Forschungsbericht

Nachhaltige Abtrennung von Schadstoffen und Gerüchen in Prozessablüften durch Anwendung natürlicher huminstoffhaltiger Substrate

Förderung:
Thüringer Aufbaubank

UGN
UMWELTTECHNIK

JENA GEOS
Ingenieurbüro GmbH

Abschlussbericht
zum Forschungsprojekt

Nachhaltige Abtrennung von Schadstoffen und Gerüchen in Prozessablüften durch Anwendung natürlicher huminstoffhaltiger Substrate

Kurztitel: HUPAC

Kooperationspartner:

UGN-Umwelttechnik GmbH

JENA-GEOS® - Ingenieurbüro GmbH

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Impressum

VERBUNDPROJEKT

Nachhaltige Abtrennung von Schadstoffen und Gerüchen in Prozessablüften durch Anwendung natürlicher huminstoffhaltiger Substrate

Förderung: Thüringer Aufbaubank
Projekt-Nr.: 2013 FE 9034
Projektlaufzeit: 01.08.2013 – 31.12.2014

Autoren:

UGN-Umwelttechnik GmbH (Projektkoordinator)
Gewerbepark Keplerstraße 20, 07549 Gera

- Herbert Zölsmann
- Andreas Mielke
- …. Marx

Christoph Scheibert

JENA-GEOS® -Ingenieurbüro GmbH
Saalbahnhofstraße 25c, 07743 Jena

- Linda Männel
- Dr. Kersten Roselt
- Andreas Schaubs
- Christoph Scheibert

Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institute of Microbiology - Microbial Phytopathology
Neugasse 25, 07745 Jena

- Prof. Erika Kothe
- … Klose
-

Gera und Jena, 31.01.2015

Zusammenfassung

Die Eignung von huminsandhaltigen, cellulosebasierten Pellets wurde anhand der Reinigung industrieller Ablüfte für zwei unterschiedliche Abluft-Zusammensetzungen getestet. Einerseits wurden ammoniakbeladene Abluftströme untersucht. Derartige Abluftströme stellen insbesondere eine Geruchsbelästigung dar. Andererseits waren Ablüfte aus Lackieranlagen mit wechselnden organischen Molekülen, sogenannte volatile organische Komponenten oder VOCs, das Ziel der Reinigungsversuche. Dazu musste zunächst das Ausgangmaterial der Huminsande charakterisiert werden. Ausgehend von der Auswahl geeigneter Tagebaue wurden im Mitteldeutschen und Lausitzer Braunkohlerevier die Huminsandlagerstätten vor Ort eingeschätzt und Materialproben entnommen. Diese Huminsandproben wurden chemisch-physikalisch und mikrobiologisch untersucht. Die wichtigsten Parameter waren die Trockensubstanz und deren organische Fraktion (TS / oTS-Gehalte), die pH-Werte, Kationenaustauschkapazitäten, Gesamtstickstoff-Gehalte, Totalgehalte der organischen Kohlenstoffe (TOC-Gehalte) und im mikrobiologischen Bereich das Vorhandensein von autochthonen Mikroorganismen. Anhand der Ergebnisse erfolgten eine erste Bewertung sowie die Auswahl potentieller Huminsande als mögliche Additive bei der Herstellung cellulosebasierter Filterpellets. Die ausgewählten Huminsande sind zur Herstellung der beiden Produktionsserien November 2013 und April 2014 mit jeweils 10 bzw. 35 %-Masseanteilen in Filterpelletmuster eingearbeitet worden.

Von diesen huminsandhaltigen Filterpellets wurden die sechs Sorten der drei erfolgversprechendsten Huminsande mit jeweils 1 Liter in die Filtersäulen der Laborversuchsanlage eingefüllt und die Reinigung ammoniakhaltiger bzw. VOC-haltiger Modellablüfte in mehreren Versuchsreihen untersucht. Die variierenden Ergebnisse der Gasanalysen vor und nach den Filtersäulen der Laborversuchsanlage zeigten, dass sowohl bei den Filtern der Ammoniakabtrennung als auch bei den Filtern der VOC-Abtrennung noch weiterer Forschungsbedarf zur Erzielung akzeptabler, wiederholbarer Reinigungsleistungen mit den huminsandhaltigen Filtern besteht. Fragen der effektiv notwendigen Feuchtigkeit, der optimalen Verweilzeit, der maximalen Fracht, zur Beladungskapazität des wirksamen biologischen Wachstums und der Einordnung der Kationenaustauschkapazität in die Abbauprozessqualität und -quantität konnten hier zunächst geklärt werden, sind jedoch für eine anwendungsreife und wiederholbare Prozessführung noch weitergehend zu bearbeiten. Die Ergebnisse erlaubten für die Ammoniak-haltigen Abluftströme keinen industriellen Großversuch.

Für die VOC-haltige Abluft aus Lackierereien wurde ein Großversuch bei der Fa. Keune und Lauber GmbH in Bad Berleburg durchgeführt. Die erwarteten Eigenschaften des Abbaus der organischen Fraktionen sind grundsätzlich gegeben. Somit ist der Huminsand an sich und in der Verarbeitung als Additiv für die im Projekt untersuchten Anwendungen nutzbar. Die Untersuchungen im Praxisversuch zum VOC-Abbau zeigten nach einem geordneten Einfahren des Abluftfilters, dass eine mikrobiologische Schadstoffabtrennung von über 80 % möglich ist. Das Volumen des Versuchsfilters betrug 4 m³. Eventuelle Defizite im Abbau ausgewählter Schadstoffe können auf die geringen Wasserlöslichkeiten dieser Verbindungen zurückgeführt werden, da nur die wassergelösten Schadstoffe mikrobiell abgebaut werden.

Inhalt

Zusammenfassung ... 3
Inhalt ... 4
Abbildungsverzeichnis ... 6
Tabellenverzeichnis ... 9
1 Einleitung ... 10
2 Zielstellung des Projekts ... 10
3 Stand der Technik ... 12
4 Projektschwerpunkte ... 13
4.1 Probenahme potenziell geeigneter, substanziell unterschiedlicher Huminsande 13
4.2 Untersuchung, Charakterisierung und Typisierung der Huminsande ... 14
4.2.1 Physiko-chemische Analysen der Huminsande ... 14
4.2.2 Charakterisierung der autochthonen Mikroflora ... 16
4.2.3 Korrelation genetischer und substanzieller Eigenschaften der Huminsande im Hin-blick auf die Nutzbarmachung ... 19
4.2.4 Erstellung eines fortschreibungsfähigen Huminsandkatalogs auf Basis der Untersuchungsergebnisse ... 20
4.2.5 Entwicklung eines Schnellanalyseverfahren für die Huminsande, Verknüpfung von Genese und den damit verbunden Eigenschaften und die bestmögliche Nutzbarmachung ... 21
4.2.6 Vorauswahl der geeignetsten Huminsand-Typen anhand wesentlicher erfolgsversprechender Eigenschaften für anschließende Laborversuche ... 21
4.3 Herstellung huminsandhaltiger Filter- und Referenzmaterialien ... 21
4.3.1 Pelletherstellung November 2013 ... 21
4.3.2 Pelletherstellung April 2014 ... 22
4.4 Bestimmung der physikalischen, chemischen und mikrobiologischen Eigenschaften der UgnCleanPellets® ... 23
4.4.1 Eigenschaften der Filterpellets aus November 2013 ... 23
4.4.2 Eigenschaften der Filterpellets aus April 2014 ... 25
4.5 Charakterisierung von Mikroorganismen und Eignung der Pellets für mikrobiologische Besiedlung ... 26
4.6 Aufbau und Inbetriebnahme einer Laborversuchsanlagen zur Durchführung der Abluftreinigung ... 27
4.6.1 Laborversuche zur NH_3-Abtrennung ... 28
4.6.2 Laborversuche zur VOC-Abtrennung ... 33
4.7 Physikalische, chemische und mikrobiologische Filtermaterialuntersuchung der UgnCleanPellets® nach den Laborversuchen ... 37
4.7.1 NH_3-Abtrennung ... 37
4.7.2 VOC-Abtrennung ... 40
4.8 Aufbau und Inbetriebnahme einer Praxisanlage zur Durchführung des Proof-of-Concept ... 42
4.9 Physikalische, chemische und mikrobiologische Filtermaterialuntersuchung der UgnCleanPellets® während und nach den Praxisversuchen ... 45

4.10 Vergleich der Ergebnisse aus den Praxisversuchen mit denen aus den Laborversuchen 48
4.11 Nachnutzung, Recycling und Wiederverwendbarkeit des Filtermaterials 49
4.11.1 Desorption und Wiederherstellung der Beladungsfähigkeit 49
4.11.2 Verwendung als Bodenmeliorationsstoff auf landwirtschaftlich genutzten Flächen 50
4.11.3 Aufzeigung möglicher Stoffkreisläufe 52
5 Wirtschaftliche Verwertungsmöglichkeiten 53
6 Ausblick 54
7 Literaturverzeichnis 56
Anlagen 57
Anlage 1 – Vorstellung der beprobten Tagebaue 58
Anlage 2 – Physiko-chemische Eigenschaften der Huminsande 60
Anlage 2.1 – Korngrößenverteilung der Einzelproben 60
Anlage 2.2 – Schwermetallgehalte der Huminsande 61
Anlage 2.3 – pH-Werte der Einzel- und Mischproben 61
Anlage 2.4 – Gehalte an organischer Trockensubstanz 62
Anlage 2.5 – Effektive Kationenaustauschkapazität 62
Anlage 2.6 – TOC- und Gesamtstickstoffgehalte 63
Anlage 2.7 – Sulfatgehalte (Eluat) 63
Anlage 3 – Mikroskopie der Mischproben 64
Anlage 4 – Physikochemische und mikrobiologische Eigenschaften der Pellets 66
Anlage 4.1 – Wasseraktivitäten der Filterpellets 66
Anlage 5 – Aufbau der Laborversuche 68
Anlage 6 – Laborversuche 70
Anlage 6.1 – Versuchsreihe 1 Ammoniak 70
Anlage 6.2 – Versuchsreihe 2a Ammoniak 74
Anlage 6.3 – Versuchsreihe 2b Ammoniak 78
Anlage 6.4 – Versuchsreihe 1 –VOC 82
Anlage 6.5 – Versuchsreihe 2 VOC 86
Anlage 7 – Physiko-chemische Untersuchungen der Pellets aus dem Praxisversuch 90
Anlage 7.1 – Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen 90
Anlage 7.2 – pH-Wert 99
Anlage 7.3 – Effektive Kationenaustauschkapazität 99
Anlage 7.4 – TOC-Gehalte 100
Anlage 7.5 – Gesamtstickstoffgehalte 100
Anlage 8 – Datenauswertung für die TOC-Konzentration in Gasströmen zur Überprüfung der Abbauleistung eines Filtermaterials (EINAX / MÖLLER) 101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Korngrößenzusammensetzung (Großgruppe) der Mischproben 15
Abbildung 2: Korngrößenzusammensetzung (Kleingruppe) der Mischproben 15
Abbildung 3: Bestimmung der mikrobiologischen Lebendzellzahl in den Huminsand-Teilproben auf Minimal- (AM, helle Balken) bzw. Vollmedium (Std1, dunkle Balken) 17
Abbildung 4: Wasseraufnahmen der Filterpellets aus November 2013 24
Abbildung 5: Wasseraktivität der Filterpellets H1.0-7-1 aus November 2013 24
Abbildung 6: Wasseraufnahmen der Filterpellets aus April 2014 25
Abbildung 7: Wasseraktivitäten der Filterpellets H1.0-7-1 aus April 2014 26
Abbildung 8: Abundanzen von Mikroorganismen auf Pellets von Versuchsreihe 1 27
Abbildung 9: Schadstoffbehälter für VOC-Untersuchungen (links) und für NH_3-Untersuchungen (rechts) 28
Abbildung 10: Laborsäulen für NH_3-Untersuchungen (links) und für VOC-Untersuchungen (rechts) 28
Abbildung 11: Ammoniakkonzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 1 29
Abbildung 12: Ammoniakkonzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 1 30
Abbildung 13: Ammoniakkonzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 2a 31
Abbildung 14: Ammoniakkonzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 2a 31
Abbildung 15: Ammoniakkonzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 2b 32
Abbildung 16: Ammoniakkonzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 2b 33
Abbildung 17: VOC-Konzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 1 34
Abbildung 18: VOC-Konzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 1 35
Abbildung 19: VOC-Konzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 2 36
Abbildung 20: VOC-Konzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 2 36
Abbildung 21: Lebendzellzahlbestimmung auf Pellets vor bzw. nach Beladung 39
Abbildung 22: Installiertes Filtermodul für die Praxisversuche zur NH_3-Abtrennung 43
Abbildung 23: Installiertes Filtermodul für die Praxisversuche zur VOC-Abtrennung 43
Abbildung 24: Abbau der Abluftkomponenten (09.10.2014) 45
Abbildung 25: TS / oTS-Bestimmungen zur Prozessüberwachung der Versuchsanlage in Bad Berleburg 46
Abbildung 26: Lebendzellen im Praxisversuch 47
Abbildung 27: Versuchsfelder der Parzellenversuche 50
Abbildung 28: pH-Wert-Bestimmungen im Zeitraum der Parzellenversuche 51
Abbildung 29: Haufenlagerung beladener Filterpellets 51
Abbildung 30: TS / oTS-Bestimmungen beladener Filterpellets im Zeitraum der Haufenlagerung 52
Abbildung 31: Tagebau Jänschwalde (Foto JG) 58
Abbildung 32: Tagebau Nochten (Foto JG) 58
Abbildung 33: Tagebau Reichwalde (Foto: JG) 58
Abbildung 34: Tagebau Welzow (Foto: JG) 59
Abbildung 35: Tagebau Profen (Foto: JG) 59
Abbildung 36: Tagebau Vereinigtes Schleenhain (Foto: JG) 59
Abbildung 37: Korngrößenzusammensetzung (Großgruppe) der Einzelproben 60
Abbildung 38: Korngrößenzusammensetzung (Kleingruppe) der Einzelproben 60
Abbildung 39: pH-Werte der Einzel- und Mischproben 61
Abbildung 40: Gehalte an organischer Trockensubstanz der Einzel- und Mischproben 62
Abbildung 41: Effektive Kationenaustauschkapazität der Einzel- und Mischproben 62
Abbildung 42: Sulfatgehalte der Einzelproben 63
Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahmen der Mischproben 65
Abbildung 44: Wasseraktivitäten der Filterpellets aus November 2013 66
Abbildung 45: Wasseraktivitäten der Filterpellets aus April 2014 67
Abbildung 46: Aufbau der Laborversuche für NH_3 68
Abbildung 47: Aufbau der Laborversuche für VOC 69

Abbildung 48: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 70
Abbildung 49: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 70
Abbildung 50: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) .. 71
Abbildung 51: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) .. 71
Abbildung 52: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 72
Abbildung 53: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 72
Abbildung 54: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 73
Abbildung 55: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 73
Abbildung 56: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 74
Abbildung 57: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 74
Abbildung 58: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) .. 75
Abbildung 59: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) .. 75
Abbildung 60: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 76
Abbildung 61: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 76
Abbildung 62: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 77
Abbildung 63: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor uns nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 77
Abbildung 64: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 78
Abbildung 65: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 78
Abbildung 66: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) .. 79
Abbildung 67: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) .. 79
Abbildung 68: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 80
Abbildung 69: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 80
Abbildung 70: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 81
Abbildung 71: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor uns nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 81
Abbildung 72: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 82
Abbildung 73: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 82
Abbildung 74: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) .. 83
Abbildung 75: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) .. 83
Abbildung 76: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 84
Abbildung 77: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 84
Abbildung 78: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 85
Abbildung 79: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 85

