einen Tank, in dem die biologische Umsetzung der adsorbierten Luftbestandteile (z.B. N_2O und O_2) stattfindet.
- Pumpen und Leitungssysteme: um die Reinigungsflüssigkeit durch das System zirkulieren zu lassen werden Pumpen verwendet. Je nach Größe und Konfiguration des Biowäschers können die Pumpen und Leitungssysteme zusätzlichen Platzbedarf erfordern.
- Steuer- und Überwachungssysteme: moderne Biowäscher können mit Steuer- und Überwachungssystemen ausgestattet sein, um den Betrieb zu optimieren und zu überwachen. Die Systeme umfassen elektronische Komponenten oder Schaltschränke, die ebenfalls Platz benötigen.

In der Regel haben Biowäscher einen größeren Platzbedarf als Biofilter. Dies liegt daran, dass Biowäscher auch Raum für den biologischen Reaktor, Pumpen und andere Geräte benötigen. Der genaue Platzbedarf hängt jedoch von der Größe und Konfiguration der Anlage sowie von spezifischen Anforderungen und Zusatzkomponenten ab. Wenn aber eine bestehende Belegung für den biologischen Prozess verwendet werden würde, dann wäre der Platzbedarf nur mehr der für den Gaswäscher. In der Regel verbrauchen Biofilter weniger Energie als Biowäscher, da Biowäscher oft zusätzliche Energie für Pumpen, um die Reinigungsflüssigkeit zirkulieren zu lassen, und möglicherweise für die Erzeugung von Nebel im Gaswäscher oder das Mischen der Flüssigkeit mit dem Abgasstrom erfordern. In Tabelle 3 werden die Vor- und Nachteile von zweistufigen Biowäschern noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 3: Vor- und Nachteile von zweistufigen Biowäschern.

Vorteile Biowäscher	Nachteile Biowäscher
Hohe Reinigungseffizienz, Steuerung und Überwachung der Prozesse möglich	Hoher Platzbedarf im Vergleich zu Biofiltern
Breite Anwendungsbereiche hinsichtlich verschiedener Arten von Schadstoffen	Anfälligkeit gegenüber Betriebsbedingungen, z.B. Temperatur und pH-Wert können die Leistung beeinträchtigen
Umweltfreundlich aufgrund der Nutzung von biologischen Prozessen, sie erzeugen keine schädlichen Nebenprodukte	Wartung und Kontrolle: regelmäßige Wartung, um Leistung sicherzustellen
Geringe Betriebskosten im Vergleich zu katalytischen Verfahren	Begrenzte Anwendung bei bestimmten Schadstoffen, betrifft Schadstoffe mit niedriger Löslichkeit oder geringer Abbaubarkeit

3.3 Implementierung der Verfahren auf Kläranlagen

In diesem Kapitel wird auf die Verfahren aus Kapitel 3 eingegangen, ob diese auf einer Kläranlage sinnvoll implementiert werden können.

Für die Implementierung auf Kläranlagen werden die chemisch-physikalischen Verfahren nicht berücksichtigt, da diese wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, den klimaschonenden Effekt durch

das Erwärmen der Abluft ($>250^{\circ}\text{C}$), sowie den Verbrauch von Reduktionsmitteln zunichtemachen würden (Frutos et al., 2018).

Biofilter werden heutzutage schon auf Kläranlagen verwendet, um Gerüche mittels Stoffwechselaktivitäten von Mikroorganismen zu beseitigen. Dieser Prozess findet bei Umgebungstemperatur statt, wodurch keine zusätzlichen Kosten durch Energie und Zusatzstoffe aufgewendet werden müssen. Biofiltration ist ein sehr verlässliches und kostengünstiges Verfahren zur Geruchsbeseitigung. Für Lachgas ist der Biofilter aber eher weniger geeignet, da Biofilter meistens auf fixe Größen beim Bau dimensioniert werden und dadurch schwer steuerbar sind. Auch ein Problem wäre der hohe Sauerstoffgehalt aus der Belebung, wodurch der Entfernungsgrad vom Biofilter stark beeinträchtigt wird. Würden keine N_2O -Schwankungen auf Kläranlagen vorkommen, wäre wohl ein Biofilter die beste und kostengünstigste Variante. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass Biofilter einen sehr hohen Platzbedarf haben, was auch wieder Kosten generiert. Da die N_2O -Produktion auf Kläranlagen sehr stark mit der zu behandelnden Abwasserqualität sowie dem Betrieb der Biologie schwanken kann, wird kein zufriedenstellender N_2O -Entfernungsgrad erreicht. Dadurch ist eine Implementierung von Biofiltern auf Kläranlagen zur N_2O -Entfernung nicht ratsam.

Am ehesten für die Implementierung auf Kläranlagen sind Biowäscher geeignet, da diese gut steuerbar sind und N_2O -Schwankungen auch kein großes Problem für den Betrieb darstellen, im Vergleich zu Biofiltern.

Bei zweistufigen Biowäschern ist nach vertiefender Analyse aus den Informationen und Daten aus der Literatur eine Implementierung eines anoxischen Festbettreaktors auf kommunalen Kläranlagen problematisch. Grund dafür ist das vorgeklärte Abwasser, welches Verstopfungen und Kurzschlussströmungen verursachen kann und dadurch einen extremen betrieblichen Aufwand darstellen würde, wodurch die Kosten auch wieder steigen.

Einstufige Biowäscher sind am ehesten für eine Implementierung auf kommunalen Kläranlagen geeignet. Der Schwerpunkt der Überlegungen zur Implementierung auf bestehenden Kläranlagen mit Belebungsbecken stellt dabei die Option dar, die N_2O -beladene Abluft direkt in das Bio-P-Becken bzw. in das vorgeschaltete Denitrifikationsbecken einzubringen, da in diesen Becken sehr gute Bedingungen für den N_2O -Abbau herrschen. Um die Abluft besser sammeln zu können bietet sich wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben die Behandlung der Abluft vom Nebenstrom an. Für die Implementierung in den großtechnischen Maßstab wird ein Beckenvolumen pro EW von 0,4 L/EW benötigt, um ideale Bedingungen für die Denitrifikation im Bio-P-Becken zu erhalten. Großtechnisch wird das von der vorhandenen Atmung des Belebtschlammes sowie von der Sauerstoffausnutzung des Belüftungssystems in der Trübwasserbehandlung abhängig sein. Vor allem diese Anhaltspunkte bestimmen die mögliche Implementierung des untersuchten Konzepts zur N_2O -Reduktion in der Abluft direkt im Bio-P-Becken der Kläranlage.

4 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird auf die genutzten Methoden sowie auf die Beschreibung der Laborversuche in der einstufigen Verfahrenskonfiguration eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode des einstufigen Biowäscher zur N_2O -Entfernung durchgesetzt. Dieser Teil der Arbeit wurde durch das Bundesministerium Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft im Rahmen des Projektes ReLaKAN finanziert.

4.1 Auslegung der Versuchsanlage mit einstufiger Konfiguration

Der einstufige Biowäscher wurde als Blasensäule ausgeführt. Die Planung der Blasensäule basierte auf den folgenden Annahmen und Berechnungen: Zunächst wurde der Luftvolumenstrom für die Belüftung einer Trübwasserbehandlungsanlage zur Deammonifikation (Nitritation-Anammox) im Nebenstrom und die potenzielle N_2O -Fracht anhand von Massenbilanzen für eine repräsentative Musterkläranlage mit 100.000 Einwohnerwerten (Parravicini et al., 2020) abgeschätzt. Die Massenbilanzen ergaben eine spezifische Trübwassermenge von 1,3 Liter pro Einwohner und Tag (L/EW.d) aus der Faulschlammentwässerung mit einer Ammoniumfracht von 1,6 Gramm Stickstoff pro Einwohner und Tag (gN/EW.d). Die erforderliche Sauerstoffzufuhr für die Nitritation wurde auf 3 Gramm Sauerstoff pro Einwohner und Tag (g O_2 /EW.d) geschätzt, basierend auf der Annahme von 90% Ammonium-Entfernungsgrad, 0,76 g N/EW.d produziertem Nitrit und 1,5mg Sauerstoff pro Liter gelöst im Becken. Bei einer angenommenen Sauerstoffausnutzung von 15% durch das Druckbelüftungsaggregat (3% pro Meter Beckentiefe, 5 Meter Beckentiefe) ergab sich ein Luftbedarf von 40 Liter pro Einwohner und Tag (L/EW.d) für die Belüftung. Unter Verwendung eines Literaturwerts für einstufige Deammonifikationsanlagen im Nebenstrom von einem N_2O -Emissionsfaktor von 0,02 Gramm N_2O -N pro Gramm N im Trübwasser wurde eine N_2O -Emission von 0,05 Gramm N_2O pro Einwohner und Tag (g N_2O /EW.d) berechnet. Diese N_2O -Fracht zusammen mit dem genannten Luftvolumenstrom dienten als Inputparameter für die Auslegung der Blasensäule.

Aufgrund der begrenzten Höhe der vorhandenen Abzugshaube im Technikum des Instituts wurde die Höhe der Blasensäule auf 2,2 Meter festgelegt, wobei der Wasserspiegel bei 1,8 Metern liegt. Der Innendurchmesser beträgt 7,4 Zentimeter, um ausreichend Platz für die Messsonden zu bieten. Das Nassvolumen der Säule beträgt daher 7,7 Liter, während der Gasraum darüber 1,7 Liter beträgt. Bei einer angenommenen Sauerstoffausnutzung von 3% pro Meter Wassertiefe ergibt sich eine erwartete Sauerstoffzufuhr von 27 Gramm O_2 pro Kubikmeter Luft bzw. bei 40

L/EW.d ein Luftvolumenstrom von 1.090 Milligramm O_2 pro Einwohner und Tag ($mgO_2/EW.d$). Die maximale Kohlenstoffatmung des Belebtschlammes aus der Laborkläranlage, die den Verbrauch der eingetragenen O_2 -Fracht in der Blasensäule bestimmt, liegt bei etwa 60 Milligramm O_2 pro Liter pro Tag ($mgO_2/L.d$). Somit ergibt sich ein spezifisches Volumen der Blasensäule von 0,76 Liter pro Einwohnerwert (L/EW). Angesichts des Nassvolumens von 7,7 Liter entspricht die Blasensäule somit einer Abluftbehandlungsanlage für etwa 10 Einwohnerwerte. Aus der Anzahl der Einwohnerwerte und dem spezifischen Luftvolumenstrom von 40 L/EW.d ergibt sich ein Luftvolumenstrom von etwa 17 Liter pro Stunde (L/h) für die Laboruntersuchung, wobei letztendlich die Atmung des Belebtschlammes den behandelbaren Luftvolumenstrom bestimmt. Der Sauerstoffbedarf für die Zehrung des eingetragenen Sauerstoffs beträgt 465 Milligramm pro Stunde (mg/h), während der Bedarf für die Reduktion der N_2O -Fracht unter der Annahme, dass die gesamte N_2O -Fracht gelöst werden kann, maximal 4 mg/h beträgt. Somit bestimmt der Sauerstoffeintrag aus der Luft die erforderliche Zufuhr rate des Gemischs aus Abwasser und Belebtschlamm. Unter Berücksichtigung einer CSB-Zulaufkonzentration von 450 mg/L im Abwasser und des Schlammrücklaufverhältnisses der Laborkläranlage (200%) beträgt die Zufuhr rate 3 L/h, bzw. 6 L/h, wenn angenommen wird, dass nur die Hälfte des CSB in der Blasensäule umgesetzt werden kann, was etwa dem biochemischen Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (BSB5) entspricht. Die Anpassung der Zufuhr rate des Gemischs aus Abwasser und Belebtschlamm erfolgte entsprechend des tatsächlichen Sauerstoffverbrauchs während der Untersuchungen.

4.2 Beschreibung der Versuchsanlage mit einstufiger Konfiguration

Für die Laboruntersuchungen wurde ein Säulenreaktor in der Institutswerkstatt den Vorgaben entsprechend der oben angeführten Berechnungen gebaut. Die **Blasensäule** besteht aus Acrylglas (Polymethylmethacrylat) und weist einen Innendurchmesser von 7,4 cm und eine Höhe von 2,2 m auf, wobei der Wasserspiegel bei 1,8 m liegt. Das Nassvolumen beträgt somit wie oben beschrieben 7,7 L, der Gasraum darüber 1,7 L. Der Zulaufbereich für den zu behandelnden Luftstrom sowie für das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch befindet sich am Boden der Säule. Als Belüftungselement wird ein feinporiger Aquarium-Belüftungsstein verwendet.

Zur **Herstellung des N_2O -beladenen Luftstroms** (Zuluft der Blasensäule) mit einem gewünschten Gehalt zwischen 40 und 600 ppmv wird eine Mischeinheit der Fa. Pneumatic Control benutzt. Der Konzentrationsbereich wurde so gewählt, dass die Abluft aus realen Becken zur Nebenstrombehandlung abgebildet wird (Parravicini et al., 2015). Um die Wirkungsweise der Blasensäule auch bei höheren N_2O -Konzentrationen zu beschreiben (Abluft von Membran-Belüfteten-Biofilm-Reaktoren – MABR bzw. Industrieprozesse), wurden zu Beginn auch Versuche

bei 5.000 ppmv durchgeführt. Mit der Mischeinheit wurde in den ersten Versuchsreihen ein Gasgemisch mit 60.000 ppmv Lachgas (Druckflasche Air Liquid, Lachgas in synthetischer Luft) mit Druckluft auf 5.000 ppmv verdünnt. Mit dem gewählten Vorgehen, ein Gasgemisch mit hochkonzentriertem Lachgas einzusetzen und dieses dann zu verdünnen, wird angestrebt, die Frequenz der Lieferungen von neuen N₂O-Flaschen zu verringern, da das Gasgemisch als „Spezialanfertigung“ eine sehr lange Lieferzeit aufweist. Die Überprüfung der Einstellung der gewünschten Zuluft-Konzentrationen erfolgt durch die Messung von CO₂ (AirLiquid, 100% ppmv) als Tracergas sowie durch Gas-Stichproben für die Messung von Lachgas über Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).

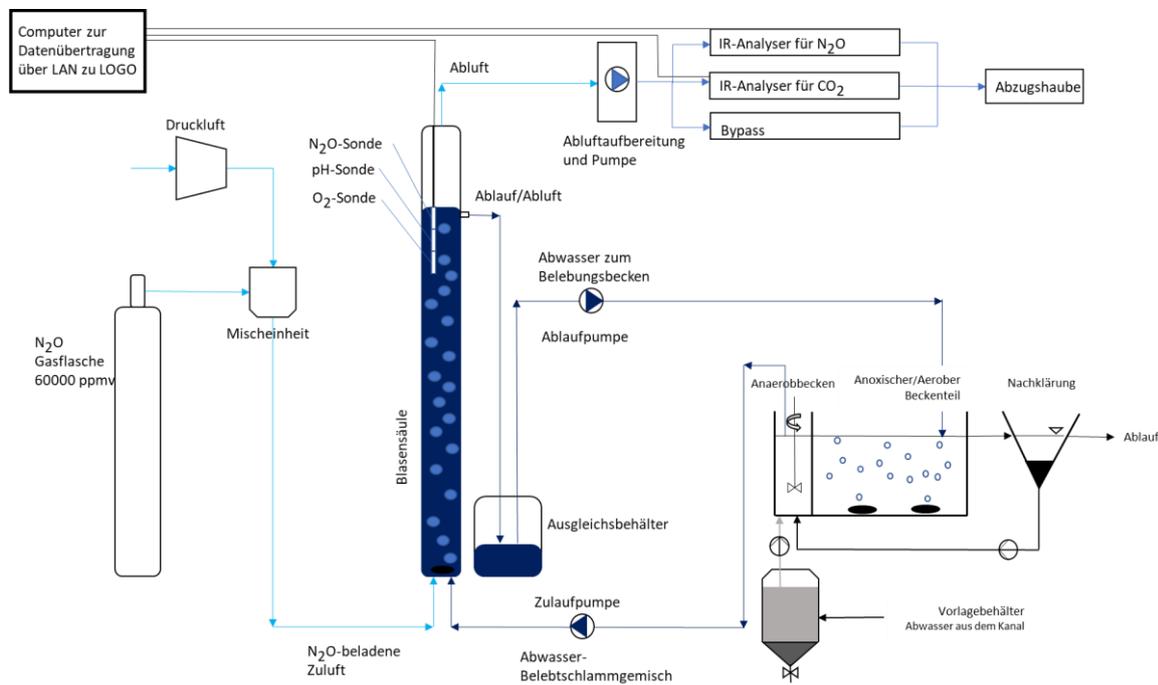


Abbildung 10: Schemadarstellung der Messausführung mit offenem Messkreislauf des Abluftstromes.

Der Luftvolumenstrom in der Blasensäule betrug zu Beginn des Projektes 300 mL/min bzw. 18 L/h und wurde ab März 2023 auf 150 mL/min bzw. 9 L/h reduziert. Bei einem Gasraumvolumen von 1,7 L ergibt sich eine Verweilzeit von ca. 4,5 bzw. 11,3 min. Der Luftvolumenstrom wurde in der Zu- und Abluft zu Beginn jeder Versuchsreihe gemessen. Die Messung beruht auf die Verdrängung von Wasser pro Zeiteinheit in einem getauchten Messzylinder. Die in der Folge beschriebene Messkonfiguration zur Bestimmung der N₂O Restkonzentration im Abluftstrom wird in der Folge als „**offener Abluftmesskreislauf**“ bezeichnet (Abbildung 10).

Bei dieser Messkonfiguration werden 1,2 L/h des behandelten Luftstroms (Abluft der Blasensäule) zur N₂O Messung aus dem Gasraum am Kopf der Säule mittels einer **Luftpumpe** (PSS-5 von M&C TechGroup, Pumpleistung 120 L/h, Abbildung 11) kontinuierlich entnommen

und zu zwei Infrarot-Analysern weitergeleitet. Um die IR-Messzellen vor Beschädigung durch Staub und Feuchtigkeit zu schützen, ist es notwendig, den zu messenden Abluftstrom vor der Messung aufzubereiten. Zu diesem Zweck wurde der Abluftstrom durch einen Gaskühler, der mit einem Jet-Stream Wärmetauscher ausgestattet ist, gepumpt. Dabei wird die Abluft auf +5 °C abgekühlt und entfeuchtet. Zusätzlich wird die Abluft mittels Partikelfilter (Feinfilter 2 µm Filtereinheit) von Staubpartikeln befreit. Siehe Schemadarstellung Messausführung mit geschlossenem Abluftmesskreislauf des Abluftstromes in Abbildung 14. Um die erforderlichen 120 L/h für die Messungen in den zwei Infrarot-Analysern bereitzustellen sowie auch den Messbereich des N₂O-Analysers nicht zu überschreiten (50 ppmv), musste die Abluft aus der Blasensäule um den Faktor 100 verdünnt werden. Dies erfolgt, indem die eingangs genannte Luftpumpe gleichzeitig ca. 1,2 L/h Abluft aus der Säule und ca. 118,8 L/h Umgebungsluft ansaugt. Die Einstellung der Luftströme erfolgt über zwei Rotameter (Nadelventile), und das Verdünnungsverhältnis mit Umgebungsluft wurde in regelmäßigen Abständen mit CO₂ als Tracer-Gas überprüft. Der IR-Analyser wird in regelmäßigen Abständen mit einem Prüfgas (40 ppmv N₂O) kalibriert, die Lage der Basislinie (Nullpunkt) wird mit N₂-Gas bestimmt.