Abbildung 80: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 86
Abbildung 81: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 86
Abbildung 82: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 87
Abbildung 83: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 87
Abbildung 84: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 88
Abbildung 85: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 88
Abbildung 86: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil) 89
Abbildung 87: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil) 89
Abbildung 88: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 30. Kalenderwoche 90
Abbildung 89: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 31. Kalenderwoche 91
Abbildung 90: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 32. Kalenderwoche 91
Abbildung 91: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 33. Kalenderwoche 92
Abbildung 92: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 34. Kalenderwoche 92
Abbildung 93: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 35. Kalenderwoche 93
Abbildung 94: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 36. Kalenderwoche 93
Abbildung 95: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 37. Kalenderwoche 94
Abbildung 96: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 38. Kalenderwoche 94
Abbildung 97: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 39. Kalenderwoche 95
Abbildung 98: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 40. Kalenderwoche 95
Abbildung 99: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 41. Kalenderwoche 96
Abbildung 100: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 42. Kalenderwoche 96
Abbildung 101: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 43. Kalenderwoche 97
Abbildung 102: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 44. Kalenderwoche 97
Abbildung 103: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 45. Kalenderwoche 98
Abbildung 104: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 46. Kalenderwoche 98
Abbildung 105: pH-Wert-Änderungen der Pellets im Praxisversuch 99
Abbildung 106: Änderungen der effektiven Kationenaustauschkapazität der Pellets im Praxisversuch 99
Abbildung 107: Änderung der TOC-Gehalte der Pellets im Praxisversuch 100
Abbildung 108: Änderung der Gesamtstickstoffgehalte der Pellets im Praxisversuch 100
Abbildung 109: TOC-Konzentration im Rohgas für alle 46.961 Proben 103
Abbildung 110: TOC-Konzentrationen im Rohgas für alle Proben entsprechend der untersuchten Wochen 104
Abbildung 111: TOC-Konzentration im Reingas für alle 46.961 Proben 104
Abbildung 112: TOC-Konzentrationen im Reingas für alle Proben entsprechend der untersuchten Wochen 105
Abbildung 113: Abbauraten aller 46.961 Proben 106
Abbildung 114: Abbauraten für alle Proben entsprechend der untersuchten Wochen 107
Abbildung 115: Anteil der verwendeten Proben für die 11 untersuchten Wochen 108
Abbildung 116: TOCRohgas, TOCReingas, Abbau in % und verwendete Probenzahl in % für die 11 Wochen 109
Abbildung 117: Korrelation zwischen der TOC-Konzentration im Rohgas und im Reingas 110
Abbildung 118: Korrelation bis zu einer TOC-Konzentration im Rohgas von max. 400ppm 110
Abbildung 119: Rohgaskonzentration von Zeitreihe 1 111
Abbildung 120: Abbauraten von Zeitreihe 1 112
Abbildung 121: Rohgaskonzentration von Zeitreihe 5 112
Abbildung 122: Abbauraten von Zeitreihe 5 113
Abbildung 123: TOC-Konzentrationen im Rohgas, die Mediane der Abbauraten und die verwendeten Proben für jeden Tag nach dem 25.08.2014 114

Abbildung 124: Abbauraten in Abhängigkeit der Rohgaskonzentration von Messreihe 3 (Teil 1) 115
Abbildung 125: Abbauraten in Abhängigkeit der Rohgaskonzentration von Messreihe 5 ... 115
Abbildung 126: TOC-Konzentrationen im Rohgas und Reingas, die Mediane der Abbauraten und die verwendeten Proben für jeden Tag ab dem 25.08.2014 116

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Probenzuordnung 14
Tabelle 2: Lebendzellenzahlen pro Gramm Boden und Anzahl der isolierten Stämme 17
Tabelle 3: Identifizierte Gattungen VOC-abbauender Isolate aus Huminsandproben 18
Tabelle 4: Korrelationskoeffizienten nach SPEARMAN 20
Tabelle 5: Filterpellets der Produktion November 2013 21
Tabelle 6: Filterpellets der Produktion April 2014 22
Tabelle 7: Bestimmte Parameter 23
Tabelle 8: Filterpellets der Versuchsreihen zur NH_3-Abtrennung 29
Tabelle 9: Filterpellets der Versuchsreihe zur VOC-Abtrennung 33
Tabelle 10: Charakteristika vor und nach den Laborversuchen (NH_3) 37
Tabelle 11: Physiko-chemische Parameter reiner Huminsande vor und nach den Versuchen (NH_3) 40
Tabelle 12: Charakteristika vor und nach den Laborversuchen (VOC) 41
Tabelle 13: Physiko-chemische Parameter der reinen Huminsande vor und nach den Versuchen (VOC) 42
Tabelle 14: Zusammensetzung und Abbau der Abluftkomponenten 45
Tabelle 15: Physiko-chemische Charakteristika der Pellets aus Bad Berleburg 46
Tabelle 16: Schwermetallgehalte der Einzel- und Mischproben 61
Tabelle 17: Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Einzel- und Mischproben 63
Tabelle 18: Probenzahl in Abhängigkeit der Auswahlkriterien 102
Tabelle 19: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Rohgas) 103
Tabelle 20: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Reingas) 105
Tabelle 21: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Abbau) 107
Tabelle 22: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Probenzahl) 108
Tabelle 23: Zeitreihen 111
Tabelle 24: Zahl der verwendeten Proben 114

1 Einleitung

Die UGN-Umwelttechnik GmbH beabsichtigt, ein nachhaltig verwendungsfähiges und kostengünstiges Filtermaterial für die Reinigung von gesundheitsschädigenden bzw. geruchsbelästigenden Prozessablüften (flüchtige organische Verbindungen, Ammoniak und andere Schadgase) zu entwickeln. Derartig schädliche und geruchsbelästigende Stoffe führen zu Beeinträchtigungen bei Beschäftigten bzw. bei der Bevölkerung vor allem in der Umgebung von landwirtschaftlichen Betrieben und industriellen Produktionsanlagen. Auch in der Nähe von Biogas- oder Kläranlagen sind die Anwohner auf das Thema Geruch sensibilisiert. In vielen Fällen verstärken die Prozessablüfte zudem den Klimawandel.

Das zu entwickelnde Produkt soll insbesondere bei der Abtrennung von Ammoniak und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus landwirtschaftlichen und industriellen Prozessablüften sowie Abfallbehandlungsanlagen und Deponien Anwendung finden. Für das Produkt sollen natürlich vorkommende huminstoffhaltige Substrate verwendet werden, die eine für die Funktionalisierung von Filtermaterialien interessante chemische Struktur besitzen. Der hochmolekulare Charakter und die Kationenaustauschkapazität der Huminstoffe lassen eine breite Anwendung bei Reinigungsprozessen erhoffen.

Natürlich vorkommende huminstoffhaltige Substrate wie z. B. sogenannte „Huminsande“ existieren in verschiedenen Variationen beispielsweise als Begleiter von Braunkohleflözen und können als Abraum in Braunkohletagebauen kostengünstig erschlossen und in fast unendlichen Mengen gewonnen werden. Ihre lagerstättenspezifischen Eigenschaften sind genetisch bedingt jedoch sehr vielfältig, was sich auf unterschiedliche Adsorptionsraten und Beladungskapazitäten auswirkt. Hier besteht ein Forschungsbedarf, um kausale Zusammenhänge zwischen Huminsandgenese und Adsorptionsfähigkeit für eine effiziente Nutzbarmachung als Filtermaterial zu entwickeln. Es besteht auch erstmalig die Chance, vorhandene unbenutzte Rohstoffressourcen aus der mitteldeutschen Braunkohle in ein technisch nutzbares und nachhaltiges Produkt umzusetzen.

Im Forschungsprojekt werden die differenzierten chemisch-substanziellen Eigenschaften der Huminsande und die Nutzungsfähigkeit dieser Substrate für die Reinigung von Prozessablüften untersucht. Entscheidende Einsatzkriterien für die zu entwickelnde Verfahrenstechnologie sind der Verarbeitungsaufwand dieser alternativen Naturprodukte in den cellulosebasierten Verbundmaterialien und die daraus resultierende Reinigungsleistung im Vergleich zu der in vielen Reinigungsprozessen eingesetzten wesentlich teureren und ökologisch bedenklichen Aktivkohle.

Neben den Kompetenzen von UGN-Umwelttechnik GmbH werden die Forschungstätigkeiten durch die Friedrich-Schiller-Universität Jena (Institut für Mikrobiologie) und dem Know-How von JENA-GEOS®- Ingenieurbüro GmbH (Huminsand-Expertise) verknüpft.

2 Zielstellung des Projekts

Gegenwärtig produziert die UGN-Umwelttechnik GmbH für die Reinigung von Ablüften universell einsetzbare Filterpellets mit der Bezeichnung UgnCleanPellets® B. Diese Filterpellets sind Celluloseverbundmaterialien und reinigen die Ablüfte wie die in Biofiltern breit eingesetzten Holzhackschnitzel, Rindenmulch und Kokosfasern durch mikrobiellen Abbau der Schadstoffe. Die Endprodukte dieser biologischen Reinigungsprozesse sind die geruchlosen Stoffe Kohlendioxid und Wasser. Die Filterpellets finden hauptsächlich Anwendung in der

Abluftreinigung, z.B. in Kläranlagen und Abwassertransportsystemen und zur Beseitigung von Emissionen der Industrie und der Abfallverwertung.

Das Ziel des Verbundprojektes war für die UGN-Umwelttechnik GmbH die Entwicklung von weiteren nachhaltigen funktionalisierten Filterpellets aus cellulosebasierten Verbundmaterialien unter Nutzung huminstoffhaltiger Substrate, die spezielle Abluftkomponenten wie flüchtige organische Verbindungen (VOC) und Ammoniak aus Prozessablüften der Industrie, Landwirtschaft und Biogaserzeugung abreinigen können. Die Filterpellets sollen das bisherige Produktangebot und den Markt der UGN-Umwelttechnik GmbH erweitern und somit zum umsatzseitigen und personellen Wachstum der Firma beitragen.

Im Rahmen des Projektes waren Huminsande aus verschiedenen Lagerstätten des Lausitzer und des Mitteldeutschen Raumes zu beschaffen und hinsichtlich ihrer biologischen und geologischen Eigenschaften zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang war auch die chemisch-physikalische Bewertung der Huminsande von großer Bedeutung. Ausgehend von den ersten ermittelten Ergebnissen waren dann die vermutlich geeigneten Huminsande auszuwählen und als mögliche Additive bei der Herstellung von Filterpelletmustern einzusetzen.

Diese huminsandhaltigen Filterpellets waren auf ihre Eignung in biologischen Reinigungsprozessen zu untersuchen. Dazu gehören chemisch-physikalische und mikrobiologische Untersuchungen an den Filterpellets und die Testung ausgewählter Filterpellets bei der Reinigung von Modellablüften einer Laborversuchsanlage sowie auch die Reinigung von realen Ablüften industrieller Emissionen im Praxismaßstab. Die Verfahrenstechnologie war zu entwickeln und gegebenenfalls zu optimieren.

Das spezifische Abreinigungspotenzial wird maßgeblich durch die physikalische Beschaffenheit des Filtermaterials und die damit verbundene gasverfügbare innere Oberfläche beeinflusst. Auch der wirksame Chemismus der Materialien (Huminsande) spielt bei der Reinigungsleistung eine entscheidende Rolle. Eine „Filterung“ der Luft erfolgt hierbei über adsorptive Prozesse. Um den Reinigungserfolg zu maximieren und die substanzielle Filterleistung zu optimieren, kommen weiterhin Mikroorganismen zum Einsatz. Durch die sich ansiedelnden Mikroorganismen kann ein Abbau von N-haltigen Verbindungen zu N_2 und ein Abbau von leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen durch Mineralisation zu CO_2 und H_2O vermittelt werden. Es soll daher die Eignung verschiedener mikrobieller Konsortien getestet und deren Stoffumwandlung von Ammoniak und flüchtigen organischen Verbindungen betrachtet werden. Daraus sollen Rückschlüsse für die technische Anwendung der Filterpellets gezogen werden. Die Besiedlung der Huminsande mit einer auf diese Matrix angepassten Mikrobenpopulation verfolgt außerdem das Ziel, den Einfluss auf Reinigungsverhalten und Stabilität der Huminsande und Filterpellets zu überprüfen.

Es waren die physikalischen, chemischen und biologischen Anforderungen an die Huminstoffe im Verbund mit dem cellulosehaltigen Stützmaterial für die Anwendung im labortechnischen und im praxisrelevanten Arbeitsmaßstab zu bestimmen. Dazu gehören u. a. die Zugänglichkeit der schädlichen Abluft an die reaktiven Filterpelletoberflächen und der Einfluss des Wassers auf die Schadstoffabtrennung bei vorgegebener Filtervolumenbelastung.

Abschließend sind hinsichtlich der Nachnutzung dieser kreislauffähigen Filterpellets erste Untersuchungen durchzuführen. Im Mittelpunkt stehen dabei die strukturellen Veränderungen der huminsandhaltigen Filterpellets im Rahmen von Parzellenversuchen und bei der Haufenlagerung beladener Filterpellets.

3 Stand der Technik

Zur biologischen Reinigung der verschiedensten Ablüfte aus kommunalen, landwirtschaftlichen und industriellen Bereichen werden gegenwärtig vor allem Biofilter und Biowäscher eingesetzt. Diese Bioreaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie wegen der relativ geringen Kosten zur Reinigung von großen Abluftmengen zwischen 1.000 und 70.000 m³ pro Stunde mit geringen Schadstoffkonzentrationen geeignet sind. Als Grenzwert zum Einsatz dieser biologischen Verfahren wird in der Literatur [1] eine Schadstoffkonzentration von maximal 1 g/m³ angegeben. Zur Abtrennung von Schadstoffkonzentrationen über einigen Gramm pro m³ rechnen sich physikalische und chemische Prozesse wie Kondensation, Adsorption sowie katalytische und thermische Oxidation.

Biofilter sind großvolumige Festbettreaktoren, die mit festen organischen Materialien wie Rindenmulch, Holzhackschnitzel, Kokosfasern, Heidekraut, Reisig, Kompost oder Torf gefüllt sind. Diese Stoffe enthalten anorganische Nährstoffe und Spurenelemente und dienen als Trägermaterialien für die schadstoffabbauenden Mikroorganismen. In einigen Fällen werden zur Strukturverbesserung und als Stützmaterial auch Kunststoffkugeln, Blähton oder Vulkanschlacken untergemischt. Die Filtermaterialschüttungen müssen eine große wirksame Oberfläche für den Stoffaustausch und der Mikrobenbesiedlung besitzen. Die Porosität der Filtermaterialschüttung sollte etwa bei 0,5 sein. Das entspricht etwa 50 % Luftraum. Um einer schnellen Austrocknung entgegenzuwirken, sollten die Filtermaterialien eine hohe Wasserhaltefähigkeit besitzen. Für die Gewährleistung langer Biofilterstandzeiten sind schwer abbaubare Filtermaterialien optimal. Die Größe der Biofilter ist unterschiedlich und hängt hauptsächlich vom Anwendungsfall ab. Die Filterfläche kann von 500 bis 1000 m² betragen. Die Filterschichten sind 1 bis 2 m hoch. Die Biofilter werden in offener oder geschlossener Bauform betrieben. Es gibt Flächenfilter, Containerfilter, Etagenfilter, Wabenfilter und Turmfilter. Die schadstoffbelastete Abluft durchströmt die Filtermaterialien. In vielen Fällen werden vor den Biofiltern auch noch Luftwäscher vorgeschaltet, die zur Befeuchtung der Abluft auf einen Sättigungsgehalt von nahezu 100 % relative Luftfeuchtigkeit und auch zur Abtrennung fester Partikel dienen. Für ein optimales Wachstum der schadstoffabbauenden Mikrobiologie wird die Filtermaterialschüttung durch eine zusätzliche Bewässerung immer feucht gehalten. Die Abluftinhaltsstoffe sorbieren auf der Oberfläche der Filtermaterialien und stehen so den Mikroorganismen für ihren Stoffwechsel zur Verfügung. Zur Sicherstellung einer hohen mikrobiellen Aktivität im Biofilter müssen die optimalen Bedingungen für die Mikroorganismen hinsichtlich pH-Wert, Temperatur, Feuchtigkeit und Nährstoffversorgung eingehalten werden. Die sich daraus entwickelnden mikrobiellen Mischpopulationen sind sehr widerstandsfähig und können bis zu 99 % der Schadstoffe abbauen [1] [2] [3].

Biowäscher sind Bioreaktoren, in denen die Siebböden oder die Füllkörper von unten mit der schadstoffbelasteten Abluft durchströmt und von oben ständig mit Waschlösung besprüht werden. Unterhalb der Siebböden oder der Füllkörper befindet sich ein Flüssigkeitsreservoir, das einem Belebungsbecken der Abwasserreinigung entspricht und dessen Flüssigkeit als Waschlösung im Kreislauf gefahren wird. Die Inhaltsstoffe der Abluft werden mit der Waschlösung abgetrennt und in das Belebungsbecken gespült. Dort findet der wesentliche mikrobielle Schadstoffabbau statt. In der Flüssigkeit kann der Stoffaustausch sofort erfolgen. Die Belüftung sorgt für die Zufuhr des notwendigen Sauerstoffs. Entsprechende anorganische Nährstoffe und Spurenelemente müssen nach Bedarf hinzugefügt werden. Für den biologischen Abbau schwer wasserlöslicher Verbindungen können Lösungsvermittler zugesetzt werden. Das sind biologisch nicht abbaubare und nicht flüchtige Stoffe, z. B. Silikonöl D 200 (Polydimethylsiloxan), Di-n-octylphthalat und Di-n-nonylphthalat. Die Biowäscher besitzen im

Vergleich zu den Biofiltern infolge der höheren Organismendichte größere Abbauleistungen pro Reaktorvolumen. In der Praxis werden Biowäscher zur Erhöhung der Effektivität meist zweistufig aufgebaut und auch an bestehende Kläranlagen angeschlossen [1] [2].

4 Projektschwerpunkte

Im folgenden Kapitel werden die Projektschwerpunkte in Form der einzelnen Arbeitspakete näher erläutert.

4.1 Probenahme potenziell geeigneter, substanziell unterschiedlicher Huminsande

Im Rahmen des Projekts wurden Huminsand-Lagerstätten ausgewählt, welche in erster Linie potenziell geeignetes Substrat beinhalten. Dabei fiel die Wahl auf die folgenden Braunkohlelagerstätten im Lausitzer und Mitteldeutschen Raum:

- Tagebau Jänschwalde (Lausitzer Braunkohlenrevier),
- Tagebau Nochten (Lausitzer Braunkohlenrevier),
- Tagebau Welzow (Lausitzer Braunkohlenrevier),
- Tagebau Reichwalde (Lausitzer Braunkohlenrevier),
- Tagebau Profen (Revier Mitteldeutschland und
- Tagebau Vereinigtes Schleenhain (Revier Mitteldeutschland).

Weitere wichtige Kriterien zur Wahl der Probennahmestandorte sind die Zugänglichkeit zu den Huminsanden in den Tagebauen und die Verfügbarkeit weitgehend homogenen Materials, welches sich lagebedingt durch den Abbaufortschritt während der Braunkohlegewinnung verändern kann.

Innerhalb der Reviere und in den einzelnen Tagebauen zeigen sich mitunter signifikante Substratunterschiede. Dabei handelt es sich um Variationen in der Korngrößenzusammensetzung sowie Färbung und Strukturierung der Sande. Anlage 1 zeigt Eindrücke der beprobten Tagebaue.

Die ursprüngliche Planung sah vor, 4 Chargen je Tagebau zu beproben. Dies konnte aufgrund der teilweise sehr schwierigen Probennahmebedingungen im laufenden Abbau jedoch nicht gewährleistet werden. Zum Teil standen die Sande nicht an der Oberfläche an oder eine Probennahme war aus sicherheitstechnischen Gründen nicht möglich. Insgesamt wurden damit 13 Einzelproben und 6 Mischproben Natursubstrat gewonnen. Die Probenzuordnung ist Tabelle 1 zu entnehmen. Darüber hinaus sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass ausführliche Probennahmeprotokolle angefertigt wurden, die bei der JENA-GEOS® eingesehen werden können.

Tabelle 1: Probenzuordnung

Tagebau	Mischprobe	Einzelprobe
Tagebau Jänschwalde	Mischprobe 1 (MP 1)	Probe 1-1
		Probe 1-2
		Probe 1-3
Tagebau Welzow	Mischprobe 2 (MP 2)	Probe 2-1
		Probe 2-2
Tagebau Nochten	Mischprobe 3 (MP 3)	Probe 3-1
		Probe 3-2
Tagebau Reichwalde	Mischprobe 4 (MP 4)	Probe 4-1
		Probe 4-2
Tagebau Profen	Mischprobe 5 (MP 5)	Probe 5-1
		Probe 5-2
Tagebau Vereinigtes Schleenhain	Mischprobe 6 (MP 6)	Probe 6-1
		Probe 6-2

4.2 Untersuchung, Charakterisierung und Typisierung der Huminsande

4.2.1 Physiko-chemische Analysen der Huminsande

Die 19 Substratproben wurden auf ihrer physiko-chemischen Eigenschaften für eine Typisierung untersucht. Dabei wurden die Körnung des Substrates, die Kationenaustauschkapazität, der Gehalt an organischer Trockensubstanz, der Gesamtkohlenstoffgehalt, der Gesamtstickstoffgehalt, die Schwermetallgehalte, der Sulfatgehalt sowie die pH-Werte bestimmt. Mangels analytischer Alternativen wurde abgeleitet, dass die Körnung sowie der Gehalt an organischer Substanz mit der Höhe der Kationenaustauschkapazität korrelieren und so ein direkter Zusammenhang zu den Sorptionseigenschaften hergestellt werden kann. Untersucht wurden dabei jeweils die Einzelproben und die dazugehörigen Mischproben.

Wie bereits bei der Probennahme vermutet, bestätigen insbesondere die Ergebnisse der Körnungsanalyse deutlich, wie inhomogen die faziell bedingten Substrateigenschaften der Huminsande sind. Die folgenden Abbildungen legen dar, dass z.B. der Sand aus Reichwalde (MP 4) einen signifikant höheren Tonanteil als die anderen Mischproben aufweist. In der Darstellung der Kleingruppe werden die Unterschiede noch deutlicher. Hier zeigt sich, dass die Sandfraktion in ihren Körnungsaufbau variiert (Abbildung 1 und Abbildung 2). Die Abbildungen in Anlage 2.1 zeigen die Korngrößenzusammensetzungen der Einzelproben.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt im Wesentlichen die Ergebnisse der Körnungsanalyse zum strukturellen Aufbau der Huminsande. Denn auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede in der Korngrößenzusammensetzung zwischen den untersuchten Sanden. Der überwiegende Teil der Mischproben zeigt eine schluffig-sandige Textur. Dieser Sachverhalt wird insbesondere für die Mischproben 3 und 4 deutlich. Mischprobe 4 scheint dabei besonders heterogen ausgeprägt zu sein, zum einen im Körnungsspektrum (tonig, schluffig, sandig) und zum anderen scheinen neben Quarz als Hauptbestandteil der mineralischen Zusammensetzung auch andere Komponenten vertreten zu sein. Mischprobe 6 ist dagegen stark grobsandig in der Textur. Generell lässt sich aus den Aufnahmen in Anlage 3 ableiten, dass die Huminstoffe überwiegend in den Schrunden der Quarzkörner sitzen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Körner auch vollständig damit ummantelt sein können. Teilweise liegt organische Substanz (z.B. kohlige Komponenten) lose in der Matrix des Substrates vor.

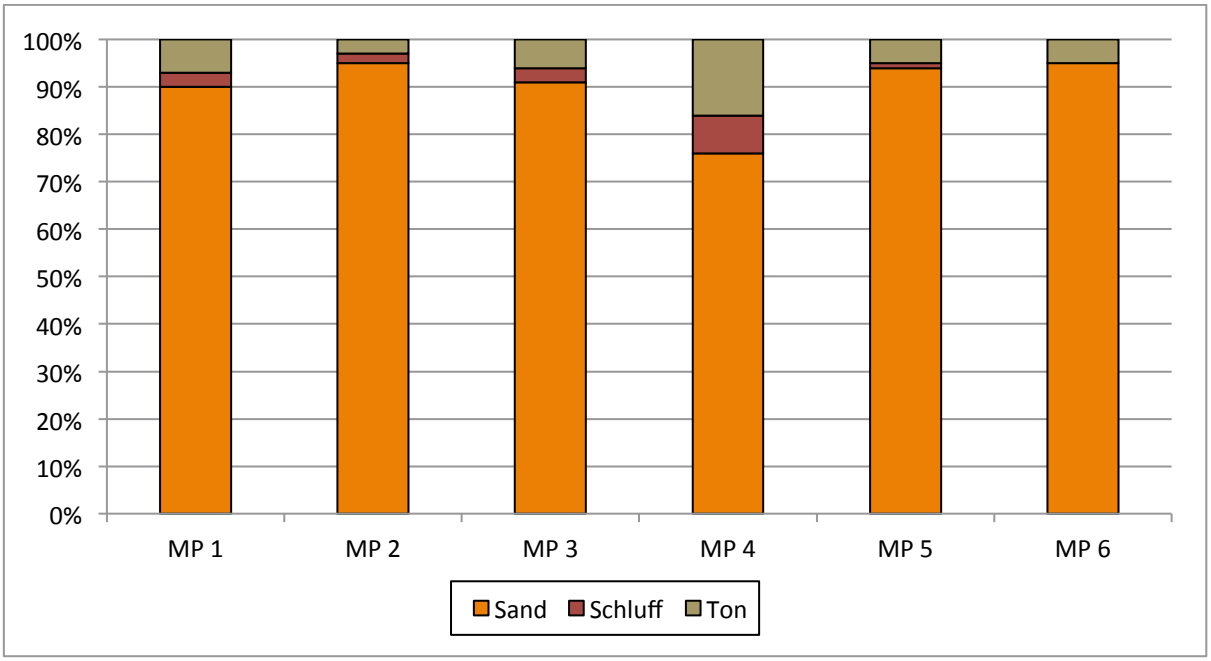


Abbildung 1: Korngrößenzusammensetzung (Großgruppe) der Mischproben

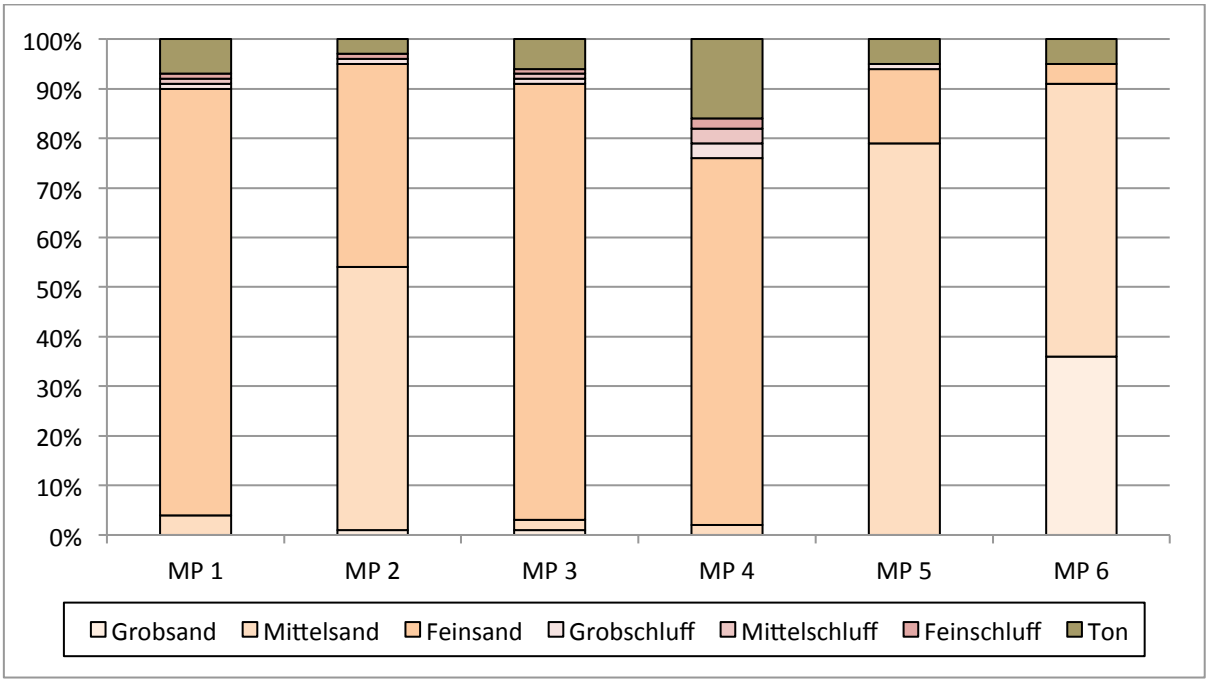


Abbildung 2: Korngrößenzusammensetzung (Kleingruppe) der Mischproben

Die abgelagerte organische Substanz, die zur Bildung von Kohleflözen führt, besitzt ein hohes Sorptionspotenzial gegenüber Schwermetallen. Aus diesem Grund wurden die Huminsande auf Schwermetalle analysiert, da diese mikrobiologische Prozesse hemmen können. Die Tabelle in Anlage 2.2 zeigt die Ergebnisse der Analyse auf die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink und Quecksilber. Dabei wurden keine signifikanten Anreicherungen nachgewiesen und damit keine Prüfwerte oder Prüfwertvorschläge der BBodSchV sowie Zuordnungswerte gemäß LAGA überschritten. Auffallend ist, dass die Schwermetallgehalte der Sande des Tagebaus Profen (Proben 5-1, 5-2 und MP 5) weitgehend unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen liegen.

Die pH-Werte der Huminsande weisen aus, dass alle verfügbaren Proben dem sauren Bereich zuzuordnen sind. Teilweise treten aber auch an dieser Stelle signifikante Unterschiede der beprobten Substrate innerhalb der Tagebaue auf (siehe Anlage 2.3).

In Anlage 2.4 ist der Gehalt an organischer Trockensubstanz für die Einzel- und Mischproben dargestellt. Nach [4] wird deutlich, dass die Sande einen geringen Gehalt an organischer Substanz aufweisen (meist < 3 Ma%). Die höchsten Gehalte an organischer Substanz wurden in den Proben aus dem Tagebau Reichwalde festgestellt (bis 6,57 Ma%).

Anlage 2.5 zeigt die Ergebnisse der effektiven Kationenaustauschkapazität (im Folgenden: effektive KAK) der Einzel- und Mischproben. Die effektiven KAK der Proben sind nach [4] als gering (< 8 $cmol_+$/kg) und sehr gering einzustufen (< 4 $cmol_+$/kg). Eine Ausnahme bildet dabei MP 2 (10,6 $cmol_+$/kg), wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass an dieser Stelle ein Messfehler vorliegt. Insgesamt ist die effektive KAK schwer bestimmbar, wenn der Strukturverbund des Bodens bzw. des Substrats aufgehoben wurde. Die Austauschkapazitäten wurden aus Plausibilitätsgründen für einige Proben mehrfach bestimmt.

Darüber hinaus wurden die Gehalte an organischen Kohlenstoff und die Gesamtstickstoffgehalte bestimmt. Daraus lässt sich das C / N-Verhältnis bestimmen, welches eine indirekte Aussage zur biologischen Aktivität in den einzelnen Substraten zulässt, da vom Verhältnis auf die Mineralisierungsrate geschlossen werden kann. Je enger das C / N-Verhältnis ist, umso höher ist die Mineralisierungsrate. Anlage 2.6 zeigt die Ergebnisse. Daraus ist abzuleiten, dass die einzelnen C / N-Verhältnisse zwischen den Proben sehr differenziert sind. Nach [5] gibt das C / N-Verhältnis Auskunft über die biologische Aktivität in Böden. Es wird angegeben, wieviel organische Substanz (sprich Kohlenstoff) mineralisiert werden muss, um an den Stickstoff zu gelangen. Ein enges Verhältnis deutet also eine hohe mikrobiologische Aktivität an und sagt aus, dass organische Substanz im Humus schnell umgesetzt wird und somit eine hohe Verfügbarkeit der darin gespeicherten Nährstoffe besteht. Ein weites Verhältnis deutet dabei ein reduziertes Bodenleben an. Da es sich bei den Huminsanden nicht um Boden per se handelt, sondern ein Substrat, ist einer Übertragbarkeit dieser Interpretation auf die Sande wahrscheinlich nicht möglich. Das bestätigt nach den ersten Untersuchungen Abbildung 3.

Da Sulfat maßgeblich den Säuregrad von Böden beeinflusst und damit auch die biologische Aktivität sowie die Verfügbarkeit von Schwermetallen, wurde dieses für die Einzelproben bestimmt. Dabei hat sich heraus gestellt, dass die Gehalte maximal bei 903 mg/l liegen (für Probe 3-2). Die Sulfatgehalte sind in Anlage 2.7 dargestellt.