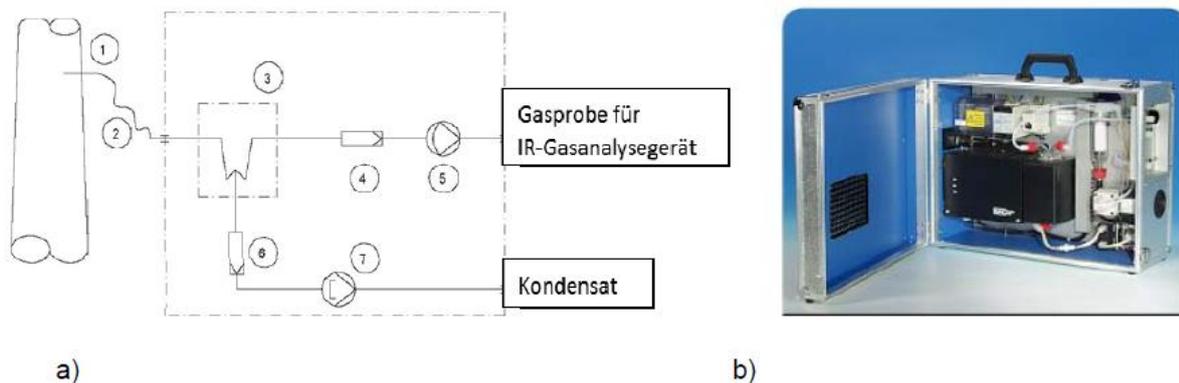


Abbildung 11: a) Gasaufbereitungssystem vor den IR-Analysern. Legende: 1 Entnahmestelle; 2 Entnahmeleitung; 3 Gaskühler; 4 Feinfilter; 5 Messgaspumpe; 6 Vorfilter; 7 Schlauchpumpe für Kondensatableitung. b) Aufbau der Luftpumpe von innen (aus Parravicini et al., 2015)

Der **IR-Analyser für N₂O** (Thermo Modell 46i, Messbereich 0-50 ppmv, Abbildung 12) hat eine eingebaute Pumpe mit einer Leistung von 60 L/h, mit dem das Gerät die zu messende Abluft eigenständig ansaugt. Die Messung des N₂O-Gehalts wird durch CO₂ beeinflusst (Querempfindlichkeit). Aus diesem Grund wurde der Einfluss von CO₂ auf das N₂O-Messsignal überprüft (Siehe Bericht ReLaKO – Parravicini, et al., 2015). Aus den Ergebnissen wurde ein Korrekturfaktor von 0,13 ppmv N₂O pro % vol. CO₂ abgeleitet. Wird berücksichtigt, dass in der Abluft des Belebungsbeckens der CO₂-Gehalt üblicherweise zwischen 1 und 3% vol. liegt, kann die Überbewertung des N₂O-Gehaltes somit bei maximal 0,39 ppmv liegen. Bei der Auswertung der Messergebnisse wurde der gemessene N₂O-Gehalt mit dem jeweiligen CO₂-Gehalt der Abluft korrigiert. Der N₂O-Gehalt der Umgebungsluft (ca. 0,5ppmv) wird ebenfalls berücksichtigt und jeweils vor Versuchsbeginn gemessen.

Um die Messwerte des IR-Analysers sowie die Mischverhältnisse in der Mischeinheit und in der Luftpumpe zu überprüfen, werden Luftproben mittels **Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)** auf N_2O untersucht. Die Proben werden dem Zuluftvolumenstrom, dem Abluftvolumenstrom aus der Blasensäule sowie nach den IR-Gasanalysern entnommen. Mittels einer 10mL luftdichten Glaspritze werden 3 Proben unmittelbar hintereinander (Tripletten) an jeder Probenahmestelle gezogen. Die Probenahme erfolgt direkt aus den Luftschläuchen, ohne den Messkreislauf der Abluft zu öffnen. Die Gasproben werden in eine evakuiert Glasprobenflasche von 20mL hineingesaugt. Für die Validierung der GC-MS-Messmethodik für N_2O nach DIN 32645 wurden Gasproben mit einem N_2O -Gehalt von 0,5, 40 und 6.000ppmv verwendet. Für weitere Details zur N_2O Messung wird auf den Bericht des Projekts ReLaKO verwiesen (Parravicini et al., 2015).

Die restlichen 60 L/h Abluft aus der Luftpumpe gelangen in den **IR-Gasanalyser für CO_2** (Fa. SAXON Junkalor GmbH, Infraclyt 80, Genauigkeit 0,2% vol. bei Messbereich 0-10% vol., Abbildung 13). Die CO_2 -Messung dient grundsätzlich zur Kontrolle, ob das System Blasensäule-Abluftmessung luftdicht ist. Außerdem kann damit, wie oben bereits erwähnt, der Einfluss der CO_2 -Querempfindlichkeit auf die N_2O -Messung quantifiziert werden. Um die Messung des IR-Gasanalyzers zu kontrollieren, wird der CO_2 -Gehalt der Abluft der Säule zusätzlich mit einem Handmessgerät (GFM 410) gemessen.

Auch die Messung des **O_2 -Gehaltes** erfolgt über den Gasanalyser Infraclyt 80 (Fa. SAXON Junkalor GmbH, Abbildung 13). Laut Hersteller liegen der elektrochemische Messbereich und der paramagnetische Messbereich bei einem Maximum von 21 vol% O_2 . Störungen bzw. Querempfindlichkeiten durch andere Gase sind nahezu ausgeschlossen.

Um Schäden bei den Pumpen der IR-Gasanalyser zu verhindern, sorgt ein Bypass-Schlauch dafür, dass die überschüssige Abluft der Luftpumpe im Fall einer Pumpmenge > 120 L/h an den IR-Gasanalysern vorbei abgeleitet wird. Die Bypass-Luft sowie der Abluftstrom aus den IR-Analysern wird anschließend in eine Abzugshaube abgeleitet (siehe Abbildung 10).



Abbildung 12: IR-Analyser für die Messung der N_2O -Konzentration in den Luftströmen (Firma Thermo Scientific).



Abbildung 13: Analyser Infraclyt 80 (Firma SAXON) für die Messungen von N_2O , CO_2 und O_2 in den Luftströmen.

Für Versuche im niedrigen Messbereich (z.B. 40-600 ppmv) erfolgt die Messung mit einem geschlossenen Abluftmesskreislauf. Dabei werden 120 L/h aus dem Gasraum der Blasensäule von der Luftpumpe ohne Verdünnung mit Umgebungsluft angesaugt und zu den Gasanalysatoren geleitet, wo die Abluft analysiert und dann wieder zurück in den Gasraum der Blasensäule geführt wird. Die überschüssige Luft der Belüftung verlässt die Säule durch den Ablauf, wie auch in der Messanordnung „mit offenem Abluftmesskreislauf“. Diese entsprechende Messausführung wird in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Die hier beschriebene Messkonfiguration wird in der Folge als „**geschlossener Abluftmesskreislauf**“ bezeichnet. Die Messtechnik für diese Messkonfiguration bleibt die gleiche wie beim offenen Abluftmesskreislauf.

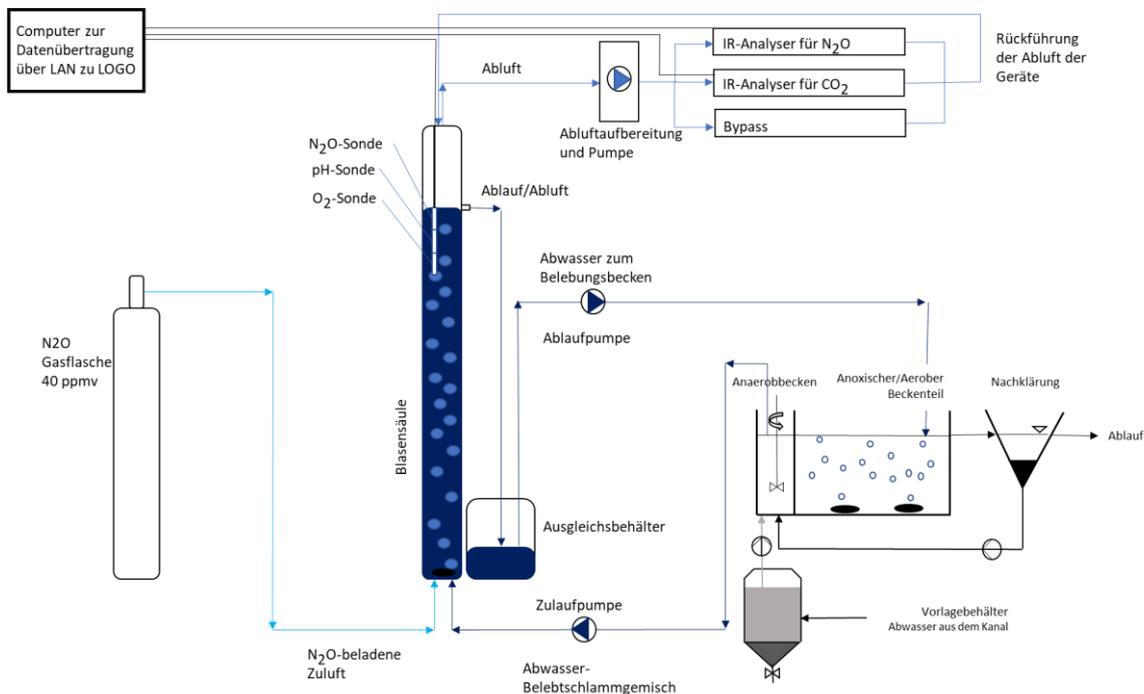


Abbildung 14: Schemadarstellung der Messausführung mit geschlossenem Messkreislauf des Abluftstromes.

Das **Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch**, das in die Blasensäule im Bodenbereich eingebracht wird, wird aus dem anaeroben (Bio-P) Teil des Belebungsbeckens der bestehenden labormaßstäblichen Kläranlage im Technikum des Instituts Wassergüte und Ressourcenmanagement Forschungsbereich Wassergütwirtschaft über eine Pumpe

entnommen. Die Laborkläranlage simuliert die Belebung einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaupazität von ca. 1,7 EW (Kapitel 4.4). Im anaeroben Bio-P Becken der Anlage herrschen die benötigten prozesstechnischen Bedingungen für die Einbringung des Abwasser-Belebtschlamm-Gemisches in die Blasensäule. Zum einen sorgt das negative Redox-Potential für eine schnellere Zehrung des gelösten Sauerstoffs in der Blasensäule, zum anderen wird durch die Abwesenheit von Nitrit und Nitrat im Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch gewährleistet, dass in der Blasensäule die N_2O -Reduktion ungehindert ablaufen kann (keine Konkurrenz mit den NO_3^- und NO_2^- -Reduktasen um die freiwerdenden Elektronen). Die hydraulische Verweilzeit des Abwasser-Belebtschlamm-Gemischs in der Blasensäule beträgt je nach eingestellter Rezirkulationsrate ca. 1 Stunde. Das Ablaufrohr der Blasensäule befindet sich auf 1,8 m Höhe. Von hier fließt das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch über einen Schlauch in einen Ausgleichbehälter und von dort zurück in die Laborkläranlage. Der Ablaufschlauch der Blasensäule befindet sich 5 cm unter dem Wasserspiegel im Ausgleichbehälter, um einen leichten Überdruck im Gasraum der Blasensäule zu erzeugen. Auf diese Weise wird das Risiko, dass Umgebungsluft eindringt, minimiert. Durch die geringere Entnahme durch die Luftpumpe aus dem Gasraum der Blasensäule gelangt die Überschussluft durch den Ablauf in den Ausgleichbehälter.

Das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch im Zulauf und Ablauf der Blasensäule sowie das Abwasser aus der Kanalisation (Zulauf Laborkläranlage) wird in Stichproben am Anfang und am Ende der Versuche analytisch untersucht. Die Dauer für einen Versuch beträgt 4-6 Stunden und wurden bei einer Temperatur von 20 bis 23 °C (Raumtemperatur) durchgeführt. Treten betriebliche Diskontinuitäten während des Versuches auf (z.B. Änderung der Lachgaskonzentration in der Abluft), werden zusätzliche Proben gezogen, um festzustellen, ob diese im Zusammenhang mit einer Änderung der Abwassereigenschaften stehen. Im Zulauf ist vorwiegend die Konzentration an CSB (gesamt, faltenfiltriert und membranfiltriert) im zufließenden Abwasser in die Laborkläranlage von Interesse. Bei der Entnahme des ablaufenden Belebtschlamm-Gemisches wird die hydraulische Verweilzeit in der Blasensäule berücksichtigt. Bei der Abwasser-Analytik werden neben CSB auch Stickstoffparameter (NH_4-N , NO_2-N , NO_3-N) sowie der Feststoffgehalt bestimmt. Alle erforderlichen Analysen für den Betrieb der Blasensäule wurden im analytischen Labor der TU Wien nach normierten analytischen Methoden durchgeführt (siehe Anhang, Kapitel 10.1). Der Anteil am schnell abbaubaren CSB im Rohabwasser wird anhand von Atmungsmessungen erhoben (siehe Anhang, Kapitel 10.2). Mittels Atmungsmessungen wird auch einmal wöchentlich die maximale Umsatzrate der heterotrophen Bakterien bei überschüssigem Substrat (uneingeschränktem Wachstum) ermittelt. Diese Messung ermöglicht es, die maximal vorhandene CSB-Abbaupazität des Belebtschlammes zu erfassen, die sowohl für die Sauerstoffzehrung als auch für die N_2O -Entfernung in der Blasensäule ausschlaggebend ist.

Seit Mitte Februar 2023 wird die CSB-Konzentration im 50 L Vorlagetank des Zulaufs der Laborkläranlage zusätzlich über den spektrale Absorptionskoeffizient mittels UVAS plus sc Sonde (Fa. Hach, Messbereich $0-1500\text{m}^{-1}$) online gemessen. Die online-Messung über UVAS-Sonde ermöglicht es, Schwankungen der CSB-Zulaufkonzentration während eines Versuchs quantitativ zu erfassen. Die Sonde ist mit einem Hach-Lange SC1000-Multisondencontroller verbunden, in dem die Messdaten aufgezeichnet werden und mit einer SD-Speicherkarte ausgelesen werden können.

Während die Beschickung der Blasensäule mit Abwasser und Belebtschlamm kontinuierlich stattfindet, erfolgt die Beimischung von Lachgas in den Zuluftvolumenstrom aus Sicherheitsgründen ausschließlich untermtags bei Anwesenheit von Versuchspersonal (Versuchsdauer 4 bis 8 Stunden). Lachgas ist für die menschliche Gesundheit schädlich (MAK-Wert = 100 ppmv, sowie reizend für Haut und Augen) und brandfördernd. Aus diesem Grund sind die N_2O -Druckflasche und die Luftmischeinheit in einem geschlossenen Kasten mit Luftabzug untergebracht. Darüber hinaus ist die Blasensäule samt Messapparaturen unter einer Abzugshaube aufgebaut. Auf dieser Weise wird sichergestellt, dass N_2O -beladene Abluftströme umgehend und vollständig aus den Räumlichkeiten des Technikums ausgetragen werden. In der Nacht sowie am Wochenende wird die Blasensäule ausschließlich mit reduziertem Luftvolumenstrom (nur Druckluft) und reduzierter Schlammrezirkulation betrieben. Die diskontinuierliche Betriebsweise der Blasensäule steht nicht im Widerspruch mit der Zielsetzung der Laboruntersuchungen, weil für die N_2O -Reduktion über heterotrophe Denitrifikation in der Blasensäule keine Adaptierung der im Belebtschlamm vorliegenden heterotrophen kohlenstoffabbauenden Bakterien erforderlich ist. Das wurde im Rahmen von Lachgasemissionsmessungen auf mehreren Kläranlagen in Österreich bestätigt (siehe Forschungsprojekt ReLaKO (Parravicini et al., 2015)). Außerdem wird Lachgas in der Laborkläranlage ohnehin stetig produziert und auch hier über heterotrophe Denitrifikation reduziert. Darüber hinaus wäre bei kontinuierlichem Betrieb der Blasensäule auch keine nennenswerte Veränderung des Belebtschlammes aus der Laboranlage erzielbar, weil der Anteil an Schlamm, der über die Blasensäule rezirkuliert wird, im Vergleich zur gesamten Biomasse in der Laborkläranlage gering ist (ca. 3%).

Um die Betriebsbedingungen für die Denitrifikation in der Blasensäule zu beschreiben, werden kontinuierlich die Konzentration an gelöstem Sauerstoff, Temperatur und pH-Wert gemessen. Die **Konzentration an gelöstem Sauerstoff** im Belebtschlamm wird mittels LDO-Sonde (Fa. Endress und Hauser) online gemessen. Die Messung beruht auf der optischen Methode, bei der die Abklingdauer der Lumineszenz-Strahlung eines Lumophors (eine sauerstoffempfindliche Membrane) erfasst wird. Die Messwerte der LDO-Sonde werden jede Woche mittels einer Labor-Handsonde (Fa. WTW, Multi3430, FDO 925) kontrolliert. Der **pH-Wert** wird elektrochemisch mit einer Glaselektrode (ionensensitive Elektrode) gemessen. Auch diese Sonde wird wöchentlich

mittels einer Labor-Handmesssonde (Fa. WTW, Multi 3430, SenTix 41) überprüft. Zusätzlich zu pH-Wert und Sauerstoffkonzentration werden diese beiden Sonden auch zur Aufzeichnung der **Wassertemperatur** in der Säule herangezogen, da dieser Parameter auf die meisten physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse in der Blasensäule Einfluss hat.

Die **Messung von gelöstem N₂O** im Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch in der Blasensäule erfolgt mittels eines elektrochemischen, amperometrischen Mikrosensors (N₂O-R Nitrous Oxide Microsensor + Multimeter Amplifier, Fa. Unisense A/S, siehe Abbildung 15). Die Messzelle ist mit einem Elektrolyten gefüllt, in dem sich eine Arbeitselektrode und eine Gegenelektrode befinden. Ist N₂O vorhanden, wird an der Arbeitselektrode N₂O unter Verbrauch von Elektrolyten und Strom in einer chemischen Reaktion umgesetzt. Der Stromverbrauch ist linear vom N₂O-Partialdruck abhängig, wodurch über eine Kalibrationskurve die N₂O-Konzentration berechnet werden kann. Der Sensor ist mit einem Strommessgerät (Amperometer) verbunden, welches mit USB an einen PC angeschlossen werden kann und mit der dazugehörigen Unisense Software im Sekunden bzw. Minutentakt die Daten aufzeichnet bzw. speichert. Laut Herstellerangaben liegt die Bestimmungsgrenze bei 4,4 µg N₂O/L.



Abbildung 15: Amperometer (links), N₂O-Mikrosensor (rechts) (entnommen aus Parravicini et al., 2015).

Der N₂O-Sensor wird einmal pro Woche im Labor mittels einer 5-Punkt-Kalibration mit einer N₂O-Standardlösung kalibriert. Hierzu wird in eine dicht verschlossene Glasflasche (auch Kalibrationsflasche genannt), in der auch der N₂O-Sensor fixiert wird, ein Liter deionisiertes Wasser gefüllt. Für die Standardlösung wird 10 mL deionisiertes Wasser fünf Minuten lang mit einem 100% N₂O-Prüfgas belüftet. Messungen im Rahmen des Projekts ReLaKO (Parravicini et al., 2015) haben nachgewiesen, dass fünf Minuten ausreichend sind, um die N₂O Sättigungskonzentration in der Lösung zu erreichen. Mit einer Pipette wird die N₂O-gesättigte Lösung in bestimmten Mengen (0,5 mL, 1 mL, 5 mL und 10 mL) in die Kalibrationsflasche dosiert. Der Inhalt dieser Flasche wird unter ständigem Rühren eines Magnetrührers vermischt. Die Kalibrationspunkte können im Messintervall 0 bis 12 mg/L linear interpoliert werden (Abbildung 16). Anhand der Kalibrationsgeraden ist festzustellen, dass die Empfindlichkeit der Sonde (Neigung der Kalibrationsgerade) über die Zeit abnimmt, wodurch die Messgenauigkeit

beeinflusst wird. Die Lebensdauer der Sonde beträgt 6-8 Monate, danach muss eine neue eingesetzt werden.

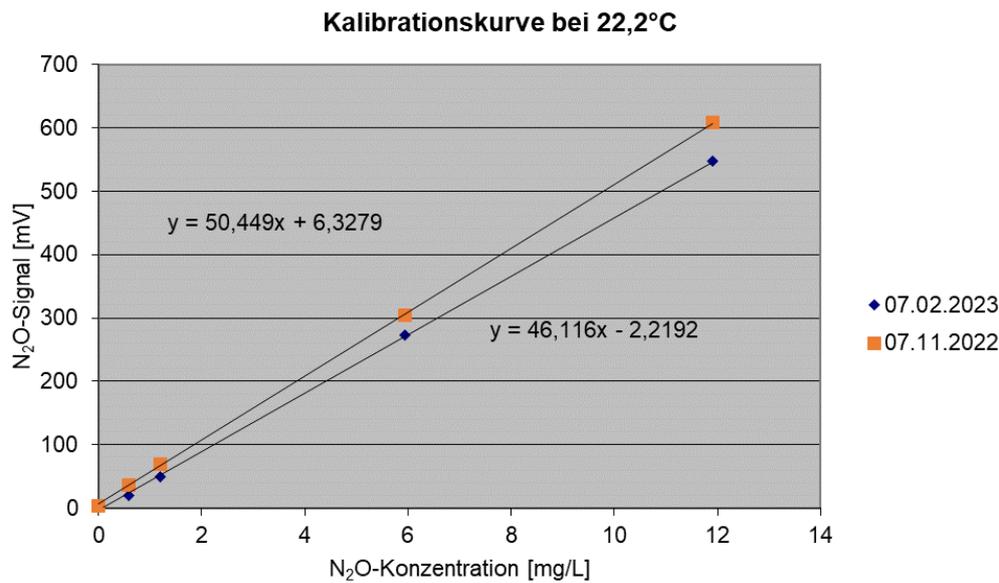


Abbildung 16: Kalibrationskurven des N₂O-Sensors bei gleicher Temperatur zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Die Messgenauigkeit der Sonde wird zudem wesentlich von der Temperatur beeinflusst. Weil alle gegenständlichen Versuche und die Kalibration bei der gleichen Temperatur (Raumtemperatur von 20 bis 23°C) stattfanden, kann die Temperaturkompensation jedoch vernachlässigt werden. Die Übertragung der Messwerte der beiden IR-Analyser für die N₂O-, CO₂- und O₂-Messung im Abluftstrom sowie der Sauerstoff- und der pH-Sonden in der Säule findet über einen Simatic HMI Empfänger (Fa. Siemens) statt. Die Daten werden alle 10 Sekunden erfasst. Da die Datenübertragung der Geräte sowie der O₂- und pH-Sonde analog ist, wird ein Empfänger für analoge Stromausgänge benötigt. Dieser Empfänger ist mittels LAN mit dem Netzwerk der TU Wien verbunden und sendet die Daten an einen Computer, der über die Software LOGO! Soft Comfort der Fa. Siemens die analogen Daten mittels eingerichteter Schaltflächen zu digitalen Daten der jeweiligen Messungen umwandelt. Über dieses Programm ist es auch möglich, die Geräte und Sonden zu kalibrieren. Die verarbeiteten Daten werden weiter zur Messnetzplattform iTUWmon (intelligent information water monitoring networks) gesendet (Winkler & Winkelbauer, 2011). Dort werden Minutenwerte der gemessenen Daten mit Zeitstempel versehen gespeichert und visualisiert. Zur Datenvisualisierung und Datenexport dient das Tool iTUWmon.Examine (Abbildung 17). Für genauer Infos wird auf den Bericht ReLaKO (Parravicini et al., 2015) verwiesen.