4.2.2 Charakterisierung der autochthonen Mikroflora

Die 13 Einzelproben der Huminsande aus sechs Tagebauen wurden charakterisiert und mikrobiologisch analysiert. Kultivierbare Mikroorganismen wurden auf zwei Nährmedien (Vollmedium StdI, Merck, und ein Minimalmedium AM, Amoroso et al., 2000) isoliert. Die durchschnittlichen Lebendzellzahlen für jede Teilprobe waren am Standort 3 (*Nochten*) gering, während Huminsande des Standorts 4 (*Reichwalde*) die höchsten Koloniezahlen aufwiesen (Abbildung 3). Für den Standort 6 (*Vereinigtes Schleenhain*) konnten keine lebens- und vermehrungsfähigen Mikroorganismen gewonnen werden; eine solche nahezu sterile natürliche Probe ist sehr ungewöhnlich. Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Medien sind für die Teilproben 1-2 und 1-3 auffällig, für die nur auf dem Minimalmedium, nicht aber auf dem Komplexmedium Mikroorganismen isoliert werden konnten. Der besonders hohe Grobsand-Anteil der Probe 6 erklärt demzufolge auch das Fehlen isolierbarer Mikroorganismen.

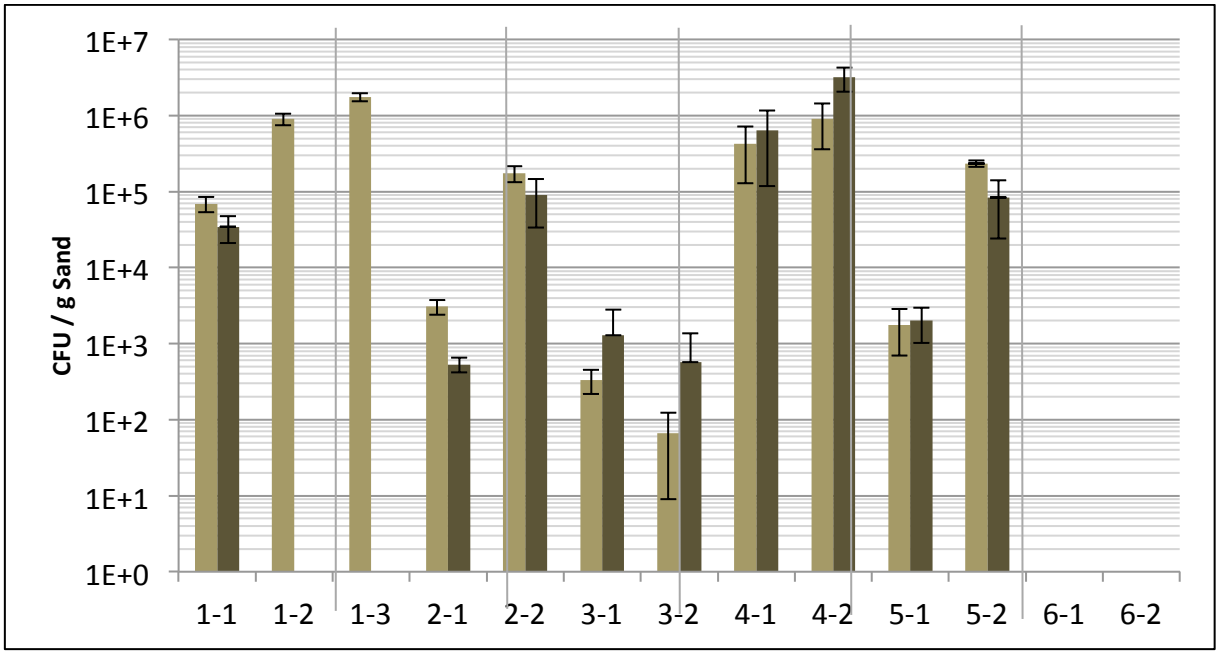


Abbildung 3: Bestimmung der mikrobiologischen Lebendzellzahl in den Huminsand-Teilproben auf Minimal- (AM, helle Balken) bzw. Vollmedium (Std1, dunkle Balken)

Aus diesem unterschiedlichen Mikrobenbesatz der Huminsande lassen sich einige neue Erkenntnisse ableiten. Besonders auffällig ist, dass die Schlufffraktion mit der Lebendzellzahl offensichtlich korreliert. Es ist anzunehmen, dass sich hier die gute biologische Wasserverfügbarkeit der Korngrößenverteilung im Schluffbereich für die bergfeucht entnommenen Proben, die direkt weiter erarbeitet wurden, niederschlägt. Der geringen mikrobiologischen Aktivität entspricht auch der sehr geringe TOC-Gehalt. Dagegen ist es nicht möglich, aufgrund der C / N-Verhältnisse direkt den mikrobiellen Besatz der Huminsande vorherzusagen. Die hier erhaltenen Ergebnisse machen damit deutlich, dass eine mikrobiologische Charakterisierung zusätzlich zur Bestimmung physiko-chemischer Parameter bei jeder neu zu verwendenden Probe unerlässlich ist.

Zur weiteren Charakterisierung wurden unterschiedliche Kolonietypen ausgewählt und insgesamt aus allen Teilproben 271 morphologisch unterscheidbare Stämme als Reinkulturen gewonnen. Die geringste Anzahl an Stämmen konnte hierbei aus den Proben der Standorte 1 und 3 isoliert werden, was mit den ermittelten Lebendzellzahlen korreliert. Die höchste mikrobiologische Diversität besaß der Standort 5 (Tabelle 2). Unter den 271 Isolaten waren 21 Pilze: 10 Hefestämme und 11 filamentöse Pilze, bei der Mehrzahl der Isolate handelte es sich aber um bakterielle Phyla.

Tabelle 2: Lebendzellenzahlen pro Gramm Boden und Anzahl der isolierten Stämme

	~CFU/g Boden		Isolate		
Probe	AM	St1	AM	St1	Gesamt
1-1	6,9E+04	3,4E+04	15	4	19
1-2	9,0E+05	0	6	1	7
1-3	1,8E+06	0	-	-	*0*
2-1	3,1E+03	5,3E+02	11	6	17
2-2	1,7E+05	9,0E+04	20	11	31

	~CFU/g Boden		Isolate		
Probe	AM	St1	AM	St1	Gesamt
3-1	3,3E+02	1,3E+03	6	12	18
3-2	6,7E+01	5,7E+02	1	6	7
4-1	4,2E+05	6,4E+05	27	16	43
4-2	9,0E+05	3,2E+06	19	16	35
5-1	1,8E+03	2,0E+03	13	13	26
5-2	2,3E+05	8,3E+04	48	20	68
6-1	0	0	0	0	0
6-2	0	0	0	0	0
			Kumuliert		**271**

Die isolierten Mikroorganismenstämme wurden auf ihre Stoffwechselfähigkeiten hin untersucht. Hierbei stand der Abbau von Ammoniak und organischer Verbindungen im Vordergrund. Der Abbau von Ammoniak findet hauptsächlich über die autotrophe Nitrifizierung statt. Bei diesem Prozess wird das Ausgangssubstrat mit Sauerstoff oxidiert und Nitrit gebildet. Für diesen Schritt sind die sogenannten Ammoniakoxidierer oder Nitritbakterien verantwortlich. In einem weiteren Teilschritt kann das Nitrit wiederum mit Sauerstoff oxidiert und zu Nitrat umgewandelt werden, was von Nitritoxidierern bzw. Nitratbakterien durchgeführt wird. In jedem der beiden Teilschritte wird Energie frei, die den Organismen im Stoffwechsel zur Verfügung steht. Ein neutraler bis leicht alkalischer pH-Wert ist für die Nitrifikation von Vorteil. Getestet wurde der erste Schritt durch Indophenolnachweis auf mit Ammonium supplementiertem Medium. Unter den getesteten Mikroorganismenstämmen konnten mit der genannten Methode keine Ammoniakoxidierer ermittelt werden. Dies kann durch die Abwesenheit von Ammoniak und das saure Milieu im Huminsand erklärt werden und legt nahe, Huminsand enthaltende Pellets mit bekannten Ammoniakoxidierern anzuimpfen, um die gewünschten Abbauraten zu erhalten. Dazu ist es aber notwendig, solche Bakterien zunächst aus einem Vorversuch zu erhalten.

Der Abbau von organischen Verbindungen ist im Gegensatz zum Ammoniakabbau sehr komplex und je nach spezifischer Verbindung verschieden, wodurch die hierzu befähigten Organismen entsprechend sehr heterogen verteilt sind. Hier wurde zur Selektion ein Medium ohne Kohlenstoffquelle verwendet, welches, analog zu den Pellet-Laborversuchen, mit einer VOC-Mischung (25% Xylole, 15% 1-Butanol, 60% n-Butylacetat) supplementiert wurde. Unter den getesteten Stämmen konnten insgesamt 14 Stämme ermittelt werden, welche in der Lage sind, eine oder mehrere Bestandteile der angebotenen VOC-Mischung abzubauen und entsprechend im verwendeten Testmedium zu wachsen. Diese Stämme wurden durch 16S rDNA-Sequenzierung bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Identifizierte Gattungen VOC-abbauender Isolate aus Huminsandproben

Stammbezeichnung	Bakterienreich	Gattung	Herkunft (Huminsandprobe)
1-1M	*Betaproteobacteria*	*Comamonas*	1-1
1-1P	*Actinobacteria*	*Micrococcus*	1-1

Stammbe-zeichnung	Bakterienreich	Gattung	Herkunft (Huminsandprobe)
1-1Q	*Actinobacteria*	*Arthrobacter*	1-1
2-1A	*Gammaproteobacteria*	*Pseudomonas*	2-1
2-1E	*Gammaproteobacteria*	*Pseudomonas*	2-1
2-1F	*Gammaproteobacteria*	*Pseudomonas*	2-1
2-1I	*Gammaproteobacteria*	*Pseudomonas*	2-1
2-1K1	*Actinobacteria*	*Microbacterium*	2-1
2-1K2	*Actinobacteria*	*Microbacterium*	2-1
2-1M	*Gammaproteobacteria*	*Pseudomonas*	2-1
2-1N	*Actinobacteria*	*Arthrobacter*	2-1
2-2E	*Actinobacteria*	*Arthrobacter*	2-2
2-2G	*Betaproteobacteria*	*Pandoraea*	2-2
2-2J3b	*Betaproteobacteria*	*Pandoraea*	2-2

Die 14 isolierten Stämme, welche positiv auf Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen getestet wurden, konnten bis zum Gattungsniveau anhand der Sequenzierung der 16S rDNA bestimmt werden. Den größten Anteil der sequenzierten Stämme machen die *Actinobacteria* (*Arthrobacter*, *Microbacterium* und *Micrococcus)* aus, gefolgt von den *Gammaproteobacteria* mit verschiedenen *Pseudomonas*-Stämmen. Des Weiteren sind unter den identifizierten Stämmen *Betaproteobacteria* der Gattungen *Pandoraea* und *Comamonas* zu finden. Unter den isolierten Stämmen finden sich Taxa, für die Vertreter bekannt sind, die organische Verbindungen abbauen können. Dies ist beispielsweise für verschiedene Arten von *Pseudomonas, Comamonas* und *Arthrobacter* dokumentiert (Lit.). Andere Gattungen sind selten in Böden zu finden. *Micrococcus* werden z.B. typischer Weise auf der Haut von Säugetieren nachgewiesen. Somit könnte es sich hier um ein Isolat handeln, das während der Probenahme oder bereits bei der Erschließung der Huminsand-Proben anthropogen eingetragen wurde.

4.2.3 Korrelation genetischer und substanzieller Eigenschaften der Huminsande im Hinblick auf die Nutzbarmachung

Die wichtigste Eigenschaft der Huminsande, welcher man sich in der Abluftreinigung bedienen kann, ist die Sorptionsfähigkeit. Die Sorptionsfähigkeit des Substrates soll aus der effektiven KAK abgeleitet werden. Die effektive KAK beschreibt die Austauschkapazität, die beim aktuellen pH-Wert vorliegt und gibt damit die tatsächlich freien Bindungsplätze am Austauscher an. In der Bodenkunde ist die Austauschkapazität von bestimmten Stellgrößen abhängig. In erster Linie ist die KAK vom vorherrschenden pH-Wert abhängig. Darüber hinaus bestehen Abhängigkeiten zum Gehalt an organischer Substanz und zur Korngrößenzusammensetzung. Je höher der Gehalt an organischer Substanz ist, desto höher ist auch die KAK. Des Weiteren korreliert die KAK mit der Kornoberfläche. Je feinkörniger das Kornspektrum ist, desto größer ist die spezifische Oberfläche und desto höher ist die KAK. Eine weitere Eigenschaft der Huminsande, die insbesondere auf den Eigenschaften der Huminstoffe beruht, ist die Fähigkeit, organische und anorganische Atome und Moleküle zu binden. Diese Fähigkeit resultiert aus der Struktur der Huminstoffe. Die amorphen und makromolekularen Strukturen weisen zahlreiche „Löcher“ aufgrund sterischer Hinderungen der zusammen ge-

lagerten Bruchstücke auf. In diesen „Löchern“ können sich vorwiegend organische Fremdmoleküle einlagern. Hierbei gibt es unterschiedliche Bindungstypen mit unterschiedlicher Bindungsstärke [6].

Im Rahmen der Auswertung der Ergebnisse wurde der statistische Zusammenhang über den Rangkorrelationskoeffizienten nach *Spearman* berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zusammenhänge nicht signifikant nachweisbar sind. Folgende Koeffizienten wurden berechnet:

Tabelle 4: Korrelationskoeffizienten nach SPEARMAN

Zusammenhang	Korrelationskoeffizient
pH → KAK	-0,03
oTS → KAK	0,53
Schluffgehalt → KAK	0,20
Tongehalt → KAK	0,28

Damit zeigt sich, dass zwischen pH-Wert und KAK im Falle der Huminsande kein statistischer Zusammenhang für die beprobten Sande nachweisbar ist. Zwischen Schluffgehalt und KAK sowie Tongehalt und KAK besteht ein schwacher bis mäßiger statistischer Zusammenhang. Der signifikanteste Zusammenhang resultiert aus dem Gehalt an organischer Substanz.

Ausgehend davon kann geschlussfolgert werden, dass zwar die KAK mit der spezifischen Kornoberfläche steigt, aber ein ausschlaggebender Einfluss vom Gehalt an dotierter organischer Substanz ausgeht. Je mehr organische Substanz im Huminsand enthalten ist, umso größer sind die KAK und damit die Sorptionsfähigkeit zu bewerten. Damit eignen sich vornehmlich jene Huminsande für Abreinigungsprozesse, die über einen hohen Gehalt an organischer Substanz verfügen (z.B. Probe 4-2).

Weitere Möglichkeiten zur Bindung organischer und anorganischer Stoffe wurden im Rahmen dieses Projekts nicht quantifiziert.

4.2.4 Erstellung eines fortschreibungsfähigen Huminsandkatalogs auf Basis der Untersuchungsergebnisse

Der Huminsandkatalog soll in erster Linie dazu dienen, Huminsande neben ihrer lokalgeologischen Zuordnung mit zu definierenden Eigenschaften resultierend aus der faziellen Ausbildung, einer möglichen Nutzung zuzuordnen. Für diese Abschätzung werden folgende Indikatoren benötigt:

- Gehalt an organischer Substanz,
- Körnung des Huminsands.

Der pH-Wert spielt dabei zwar eine wichtige Rolle, da dadurch die Sorptionsfähigkeit der Huminstoffe maßgeblich beeinflusst wird, allerdings ist es möglich, den pH-Wert eines Substrates einzustellen, sodass dieser variabel ist.

JG hat einen fortschreibungsfähigen Huminsandkatalog entwickelt, in dem die Charakteristika der untersuchten Sande zusammengestellt sind. Eine Ableitung der bestmöglichen Nutzung spezifischer Sande ist allerdings derzeit noch nicht möglich (siehe Kapitel 4.2.5).

4.2.5 Entwicklung eines Schnellanalyseverfahren für die Huminsande, Verknüpfung von Genese und den damit verbunden Eigenschaften und die bestmögliche Nutzbarmachung

Das zu entwickelnde Schnellanalyseverfahren soll dazu dienen, Huminsande kostengünstig und möglichst vor Ort derart charakterisieren zu können, um die effizientesten möglichen Nutzungen abzuleiten. Es ist durchaus möglich, bereits im Gelände die potenzielle KAK (unabhängig vom vorliegenden pH-Wert) der Substrate abzuschätzen. Hierbei wird die Körnung des Substrats per Fingerprobe bestimmt und der Gehalt an organischer Substanz über die Farbe abgeleitet. Als Hilfsmittel hierfür dient die Bodenkundliche Kartieranleitung. Auf diese Weise kann die maximal mögliche KAK der Huminsande grob abgeleitet werden. Allerdings ist es momentan noch nicht möglich, die bestmögliche Nutzung zuzuweisen, da aus dem Projekt zu wenige Daten für die Sorptionsfähigkeit und Affinität zu bestimmten Stoffen für die reinen Huminsande hervorgegangen sind. Nur durch weitere Untersuchungen mit verschiedenen zu adsorbierenden Stoffen (anorganisch / organisch, Kationen / Moleküle) können belastbare Daten gewonnen werden. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

4.2.6 Vorauswahl der geeignetsten Huminsand-Typen anhand wesentlicher erfolgsversprechender Eigenschaften für anschließende Laborversuche

Aufgrund der Textur des Sandes aus *Schleenhain* war dieser nicht zu Pellets verarbeitbar, was zu einem vorzeitigen Ausschluss führte. Vor den Laborversuchen kam es zu einem weiteren Ausschlussverfahren. Die Pellets aus den Sanden von *Nochten* und *Welzow* wurden aufgrund ihrer ermittelten physiko-chemischen und mikrobiologischen Eigenschaften nicht in den Laborversuchen verwendet. Demnach wurden im Labor die Pellets aus den Sanden aus *Jänschwalde*, *Reichwalde* und *Profen* untersucht.

4.3 Herstellung huminsandhaltiger Filter- und Referenzmaterialien

Die Filterpelletherstellung konzentrierte sich auf November 2013 und April 2014. Nach der Beschaffung der verschiedenen Huminsandproben aus den 6 Tagebauen wurden im November 2013 die ersten Huminsandpellets und Referenzpellets für die erste Versuchsreihe in der Laborversuchsanlage produziert. Dazu kamen Huminsande aus 5 Tagebauen zum Einsatz. Der Huminsand aus dem Tagebau *Vereinigtes Schleenhain* ließ sich aufgrund der Körnung nicht verarbeiten. Als Referenzpellets für die Ammoniakabtrennung wurden Filterpellets mit Eisen-(II)-sulfat-Heptahydrat und für die VOC-Abtrennung Filterpellets mit Aktivkohlepulver produziert. Die Herstellung der Filterpellets für die zweite Versuchsreihe und für die Praxisversuche erfolgte im April 2014 nach der Gewinnung von 10 m³ Huminsand aus dem Tagebau *Jänschwalde*. Die Zusammensetzungen der verschiedenen Filterpellets sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

4.3.1 Pelletherstellung November 2013

Im November 2013 wurden jeweils 150 l Pellets (d = 7 mm) mit den in der Tabelle 5 aufgelisteten Bezeichnungen und Zusammensetzungen hergestellt.

Tabelle 5: Filterpellets der Produktion November 2013

Bezeichnung	Zusammensetzung der Pellets
H 1.0-7-1	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Jänschwalde
H 3.5-7-1	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Jänschwalde
H 1.0-7-2	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Welzow

Bezeichnung	Zusammensetzung der Pellets
H 3.5-7-2	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Welzow
H 1.0-7-3	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Nochten
H 3.5-7-3	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Nochten
H 1.0-7-4	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Reichwalde
H 3.5-7-4	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Reichwalde
H 1.0-7-5	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Profen
H 3.5-7-5	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Profen
N 1.0-7	Referenzpellets mit 10 Ma% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ für die NH_3-Abtrennung
N 3.5-7	Referenzpellets mit 35 Ma% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ für die NH_3-Abtrennung
C 1.0-7	Referenzpellets mit 10 Ma% Aktivkohlepulver Typ GUT-W200-1 für die VOC-Abtrennung
C 3.5-7	Referenzpellets mit 35 Ma% Aktivkohlepulver Typ GUT-W200-1 für die VOC-Abtrennung

4.3.2 Pelletherstellung April 2014

Im April 2014 wurden jeweils 30 l Filterpellets (d = 7 mm) mit den in der Tabelle 6 aufgelisteten Bezeichnungen und Zusammensetzungen hergestellt. Im Gegensatz zu den im November 2013 hergestellten basischen Filterpellets wurden in dieser Produktion nahezu neutrale bis schwach basische Filterpellets zusammengestellt. In den Filterpellets H1.0-7-1 und H3.5-7-1 ist der kurz zuvor beschaffte Huminsand (Großprobenahme) aus *Jänschwalde* verarbeitet worden, da dieses Material auch für die Herstellung der Filterpellets für den Praxisversuch verwendet wurde.

Tabelle 6: Filterpellets der Produktion April 2014

Bezeichnung	Zusammensetzung der Pellets
H 1.0-7-1	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Jänschwalde
H 3.5-7-1	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Jänschwalde
H 1.0-7-4	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Reichwalde
H 3.5-7-4	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Reichwalde
H 1.0-7-5	Huminsandpellets mit 10 Ma% Huminsand aus Tagebau Profen
H 3.5-7-5	Huminsandpellets mit 35 Ma% Huminsand aus Tagebau Profen
N 1.0-7	Referenzpellets mit 10 Ma% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ für die NH_3-Abtrennung
N 3.5-7	Referenzpellets mit 35 Ma% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ für die NH_3-Abtrennung
C 1.0-7	Referenzpellets mit 10 Ma% Aktivkohlepulver Typ GUT-W200-1 für die VOC-Abtrennung
C 3.5-7	Referenzpellets mit 35 Ma% Aktivkohlepulver Typ GUT-W200-1 für die VOC-Abtrennung

Für die Praxisversuche wurden ausreichend Pellets in unterschiedlichen Körnungen (d = 7 mm; d = 13 mm) mit 35 Ma% Huminsand aus dem Tagebau Jänschwalde hergestellt.

4.4 Bestimmung der physikalischen, chemischen und mikrobiologischen Eigenschaften der UgnCleanPellets®

Nach der Herstellung der Filterpellets im November 2013 und April 2014 wurden deren relevante Eigenschaften bestimmt. Der so erfasste T0-Zustand der Pellets bildet die Grundlage für die Bilanzierung der Laborversuche. Folgende Eigenschaften wurden dabei von den Projektpartnern erfasst:

Tabelle 7: Bestimmte Parameter

Parameter	ermittelt durch
TS- und oTS-Gehalte	UGN
Wasseraufnahmekapazität	UGN
Schüttdichten	UGN
Wasseraktivitäten (Aw)	UGN
effektive KAK	JG
pH-Wert	JG
TOC-Gehalt	JG
Gesamtstickstoffgehalt	JG
Lebendzellzahl (CFU)	FSU

Dabei wurden die Pellets beider Versuchsreihen gleichermaßen untersucht. Die hier umrissene Darstellung der Ergebnisse wird in Kapitel 4.7 bei der Gegenüberstellung der Parameter der Pellets vor und nach den Laborversuchen näher erläutert. Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen der Pellets sind in Kapitel 4.5 näher beschrieben.

4.4.1 Eigenschaften der Filterpellets aus November 2013

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Filterpellets ist die Wasseraufnahmefähigkeit. Diese Eigenschaft gibt an, wie viel Wasser maximal aufgenommen werden kann. Für die hergestellten Filterpellets wurden Wasseraufnahmefähigkeiten zwischen 40 und 45 % ermittelt (Abbildung 4).

Die Wasseraktivität A_W ist ein Wert zwischen 0 und 1 und gibt die Menge des frei verfügbaren Wassers an. Dieser Wert kann zur Beurteilung des mikrobiologischen Wachstums auf den Filterpellets herangezogen werden. Die Wasseraktivitäten wurden bei drei festgelegten TS-Gehalten und drei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt. Für das Pellet H1.0-7-1 sind die Ergebnisse exemplarisch in Abbildung 5 dargestellt. Die weiteren Ergebnisse sind Abbildung 44 in Anlage 4.1 zu entnehmen.

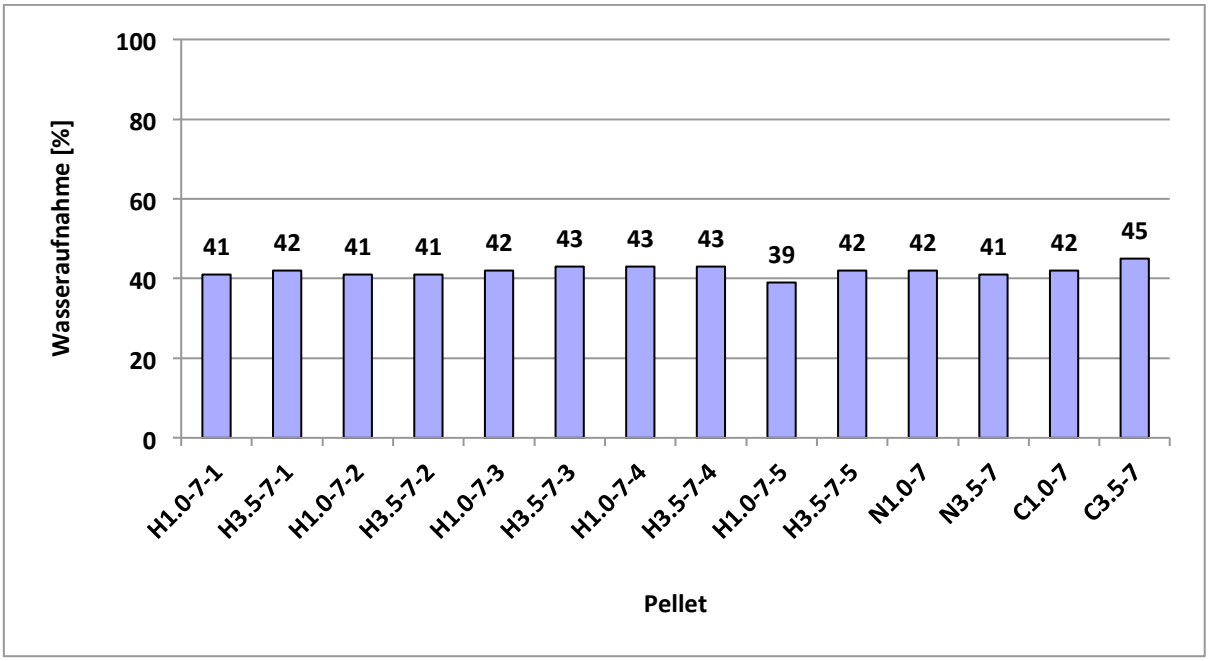


Abbildung 4: Wasseraufnahmen der Filterpellets aus November 2013

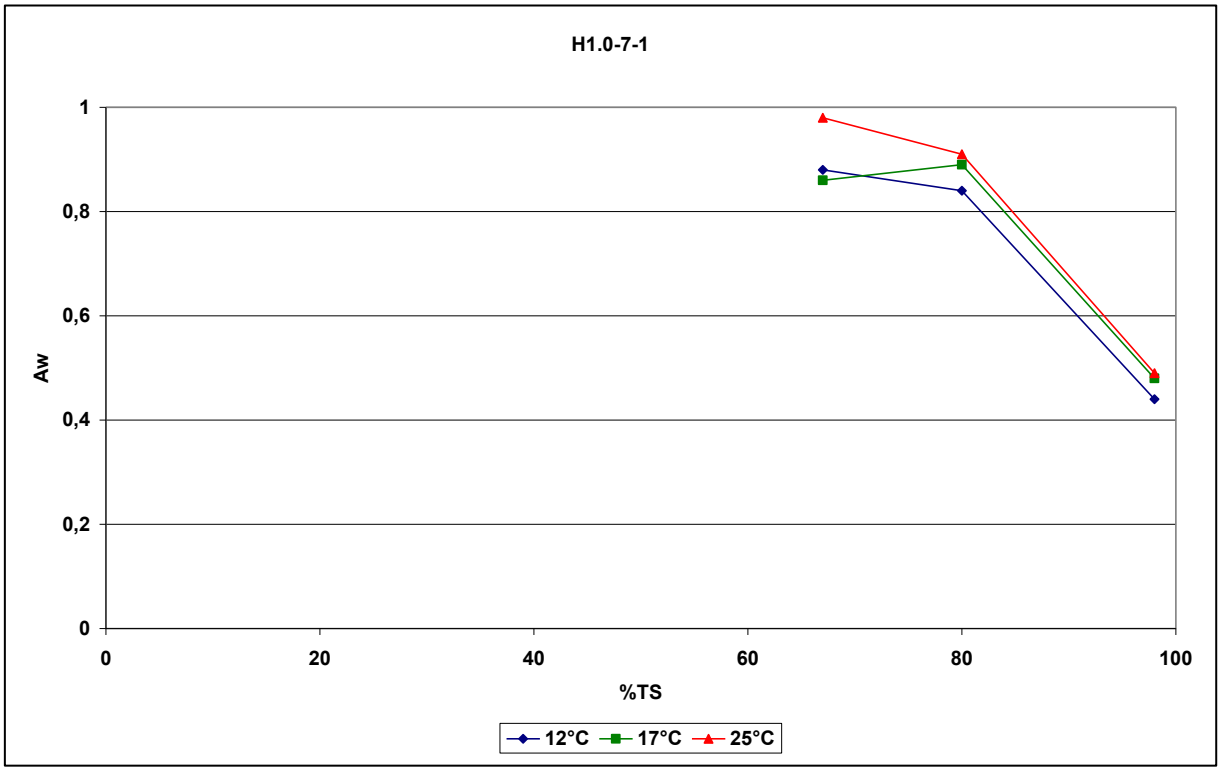


Abbildung 5: Wasseraktivität der Filterpellets H1.0-7-1 aus November 2013

Durch den Herstellungsprozess und die Zugabe der Additive wurden die natürlichen Eigenschaften der Huminsande verändert. Dieser Sachverhalt wird insbesondere für die effektive KAK deutlich. Diese wurde im Vergleich zum Natursubstrat stark erhöht. Die effektiven KAK der Pellets liegen zwischen 12,8 und 32,4 $cmol_+/kg$ und sind damit als mittel bis extrem hoch einzustufen. Im Schnitt liegt die KAK der huminsandhaltigen Pellets bei 22,0 $cmol_+/kg$ (sehr hoch).

Die pH-Werte der Pellets von Versuchsreihe 1 liegen im mäßig (pH 9,0) bis extrem alkalischen Bereich (≥ pH 13,1). Da sich unter solchen Milieubedingen keine Mikrobiologie etablieren kann, wurden Pellets mit einem geringeren pH-Wert hergestellt.

Der TOC-Gehalt der Pellets von Versuchsreihe 1 liegt zwischen 9,15 und 20,60 Ma%. Es wird deutlich, dass die Pellets mit 35 % Huminsandanteil einen höheren TOC-Gehalt aufweisen, als die Pellets mit 10 % Huminsandanteil.

Der Gesamtstickstoffgehalt der Pellets aus Versuchsreihe 1 bewegt sich zwischen 0,21 und 0,40 Ma%, wobei v.a. die Referenzpellets mit Aktivkohle die Maxima aufweisen. Der Gehalt der Huminsandpellets liegt durchschnittlich bei 0,23 Ma%.

Die effektive KAK, der TOC- und Gesamtstickstoffgehalt sowie der pH-Wert der Pellets dienen als Bilanzierungsparameter.

4.4.2 Eigenschaften der Filterpellets aus April 2014

Die Filterpellets aus April 2014 besitzen Wasseraufnahmefähigkeiten zwischen 35 und 40 % (Abbildung 6). Diese Werte sind etwas geringer als die der Filterpellets aus November 2013 (Abbildung 4).