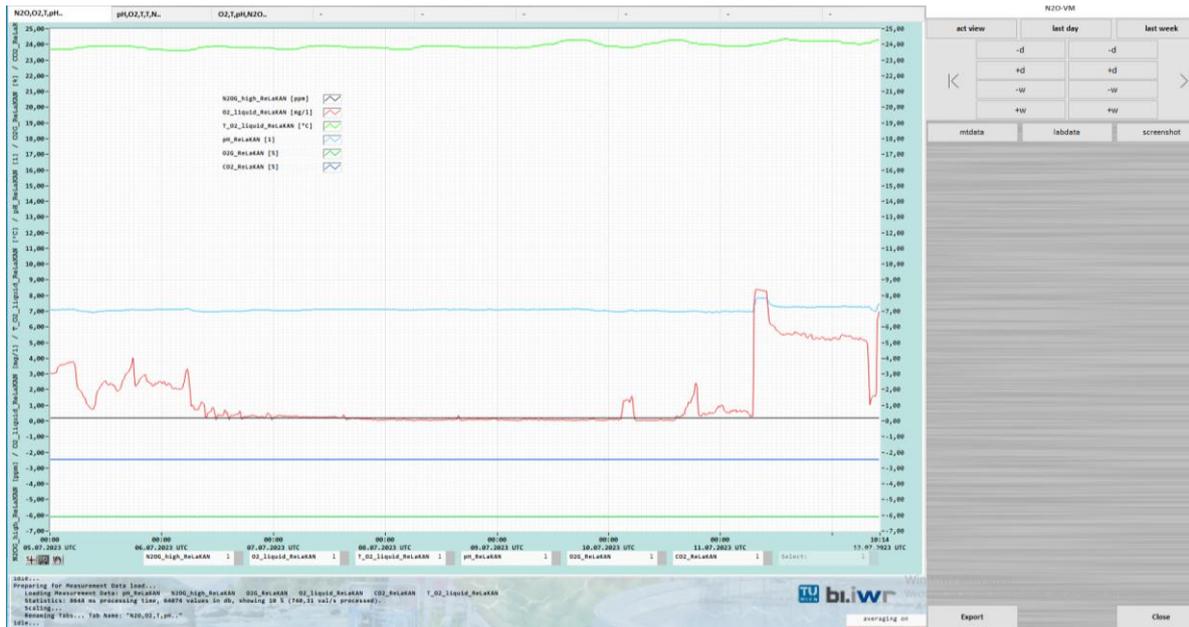


Abbildung 17: Screenshot von iTUWmon.Examine mit den Ganglinien der angeschlossenen Messgeräte bzw. Sonden.

4.3 Berechnung der N₂O-Frachten

Die Berechnung der N₂O-Erfassung in der Blasensäule erfolgt auf Basis der Differenz der N₂O-Zulauf- und -Abluft-Frachten im Zu- und Abluftstrom. Um die N₂O-Fracht in der Abluft zu berechnen, muss die Querempfindlichkeit gegenüber CO₂ und der Hintergrundwert der Umgebungsluft berücksichtigt werden:

$$c_{N_2O_{Abluft,korr}} = c_{N_2O_{Abluft}} - z * c_{CO_2_{Abluft}} - N_2O_{Umgebung} \tag{Formel 1}$$

c_{N₂O_{Abluft,korr}}... N₂O-Konzentration Abluft korrigiert [ppmv];

c_{N₂O_{Abluft}}... N₂O- Konzentration Abluft [ppmv];

z... Variable für die CO₂-Querempfindlichkeit des vorhandenen Messgeräts (für Thermo Analyser 0,13);

c_{CO₂_{Abluft}}... CO₂- Konzentration Abluft [vol. %];

c_{N₂O_{Umgebung}}... N₂O- Konzentration Umgebungsluft [ppmv]

Danach wird die Volumenkonzentration in ppmv über folgende Formel (Held, 2010) in eine Massenkonzentration in mg/m³ umgerechnet:

$$\gamma_i = \frac{0,1 * M * p * c_{N_2O_{Abluft,korr}}}{R * T} \tag{Formel 2}$$

γ_i... Konzentration von Lachgas [mg/m³]

M...	Molmasse von N ₂ O [g/mol]
p...	Normdruck 1013 [mbar]
R...	universelle Gaskonstante [J/(K*mol)]
T...	Referenztemperatur 293,15 [K]
cN ₂ O _{Abluft,korr} ...	Konzentration von Lachgas [ppmv]

Diese Massenkonzentration wird anschließend mit dem gemessenen Zuluft- bzw. Abluft-Volumenstrom multipliziert und als Ergebnis die N₂O-Fracht in der Zuluft sowie der Abluft der Blasensäule erhalten.

$$F_{N_{2O},zu} = \gamma_{zu} * Q_{zu} \quad \text{Formel 3}$$

F_{N₂O,zu}... N₂O-Fracht Zuluft Blasensäule [mg/min]

γ_{zu} ... N₂O-Konzentration Zuluft [mg/min]

Q_{zu}... Zuluft Säule [m³_N/min]

$$F_{N_{2O},ab} = \gamma_{ab} * Q_{ab} \quad \text{Formel 4}$$

F_{N₂O,ab}... N₂O-Fracht Abluft Säule [mg/min];

γ_{ab}... N₂O-Konzentration Output [mg/min];

Q_{ab}... Abluft Säule [m³_N/min]

Der N₂O-Entfernungsgrad aus dem Abluftstrom lässt sich anhand der Zuluft- und Abluftfrachten wie folgt berechnen:

$$\eta_{N_{2O}} = (1 - (F_{N_{2O},ab} / F_{N_{2O},zu}))/100 \quad \text{Formel 5}$$

η_{N₂O}... N₂O-Entfernungsgrad aus dem Abluftstrom [%]

Der Zuluft- und Abluftvolumenstrom wurden zu Beginn der Versuche durch die Messung des Wasservolumens, das in der Zeiteinheit durch den Luftvolumenstrom in einem mit Wasser gefüllten Messzylinder verdrängt wird, ermittelt. Die Ergebnisse der Messung wurden zusätzlich durch eine Massenbilanz für molekularen Stickstoff (N₂) und Argon (Ar) über die Blasensäule überprüft. Dieser Ansatz ist in Parravicini et al. (2015) im Detail beschrieben. Voraussetzung für die Berechnung ist, dass im bilanzierten System die Zulauf- und Abauffrachten diese Gase konstant bleiben. In der Blasensäule werden zwar anoxische Redox-Bedingungen geschaffen, jedoch erfolgt durch das Fehlen von Nitrat bzw. Nitrit im Abwasser aus dem Bio-P-Becken keine Bildung von N₂ durch heterotrophe Denitrifikation. Auch die Neubildung von Nitrit und Nitrat in der Blasensäule sollte aufgrund der niedrigen Konzentration an gelöstem Sauerstoff unbedeutend

sein. Weiters ist die N₂-Fracht aus der Denitrifikation von N₂O vernachlässigbar klein, sodass eine Massenbilanz für molekularen Stickstoff (N₂) ausreichend genau möglich sein sollte. Aus der Massenbilanz der Gase lässt sich folgende Gleichung ableiten:

$$Q_{\text{Abluft}} = Q_{\text{Zuluft}} \times (x_{\text{N}_2} + x_{\text{Ar}})_{\text{Zuluft}} / (1 - (x_{\text{CO}_2} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{Abluft}}) \quad \text{Formel 6}$$

Q _{Zuluft}	Zuluftvolumenstrom der Blasensäule unter Normbedingungen [m ³ /h]
Q _{Abluft}	Abluftvolumenstrom der Blasensäule unter Normbedingungen [m ³ /h]
x _x	Molaranteil des Gases x [-]

Sowohl die Messung als auch die Berechnung haben ergeben, dass der Zuluft- und Abluftvolumenstrom annähernd gleich ist. Das Verhältnis Q_{Zuluft} zu Q_{Abluft} betrug bei den Versuchen im Mittel 1,01.

4.4 Beschreibung der Laborkläranlage

Die bestehende Laborkläranlage im Technikum des Instituts (Abbildung 18) hat eine Ausbaupazität von 1,7 EW und wird mit kommunalem Abwasser aus dem Hauptsammelkanal der Stadt Wien, der sich direkt vor dem TU Wien-Gebäude in der Lilienthalgasse befindet, beschickt. Mithilfe eines stationären Probenehmers der Fa. Maxx (SP5 S1, Deutschland) erfolgt die Entnahme des Abwassers aus dem städtischen Kanal. Durch ein Filterrohr mit 8 mm Durchmesser an der Entnahmestelle werden grobe Abwasserinhaltsstoffe zurückgehalten. Danach wird das Abwasser in einem 50 Liter Tank zwischengespeichert, wo durch Sedimentation absetzbare partikuläre Stoffe absinken.

Eine Exzentrerschneckenpumpe der Fa. Netzsch pumpt das Abwasser weiter in die biologische Stufe der Laborkläranlage, welche aus einem vorgeschalteten Denitrifikationsbecken mit einem Volumen von rund 0,085 m³, einem Nitrifikationsbecken mit einem Volumen von rund 0,12 m³ und einem Nachklärbecken mit einem Volumen ca. 0,166 m³ besteht. Für eine gute Durchmischung des Denitrifikationsbeckens und des Nitrifikationsbeckens sind Rührwerke der Fa. SEW-Eurodrive installiert. Ein abgetrennter Teil des vorgeschalteten Denitrifikationsbeckens (Anaerobbecken in Abbildung 14) dient als anaerober Selektor zur biologischen Phosphatentfernung. Das Volumen dieses anaeroben Selektors beträgt ca. 0,018 m³ und wird mittels Impulsbelüftung und zweier Rührwerke durchmischt.

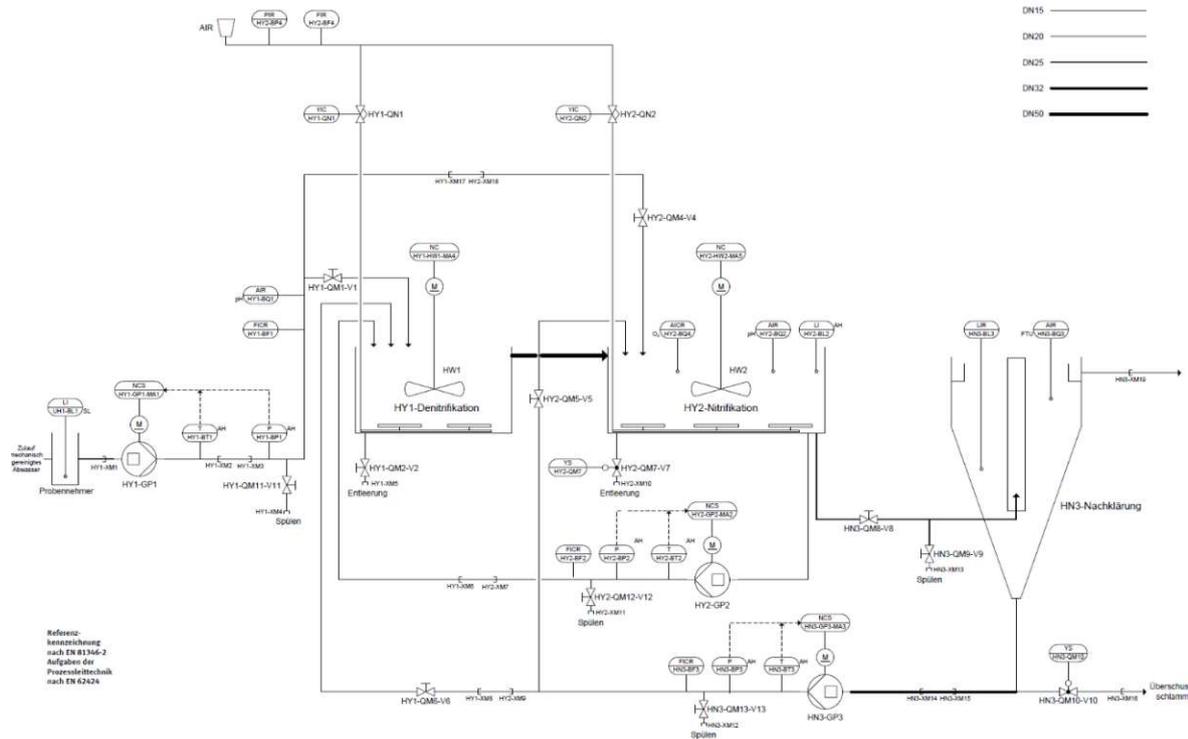


Abbildung 18: Schemadarstellung der Laborkläranlage im Technikum des Instituts (Fa. Adiro, 2015).

Das Nitrifikationsbecken wird mittels Membran-Tellerbelüfter der Fa. Supratec (OXYFLEX MT235) mit einem Durchmesser von 235mm belüftet. Der Zielwert der O_2 -Konzentration in den belüfteten Phasen liegt zwischen 1 und 2 mg O_2/L . Um eine höhere Stickstoffentfernung in diesem Becken zu erreichen, wird die Belüftung intermittierend betrieben (40-minütige Belüftungsphase und anschließende 40-minütige Belüftungspause). Der Zulauf zur Anlage ist über den Tag hinweg konstant und beträgt 15 L/h. Über eine Zahnschwelle im Nachklärbecken gelangt der Ablauf wieder in das Kanalnetz der Stadt Wien. Die Rücklaufschlammmenge der Anlage beträgt 30 L/h und die interne Rezirkulierung 15 L/h. Durch den Überschussschlammabzug von 24-30 L an 4 Tagen der Woche, beträgt das Schlammalter ca. 15 Tage. Die Laborkläranlage kommt im Durchschnitt auf eine CSB-Entfernung von 95%, eine N-Entfernung von 91% und auf eine P-Entfernung von 86%.

4.5 Versuche zur Bestimmung des $k_L a$ -Werts

Der Belüftungskoeffizient $k_L a$ -Wert wird in der Einheit h^{-1} angegeben und ist der Kennwert für die in einem bestimmten Becken auf eine bestimmte Gastransferleistung eingestellte Belüftungseinrichtung. Er beschreibt die Effizienz des Transports eines Gases (z.B. Sauerstoff) von der Gasphase in die Flüssigkeit eines Reaktionssystems und ist daher von großer Wichtigkeit für die Projektierung von biologischen und chemischen Reaktoren. Der $k_L a$ -Wert wird über die

„Zweifilmtheorie“ hergeleitet. Die Zweifilmtheorie besagt, dass sich beim Übergang eines Stoffes aus Gas in eine Flüssigkeit zwei Schichten bilden: ein Gasfilm und ein Flüssigkeitsfilm, die durch eine Grenzfläche getrennt sind. Der Transport eines Gases durch die Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Formel 7 beschreibt eine allgemeine Formel, die aus der Zweifilmtheorie abgeleitet ist (Baeten et al., 2020):

$$\dot{m}_i^{L-G} = k_{L,i} A_{int} (C_i^L - C_{eq,i}^L) \quad \text{Formel 7}$$

\dot{m}_i^{L-G} ... Transferrate einer flüchtigen Substanz i aus einer flüssigen Phase in die Gasphase [g/d];

$k_{L,i}$... Gesamtübergangskoeffizient [m/d];

A_{int} ... Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche [m²];

C_i^L ... tatsächliche Konzentration der Flüssigkeit [g/m³];

$C_{eq,i}^L$... Flüssigphasengleichgewichtskonzentration (tatsächliche Löslichkeit) [g/m³]

Formel 8 beschreibt, wie $k_L a$ -Versuche in einem belüfteten System ausgewertet werden. Es gilt folgender Zusammenhang (Matsche et al., 2019):

$$\frac{dC}{dt} = kLa * (cs - c) \quad \text{Formel 8}$$

$\frac{dC}{dt}$... Veränderung der Konzentration an gelöstem Sauerstoff in einem belüfteten System

cs ... Sauerstoffsättigungskonzentration in der Gasphase [mg/L]

c ... Konzentration an gelöstem Sauerstoff im Wasser [mg/L]

Wird Formel 8 für $t=0$ und einen allgemeinen Zeitpunkt t gelöst, so ergibt sich für Reinwasser:

$$c = cs - (cs - c_0) * e^{-kLa*t} \quad \text{Formel 9}$$

c ... Konzentration an gelöstem Sauerstoff im Wasser zurzeit t [mg/L]

cs ... Bei der Auswertung eines Reinwasserversuches berechnete O₂-Sättigungskonzentration bei einer bestimmten O₂-Konzentration in der Gasphase [mg/L]

c_0 ... Konzentration an gelöstem Sauerstoff im Wasser zurzeit $t=0$ bei Absorptions- bzw. Desorptionsmessungen [mg/L]

$k_L a$... Belüftungskoeffizient für Reinwasser bei T°C [h⁻¹];

t ... Zeit [h]

Die Differenz der Sauerstoffkonzentration ($cs - c_0$) ist dabei die treibende Kraft für den Massentransport über die Phasengrenzfläche. Der $k_L a$ -Wert ist das Produkt aus k_L , der Stoffübergangskonstanten und a , der volumenbezogenen Grenzfläche. Bei Blasensäulen wie jener

in dieser Arbeit wird immer der $k_L a$ -Wert verwendet, da die Parameter k_L und a nicht getrennt voneinander ermittelt werden können.

Der $k_L a$ -Wert ist abhängig von der Eigenschaft des belüftenden Stoffes, von der Eigenschaft des flüssigen Mediums, von der Art der Grenzfläche (kleinere Blasen besitzen eine größere Kontaktfläche), von den Strömungsbedingungen im betrachteten System und von der Temperatur. Laut Literatur sollte der $k_L a$ -Wert von Sauerstoff und N_2O durch deren annähernd identen Diffusionskoeffizienten im Wasser etwa gleich sein (Gmehling, 2010). Der Diffusionskoeffizient gibt an, wie schnell ein Stoff durch eine Flüssigkeit oder durch ein Gas diffundieren kann. Der Diffusionskoeffizient wird aus der Fick'schen Diffusionsgleichung abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsgradienten und der Diffusionsrate beschreibt. Die Gleichung basiert auf dem zweiten Fick'schen Gesetz, das besagt, dass die Diffusionsrate proportional zum Konzentrationsgradienten ist.

In der Literatur wird der $k_L a$ -Wert von N_2O anhand folgender Formel berechnet:

$$k_L a_{N_2O} = k_L a_{O_2} * \sqrt{\frac{D_{N_2O}}{D_{O_2}}} \quad \text{Formel 10}$$

D_{N_2O} Diffusionskoeffizient N_2O (2,57)

D_{O_2} Diffusionskoeffizient O_2 (2,42)

Im Rahmen der Inbetriebnahme der Blasensäule wurden $k_L a$ -Versuche für Sauerstoff und N_2O in Reinwasser (Leitungswasser) durchgeführt. Das Ziel der Messungen war es, die Aufteilung der Gase O_2 und N_2O in der Blasensäule zwischen Gasphase und flüssiger Phase zu beschreiben sowie die Leistung der Belüftungseinheit der Blasensäule zu erheben. Dazu wurde die Blasensäule mit Reinwasser gefüllt und die Sauerstoff- sowie die N_2O -Konzentration in der Blasensäule zu Beginn durch Begasen mit Stickstoff auf null gebracht. Danach wurde die Säule mit einem definierten Luft/ N_2O -Gemisch belüftet bis die O_2 - sowie die N_2O -Konzentration ihre jeweiligen Sättigungskonzentrationen in der flüssigen Phase erreichten. Dieser Art von $k_L a$ -Versuch (siehe Abbildung 19) wird Absorptionsversuch genannt.

Eine wichtige Bedingung für die korrekte Durchführung von $k_L a$ -Versuchen ist, dass das Wasser in der Blasensäule durch die Belüftung vollständig durchmischt wird. Dies wurde optisch mit einem Farbstofftracer überprüft. Darüber hinaus wurde die Durchmischung später bei den Versuchen mit Belebtschlamm mittels Trockensubstanz (TS)-Proben vom oberen Teil der Säule sowie vom unteren Teil der Säule bestätigt. Weiters müssen die Sonden für die Messungen eine Ansprechgeschwindigkeit (die Zeit, um bei einer sprunghaften Konzentrationsänderung 90% des Endwertes anzuzeigen) kleiner als 1/20 der Zeit aufweisen, die in dem zu testenden Reaktor

benötigt wird um 90% des Endwertes zu erreichen (DWA-MerkblattM209, 2007). Die N₂O- sowie die O₂-Konzentrationen in der flüssigen sowie in der gasförmigen Phase wurden während der Versuche kontinuierlich online gemessen und aufgezeichnet, sodass dieses Kriterium hinfällig ist.

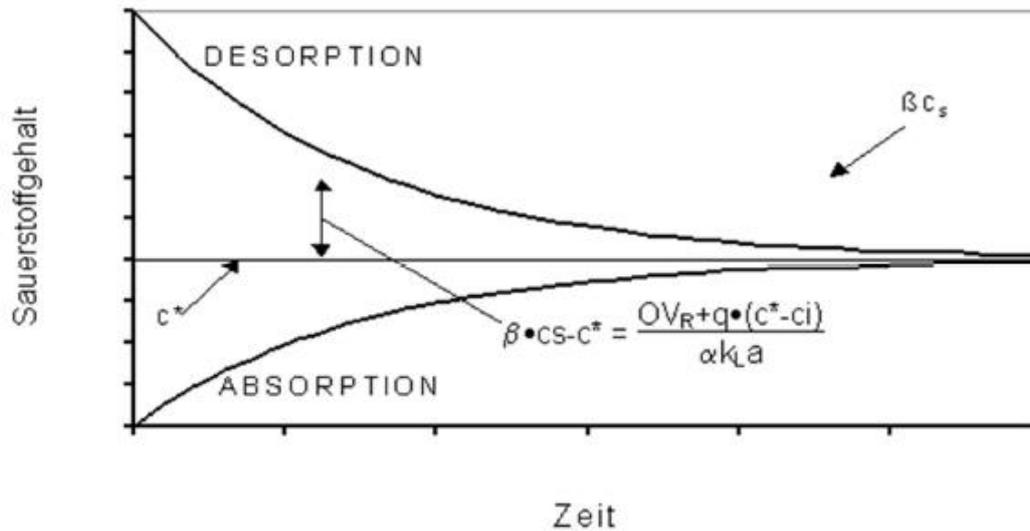


Abbildung 19: Theoretischer Verlauf des Sauerstoffgehaltes bei einem Absorption- und Desorptionsversuch. c^* : die scheinbare Sauerstoffsättigungskonzentration; β : „Salzfaktor“; c_s : berechnete Sauerstoff-Sättigungskonzentration. (Matsche, et al., 2019)

Die $k_{L,a}$ -Versuche für N₂O wurden auch als Desorptionsversuche durchgeführt (Abbildung 19). Dabei wird das Wasser bis zur Erreichung der Sättigungskonzentration der beiden Gase belüftet. Danach wird die Blasensäule mit Luft so lange belüftet, bis die N₂O-Konzentration auf null sinkt. Die Ergebnisse der Absorptions- und Desorptionsversuchen wurden in einem Excel-Berechnungsblatt ausgewertet. In diesem Berechnungsblatt wird der $k_{L,a}$ -Wert mittels Regressionskurve mit Excel-Solver und Minimierung der Summe der Fehlerquadrate sowohl für Absorption- als auch für Desorptionsversuche berechnet:

- Die Regressionskurve wird anhand der Formel 9 berechnet
- Minimierung der Summe der Fehlerquadrate e^2 :

$$e^2 = +(C_{tber} - C_{tmess})^2$$

Formel 11

C_{tmess} ...gemessene gelöste Sauerstoffkonzentration zu einem Zeitpunkt t [mg/L]

C_{tber} ...berechnete gelöste Sauerstoffkonzentration zu einem Zeitpunkt t [mg/L]

Unter ansonsten gleichen Bedingungen ist der $k_{L,a}$ -Wert im Abwasser bzw. belebten Schlamm aufgrund verschiedener Abwasserinhaltsstoffe, insbesondere grenzflächenaktiver Stoffe, in der Regel geringer als in Reinwasser. Dieser Unterschied wird vom α -Wert ausgedrückt:

$$\alpha = k_{L,a} \text{ in Belebtschlamm} / k_{L,a} \text{ Reinwasser}$$

Formel 12

Diese Formel gilt jedoch nur, wenn es sich um das gleiche Becken handelt, die gleiche Belüftungseinheit sowie die gleiche Belüftungsintensität vorhanden sind. Weil die Messung des $k_{L,a}$ -Wertes in belebtem Schlamm große Unsicherheit mit sich bringt (das Erreichen eines Gleichgewichtszustands ist kaum möglich), wurde dieser für die Blasensäule über den gemessenen $k_{L,a}$ -Wert im Reinwasser und einen angenommenen α -Wert aus der Literatur abgeleitet. Rosso & Stenstrom (2006) geben für hoch belastete Belebungsbecken (entspricht dem Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch in Bio-P-Becken der Laborkläranlage) einen α -Wert von ca. 0,5 an.

5 Ergebnisse der Laborversuche mit einem einstufigen Biowäscher

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden im Zeitraum Dezember 2022 bis Juni 2023 verschiedene Versuche mit der einstufigen Blasensäule im Labormaßstab, die in Kapitel 4 beschrieben wurde, zur Entfernung von N_2O durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Auswertungen der Versuche, die bis Juni 2023 durchgeführt wurden, dargestellt. In den ersten Betriebswochen (Anfahrphase) wurden die Messtechnik, die Datenübertragung und die Betriebsfähigkeit der Blasensäule überprüft. Danach wurden mehrere Versuche zur Bestimmung des $k_{L,a}$ -Wertes in der Blasensäule im Wasser durchgeführt. Unmittelbar danach begann die eigentliche „Versuchsphase“, in der die Anlage kontinuierlich mit Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch beschickt wurde.

5.1 Versuche zur Bestimmung des $k_{L,a}$ -Wertes in der Blasensäule

Die $k_{L,a}$ -Versuche wurden durchgeführt, um Informationen über den Gas-Wasser-Massentransfer von Sauerstoff und Lachgas in der Blasensäule zu gewinnen. Da die zwei Gase unterschiedliche Löslichkeiten im Wasser aufweisen, war es auch Ziel der Messungen nachzuweisen, ob das postulierte theoretische Phasentransfer-Verhalten der Gase empirisch bestätigt werden kann. Mit diesen Versuchen war es auch möglich, die Zufuhrleistung der installierten Belüftungseinheit zu ermitteln. Bei den Versuchen handelte es sich um sogenannten „Reinwasserversuche“, bei denen die Säule mit Leitungswasser befüllt war.

Die $k_{L,a}$ -Versuche wurden mit einem Luftvolumenstrom von 18 L/h mit einer N_2O -Konzentration in der Zuluft von rund 5.000 ppmv und bei einer Temperatur von 20 bis 23 °C ausgeführt. Diese Betriebsbedingungen wurden in den weiteren Versuchen mit Belebtschlamm (Kapitel 5.2) beibehalten.

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zeigen, dass der $k_{L,a}$ -Wert für Sauerstoff im Bereich von 18 bis 19,5 h^{-1} lag. In Abbildung 20 ist beispielweise der Verlauf der Konzentration an gelöstem Sauerstoff in mg/L bei einem $k_{L,a}$ -Absorptionsversuch am 01.12.2022 dargestellt. Bei denselben Absorptionsversuchen wurde für N_2O ein $k_{L,a}$ -Wert von 4,3 bis 4,7 h^{-1} ermittelt. Bei den Desorptionsversuchen war das Schwankungsintervall der Ergebnisse für beide Gase größer, wobei hier zwischen den Ergebnissen aus der flüssigen Phase und jenen aus der Gasphase (Abluft der Blasensäule) zu unterscheiden ist. Bei den Messungen in der flüssigen Phase lagen die Ergebnisse für N_2O zwischen 3,5 und 7,5 h^{-1} , in der Abluft zwischen 3,1 und 5,4 h^{-1} . Die

Abweichung zwischen den Messungen in den zwei Medien ergibt sich vorwiegend aus den unterschiedlichen Ansprechzeiten der Messgeräte. Die Desorptionsversuche bestätigen somit die Ergebnisse der Absorptionsversuche. Um den Vergleich der unterschiedlichen Absorptions- und Desorptionskurven graphisch darzustellen, wurde in Abbildung 20, Abbildung 21 und Abbildung 22 die gleichen Zeitachsen benutzt.

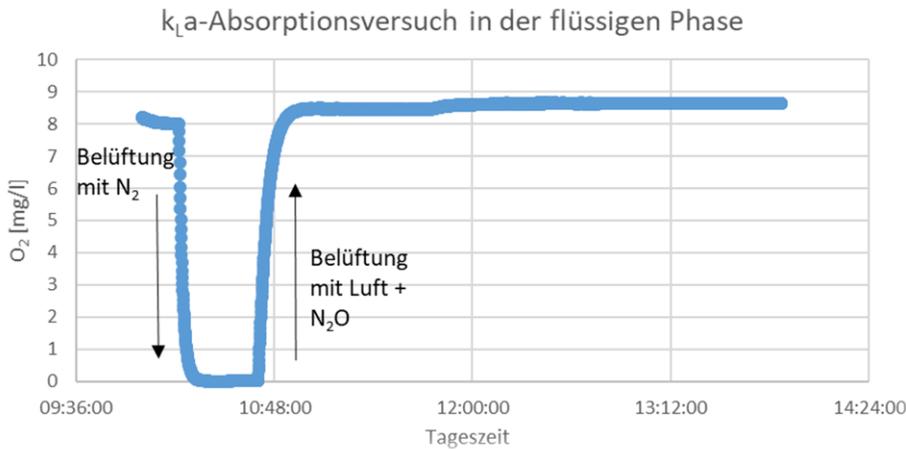


Abbildung 20: Profil der Konzentration an gelösten Sauerstoff in mg/L bei einem k_{La} -Absorptionsversuch am 01.12.2022.

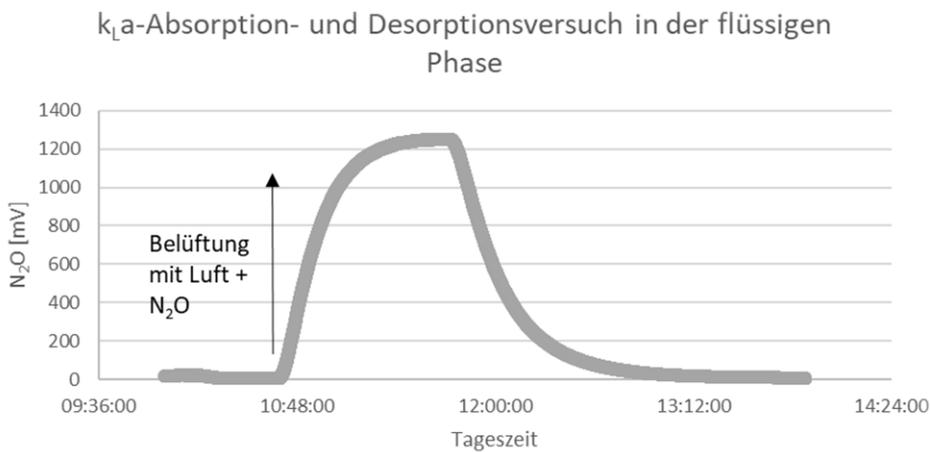


Abbildung 21: Verlauf der Konzentration am gelösten N_2O in mV bei einem k_{La} -Absorptions- und Desorptionsversuch am 01.12.2022.

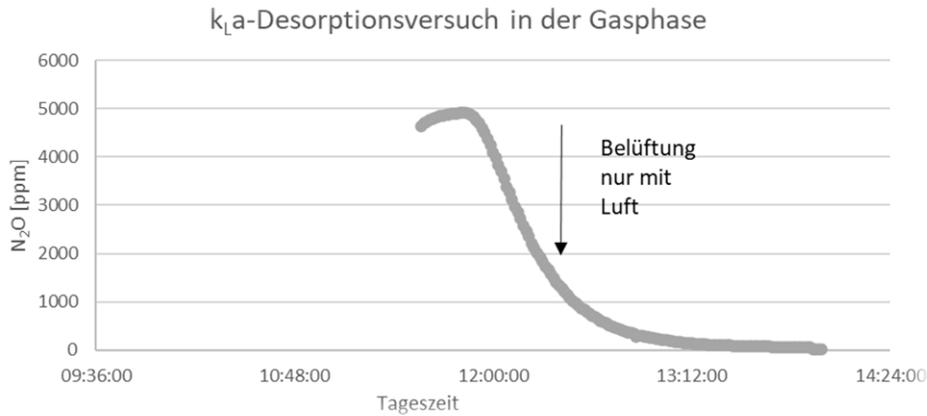


Abbildung 22: Verlauf der N₂O-Konzentration in der Abluft der Blasensäule in ppmv bei einem k_La-Desorptionsversuch am 01.12.2022.

Die Ergebnisse der k_La-Versuche deuten auf einen signifikanten Unterschied zwischen Sauerstoff und N₂O hin. Nach den theoretischen Grundlagen des Massentransfers von Gasen in Wasser soll der k_La-Wert von Sauerstoff und von N₂O aufgrund der ähnlichen Diffusionskoeffizienten annähernd gleich sein (Formel 10). Die Ergebnisse der Versuche zeigen jedoch, dass der k_La-Wert von Sauerstoff ca. 4-mal größer als jener von N₂O ist. Die k_La-Werte für N₂O und O₂ sind für die Fragestellung der Arbeit insofern relevant, als diese für die Frachten an N₂O und O₂, die in die flüssige Phase zugeführt werden, maßgebend sind. Nicht nur die absoluten k_La Werte sind dabei wichtig, sondern auch das Verhältnis zwischen N₂O und O₂. Wird mehr O₂ als N₂O eingetragen, steigt der Bedarf an CSB an, der für das Etablieren der anoxischen Bedingungen (Sauerstoffzehrung) in der Blasensäule notwendig ist. Diese CSB-Fracht zur N₂O-Entfernung verringert jedoch die CSB-Fracht im Abwasser, die im Belebungsbecken zur Denitrifikation genutzt werden kann, was potenziell in einem verminderten Stickstoffentfernungsgrad resultieren kann, sodass ein Verständnis der grundlegenden Zusammenhänge und aller Rahmenbedingungen für die großtechnische Implementierung des Projektansatzes von zentraler Bedeutung ist.

Um sicher zu stellen, dass die Messungen nicht durch eine zu langsame Ansprechzeit der Sonden beeinflusst werden, wurden die Angaben der Sonden-Hersteller empirisch im Labor überprüft. Laut Berechnung der Mindestanforderung für den k_La-Versuch (nach DWA-MerkblattM209, 2007) ist die Ansprechzeit der N₂O-Sonde ausreichend schnell. Außerdem wurde der Versuch mit einer anderen O₂-Sonde wiederholt, was zum gleichen Ergebnis führte. Die Tatsache, dass die Ergebnisse in der Gasphase die Ergebnisse in der flüssigen Phase bestätigen, bekräftigt zusätzlich die Belastbarkeit der angewandten Messmethode.

Die unterschiedlichen Abluftkonzentrationen der Gase O₂ und N₂O kann als Erklärung für die Abweichung nicht herangezogen werden, weil der k_La-Wert von diesem Parameter unabhängig ist. Das festgestellte abweichende Verhalten der Gase könnte viel mehr mit der unterschiedlichen

Löslichkeit der Gase im Wasser zusammenhängen, wie es auch in aktuellen Publikationen aufgezeigt wird (Baeten et al., 2020). Im Rahmen eines eCalls zum Erfahrungsaustausch mit Dr. Mikkel Holmen Andersen (Firma Unisense) wurde postuliert, dass der Einfluss der unterschiedlichen Löslichkeiten der Gase auf die k_{La} -Bestimmung durch die geringe Höhe der Blasensäule deutlicher ausfallen könnte als unter großtechnischen Bedingungen. Aus diesem Grund sind in der Projektphase II des Projektes ReLaKAN k_{La} -Versuche in einer höheren (5,2 m) Blasensäule geplant.

Die Auswertungen zeigen deutlich, dass die Messungen der N_2O -Sonde in der flüssigen Phase eher qualitative Informationen liefern und für eine Quantifizierung der N_2O -Frachten in der flüssigen Phase eingeschränkt herangezogen werden können. Die N_2O -Konzentration, die sich mittels der Kalibrationskurve aus den mV-Signalen der Sonde umrechnen lässt (Abbildung 16) ist um ein Fünffaches höher als der theoretischen Konzentrationswert nach dem Henry'schen Gesetz. Bei der Sättigungskonzentration von 5.000ppmv N_2O in der Gasphase wurden 1.250 mV gemessen (Abbildung 22), was einer gemessenen N_2O -Konzentration in der Blasensäule von 27,2 mg N_2O/L entspricht. Die Gleichgewichtskonzentration nach dem Henry'schen Gesetz beträgt jedoch bei 5.000 ppmv 5,8 mg N_2O/L . Diese Abweichung wurde bereits im Projekt ReLaKO festgestellt (Parravicini et al. (2015); Kapitel 5.2.1.). Nichtsdestotrotz liefern die qualitativen online-Profile der Sonde wichtige ergänzende Informationen zur Beschreibung der ablaufenden Prozesse in der Blasensäule.

5.2 Betrieb der Blasensäule mit Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch

In Tabelle 4 ist ein Überblick über die verschiedenen Konfigurationen der insgesamt 34 durchgeführten Versuche zusammengefasst. Die ersten Versuche mit Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch wurden mit Luft ohne Zugabe von N_2O durchgeführt. Der Luftvolumenstrom wurde dabei auf 18 L/h eingestellt. Diese Versuche hatten das Ziel, zu klären, welche Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation zwischen Laborkläranlage und Blasensäule notwendig ist, um die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Blasensäule unter 0,5 mg O_2/L zu halten und somit die Denitrifikation von N_2O zu fördern. Dabei wurden verschiedene Schlamm-rezirkulationsmengen von 1 bis 16 L/h erprobt. Es stellte sich heraus, dass bereits bei einer Rezirkulation von < 5 L/h eine unzureichende CSB-Fracht in die Blasensäule verfrachtet wurde. Rezirkulationsraten > 10 L/h hatten hingegen eine negative Auswirkung auf die Hydraulik der Blasensäule. Der Wasserspiegel in der Blasensäule staute hier immer wieder auf und bei der schwallartigen Entlastung wurde Luft vom Gasraum der Blasensäule mitgerissen, wodurch es zu Druckschwankungen kam, welche die Gefahr mit sich brachten, dass Umgebungsluft in den Abluftmesskreislauf eingesaugt wird (Verdünnung der Abluft). Die Schlammrezirkulation wurde

vorerst auf 10 L/h eingestellt. Bei dieser Einstellung lag die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Säule schwankend zwischen 0 bis 0,5 mg O₂/L. Es wird postuliert, dass die O₂-Konzentration im Inneren der Belebtschlammflocken noch niedriger ist und die Denitrifikation dort ablaufen kann.

Tabelle 4: Überblick über die verschiedenen Versuchsbedingungen der durchgeführten Laborversuche.

Anzahl der Versuche	Rezirkulation des Abwasser-Schlammgemischs [L/h]	Luftvolumenstrom [L/h]	N ₂ O-Konzentration in der Zuluft [ppmv]
4	6	9	41,3
14	6	9	5000
1	7	9	5000
4	10	18	5000
5	11	18	5000
6	13	18	5000

Bei späteren Versuchen wurde die O₂-Konzentration dauerhaft weiter gesenkt, indem der Luftvolumenstrom mit Hilfe eines Nadelventils um die Hälfte auf 9 L/h gedrosselt wurde. Dadurch wurde die O₂-Fracht, die in das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch in der Blasensäule eingetragen wird, annähernd halbiert. Unter diesen Bedingungen war es möglich, mit einer Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation von 5 bis 7 L/h (abhängig von der CSB-Konzentration des Abwassers und der Umsatzrate des Belebtschlammes) die O₂-Konzentration konstant auf unter 0,5 mg/L zu reduzieren, und somit günstigere Prozessbedingungen für die Denitrifikation zu gewährleisten. Bei dieser Schlammrezirkulation war ein reibungsloser Betrieb der Blasensäule möglich.