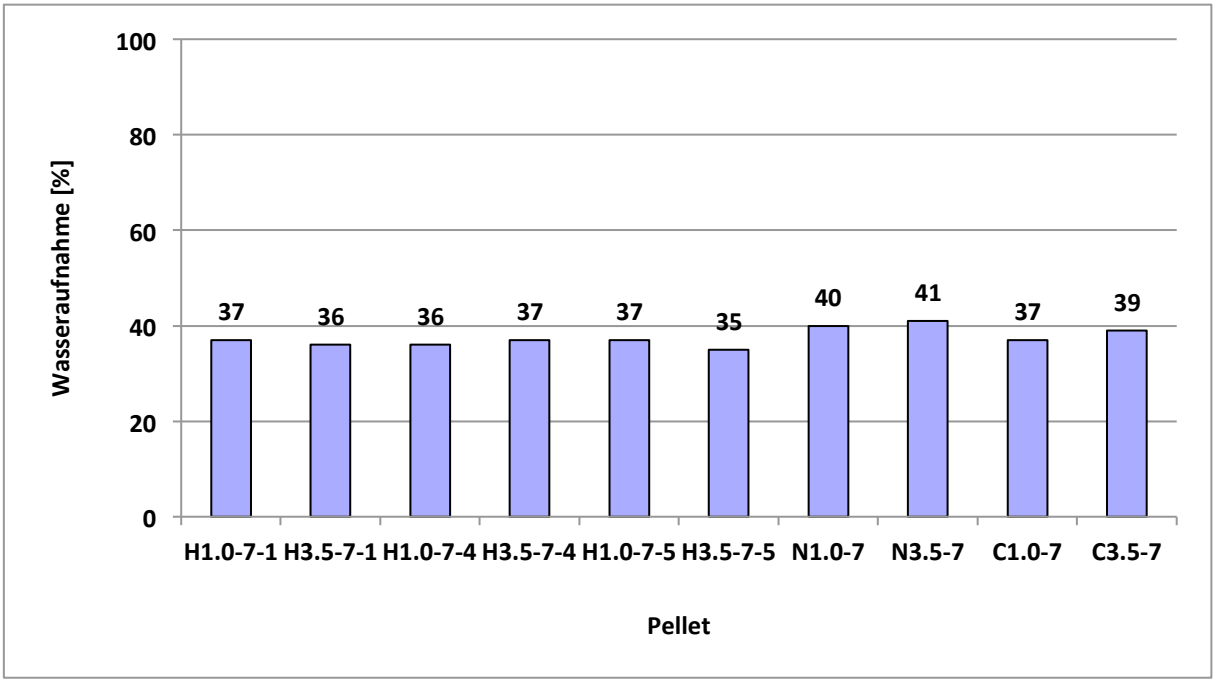


Abbildung 6: Wasseraufnahmen der Filterpellets aus April 2014

Das beispielhafte Ergebnis der Wasseraktivitätsbestimmungen ist in Abbildung 7 dargestellt. Die vollständige Zusammenstellung ist Abbildung 45 in Anlage 4.1 zu entnehmen. In Analogie zu den Filterpellets aus November 2013 wurden ebenfalls die AW-Werte bei 12°C, 17°C und 25°C bestimmt.

Auch bei diesen Pellets wurden die natürlichen Eigenschaften der Huminsande durch den Herstellungsprozess und die Zugabe der Additive modifiziert. Auch hier ist die effektive KAK gegenüber dem Ausganssubstrat deutlich erhöht (3,8 bis 14,5 $cmol_+/kg$). Für die huminsandhaltigen Pellets liegt die KAK durchschnittlich bei 11,3 $cmol_+/kg$ (mittlere KAK).

Die pH-Werte dieser Pellets liegen deutlich unter denen von Versuchsreihe 1 und sind dem neutralen bis schwach alkalischem Milieu zuzuordnen.

Die TOC-Gehalte der Pellets von Versuchsreihe 2 (12,10 bis 19,70 Ma%) liegen insgesamt etwas höher als die von Versuchsreihe 1. Auch hier bilden die Gehalte der aktivkohlehaltigen Referenzmaterialien die Maxima. Die huminsandhaltigen Pellets weisen durchschnittlich TOC-Gehalte von 12,85 Ma% auf.

Auch der Gesamtstickstoffgehalt dieser Pellets liegt höher als der von Versuchsreihe 1 (0,29 – 0,44 Ma%). Für die huminstoffhaltigen Pellets wird dabei ein durchschnittlicher Stickstoffgehalt von 0,30 Ma% erreicht.

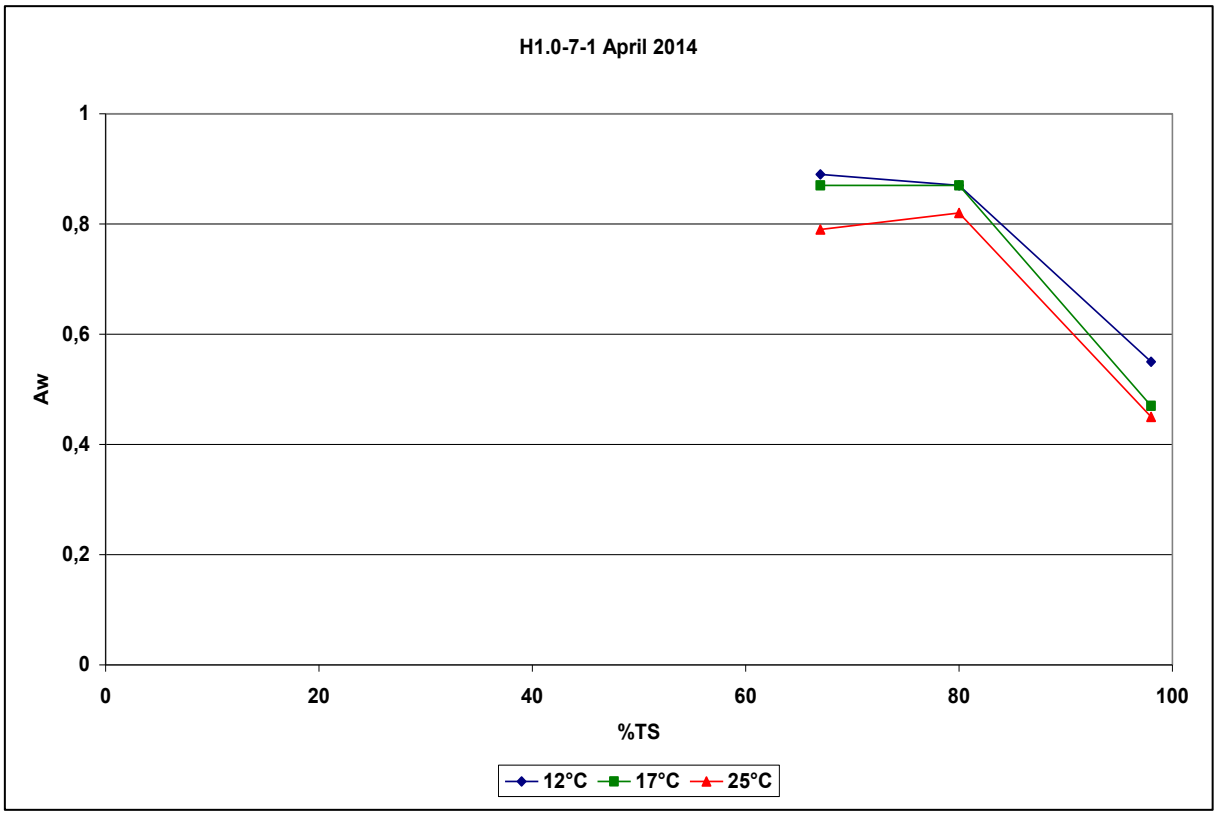


Abbildung 7: Wasseraktivitäten der Filterpellets H1.0-7-1 aus April 2014

4.5 Charakterisierung von Mikroorganismen und Eignung der Pellets für mikrobiologische Besiedlung

Um einen Überblick über die mikrobielle Besiedelung der Filterpellets direkt nach der Herstellung und Trocknung zu erhalten, wurden analog zur Isolierung von Mikroorganismen aus den Huminsanden die Lebendzellzahlen der Pellets mit 35 % Huminsandanteil bestimmt. Dabei kamen für die Aufschlämmung steril gemörserte Pellets aus der ersten Produktionsreihe zum Einsatz. Es zeigten sich ähnliche Größenordnungen wie im Natursubstrat mit Zellzahlen zwischen 10^3 und 10^4 (Abbildung 8). Es ließ sich aber keine eindeutige Korrelation zwischen der Lebendzellzahl im Ausgangssubtrat und den Filtermaterialien herstellen. Dies deutet darauf hin, dass bei den in der Herstellung der Filterpellets herrschenden Bedingungen, vor allem der stark ins basische Milieu verschobene pH-Wert (erste Produktion) negativ auswirken auf die Mikroorganismen auftreten. Aufgrund dieser Ergebnisse konnten bei der zweiten Pelletherstellung eher verträgliche Bedingungen gewählt werden.

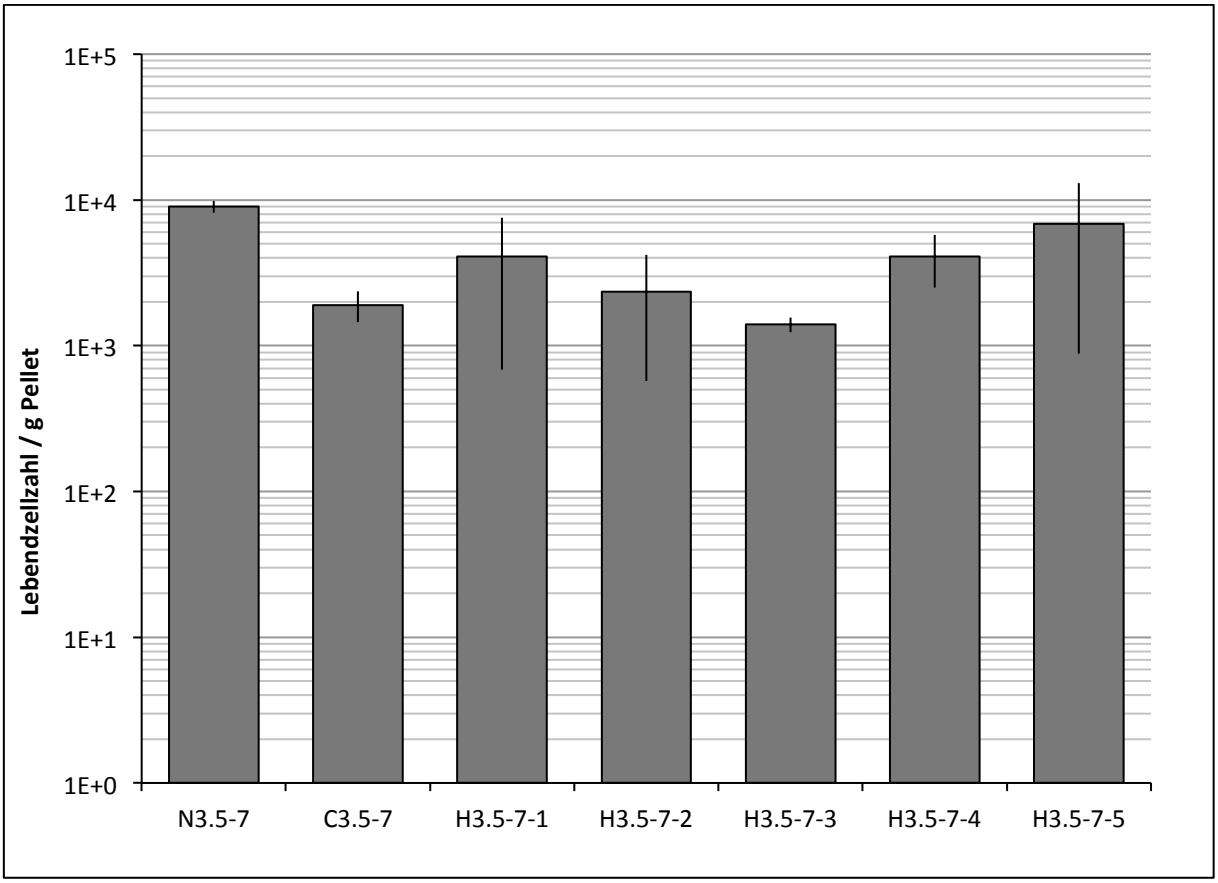


Abbildung 8: Abundanzen von Mikroorganismen auf Pellets von Versuchsreihe 1

Insbesondere für eine spätere Verwendung mit mikrobieller Inokulation ist es wichtig, die Filtermaterialien auch sterilisieren zu können. Besonders der Besatz mit Zellulose-abbauenden Pilzen könnte in späteren Laborversuchen störend sein und sollte daher möglichst vermieden werden können. Unter unsterilen Bedingungen erzeugte Pellets könnten möglicherweise unerwünschten Besatz an Mikroorganismen tragen. Daher wurden die bereitgestellten Filtermaterialien einer Prüfung auf Autoklavierbarkeit mit einem in der mikrobiologischen Laborpraxis etablierten Verfahren unterzogen. Durch Autoklavieren kam es zu keiner signifikanten Änderung der Struktur der Filterpellets. Lediglich eine leichte Abnahme der Festigkeit konnte beobachtet werden, welche jedoch auf die Feuchtigkeitsaufnahme zurückzuführen ist und nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Verarbeitung und Handhabung des Materials hatte.

4.6 Aufbau und Inbetriebnahme einer Laborversuchsanlagen zur Durchführung der Abluftreinigung

Es wurde speziell für die Untersuchungen zur NH_3- und VOC-Abtrennung eine Laborversuchsanlage entworfen und aufgebaut. Die Verfahrensfließbilder für die beiden Bereiche befinden sich Anlage 5. Die Hauptkomponenten der Laborversuchsanlage in der auf 20 bis 25 °C temperierten Einhausung waren:

- 1 Schadstoffbehälter (d = 28 cm, h = 54 cm) mit Belüftungssystem und Messstellen sowie Luftmengenmessern für NH_3-Untersuchungen (Abbildung 9)
- 1 Schadstoffbehälter (d = 28 cm, h = 54 cm) mit Belüftungssystem und Messstellen sowie Luftmengenmessern für VOC-Untersuchungen (Abbildung 9)

- 8 Laborsäulen (d = 6 cm, h = 60 cm) mit Messstellen vor und nach den Filterschüttungen für NH_3-Abtrennung (Abbildung 10)
- 8 Laborsäulen (d = 6 cm, h = 60 cm) mit Messstellen vor und nach den Filterschüttungen für VOC-Abtrennung (Abbildung 10)

Abbildung 9: Schadstoffbehälter für VOC-Untersuchungen (links) und für NH_3-Untersuchungen (rechts)

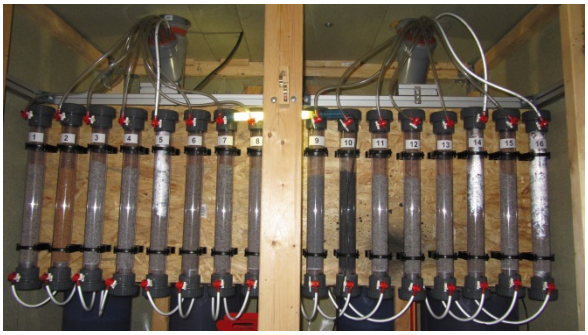


Abbildung 10: Laborsäulen für NH_3-Untersuchungen (links) und für VOC-Untersuchungen (rechts)

Die Versuchsanlage wurde wie folgt betrieben. In den Schadstoffbehältern befanden sich jeweils 18 Liter verdünnte Ammoniak- bzw. VOC-Lösung. Die beiden Schadstoffbehälter wurden jeweils mit einer Aquarienpumpe belüftet. Die zugeführte Luft wurde am Boden über einen Verteilring in einen Blasenstrom aufgeteilt und verließ als schadstoffbelastete Luft die Schadstoffbehälter. Die ammoniak- bzw. VOC-belasteten Luftströme wurden auf dem Weg zu den Laborsäulen über Luftmengendurchflussmesser geführt und so auf einen Luftvolumenstrom von jeweils 2 Liter je Minute eingestellt. Überschüssige schadstoffhaltige Luft wurde direkt vom Behälter in eine Abluftleitung geleitet.

Mit diesem Versuchsaufbau wurde jede Laborsäule mit dem gleichen Luftvolumenstrom belastet und ermöglichte somit einen Vergleich der Schadstoffabtrennung der eingesetzten Filtermaterialien untereinander. An den Laborsäulen befanden sich unmittelbar vor und nach den Filterschüttungen Messstellen für die Bestimmung der Druckverluste und der Schadstoffkonzentrationen. Die gereinigten Ablüfte wurden anschließend in einer Abluftleitung gesammelt und abgeführt.

4.6.1 Laborversuche zur NH_3-Abtrennung

Für die Untersuchungen wurden mehrere Versuchsreihen mit den Filtermaterialien aus den Produktionen November 2013 und April 2014 durchgeführt. Dazu wurden vor Beginn der einzelnen Versuchsreihen jeweils 1 Liter der in Tabelle 8 zusammengestellten Filterpellets einmal vollständig befeuchtet und danach in die entsprechenden Säulen gefüllt. Somit sollte zu Versuchsstart ausreichend Wasser für das mikrobiologische Wachstum zur Verfügung stehen. Die Filterpellets der Versuchsreihen 2a und 2b wurden nach unterschiedlichen Festlegungen zusätzlich befeuchtet. In den Versuchsreihen 1 und 2a wurden die Filterpellets in ihrer Originallänge (15 – 40 mm) mit einer Modellabluft mit 30 ppm NH_3 getestet. In der Versuchsreihe 2b erfolgte der Test mit auf maximal 10 mm gekürzten Filterpellets mit einer Modellabluft mit 10 ppm NH_3. Die Ergebnisse der Gasanalysen vor und nach den einzelnen Filtersäulen der einzelnen Versuchsreihen sind in den Abbildung 11 bis Abbildung 16 graphisch dargestellt.

Tabelle 8: Filterpellets der Versuchsreihen zur NH_3-Abtrennung

Säule	Filterpellets aus der Produktion November 2013 (Versuchsreihe 1) und aus der Produktion April 2014 (Versuchsreihen 2a und 2b)
1	N 1.0-7
2	N 3.5-7
3	H 1.0-7-1
4	H 3.5-7-1
5	H 1.0-7-4
6	H 3.5-7-4
7	H 1.0-7-5
8	H 3.5-7-5

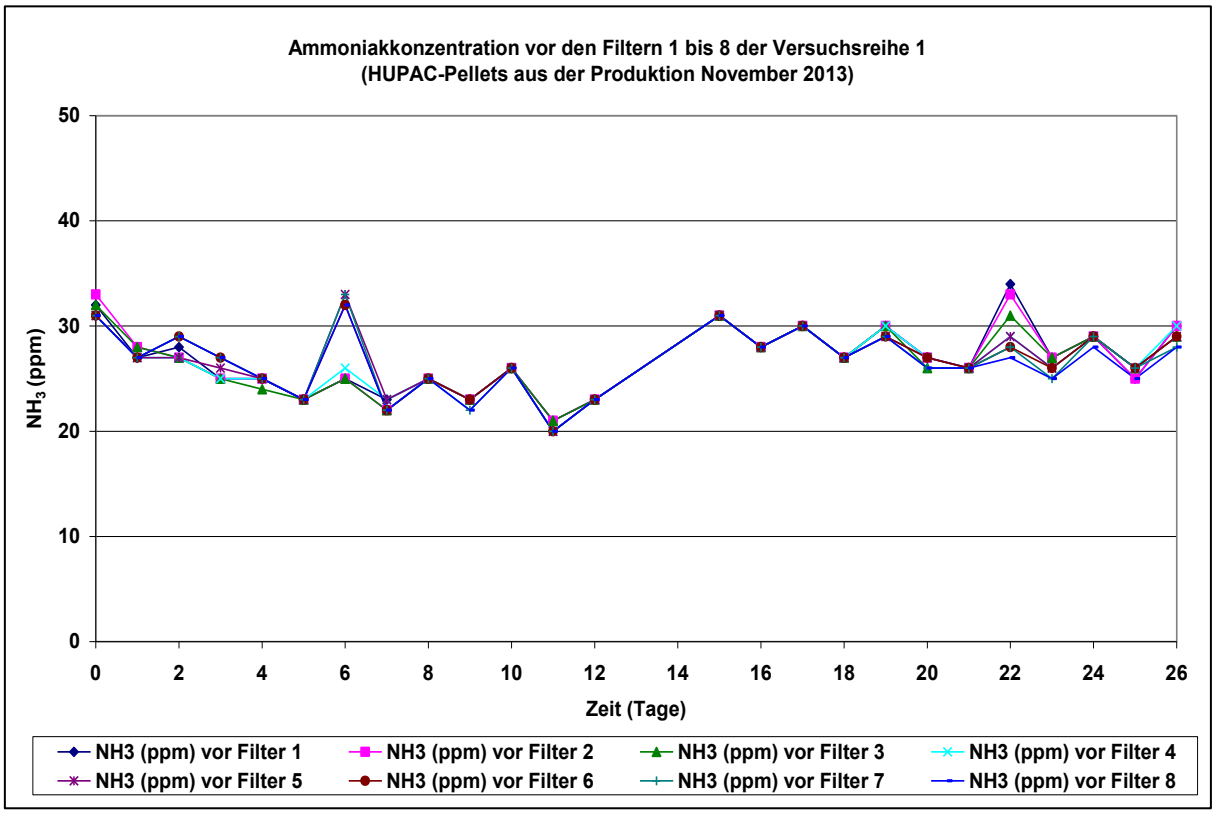


Abbildung 11: Ammoniakkonzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 1

Die Referenzfilterpellets und auch die Huminsandfilterpellets zeigten in der Versuchsreihe 1 keine nennenswerten Ammoniakabtrennungen (Abbildung 11 und Abbildung 12). Nach 26 Tagen wurde diese Versuchsreihe infolge der geringen NH_3–Abtrennung und der getrockneten Filterpellets abgebrochen.

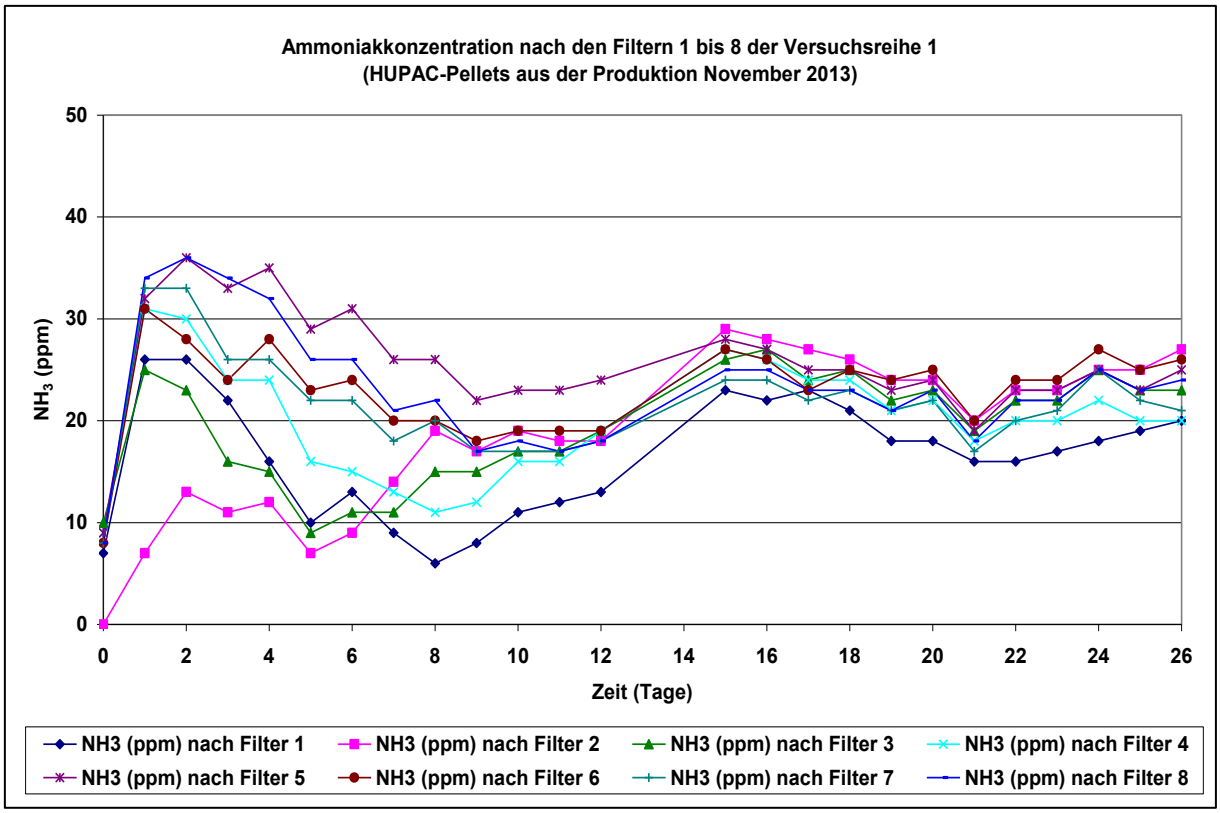


Abbildung 12: Ammoniakkonzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 1

In der Versuchsreihe 2a wurden anstelle der stark basischen Filterpellets aus November 2013 die schwach basischen Filterpellets aus April 2014 eingesetzt. Durch den geringeren pH-Wert sollte das chemische Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4^+ auf die Seite des NH_4^+ verschoben und dadurch eine bessere Bindung an die reaktiven Stellen der Filterpellets ermöglicht werden. Die Ergebnisse der Gasanalysen dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellt. Die fast vollständige Abtrennung von NH_3 beschränkte sich jedoch nur auf die ersten fünf Tage. Danach trat eine Sättigung der Filterpellets ein, die bis zum Ende dieser Versuchsreihe auf diesem Niveau blieb. Auch die zusätzlichen Befeuchtungen bewirkten keine Abnahme der Sättigung. Die Messwertspitze am 10. Versuchstag ist in dieser Betrachtung unbedeutend. Es war nur das Ergebnis eines Testes zur Veränderung der Schadstoffzuführung. Des Weiteren wurde in einigen Filtern das Wachstum von Pilzmycel beobachtet. Das war vor allem auf die großen Hohlräume zwischen den Filterpellets und dem hohen Feuchtigkeits- und NH_3-Angebot zurückzuführen.

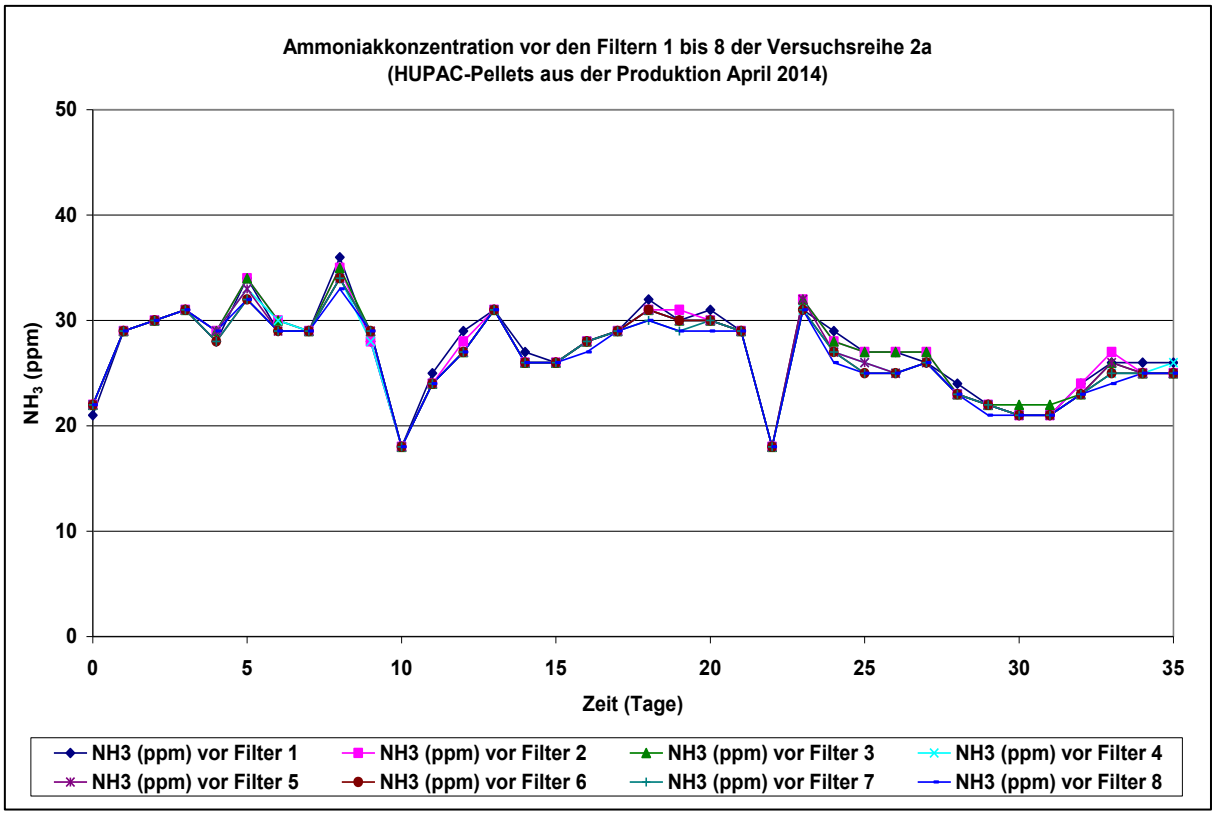


Abbildung 13: Ammoniakkonzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 2a

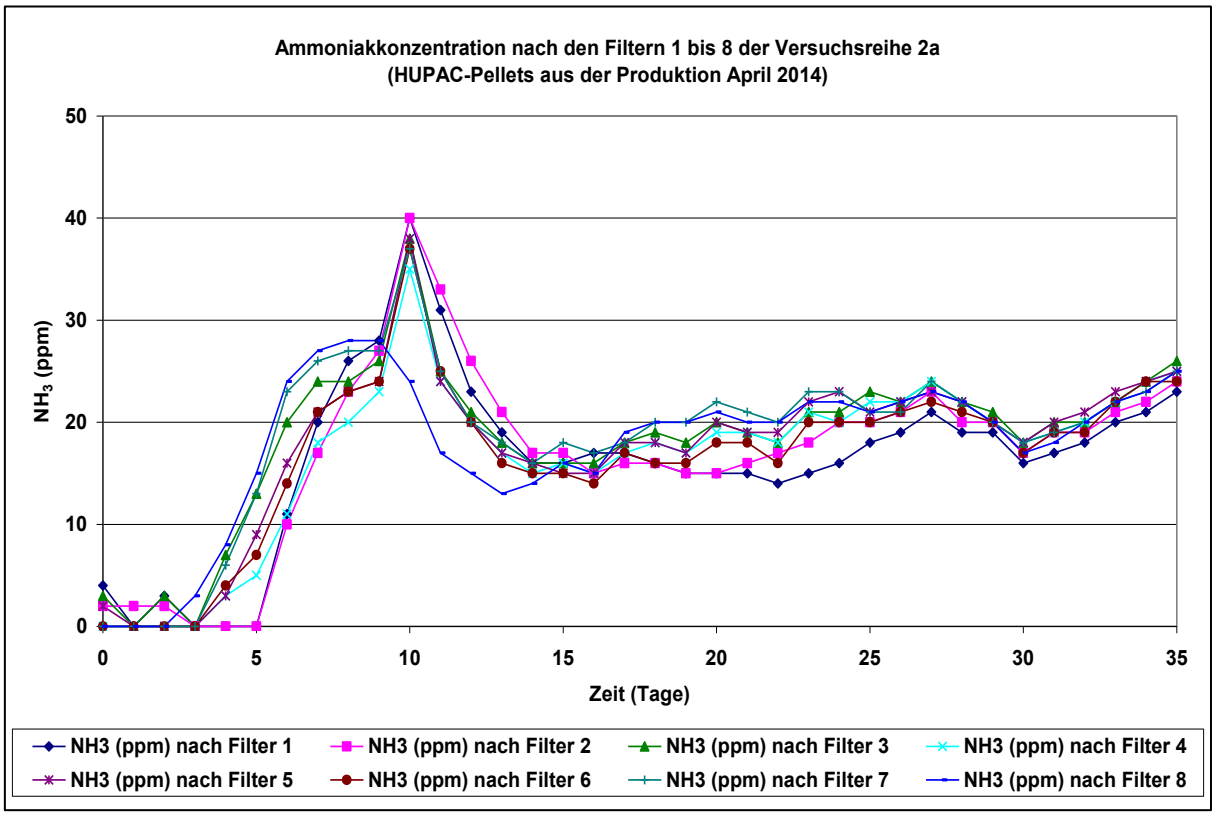


Abbildung 14: Ammoniakkonzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 2a

Schlussfolgernd aus den Versuchsreihen 1 und 2a wurden nun in der Versuchsreihe 2b zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche gekürzte Filterpellets eingesetzt. Somit war die Schüt-

tung dichter gepackt. Zum Versuchsbeginn wurden die Filterpellets befeuchtet und zusätzlich die NH_3-Fracht auf etwa 1/3 gesenkt (Abbildung 15).