Bei den Versuchen ohne N₂O in der Zuluft wurde keine signifikante N₂O-Produktion in der Blasensäule gemessen. Das wurde auch bei jedem weiteren Versuch mit der Blasensäule überprüft.

Die Tagesschwankungen der CSB-Belastung im Zulauf der Laborkläranlage an den jeweiligen Versuchstagen mussten auch bei der Einstellung der Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation berücksichtigt werden. Die CSB-Konzentration des Abwassers aus dem kommunalen Kanal schwankte zwischen 400 und 700 mg/L. Neben den zulaufbedingten Schwankungen traten während des Versuchsablaufs auch immer wieder betriebliche Probleme auf, wie z.B., ein Verstopfen der Abwasserzuleitung aus dem Kanal über die Zulaufpumpe der Laborkläranlage,

was dazu führte, dass die CSB-Fracht im Kläranlagenzulauf, und somit im Zulauf der Blasensäule, niedriger lag.

In den Versuchen mit Belebtschlamm schwankte die gemessene O_2 -Konzentration in der Blasensäule erheblich. Es wird vermutet, dass sich immer wieder Luftblasen vor der Messmembrane der O_2 -Sonde fingen, und dadurch den Messwert kurzfristig und abrupt erhöhten. Die Schwankungen der O_2 -Messung sind z.B. in Abbildung 27 deutlich zu erkennen. Bei den Versuchen mit Belebtschlamm wurde die Sonde, anders als bei den $k_{1,a}$ -Versuchen, mit dem Messkopf nach unten positioniert, um Schlammablagerungen zu vermeiden. Die Schwankungen erschweren nicht nur die Ableitung der gemessenen Konzentrationen, sondern auch die Auswertungen im Hinblick auf den Einfluss der O_2 -Konzentration auf die N_2O -Entfernung in der Blasensäule. In weiterer Folge wurde ein anderer Sondenkopf eingesetzt, der das Auffangen der Luftblasen reduziert hat.

Der pH-Wert in der Blasensäule lag bei allen Versuchen zwischen 7,3 und 7,5, ähnlich wie im Belebungsbecken der Laborkläranlagen.

5.2.1 Versuche in offenem Abluftmesskreislauf

Die Konfiguration im offenen Abluftmesskreislauf ist in Abbildung 10, Kapitel 4.2. dargestellt. Diese Versuche wurden mit einer N_2O -Konzentration in der Zuluft von rund 5.000 ppmv durchgeführt, um die obere Grenze der Leistung der Blasensäule zu erkunden. Zu Beginn jedes Versuchs wurde die Zuluft-Konzentration überprüft, indem die N_2O -beladene Luft direkt an die IR-Analyser mit einem Schlauch angesteckt wurde. Im Zeitraum von Dezember 2022 bis Juni 2023 wurden mehrere Versuche (insgesamt 30) mit unterschiedlichen Einstellungen der Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation durchgeführt. Ein Versuch dauerte i.d.R. 4 bis 6 Stunden. In der weiteren Folge werden die vorläufigen Ergebnisse und Erkenntnisse anhand ausgewählter Versuche dargestellt. Der N_2O -Entfernungsgrad aus den Abluftstrom lag in den Versuchen zwischen 55 und 80%.

Bei den drei Versuchen am 26.01.2023, 01.02.2023 und 02.02.2023, die zu Beginn mit dem höheren Luftvolumenstrom von 18 L/h durchgeführt wurden, ist ersichtlich, dass die O_2 -Konzentration im Rahmen der Versuche teilweise bis auf 1,8 mgO_2/L stieg. Dadurch lässt sich wahrscheinlich der niedrige N_2O -Entfernungsgrad in der Abluft von 57 bis 60% erklären. Die Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation lag zu diesem Zeitpunkt bei 10 L/h. Die CSB-Konzentration schwankte zwischen 375 und 520 mg/L . Im Allgemeinen war auch der Trockensubstanzgehalt der Blasensäule und des Belebungsbeckens, in dem die Atmungsmessungen durchgeführt wurden, nahezu ident, sodass davon auszugehen ist, dass die maximale heterotrophe Atmung im Bio-P-Becken und in der Säule vergleichbar ist.

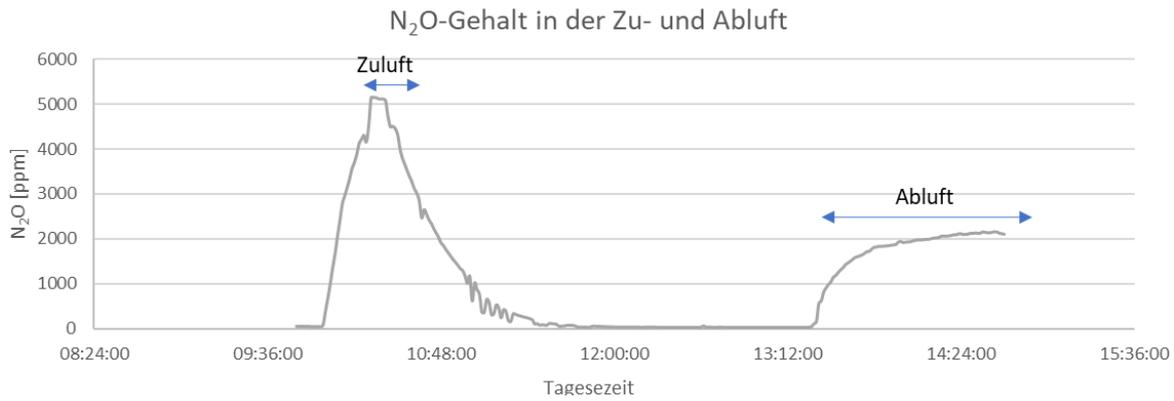


Abbildung 23: Verlauf des N_2O -Gehalts in der Abluft der Blasensäule im Versuch vom 26.01.2023. Die höchste N_2O -Konzentration von 5000 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration; um ca. 13:30 Versuchsstart mit N_2O -beladener Luft und Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation.

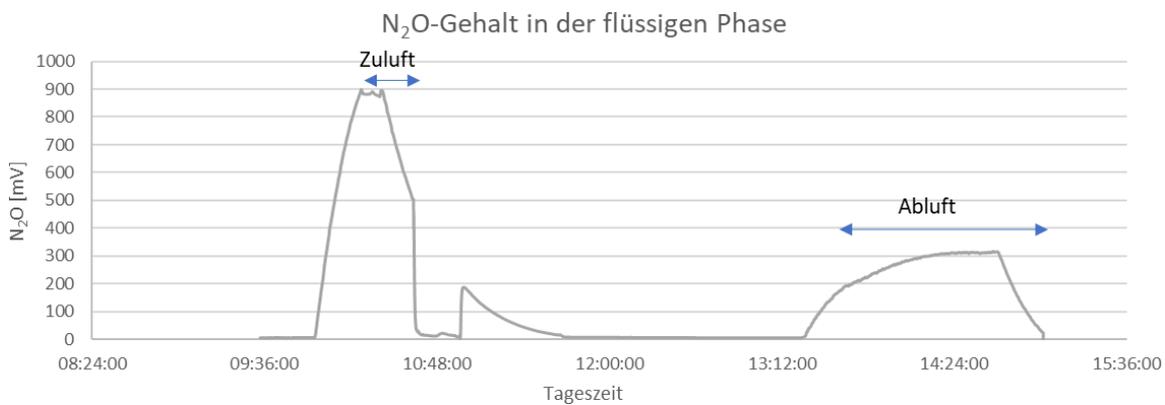


Abbildung 24: Verlauf der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase im Versuch vom 26.01.2023. Die höchste N_2O -Konzentration bei 900 mV entspricht 5000 ppmv in der Zuluft; um ca. 13:30 Versuchsstart mit N_2O -beladener Luft und Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation.

Beim Versuch am 26.01.2023 (Abbildung 23) wurde ein N_2O -Entfernungsgrad von 60% bei einer CSB-Konzentration im Abwasser von 520 mg/L erreicht. Die N_2O -Sonde in der flüssigen Phase (Abbildung 24) zeigte qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie der N_2O -Gasanalyser. Die O_2 -Konzentration schwankte von 0,4 bis 1,8 mg/L. Die Schwankungen scheinen bei diesem Versuch keinen messbaren Effekt auf die N_2O -Entfernung bewirkt zu haben.

Im Versuch vom 01.02.2023 wurde ein N_2O -Entfernungsgrad in der Abluft von 57% bei einer CSB-Konzentration im Abwasser von i.M. 480 mg/L erreicht. Dieser Versuch dauerte insgesamt 6 Stunden. Die N_2O -Entfernung in der Abluft sank zum Ende hin auf 54 %, was vermutlich mit einer sinkenden CSB-Konzentration im Abwasser zusammenhängt (Abbildung 25). Auch bei diesem Versuch zeigte sich eine gute qualitative Korrelation zwischen den Messwerten der N_2O -Sonde und jenen in der Abluft der Blasensäule (Abbildung 26). Der konstante Verlauf der N_2O -Konzentration deutet darauf hin, dass die ins Wasser übergeführte Lachgas-Fracht sofort vom Belebtschlamm umgesetzt wurde. Ähnlich wie beim Versuch am 26.01.2023 wurde kein Zusammenhang zwischen der N_2O -Entfernung und der O_2 -Konzentration festgestellt. Wie Abbildung 27 veranschaulicht, sank die O_2 -Konzentration in der Blasensäule nach dem

Einschalten der Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation. Die O_2 -Konzentration lag bei diesem Versuch zwischen 0,2 und 1,3 mg/L.

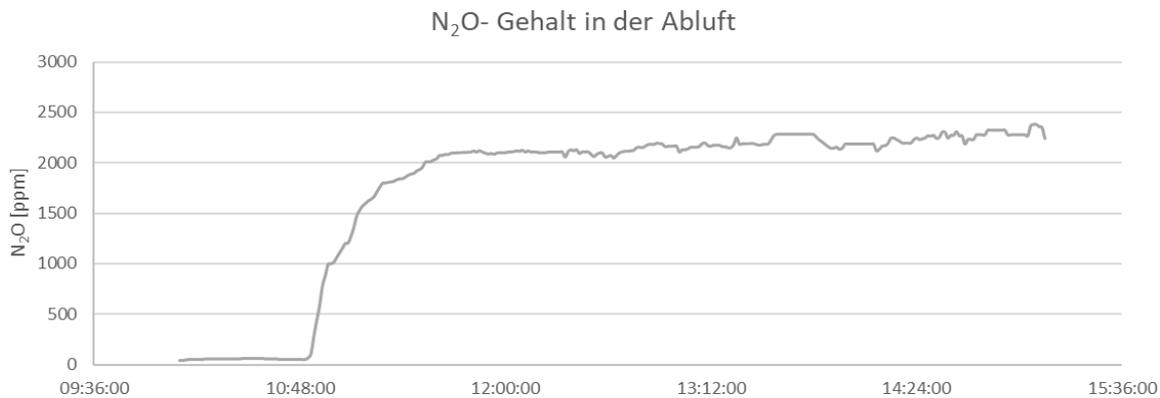


Abbildung 25: Verlauf der N_2O -Konzentration in der Abluft in ppmv im Versuch vom 01.02.2023; ab ca. 10:50 Start der Belüftung mit N_2O -beladener Luft.

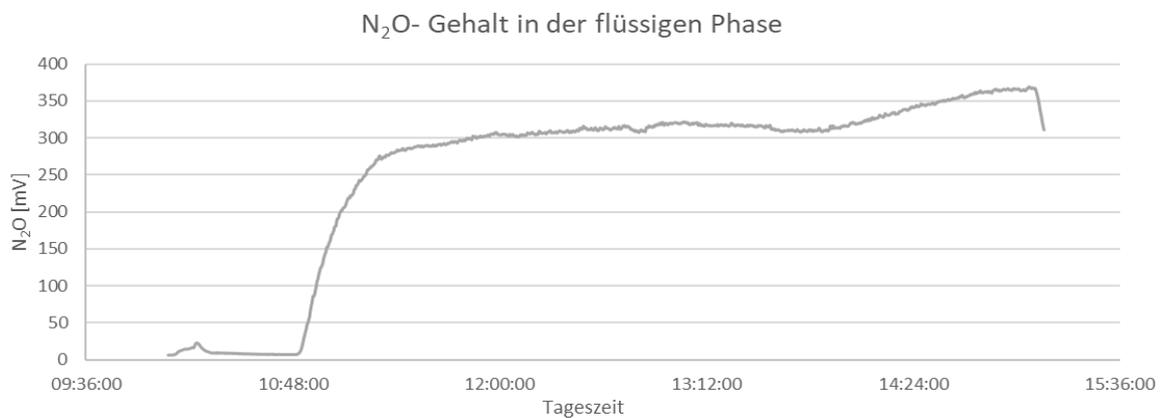


Abbildung 26: Verlauf der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase in mV im Versuch vom 01.02.2023, ab ca. 10:50 Start der Belüftung mit N_2O -beladener Luft.

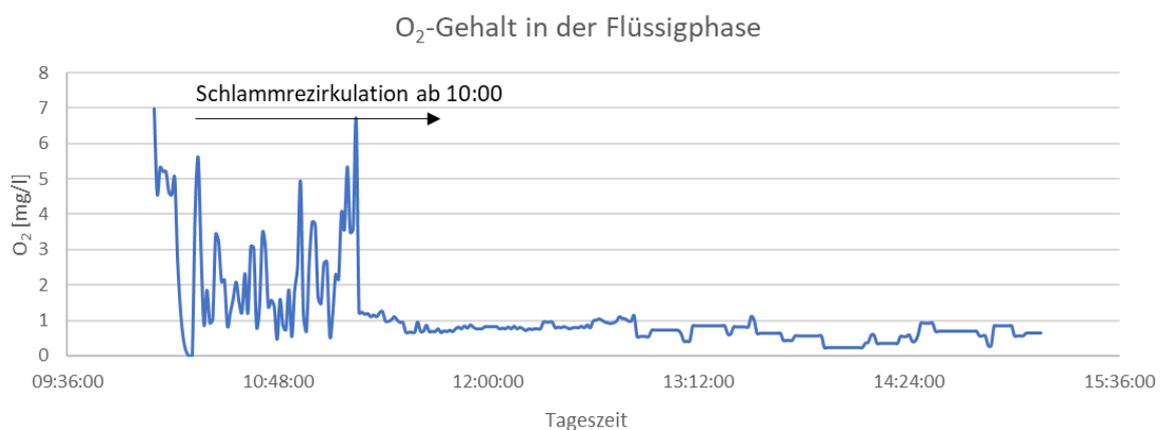


Abbildung 27: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 01.02.2023.

Ein weiteres Beispiel ist der Versuch am 02.02.2023. Bei diesem Versuch wurde ein durchschnittlicher N_2O -Entfernungsgrad in der Abluft von 56% erreicht. Die Rahmenbedingungen hinsichtlich Luftvolumenstrom und Abwasser-Belebtschlamm-

Rezirkulation waren vergleichbar mit den ersten zwei dargestellten Versuchen. Die analytisch bestimmte CSB-Konzentration im Abwasser lag zu Beginn des Versuchs diesmal niedriger, bei 375 mg/L. Im Unterschied zum Versuch am 01.02.2023 sank hier die N₂O-Konzentration ab der vierten Versuchsstunde, wie in Abbildung 28 und Abbildung 29 ersichtlich. Die Verbesserung der N₂O-Entfernung in der zweiten Versuchshälfte lässt sich vermutlich durch die Reduktion der O₂-Konzentration in der flüssigen Phase der Säule von durchschnittlich 0,6 mg/L auf 0,4 mg/L erklären (Abbildung 30). Die O₂-Konzentration lag bei diesem Versuch niedriger als bei den vorherigen, dadurch konnte wahrscheinlich das niedrigere CSB-Angebot im Abwasser kompensiert werden.

Wird davon ausgegangen, dass ein α -Wert von 0,5 richtig ist, stimmen die entfernten Frachten in der Blasensäule gut mit den über den $k_{L,a}$ -Wert errechneten eingetragenen O₂- und N₂O-Frachten überein. Für Sauerstoff liegt der berechnete Eintrag bei einem Luftvolumenstrom von 18 L/h, einem $k_{L,a}$ -Wert von 18 h⁻¹ und ca. 0 mgO₂/L in der flüssigen Phase bei 610 mg O₂/h. Auf Basis der Messungen im Ablauf der Blasensäule, wurde eine O₂-Fracht, die vom Schlamm veratmet wird, von 643 mg O₂/h berechnet. Um diese O₂-Fracht zu veratmen, müsste ein OVC_{max} von ca. 90 mg/L.h vorhanden sein. Da die N₂O-Entfernungsraten jedoch niedrig war, wird vermutet, dass die vorhandene Atmung den limitierenden Faktor darstellte.

Für N₂O liegt der berechnete Eintrag der Zuluft anhand der oben genannten Zuluftmenge und des $k_{L,a}$ -Wertes für N₂O von 5 h⁻¹ und einer angenommenen Konzentration in der flüssigen Phase von ca. 0 mgN₂O/L bei 114 mg N₂O/h. Aus den gemessenen Zuluft- und Abluftfrachten lässt sich eine entfernte N₂O-Fracht von 111 mg N₂O/h errechnen. Die Übereinstimmung der Berechnungen bestätigt die Belastbarkeit der Messergebnisse.



Abbildung 28: Verlauf der N₂O-Konzentration in der Abluft in ppmv im Versuch vom 02.02.2023, ab ca. 09:50 Start der Belüftung mit N₂O-beladener Luft.

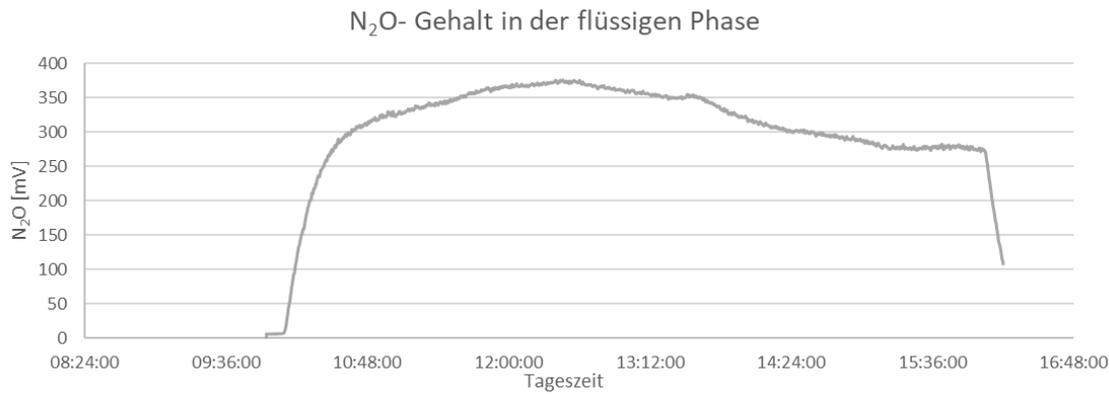


Abbildung 29: Verlauf der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase in mV im Versuch vom 02.02.2023, ab ca. 09:50 Start der Belüftung mit N_2O -beladener Luft.

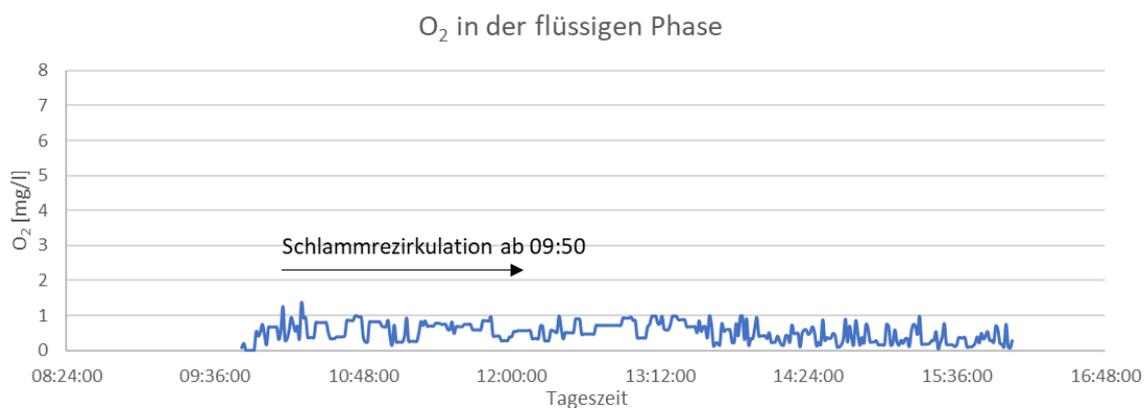


Abbildung 30: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 02.02.2023.

Abbildung 31 zeigt den mittleren N_2O -Entfernungsgrad der drei dargestellten Versuche, aufgetragen als Funktion der CSB-Konzentration im Abwasser im Zulauf des Bio-P-Beckens. Es ist eine leichte proportionale Korrelation zwischen Entfernungsgrad und CSB-Konzentration zu erkennen. Die Auswertung basiert auf den analytisch bestimmten CSB-Konzentrationen, die nur eine Momentaufnahme darstellen, und erlaubt somit nicht, eine eindeutige Aussage über die gesamte Versuchsdauer abzuleiten. Aus diesem Grund wurde ab Mitte Februar eine UVAS-Sonde zur CSB-Bestimmung im Vorlagebehälter der Laborkläranlage installiert, um die Schwankungen der Abwasserzusammensetzung online zu erfassen. Anhand der durchschnittlichen O_2 -Konzentration können keine Zusammenhänge zwischen O_2 -Konzentration und erhöhte N_2O -Reduktion erfasst werden.

Auch die Qualität des CSB im Abwasser spielt eine Rolle bei der N_2O -Reduktion zu N_2 , wobei speziell die Fraktion an schnell abbaubaren CSB und nicht der gesamte CSB von Bedeutung ist. Anhand von Atmungsmessungen wurde retrospektiv der Anteil an schnell abbaubaren gelösten CSB bei 13% der gelösten CSB-Konzentration im Abwasser abgeschätzt. Das entspricht rund 50 mg/L CSB.

Die maximale Kohlenstoffatmung des Belebtschlammes stellte bei den Versuchen wahrscheinlich häufiger den limitierenden Faktor dar als der CSB im Abwasser. Da die Beschickung und der Betrieb der Laborkläranlage im Technikum nicht immer einwandfrei funktionieren, schwankte auch die maximale Kohlenstoffatmung des Belebtschlammes im Belebungsbecken von Woche zu Woche zwischen 50 und 90 mg O₂/(L.h). Durch die Verdünnung mit dem zufließenden Abwasser (Rücklaufverhältnis = 200) ergibt sich im Bio-P-Becken und somit im Zulauf zur Blasensäule eine Atmung von 30 bis 60 mg O₂/(L.h) (Messung mit synthetischem Abwasser). Verglichen mit dem O₂-Eintrag des Versuchs am 02.02.2023 wäre die Atmung unzureichend, um die O₂-Konzentration auf null zu senken. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die maximale Kohlenstoffatmung mit kommunalem Abwasser (Zulauf Laborkläranlage) als Substrat i.M. die Hälfte von jener mit dem synthetischen Medium betrug. In der Blasensäule ist daher eine noch niedrigere Atmung zu erwarten. Diese Feststellungen führten dazu, dass die weiteren Versuche mit halbiertem Luftvolumenstrom durchgeführt wurden.

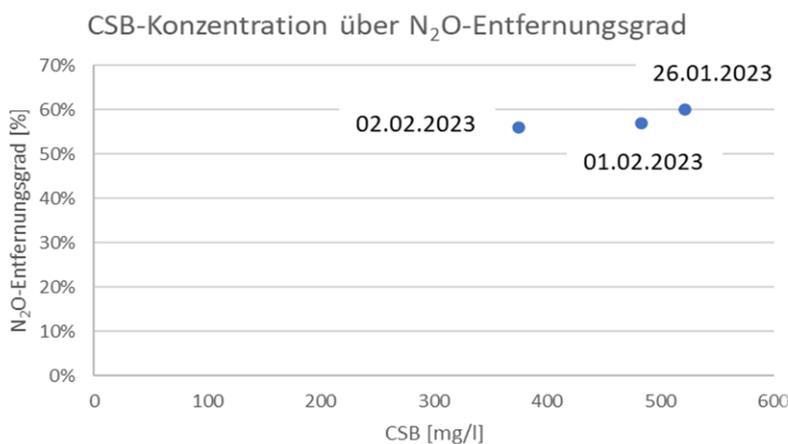


Abbildung 31: Vergleich der Versuche am 26.01., 01.02. und 02.02.2023, in Bezug auf die CSB-Konzentration im Abwasser und den N₂O-Entfernungsgrad in der Abluft.

In der weiteren Folge werden beispielweise drei Versuche, die mit dem gedrosselten Luftvolumenstrom von 9 L/h und Abwasser-Belebtschlammgemisch-Rezirkulation von 6-7 L/h durchgeführt wurden, dargestellt. Für diese Versuche stehen auch die Messungen der CSB-Sonde im Zulauf der Laborkläranlage zur Verfügung. Bei diesen Versuchen war allerdings die N₂O-Sonde defekt und nur teilweise im Betrieb, weshalb im Folgenden die Daten der N₂O-Konzentration in der flüssigen Phase fehlen.

Der Versuch am 28.02.2023 wurde mit einer Schlammrezirkulation von 7 L/h betrieben und erzielte einen N₂O-Entfernungsgrad in der Abluft von 65%. Die CSB-Konzentration war konstant über den ganzen Versuch bei ca. 590 mg/L. Aus Abbildung 32 ist zu entnehmen, dass die N₂O-Konzentration in der Abluft zuerst bei ca. 2000 ppmv lag und zum Ende des Versuches auf 1700 ppmv sank. An diesem Beispiel ist zu sehen, dass die Reduktion der N₂O-Konzentration nicht von

der CSB-Konzentration allein beeinflusst wird, wobei eine Veränderung der CSB-Qualität nicht auszuschließen ist.

In Abbildung 33 ist die O_2 -Konzentration über die Zeit aufgetragen, und es ist ersichtlich, dass die O_2 -Konzentration zum Ende hin tendenziell, mit im Mittel 0,18 mg O_2 /L, etwas geringer als am Anfang ist, wo sie im Mittel bei 0,28 mg O_2 /L lag. Der Konzentrationsunterschied scheint jedoch zu gering zu sein, um die Ursache der Abnahme der N_2O -Konzentration zu sein. Die Abnahme der TS -Konzentration in der Blasensäule (und somit der maximalen heterotrophen Atmung) durch Betriebsumstellungen in der Laborkläranlage könnte auch eine Rolle gespielt haben.

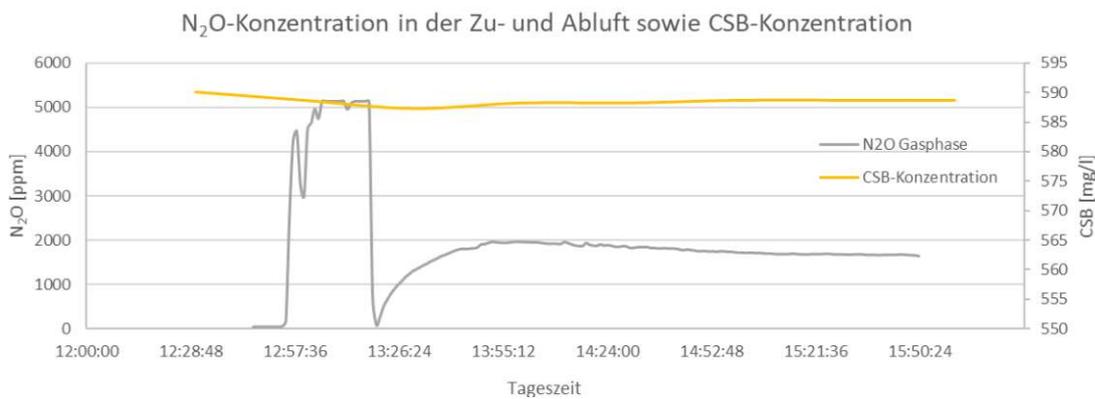


Abbildung 32: N_2O -Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft vom Versuch vom 28.02.2023 (in grau), sowie die Daten der CSB-Messung im Abwasser aus dem Kanal in mg/L (in orange). Die höchste N_2O -Konzentration von 5.000 ppmv wurde direkt in der Zuluft gemessen.

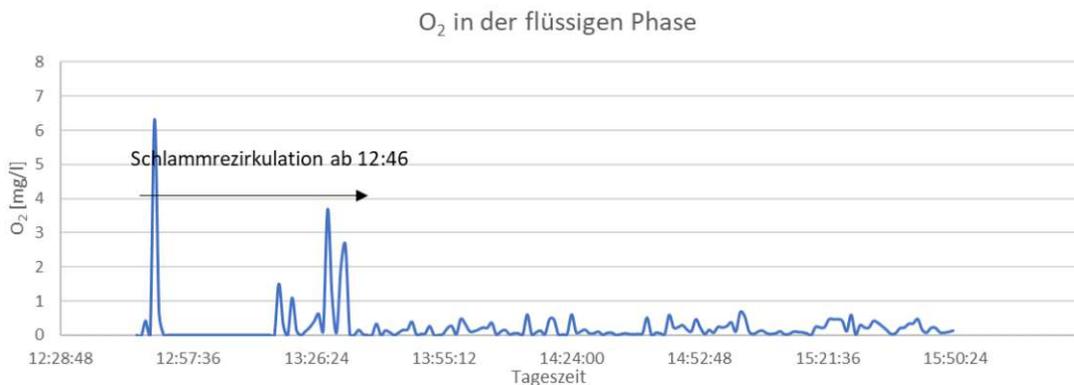


Abbildung 33: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 28.02.2023.

Beim Versuch am 22.03.2023 wurde der höchste N_2O -Entfernungsgrad in der Abluft von 80% erreicht. Die N_2O -Konzentration in der Abluft lag zwischen 1.000 und 1.300 ppmv. Die Blasensäule wurde im Vergleich zum Versuch am 28.02.2023 mit 6 L/h Schlammrezirkulation betrieben. Die CSB-Konzentration laut Online-Sonde schwankte während des Versuchsverlaufes von 423 bis 670 mg/L. Das hatte eine Auswirkung auf die N_2O -Entfernung, wie Abbildung 34 zu entnehmen ist.

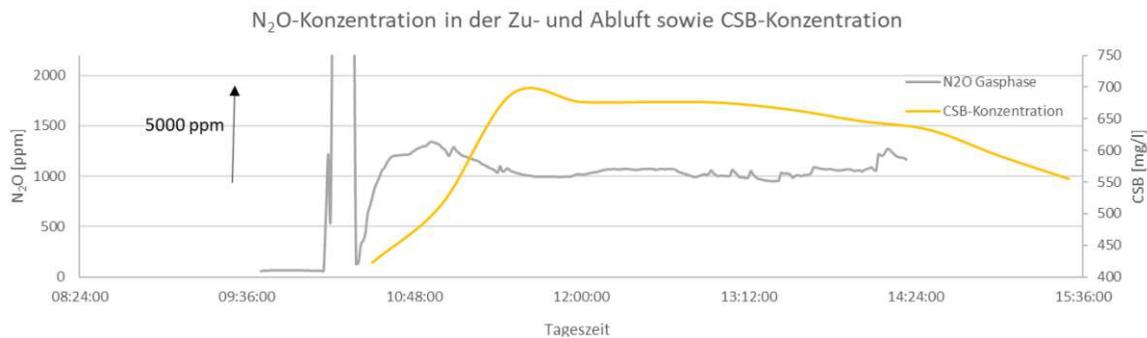


Abbildung 34: Verlauf der N_2O -Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft vom Versuch vom 22.03.2023, (in grau) und der CSB-Messung im Abwasser in mg/L (in orange) Die höchste N_2O -Konzentration von 5.000 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration.

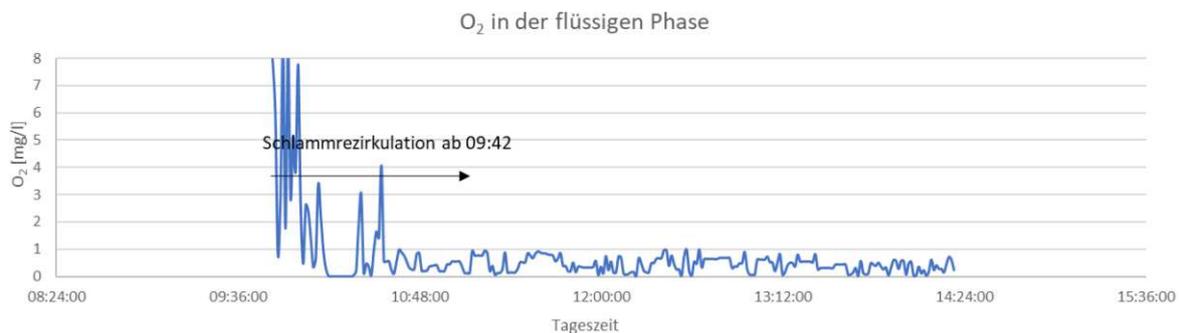


Abbildung 35: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 22.03.2023.

Bei einer CSB-Konzentration von 423 mg/L wurde eine höhere N_2O -Restkonzentration in der Abluft (ca. 1.300 ppmv) im Vergleich zum Versuchszeitraum bei einer CSB-Konzentration von 670 mg/L (ca. 1.000 ppmv) gemessen. In Abbildung 35 ist ersichtlich, dass die O_2 -Konzentration etwas höher als beim vorherigen Versuch lag, was zum einem auf die geringere Schlammrezirkulation zurückzuführen ist. Zum anderen war möglicherweise auch die Atmung des Belebtschlammes niedriger und hat die eingebrachte O_2 -Fracht nicht vollständig umsetzen können. Um die Einflussfaktoren auf die Leistung der Blasensäule besser beurteilen zu können, wurden ab diesem Zeitpunkt Atmungsmessungen intensiviert und bei jedem Versuch durchgeführt.

Beim Versuch am 21.06.2023 wurde erneut ein hoher N_2O -Entfernungsgrad von 76% in der Abluft erreicht. Die N_2O -Konzentration in der Abluft lag anfangs bei ca. 1.400 ppmv und sank dann auf 1.100 ppmv. Die Blasensäule wurde mit 6 L/h Schlammrezirkulation betrieben. Die CSB-Konzentration war am Anfang des Versuches bei 453 mg/L und am Ende bei 519 mg/L. Das hatte möglicherweise eine Auswirkung auf die N_2O -Entfernung, wie aus Abbildung 36 zu entnehmen ist. In Abbildung 37 ist ersichtlich, dass die O_2 -Konzentration teilweise über 0,5 mg O_2 /L lag, was jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die N_2O -Reduktion hatte. Durch den neuen Sondenkopf der O_2 -Sonde konnte nunmehr die O_2 -Konzentration in der Blasensäule ohne Interferenzen durch die Luftblasen gemessen werden.

Bei diesem Versuch wurden Gasproben für die N_2O -Messung über GC-MS genommen. Diese GC-MS-Messungen bestätigen die Werte des IR-Gasanalysers, sowie die eingestellte Verdünnung der Luftpumpe und der N_2O -Luft-Mischeinheit.



Abbildung 36: N_2O -Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft des Versuches vom 21.06.2023, über IR-Analyser. Die N_2O -Messwerte über GC-MS im Vergleich (in Rot). Die höchste N_2O -Konzentration von 5000 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration (in Grau).

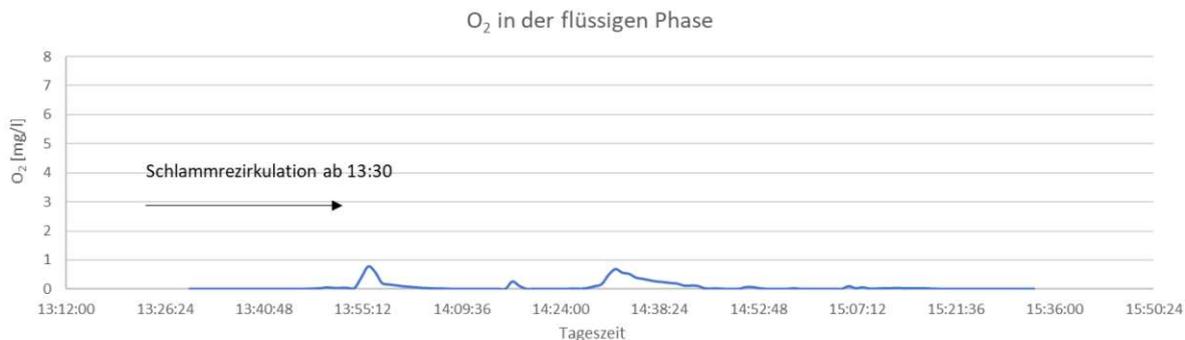


Abbildung 37: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuches am 21.06.2023.

Der sinkende Verlauf der N_2O -Konzentration in der zweiten Hälfte eines Versuches wurde in mehreren Versuchen festgestellt. Ein Grund dafür könnte eine andere Zusammensetzung des CSB in den Nachmittagsstunden sein. Bei 6 L/h Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation wird im Mittel eine gesamte CSB-Fracht pro Stunde von 1000 mg O_2 /h zugeführt. Von diesen 1000 mg/h sind in etwa 13% schnell abbaubar, was 130 mg/h entspricht. Durch die Belüftung wird eine O_2 -Fracht von ca. 335 mg O_2 /h eingetragen, was bedeutet, dass mehr CSB als der schnell abbaubare Anteil abgebaut wird. Die TS-Werte der Säule mit 4,3 g/L passen gut zu den TS-Werten des Belebungsbeckens mit 4,3 g/L, sodass davon auszugehen ist, dass die Atmung im Bio-P-Becken und in der Blasensäule vergleichbar ist.

Bei 9 L/h Belüftung belüftet sich die über den $k_{L,a}$ -Wert von O_2 berechnete Zulauf fracht auf 244 mg O_2 /h. Um diese O_2 -Fracht zu veratmen ist eine OVC_{max} von ca. 32 mg/(L.h) erforderlich. Laut Atmungsmessungen betrug der OVC_{max} zu diesem Zeitpunkt ca. 33 mg/(L.h), sodass daraus abzuleiten ist, dass die Atmung nicht den limitierenden Faktor für den N_2O -Abbau dargestellt hat. Dies ist auch an der Tatsache ersichtlich, dass die O_2 -Konzentration fast durchgehend nahe 0 mg

O_2/L lag. Aus den gemessenen Zu- und Abluftfrachten für N_2O lässt sich eine ins Wasser eingebrachte N_2O -Fracht von 65 mg/h errechnen. Dieser Wert stellt eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Fracht aus dem $k_{L,a}$ -Wert dar, die bei 63 mg N_2O/h lag. Versuche mit dem reduzierten Luftvolumenstrom zeigten einen durchschnittlichen N_2O -Entfernungsgrad in der Abluft von 71%.

5.2.2 Versuche in geschlossenem Abluftmesskreislauf

Bei diesen Versuchen wird die Abluft-Messschleife der Blasensäule als geschlossener Kreislauf betrieben (siehe Abbildung 14 in Kapitel 4.2). Unter diesen Bedingungen ist eine Verdünnung des Abluftvolumenstroms nicht erforderlich, weil die 120 L/h für die IR-Analyser aus dem Gasraum der Blasensäule gleichzeitig entnommen und dorthin wieder zurückgepumpt werden. Darüber hinaus wurde für die Versuche ein Standardgas mit einer N_2O -Konzentration von 41,3 ppmv in Stickstoff verwendet. Aufgrund des geringen Gasvolumens der Blasensäule im Vergleich mit dem Verbrauch der Messgeräte dauert es länger, bis die Luft in der Messschleife durch die tatsächliche Abluft substituiert wird und sich ein Gleichgewicht bei der Messung einstellt. Das konnte bei diesem Versuch mit dem N_2O -Standard anhand der sinkenden O_2 -Konzentration in der Abluft beobachtet werden. Es wurden insgesamt 4 Versuche mit dieser N_2O -Konzentration durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen wurden Gasproben für die N_2O -Messung über GC-MS zur Überprüfung der Abluftkonzentrationen genommen und diese Messergebnisse ergaben eine gute Übereinstimmung mit den IR-Messwerten.

Der Luftvolumenstrom für diese Versuche lag bei 9 L/h. Die Schlammrezirkulation war bei 6 L/h wie bei den letzten vier Versuchen der Versuchsreihe mit offenem Abluftmesskreislauf.

Beim Versuch am 16.06.2023 wurde ein N_2O -Entfernungsgrad von durchschnittlich 72% in der Abluft erreicht, wobei hier eine konstante N_2O -Abluftkonzentration über einen langen Zeitraum nicht erreicht wurde. Die N_2O -Konzentration in der Abluft lag zuerst bei ca. 5 ppmv und stieg dann auf ca. 13 ppmv. Die CSB-Konzentration im Zulauf der Laborkläranlage war am Anfang des Versuches bei 474 mg/L und am Ende bei 1.234 mg/L und somit reichlich im Überschuss für die Denitrifikation von N_2O . Die OVC_{max} Atmung lag mit 75 mg $O_2/(L.h)$ im üblichen Bereich. Ein möglicher Grund für den weiteren Anstieg der N_2O -Abluftkonzentration könnte sein, dass durch die Zunahme der CSB-Konzentration im Zulauf der $k_{L,a}$ -Wert in der Blasensäule abnahm und weniger N_2O in die flüssige Phase verfrachtet wurde. Ab wann die CSB-Konzentration im Abwasser zugenommen hat, kann anhand der online CSB-Sonde nicht abgelesen werden, weil die Sonde bei diesem Versuch nicht ordentlich funktioniert hat. In Abbildung 39 ist ersichtlich, dass die O_2 -Konzentration bei 0 mg/L war, was daran lag, dass in der Zuluft kein Sauerstoff enthalten war. Mit der Lachgas-Sonde konnten Konzentrationsschwankungen vom gelösten N_2O nicht eindeutig gemessen werden, weil die Sonde in diesem Konzentrationsbereich nicht so sensibel ist.

N₂O-Konzentration in der Zu- und Abluft

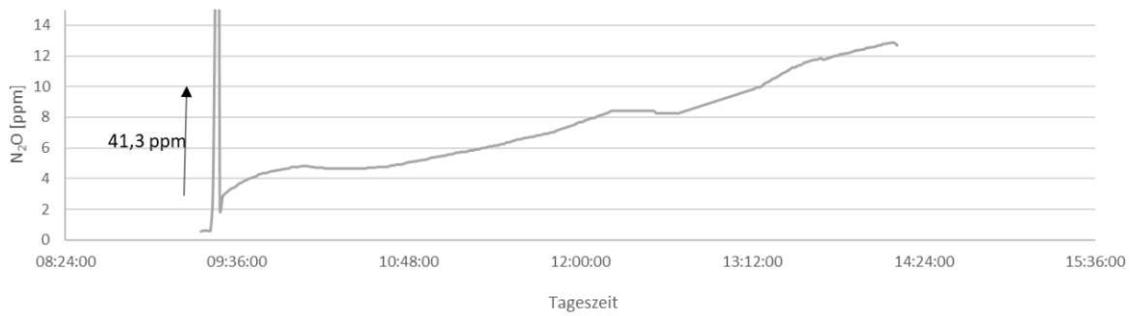


Abbildung 38: N₂O-Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft des Versuches vom 16.06.2023. Die höchste N₂O-Konzentration von 41,3 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration (ohne Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation).

O₂ in der flüssigen Phase

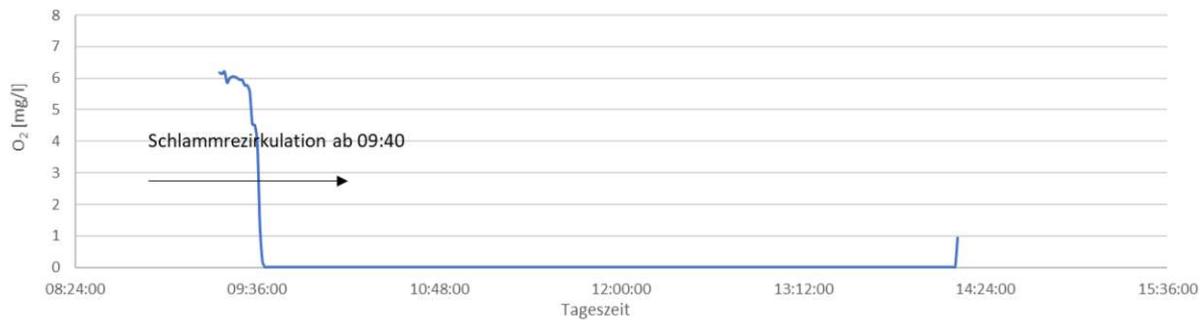


Abbildung 39: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuches am 16.06.2023.

Beim Versuch am 22.06.2023 wurde ein N₂O-Entfernungsgrad in der Abluft von durchschnittlich 54% erreicht, was deutlich unter dem vorangegangenen Versuch liegt. Die N₂O-Konzentration in der Abluft stabilisierte sich bei ca. 19 ppmv. Die CSB-Konzentration war am Anfang des Versuches bei 453 mg/L und am Ende bei 519 mg/L. An diesem Beispiel ist erkennbar, dass die Einstellung des Gleichgewichtes im System lange dauert (Abbildung 40), bis ein konstanter Abluftwert erreicht wurde. Abbildung 41 zeigt, dass in der flüssigen Phase kein Sauerstoff vorhanden ist (O₂-Konzentration lag bei 0 mg/L).



Abbildung 40: N₂O-Konzentration in ppmv (in Grau) in der Zu- und Abluft des Versuches vom 22.06.2023 über IR-Analyser. Die N₂O-Messwerte über GC-MS im Vergleich (in Rot). Die höchste N₂O-Konzentration von ca. 41,3 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration.

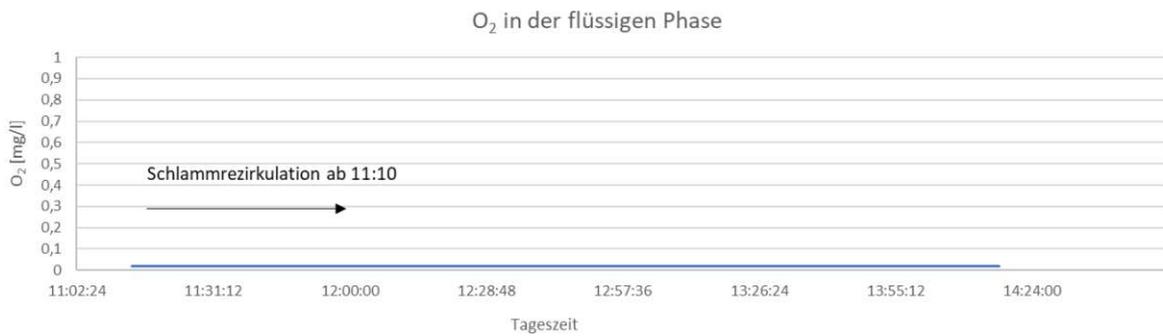


Abbildung 41: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuches am 16.06.2023.

Die Ergebnisse bei 41,3 ppmv in der Zuluft zeigen durch die niedrigeren N₂O-Entfernungsgrade, dass mit einer niedrigeren Zuluft-Konzentration und somit einer niedrigeren N₂O-Konzentration in der flüssigen Phase die Umsatzrate der denitrifizierenden Bakterien in Bezug auf N₂O geringer ist. Die N₂O-Sättigungskonzentration in der flüssigen Phase bei 22°C beträgt bei 41,3 ppmv lediglich 0,05 mg/L, bei 5000 ppmv 5,9 mg/L. Die eingetragene N₂O-Fracht in die flüssige Phase ist entsprechend dem Sättigungswert auch geringer, bezogen auf die N₂O-Fracht in der Zuluft, ist jedoch anteilmäßig gleich (ca. 68%).

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Masterarbeit umfasste Versuche, die zwischen Dezember 2022 und Juni 2023 durchgeführt wurden, um Distickstoffmonoxid (N_2O) aus Luftvolumenströmen mittels einer einstufigen Blasensäule im Labormaßstab zu entfernen. Die Arbeit konzentrierte sich auf die Auswertung der bis Juni 2023 durchgeführten Versuche. Zunächst wurde die Funktionsfähigkeit der Blasensäule überprüft, gefolgt von Experimenten zur Bestimmung des $k_{L,a}$ -Werts für Sauerstoff und N_2O . Diese Tests halfen bei der Ermittlung der Leistung der installierten Belüftungseinheit. Die "Reinwasserversuche" wurden sowohl als Adsorptions- als auch als Desorptionsversuche durchgeführt.

Die Ergebnisse der $k_{L,a}$ -Versuche bei einem Luftvolumenstrom von 18 L/h zeigen, dass der $k_{L,a}$ -Wert für Sauerstoff etwa zwischen 18 und 19,5 h^{-1} lag, während der $k_{L,a}$ -Wert für N_2O im Bereich von 4,3 bis 4,7 h^{-1} lag. Somit ist der $k_{L,a}$ -Wert von Sauerstoff etwa 4-mal größer als der von N_2O . Dies hat Bedeutung für die Frachten von N_2O und Sauerstoff, die in der Blasensäule in die flüssige Phase gelangen. Diese Ergebnisse deuten auf einen signifikanten Unterschied im Massentransferverhalten zwischen Sauerstoff und N_2O hin, obwohl das theoretische Diffusionsverhalten der beiden Gase ähnlich ist. Die Abweichungen könnten auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der Gase im Wasser zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden Zusammenhänge und Rahmenbedingungen wichtig ist, insbesondere für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens.

Zukünftige Versuche sind im Projekt ReLaKAN geplant, um die $k_{L,a}$ -Werte in einer höheren Blasensäule zu untersuchen, da angenommen wird, dass der $k_{L,a}$ -Wert von der Höhe der Säule beeinflusst wird.

Die Messungen der N_2O -Sonde in der Flüssigphase liefern eher qualitative Informationen und sind für die Quantifizierung der N_2O -Frachten eingeschränkt. Es wurde z.B. eine Diskrepanz zwischen den gemessenen N_2O -Konzentrationen bei der Sättigung und den theoretischen Sättigungswerten nach dem Henry-Gesetz festgestellt.

Die Ergebnisse in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 beschreiben eine Reihe von Laborexperimenten, die darauf abzielten, den Einfluss verschiedener Parameter auf die Denitrifikation von Lachgas (N_2O) in einem Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch zu untersuchen. Die Versuche wurden in einer denitrifizierenden, einstufigen Blasensäule durchgeführt und umfassten unterschiedliche Einstellungen der Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation, des Luftvolumenstroms sowie der CSB-Konzentration im Abwasser. Dabei wurde anhand der gemessenen Zuluft- und Abluftkonzentrationen und Luftvolumenströmen die N_2O -Entfernung für alle untersuchten Einstellungen ermittelt. Erste Versuche wurden mit einem Luftvolumenstrom von 18 L/h durchgeführt, hierbei traten bei einer Rezirkulationsrate des Abwasser-Schlamm-Gemischs bis 10

L/h zu hohe O_2 -Konzentration (0,5-1 mgO_2/L) in der flüssigen Phase auf, wodurch die Denitrifikation von N_2O die Entfernung auf ca. 55% beschränkte. Weil die Rezirkulationsraten größer 10 L/h durch die hydraulischen Verhältnisse in der Blasensäule nicht möglich waren, wurden die späteren Versuche unter reduziertem Luftvolumenstrom (9 L/h) durchgeführt, um die eingebrachte O_2 -Fracht zu verringern. Unter diesen Bedingungen konnte mit Abwasser-Belbtschlamm-Rezirkulation von 5 bis 7 L/h die O_2 -Konzentration unter 0,5 mg/L gehalten werden, was die Denitrifikation begünstigte. Hier wurden N_2O -Entfernungsgrade von 65-80% erreicht.

Die Ergebnisse der Laborversuche legen nahe, dass neben der O_2 -Konzentration zusätzliche Faktoren wie die Verfügbarkeit an schnell abbaubarem CSB und die Umsatzrate der heterotrophen Bakterien im Belebtschlamm eine wichtige Rolle beim N_2O -Entfernungsgrad spielen. Die Erhöhung der Rezirkulationsrate führte nicht immer zu einer erhöhten N_2O -Reduktion, was auf komplexe Zusammenhänge zwischen den verschiedenen biologischen Prozessen im System hinweist. Eine gesteigerte Rezirkulation erhöht die CSB-Fracht, die für die Denitrifikation zu Verfügung steht, aber die maximal mögliche Atmung ist auch von der Konzentration der Bakterien abhängig.

Die Versuche im geschlossenen Abluftmesskreislauf zeigten ebenfalls variable Ergebnisse. Der N_2O -Entfernungsgrad lag zwischen 54 und 72% und wurde vorwiegend durch die CSB-Konzentration im Abwasser beeinflusst.

Die gelöste N_2O -Fracht, die die Blasensäule verlässt und in den Ablauf gelangt, kann analytisch nicht quantifiziert werden. Basierend auf den Versuchsergebnissen und den günstigen Betriebsbedingungen für die Denitrifikation in der Blasensäule wird diese N_2O -Fracht jedoch als sehr gering eingeschätzt, was nur wenige Prozent der N_2O -Fracht in der Zuluft entspricht.

Insgesamt trugen die Versuche dazu bei, die Einflussfaktoren auf die Denitrifikation von N_2O besser zu verstehen und die optimalen Prozessbedingungen zu ermitteln, um dieses Treibhausgas zu reduzieren.

Für die Implementierung in den großtechnischen Maßstab bedeuten die Ergebnisse der Messungen, dass ca. 0,4 L/EW Becken-Volumen benötigt wird. Großtechnisch wird das Ergebnis der N_2O -Entfernung der vorhandenen Atmung des Belebtschlammes sowie von der Sauerstoffausnutzung des Belüftungssystems in der Trübwasserbehandlung abhängig sein. Vor allem diese Anhaltspunkte bestimmen die mögliche Implementierung des untersuchten Konzepts zur N_2O -Reduktion in der Abluft direkt im Bio-P-Becken der Kläranlage.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Entfernung von Lachgas aus Abluftströme von Kläranlagen. Da Lachgas (N_2O) ein äußerst starkes Treibhausgas ist, ist es von großer Bedeutung, die Emissionen dieses Gases zu minimieren. Obwohl die direkten N_2O -Emissionen von Kläranlagen im Vergleich zum Gesamtausstoß gering sind, sollte ihre Reduzierung dennoch ein Ziel sein, um unseren Beitrag zum Klimaschutz zu leisten.

Hier werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und die Zielsetzung im Kontext der Forschungsfrage und des aktuellen Wissensstandes zusammenfassend reflektiert. Außerdem werden die folgenden drei Forschungsfragen nochmals zusammenfassend beantwortet: i) Welche Verfahren zur Reduktion von Lachgas -Emissionen existieren? ii) Wie können diese Verfahren auf Kläranlagen implementiert werden? iii) Wie eignet sich ein einstufiger denitrifizierende Biowäscher zur Reduktion von Lachgas?

Es gibt mehrere gängige Verfahren zur Reduzierung von N_2O -Emissionen. Gemäß der Literatur wird zwischen chemisch-physikalischen und biologischen Verfahren unterschieden. Die chemisch-physikalischen Methoden erfordern hohe Drücke und Temperaturen, die auf kommunalen Kläranlagen normalerweise nicht vorhanden sind und somit weniger geeignet sind. Unter den biologischen Methoden sind denitrifizierende Biofilter und Biowäscher zu nennen. Aufgrund ihrer begrenzten Steuerbarkeit sind Biofilter für Kläranlagen weniger geeignet, da die N_2O -Fracht erheblich schwanken kann. Im Gegensatz dazu sind Biowäscher besser geeignet, da sie besser mit diesen Schwankungen umgehen können und leichter steuerbar sind. Biowäscher können einstufig oder zweistufig ausgeführt werden, wobei zweistufige Anlagen das Risiko von Kurzschlussströmen und Verstopfungen des Festbettreaktors bergen. Einstufige Biowäscher sind leichter handhabbar und einfacher auf großtechnischen Kläranlagen zu implementieren. Dafür kann die Abluft der Nebenstrombehandlung oder die Abluft des Belebungsbeckens lediglich in ein vorgeschaltetes Denitrifikationsbecken oder in ein Bio-P-Becken eingeblasen werden. Um die Funktion des Beckens aufrechtzuerhalten, muss die Sauerstoffkonzentration trotz der Zuluft auf Null gehalten werden, wobei die Atmung des Schlammes eine Rolle spielen.

Chemisch-physikalische Verfahren werden vorwiegend aufgrund hohen Energieverbrauchs ausgeschlossen. Biofilter, obwohl sie kostengünstig und für Geruchsbeseitigung geeignet, sind aufgrund ihrer schweren Steuerbarkeit und des hohen Sauerstoffgehalts aus der Belebung ungeeignet für die N_2O -Entfernung. Biowäscher, besonders einstufige, erscheinen am besten geeignet für Kläranlagen, da sie gut steuerbar sind und N_2O -Schwankungen gut bewältigen

können. Die Implementierung eines anoxischen Festbettreaktors auf Kläranlagen wird als problematisch betrachtet, hauptsächlich aufgrund von Verstopfungs- und Kurzschlussströmungsproblemen. Der Fokus der großtechnischen Implementierung liegt auf der Möglichkeit, N_2O -beladene Abluft direkt in das Bio-P-Becken der Kläranlage einzubringen, da hier optimale Bedingungen für den N_2O -Abbau herrschen. Die Umsetzung dieses Konzepts in großtechnischem Maßstab hängt von Faktoren wie der vorhandenen Atmung des Belebtschlammes und der Sauerstoffzufuhr des Belüftungssystems ab.

Nach umfangreicher Literaturrecherche wurde im Rahmen der Diplomarbeit als Teil des Projektes ReLaKAN ein einstufiger Biowäscher im Labormaßstab experimentell untersucht. Bei diesem Verfahren wird mit N_2O angereicherte Luft in eine mit Belebtschlamm und Abwasser beschickte Blasensäule eingeblasen und die ins Wasser eingetragene N_2O -Fracht durch die denitrifizierenden Bedingungen in der Säule zu molekularem Stickstoff reduziert. Zur Quantifizierung der N_2O -Entfernung wurden Messungen in der Abluft und in der flüssigen Phase im Labor durchgeführt. In zahlreichen Versuchen im offenen und geschlossenen Gas-Kreislauf mit N_2O -Zuluft-Konzentrationen zwischen 40 und 6.000 ppmv lag die N_2O -Entfernung zwischen 50 und 80 %. Diese Werte sind im Vergleich zur Literatur als sehr zufriedenstellend anzusehen. Dennoch sind gewisse Bedingungen erforderlich, um das Verfahren erfolgreich anzuwenden, darunter das Vorhandensein von schnell abbaubarem CSB, die Abwesenheit von Sauerstoff, die Atmung der Bakterien, eine geeignete Belüftungseinheit und -steuerung sowie eine geeignete Beckentiefe.

In Zukunft werden weitere Versuche im Rahmen des ReLaKAN-Projekts durchgeführt, um zusätzliche Steuerungsmöglichkeiten und potenzielle Einschränkungen aufzudecken. Ziel ist es, dieses Verfahren in naher Zukunft im großtechnischen Maßstab auf Kläranlagen zu untersuchen und flächendeckend auf Kläranlagen mit Trübwasserbehandlung im Nebenstrom zu implementieren, um den CO_2 -Fußabdruck der Abwasserreinigung zu verringern.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Globale N ₂ O Bilanz. Grafik entnommen aus Global Carbon Project (Tian, 2022)	8
Abbildung 2: Anteil der Treibhausgase an den Gesamtemissionen in Österreich. Grafik entnommen aus dem Klimaschutzbericht 2021 des Umweltbundesamtes (Abb. 20) (Tian, 2022).	8
Abbildung 3: CH ₄ und N ₂ O-Emissionen aus der Abwasserbehandlung- und Entsorgung. Grafik entnommen aus dem Klimaschutzbericht 2021 des Umweltbundesamtes (Abb.46). (Anderl et al., 2021)	9
Abbildung 4. Entstehungspfade für Lachgas bei der Nitrifikation und Denitrifikation während der biologischen Stickstoffentfernung, Abbildung verändert nach Parravicini et al. (2016)	11
Abbildung 5: N ₂ O-Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur (Weiss & Price, 1980)	14
Abbildung 6. Korrelation zwischen Stickstoffentfernung (% Ges.N) der Kläranlage und der Lachgasemission in % der Stickstofffracht im Kläranlagen-Zulauf, die strichlierten Linien sind das Konfidenzintervall der Regressionsanalyse ($\alpha = 0,95$). Abbildung verändert nach Valkova et al. (2021).	16
Abbildung 7 Schematische Darstellung von (a) zweistufiger NSCR, (b) SCR und (c) katalytisches Verfahren zur von N ₂ O-Reduktion. Quelle:Frutos et al. (2018).	20
Abbildung 8: Vereinfachtes Schema von einem Biofilter und einem Biowäscher zur N ₂ O-Entfernung aus Luftströmen (Frutos et al., 2018).	23
Abbildung 9: Verfahrensschema des N ₂ O-Biowäschers adaptiert von Frutos et al. (2016) .	30
Abbildung 10: Schemadarstellung der Messausführung mit offenem Messkreislauf des Abluftstromes.....	36
Abbildung 11: a) Gasaufbereitungssystem vor den IR-Analysern. Legende: 1 Entnahmestelle; 2 Entnahmeleitung; 3 Gaskühler; 4 Feinfilter; 5 Messgaspumpe; 6 Vorfilter; 7 Schlauchpumpe für Kondensatableitung. b) Aufbau der Luftpumpe von innen (aus Parravicini et al., 2015)	37
Abbildung 12: IR-Analyser für die Messung der N ₂ O-Konzentration in den Luftströmen (Firma Thermo Scientific).	38
Abbildung 13: Analyser Infracal 80 (Firma SAXON) für die Messungen von N ₂ O, CO ₂ und O ₂ in den Luftströmen.....	39
Abbildung 14: Schemadarstellung der Messausführung mit geschlossenem Messkreislauf des Abluftstromes.....	39

Abbildung 15: Amperometer (links), N ₂ O-Mikrosensor (rechts) (entnommen aus Parravicini et al., 2015).	42
Abbildung 16: Kalibrationskurven des N ₂ O-Sensors bei gleicher Temperatur zu unterschiedlichen Zeitpunkten.	43
Abbildung 17: Screenshot von iTUWmon.Examine mit den Ganglinien der angeschlossenen Messgeräte bzw. Sonden.	44
Abbildung 18: Schemadarstellung der Laborkläranlage im Technikum des Instituts (Fa. Adiro, 2015).	47
Abbildung 19: Theoretischer Verlauf des Sauerstoffgehaltes bei einem Absorption- und Desorptionsversuch. c*: die scheinbare Sauerstoffsättigungskonzentration; β: „Salzfaktor“; cS: berechnete Sauerstoff-Sättigungskonzentration. (Matsche, et al., 2019)	50
Abbildung 20: Profil der Konzentration an gelösten Sauerstoff in mg/L bei einem k _{LA} -Absorptionsversuch am 01.12.2022.	53
Abbildung 21: Verlauf der Konzentration am gelösten N ₂ O in mV bei einem k _{LA} -Absorptions- und Desorptionsversuch am 01.12.2022.	53
Abbildung 22: Verlauf der N ₂ O-Konzentration in der Abluft der Blasensäule in ppmv bei einem k _{LA} -Desorptionsversuch am 01.12.2022.	54
Abbildung 23: Verlauf des N ₂ O-Gehalts in der Abluft der Blasensäule im Versuch vom 26.01.2023. Die höchste N ₂ O-Konzentration von 5000 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration; um ca. 13:30 Versuchsstart mit N ₂ O-beladener Luft und Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation.	58
Abbildung 24: Verlauf der N ₂ O-Konzentration in der flüssigen Phase im Versuch vom 26.01.2023. Die höchste N ₂ O-Konzentration bei 900 mV entspricht 5000 ppmv in der Zuluft; um ca. 13:30 Versuchsstart mit N ₂ O-beladener Luft und Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation.	58
Abbildung 25: Verlauf der N ₂ O-Konzentration in der Abluft in ppmv im Versuch vom 01.02.2023; ab ca. 10:50 Start der Belüftung mit N ₂ O-beladener Luft.	59
Abbildung 26: Verlauf der N ₂ O-Konzentration in der flüssigen Phase in mV im Versuch vom 01.02.2023, ab ca. 10:50 Start der Belüftung mit N ₂ O-beladener Luft.	59
Abbildung 27: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 01.02.2023.	59
Abbildung 28: Verlauf der N ₂ O-Konzentration in der Abluft in ppmv im Versuch vom 02.02.2023, ab ca. 09:50 Start der Belüftung mit N ₂ O-beladener Luft.	60
Abbildung 29: Verlauf der N ₂ O-Konzentration in der flüssigen Phase in mV im Versuch vom 02.02.2023, ab ca. 09:50 Start der Belüftung mit N ₂ O-beladener Luft.	61
Abbildung 30: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 02.02.2023.	61

Abbildung 31: Vergleich der Versuche am 26.01., 01.02. und 02.02.2023, in Bezug auf die CSB-Konzentration im Abwasser und den N₂O-Entfernungsgrad in der Abluft. 62

Abbildung 32: N₂O-Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft vom Versuch vom 28.02.2023 (in grau), sowie die Daten der CSB-Messung im Abwasser aus dem Kanal in mg/L (in orange). Die höchste N₂O-Konzentration von 5.000 ppmv wurde direkt in der Zuluft gemessen..... 63

Abbildung 33: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 28.02.2023. 63

Abbildung 34: Verlauf der N₂O-Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft vom Versuch vom 22.03.2023, (in grau) und der CSB-Messung im Abwasser in mg/L (in orange) Die höchste N₂O-Konzentration von 5.000 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration. 64

Abbildung 35: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 22.03.2023. 64

Abbildung 36: N₂O-Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft des Versuches vom 21.06.2023, über IR-Analyser. Die N₂O-Messwerte über GC-MS im Vergleich (in Rot). Die höchste N₂O-Konzentration von 5000 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration (in Grau). 65

Abbildung 37: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 21.06.2023. 65

Abbildung 38: N₂O-Konzentration in ppmv in der Zu- und Abluft des Versuches vom 16.06.2023. Die höchste N₂O-Konzentration von 41,3 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration (ohne Abwasser-Belebtschlamm-Rezirkulation). 67

Abbildung 39: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 16.06.2023. 67

Abbildung 40: N₂O-Konzentration in ppmv (in Grau) in der Zu- und Abluft des Versuches vom 22.06.2023 über IR-Analyser. Die N₂O-Messwerte über GC-MS im Vergleich (in Rot). Die höchste N₂O-Konzentration von ca. 41,3 ppmv entspricht der Zuluftkonzentration. 68

Abbildung 41: Verlauf der Sauerstoffkonzentration in der flüssigen Phase in der Blasensäule während des Versuchs am 16.06.2023. 68

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Dimensionierungsrichtwerte bei gleichmäßiger Lachgasfracht und bei mittlerer Abgastemperatur von 20°C (Kühn & Brückner, 1994)	26
Tabelle 2: Vor- und Nachteile von Biofiltern.....	27
Tabelle 3: Vor- und Nachteile von zweistufigen Biowäschern.....	32
Tabelle 4: Überblick über die verschiedenen Versuchsbedingungen der durchgeführten Laborversuche.....	56

9 Literaturverzeichnis

- Akdeniz, N., Janni, K. A., & Salnikov, I. A. (2011). Biofilter performance of pine nuggets and lava rock as media. *Bioresource Technology*, *102*(8), 4974–4980. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.058>
- Anderl, M., Bartel, A., Geiger, K., Gugele, B., Gössl, M., Haider, S., Heinfellner, H., Heller, C., Köther, T., & Krutzler, T. (2021). *Klimaschutzbericht 2021* (S. 231).
- Baeten, J. E., Van Loosdrecht, M. C. M., & Volcke, E. I. P. (2020). When and why do gradients of the gas phase composition and pressure affect liquid-gas transfer? *Water Research*, *178*, 115844. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115844>
- Beier, M., Freyschmidt, A., Trautmann, N., & Vogel, B. (2022). *Abschlussbericht des Forschungsprojektes MiNzE (Minimierung des CO₂-Footprint durch angepasste Verfahrensentwicklung in der Prozesswasserbehandlung – Erprobung des MiNzE-Verfahrens im getauchten Festbett)* [Abschlussbericht]. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover.
- Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., & Althoff, R. (2008). The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews*, *50*(4), 492–531. <https://doi.org/10.1080/01614940802480122>
- Conthe, M., Lycus, P., Arntzen, M. Ø., Ramos Da Silva, A., Frostegård, Å., Bakken, L. R., Kleerebezem, R., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2019). Denitrification as an N₂O sink. *Water Research*, *151*, 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.087>
- DWA-MerkblattM209. (2007). *Messung der Sauerstoffzufuhr von Belüftungseinrichtungen in Belebungsanlagen in Reinwasser und in belebtem Schlamm*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- Foley, J., Haas, D. de, Yuan, Z., & Lant, P. (2010). Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants. *Water Research*, *44*(3), 831–844. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.033>
- Frutos, O. D., Arvelo, I. A., Pérez, R., Quijano, G., & Muñoz, R. (2015). Continuous nitrous oxide abatement in a novel denitrifying off-gas bioscrubber. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *99*(8), 3695–3706. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6329-8>
- Frutos, O. D., Barriguín, G., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Assessing the influence of the carbon source on the abatement of industrial N₂O emissions coupled with the synthesis of added-value bioproducts. *Science of The Total Environment*, *598*, 765–771. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.161>
- Frutos, O. D., Cortes, I., Cantera, S., Arnaiz, E., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Nitrous Oxide Abatement Coupled with Biopolymer Production As a Model GHG Biorefinery for Cost-Effective Climate Change Mitigation. *Environmental Science & Technology*, *51*(11), 6319–6325. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00643>
- Frutos, O. D., Quijano, G., Aizpuru, A., & Munoz, R. (2018). A state-of-the-art review on nitrous oxide control from waste treatment and industrial sources. *Biotechnology advances*, *36*(4), 1025–1037.
- Frutos, O. D., Quijano, G., Pérez, R., & Muñoz, R. (2016). Simultaneous biological nitrous oxide abatement and wastewater treatment in a denitrifying off-gas bioscrubber. *Chemical Engineering Journal*, *288*, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.088>
- Gmehling, J. (2010). *Vapor liquid equilibrium data collection. 2 m = Suppl. 10: Alcohols: Alcohols: Supplement 10; Organic hydroxy compounds: C 5+ -alcohols and phenols / J. Gmehling; U. Onken*. DECHEMA.
- Goreau, T. J., Kaplan, W. A., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Valois, F. W., & Watson, S. W. (1980). Production of NO₂⁻ and N₂O by Nitrifying Bacteria at Reduced Concentrations of Oxygen. *Applied and Environmental Microbiology*, *40*(3), 526–532. <https://doi.org/10.1128/aem.40.3.526-532.1980>

- Hanaki, K., Hong, Z., & Matsuo, T. (1992). Production of Nitrous Oxide Gas during Denitrification of Wastewater. *Water Science and Technology*, 26(5–6), 1027–1036. <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0544>
- Held, M. (2010, März 22). Umrechnung ppm in mg/m³. *ABC-Gefahren - Blog*. <https://www.abc-gefahren.de/blog/2010/03/22/umrechnung-ppm-in-mgm3/>
- Helmer-Madhok, C. (2004). *Stickstoffelimination in Kläranlagen: Neue und bewährte Wege*. Ökom-Verl.
- Intergovernmental Panel On Climate Change (Ippc) (Hrsg.). (2023). *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (1. Aufl.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157926>
- Kuai, L., & Verstraete, W. (1998). Ammonium Removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(11), 4500–4506. <https://doi.org/10.1128/AEM.64.11.4500-4506.1998>
- Kühn, V., & Brückner, H. (1994). *N₂O in Kläranlagen—Teilprojekt 6: Untersuchung von Möglichkeiten der biologischen N₂O-Vermindeung* [Document]. TU Dresden. https://tu-dresden.de/bu/umwelt/hydro/isi/sww/die-professur/arbeitsgruppe-abwasserbehandlung/forschungsprojekte/n2o-in-kläranlagen-1994?set_language=en
- Law, Y., Ye, L., Pan, Y., & Yuan, Z. (2012). Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367(1593), 1265–1277. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0317>
- Marnellos, G. E., Efthimiadis, E. A., & Vasalos, I. A. (2004). Simultaneous Catalytic Reduction of NO_x and N₂O in an In/Al₂O₃– Ru/Al₂O₃ Dual-Bed Reactor in the Presence of SO₂ and H₂O. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(10), 2413–2419.
- Matsche, N., Kreuzinger, N., Saracevic, E., Parravicini, V., & Svardal, K. (2019). *Laborübung Versuchswesen, Wasserversorgung und Abwasserreinigung*.
- Matthew C Hood, Sanjay B Shah, Praveen Kolar, & Larry F Stikeleather. (2011). Design and Operation of a Biofilter for Treatment of Swine House Pit Ventilation Exhaust. *2011 Louisville, Kentucky, August 7 - August 10, 2011*. 2011 Louisville, Kentucky, August 7 - August 10, 2011. <https://doi.org/10.13031/2013.37394>
- ÖWAV. (2021). *Benchmarking für Kläranlagen, Öffentlicher Bericht 2021*. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaftsverband und Kommunal Kredit Public Consulting.
- Park, K. Y., Inamori, Y., Mizuochi, M., & Ahn, K. H. (2000). Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration. *Journal of bioscience and bioengineering*, 90(3), 247–252.
- Parravicini, V., Böhler, S., Emile Van Eygen, Amann, A., Svardal, Karl, & Krampe, Jörg. (2015). *Ein nachhaltiges Konzept für die kommunale Abwasserreinigung der Zukunft* [Abschlussbericht].
- Parravicini, V., Böhler, S., Van Eygen, E., Amann, A., Svardal, K., & Krampe, J. (2020). *Endbericht- Ein nachhaltiges Konzept für die kommunale Abwasserreinigung der Zukunft*.
- Parravicini, V., Svardal, K., & Krampe, J. (2016). Greenhouse Gas Emissions from Wastewater Treatment Plants. *Energy Procedia*, 97, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.067>
- Peng, L., Ni, B.-J., Erler, D., Ye, L., & Yuan, Z. (2014). The effect of dissolved oxygen on N₂O production by ammonia-oxidizing bacteria in an enriched nitrifying sludge. *Water Research*, 66, 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.009>
- Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K., & Moulijn, J. A. (2003). Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(2), 117–151. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00026-2)
- Rosso, D., & Stenstrom, M. K. (2006). Surfactant effects on α-factors in aeration systems. *Water Research*, 40(7), 1397–1404. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.044>
- Schön, M., & Hübner, R. (1996). *Geruch: Messung und Beseitigung* (1. Aufl). Vogel.
- Schönharting, B., Rehner, R., Metzger, J. W., Krauth, K., & Rizzi, M. (1998). Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge caused by H₂S-containing wastewater:

- Quantification and application of a new mathematical model. *Water Science and Technology*, 38(1), 237–246. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00409-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00409-0)
- Schulthess, R. v, Kühni, M., & Gujer, W. (1995). Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. *Water Research*, 29(1), 215–226. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)E0108-I](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)E0108-I)
- Shimizu, A., Tanaka, K., & Fujimori, M. (2000). Abatement technologies for N₂O emissions in the adipic acid industry. *Chemosphere - Global Change Science*, 2(3–4), 425–434. [https://doi.org/10.1016/S1465-9972\(00\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00024-6)
- Stein, L. Y. (2011). Surveying N₂O-Producing Pathways in Bacteria. In *Methods in Enzymology* (Bd. 486, S. 131–152). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381294-0.00006-7>
- Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., & Gossailles, M. (2006). Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level. *Water Research*, 40(15), 2972–2980. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.037>
- Tauber, J., Krampe, J., & Parravicini, V. (2023). Klimarelevanz des Abwassersektors. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, 75(3–4), 127–138. <https://doi.org/10.1007/s00506-022-00924-y>
- Tian, H. (2022). *Global Carbon Project (GCP)*. Global Carbon Project (GCP). <https://www.globalcarbonproject.org/nitrousoxidebudget/index.htm>
- Umweltbundesamt. (2022). *Lachgas und Methan | Umweltbundesamt*. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/landwirtschaft/umweltbelastungen-der-landwirtschaft/lachgas-methan>
- Valkova, T., Parravicini, V., Saracevic, E., Tauber, J., Svardal, K., & Krampe, J. (2021). A method to estimate the direct nitrous oxide emissions of municipal wastewater treatment plants based on the degree of nitrogen removal. *Journal of Environmental Management*, 279, 111563. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111563>
- Weiss, R. F., & Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8(4), 347–359. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9)
- Wunderlin, P., Lehmann, M. F., Siegrist, H., Tuzson, B., Joss, A., Emmenegger, L., & Mohn, J. (2013). Isotope Signatures of N₂O in a Mixed Microbial Population System: Constraints on N₂O Producing Pathways in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 130118101927005. <https://doi.org/10.1021/es303174x>
- Yang, J., Trela, J., & Plaza, E. (2016). Nitrous oxide emissions from one-step partial nitrification/anammox processes. *Water Science and Technology*, 74(12), 2870–2878. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.454>
- Yang, J., Trela, J., Plaza, E., & Tjus, K. (2013). N₂O emissions from a one stage partial nitrification/anammox process in moving bed biofilm reactors. *Water Science and Technology*, 68(1), 144–152. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.232>

10 Anhang

10.1 Angewendete analytische Methoden

<i>Parameter</i>	<i>Methode</i>	<i>Anmerkungen</i>
CSB	DIN 38409-43 und DIN ISO 15705	Kurzzeitverfahren
Ges. N	DIN EN ISO 11905-1	Aufschluss mit Peroxodisulfat
NH ₄	DIN EN ISO 11732	Photometrisch
NO _x , NO ₂	DIN EN ISO 13395	Photometrisch
TS, oTS	DIN 38409 Teil 1, DIN EN 12879	Glühtemperatur 550°C
SS (suspendierte Stoffe)	DIN 38409-2	-

10.2 Atmungsmessungen

Im Allgemeinen ist eine Atmungsmessung eine einfach durchzuführende Messung und eine Hilfestellung für den Betrieb von Belebungsanlagen. Die erhaltenen Messwerte hängen immer mit der Belastung der jeweiligen Anlage zusammen. Sie dient zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit von Belebtschlamm und hilft bei der Charakterisierung von Abwasser. Praktische Anwendungsbeispiele für die Atmungsmessung sind:

- Abschätzung der „Kapazitätsreserve“ bei der Nitrifikation (maximale Aktivität der nitrifizierenden Bakterien bei der Oxidation von Ammonium), mit der Belastungsspitzen aufgefangen werden können;
- Ermittlung der maximalen CSB-Fracht, die im Belebungsbecken abgebaut werden kann;
- Nachweis von Hemmungen der Nitrifikation und des CSB-Abbaus;
- Charakterisierung von Abwässern in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit der darin enthaltenen organischen Verbindungen (leicht oder schwer abbaubarer CSB).

Der Sauerstoffverbrauch von Belebtschlamm ist das Ergebnis aus verschiedenen Stoffumsätzen. Der Sauerstoffverbrauch steigt mit dem Vorhandensein von Mikroorganismen an. Er gibt an, wieviel Ammonium und Kohlenstoff die Mikroorganismen maximal verwerten können. Es gibt Komponenten im Abwasser, die schnellabbaubar sind, also kommt es gleich zum Sauerstoffverbrauch. Weiters gibt es noch solche, die erst in zellwanddurchlässige Materialien umgewandelt (hydrolysiert) werden müssen, das führt erst danach zum Sauerstoffverbrauch.

Zusammensetzung des Sauerstoffverbrauchs:

- Substratatmung (O_2 -Verbrauch durch Zellaufbau)
- Grundatmung (O_2 -Verbrauch durch Zellabbau)
- O_2 -Verbrauch durch Oxidation von Stickstoffverbindungen

Der Sauerstoffverbrauch ist abhängig von:

- Belastung durch organische Schmutzstoffe auf der Kläranlage
- Gehalt der aktiven Biomasse im Belebtschlamm
- Temperatur im Belebungsbecken
- Hemmstoffe im Rohabwasser
- CO_2 - und Stickstoffverbindungen im Rohabwasser

Die Atmungsmessung erfolgt in Batchtests und wird mittels Sauerstoff-Elektrode durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt des Belebtschlammes wird in einem luftdichten Behälter gemessen. Der gesamte Sauerstoffverbrauch ergibt sich aus Grundatmung und Substratatmung des organischen Kohlenstoffabbaus sowie aus dem O_2 -Verbrauch für die Nitrifikation und wird in $mg\ O_2/(L \cdot h)$ angegeben.

Auch die Ermittlung der Kohlenstoffmaximalatmung (OVC_{max}) ist wichtig für den Betrieb der Blasensäule. Hierzu wird der Sauerstoffverbrauch bei einem CSB-Überschuss gemessen. Dieses Ergebnis ist ein Maß für die heterotrophen Bakterien im Belebtschlamm. Ebenso ist auch die Stickstoffmaximalatmung (OVN_{max}) von großer Bedeutung. Hier wird der Sauerstoffverbrauch, welcher für die biochemische Oxidation von Ammonium maximal auftritt, ermittelt. Der Kurzzeitbiologische Sauerstoffbedarf (BSB) ist auch interessant für das Verhalten des Schlammes in der Säule. Hierzu wird nach der Einstellung der Grundatmung eine bestimmte Menge an Abwasser hinzugegeben, wodurch die Atmung je nach Zulaufmenge kurzzeitig erhöht wird. Der ursprüngliche Wert wird nach kurzer Zeit wieder erreicht. Die Differenz dieser beiden Grundatmungen beschreibt das Maß der mikrobiellen leichtabbaubaren Substanzen (Svardal, 1997).