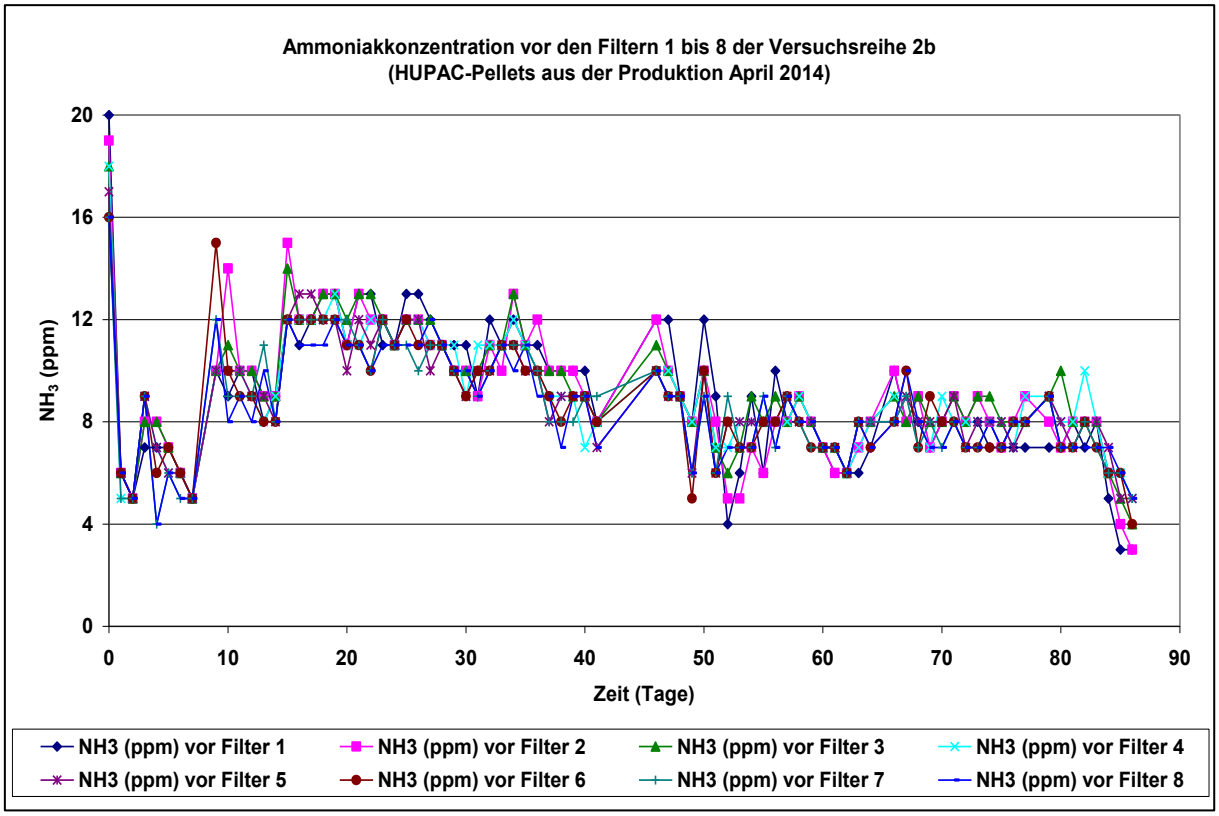


Abbildung 15: Ammoniakkonzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 2b

Die Veränderungen im Versuchsansatz hatten keine wesentlichen Veränderungen im Reingungsverhalten der Filterpellets. Nach ein paar Tagen (Abbildung 16) waren die Filter auch bei abgesenkter NH_3-Fracht wieder gesättigt. Ammoniak ließ sich auch in dieser Versuchsreihe nur in geringen Mengen abtrennen.

Abschließend wurden zur Klärung der Rolle von Huminsanden bei der NH_3-Abtrennung am 52. Versuchstag reine Huminsande eingesetzt und getestet. Dazu wurden die beiden Säulen 1 und 2 verwendet und genauso viel Huminsand 1 (Jänschwalde) bzw. 5/2 (Profen) eingefüllt wie in 1 Liter huminsandhaltige Filterpellets H3.5-7-1 bzw. H3.5-7-5. Die Messergebnisse (Abbildung 16) zeigen, dass der Huminsand 1 den Ammoniak über mehrere Wochen immer nahezu vollständig abtrennte.

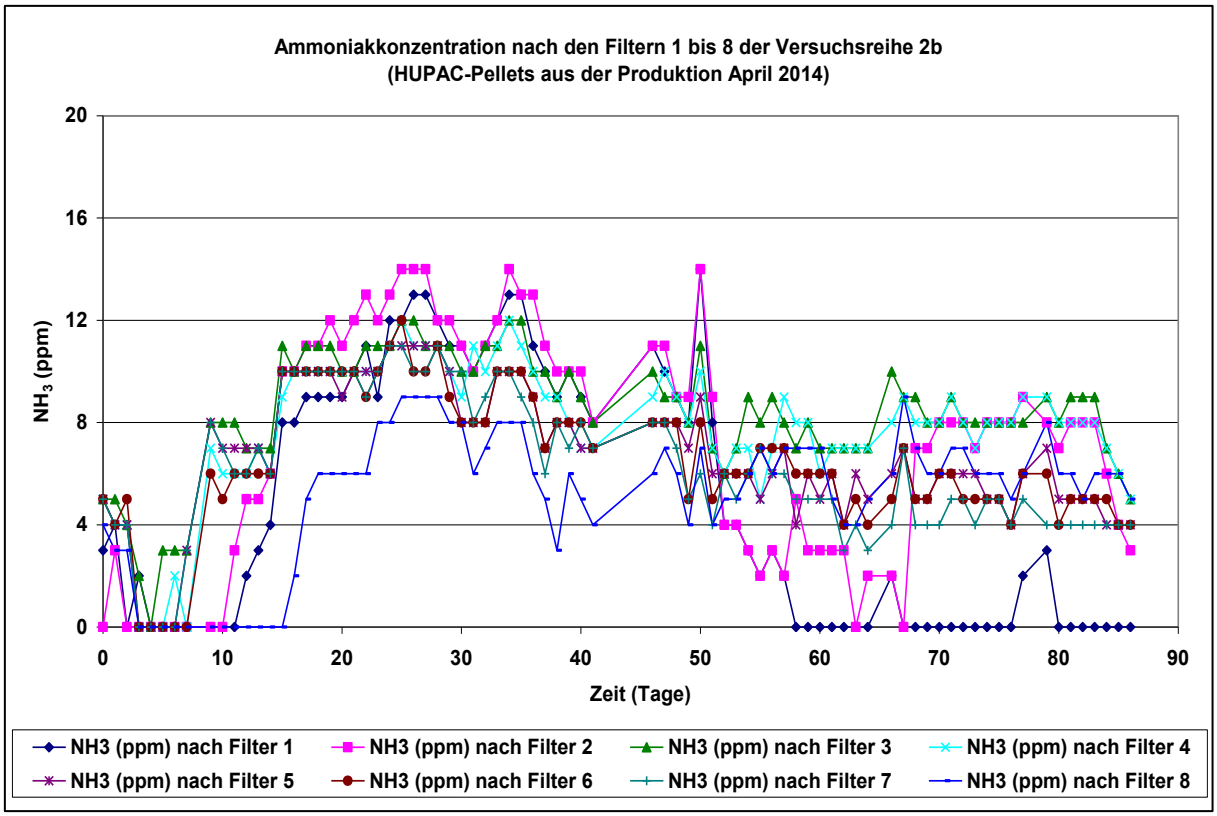


Abbildung 16: Ammoniakkonzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 2b

4.6.2 Laborversuche zur VOC-Abtrennung

Analog zu den NH_3-Versuchen wurden bei den Laborversuchen zur VOC-Abtrennung die Filterpellets aus den Produktionen November 2013 und April 2014 getestet. Dazu wurden vor Beginn der beiden Versuchsreihen jeweils 1 Liter der in Tabelle 9 zusammengestellten Filterpellets einmal vollständig befeuchtet und danach in die entsprechenden Säulen gefüllt. Somit sollte zu Versuchsstart ausreichend Wasser für das mikrobiologische Wachstum zur Verfügung stehen. Die Filterpellets der Versuchsreihe 1 wurden nur zu Versuchsstart mit ausreichend Wasser befeuchtet. In der Versuchsreihe 2 wurden die Filterpellets regelmäßig zusätzlich befeuchtet. In beiden Versuchsreihen wurden die Filterpellets in ihrer Originallänge (15 – 40 mm) getestet. In der Versuchsreihe 1 wurden die Filterpellets mit einer Modellabluft mit 110 ppm VOC getestet. In der Versuchsreihe 2 erfolgte der Test mit Filterpellets zunächst mit einer Modellabluft mit 110 ppm VOC. Während dieser Versuchsreihe wurde die VOC-Fracht auf unter 50 ppm VOC herabgesetzt. Als VOC wurde eine Mischung aus 60 Ma% Butylacetat, 25 Ma% Xylen-Isomerengemisch und 15 Ma% Butanol verwendet. Die Ergebnisse der Gasanalysen vor und nach den einzelnen Filtersäulen der beiden Versuchsreihen sind in Abbildung 17 bis Abbildung 20 graphisch dargestellt.

Tabelle 9: Filterpellets der Versuchsreihe zur VOC-Abtrennung

Säule	Filterpellets aus der Produktion November 2013 (Versuchsreihe 1) und aus der Produktion April 2014 (Versuchsreihe 2)
9	C 1.0-7
10	C 3.5-7
11	H 1.0-7-1
12	H 3.5-7-1

Säule	Filterpellets aus der Produktion November 2013 (Versuchsreihe 1) und aus der Produktion April 2014 (Versuchsreihe 2)
13	H 1.0-7-4
14	H 3.5-7-4
15	H 1.0-7-5
16	H 3.5-7-5

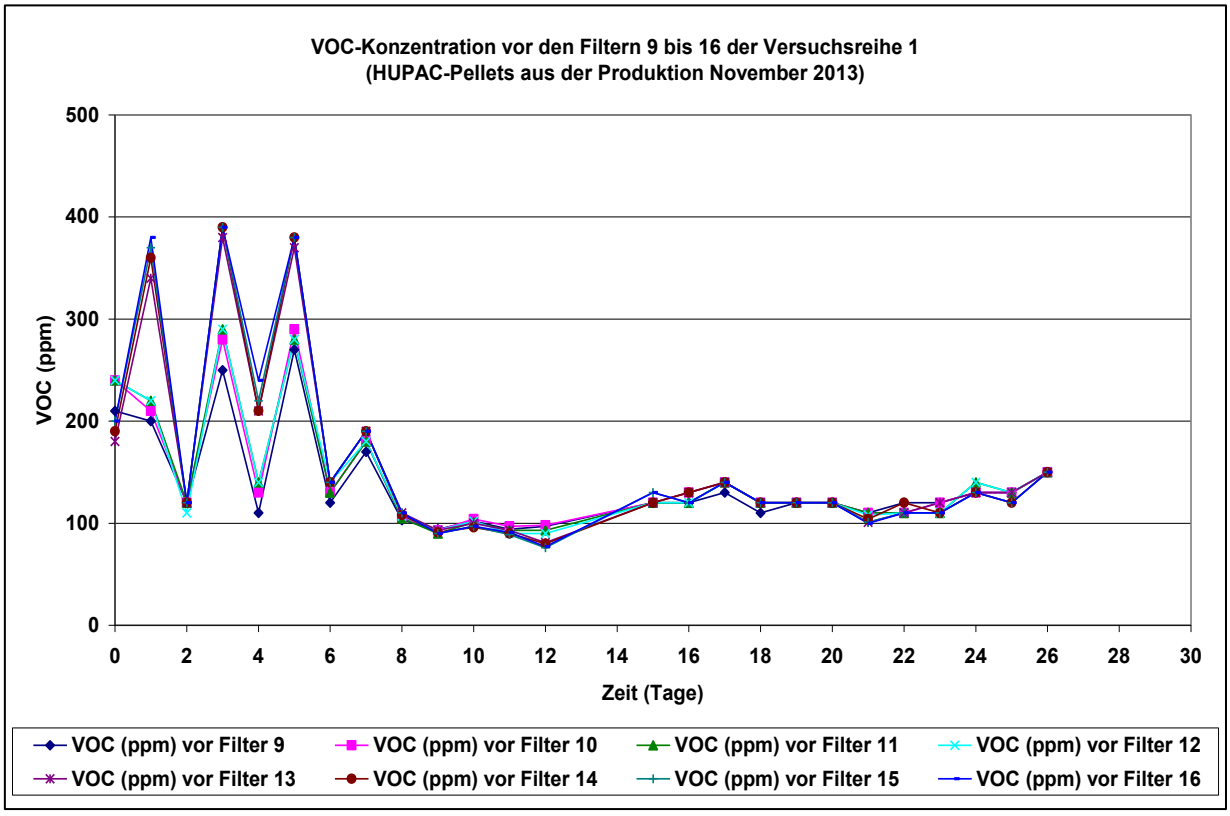


Abbildung 17: VOC-Konzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 1

Die Referenzfilterpellets und auch die Huminsandfilterpellets zeigten in der Versuchsreihe 1 keine nennenswerten VOC-Abtrennungen (Abbildung 17 und Abbildung 18). Die starken Messwertschwankungen innerhalb der ersten 8 Versuchstage sind auf den Optimierungsprozess im Aufbau der Versuchsanlage zurückzuführen. Diese undefinierten Ergebnisse haben in der Betrachtung der VOC-Abtrennung keine Bedeutung. Nach 26 Tagen wurde diese Versuchsreihe infolge der sehr geringen VOC–Abtrennung und der getrockneten Filterpellets abgebrochen.

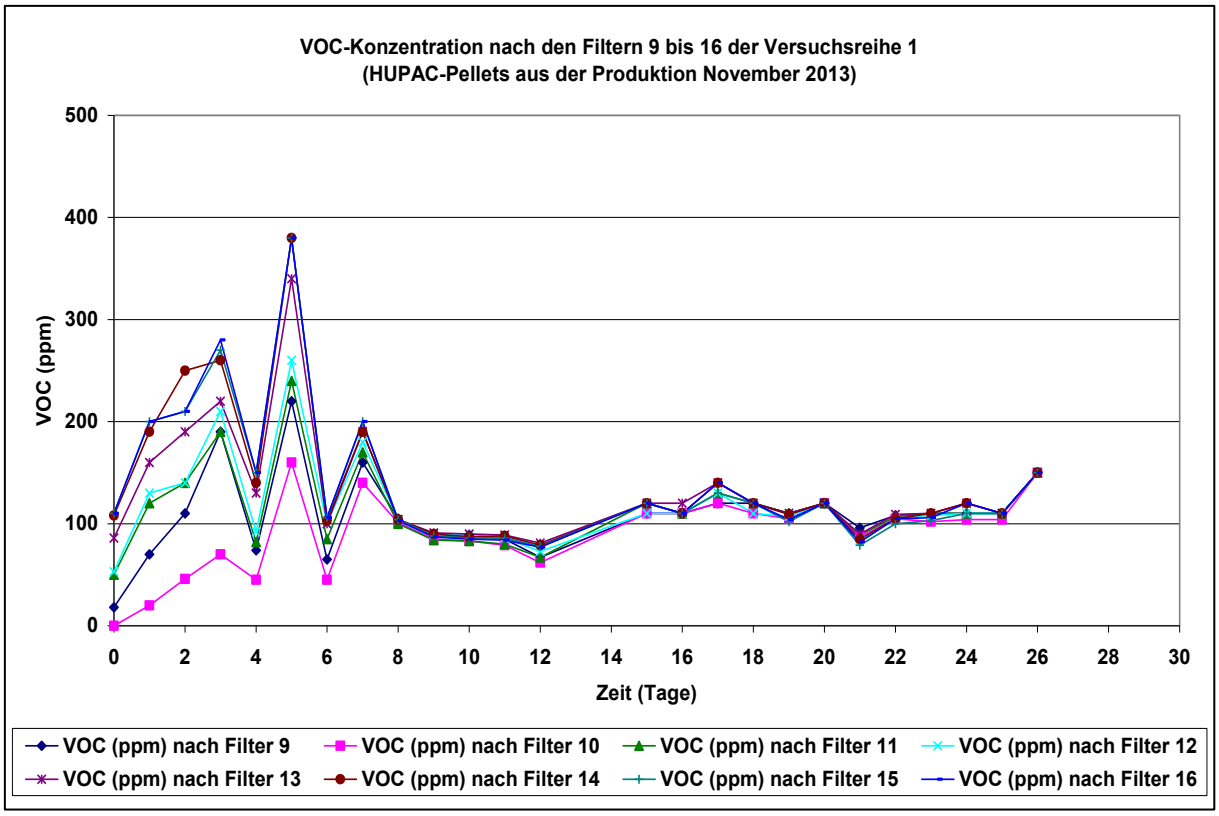


Abbildung 18: VOC-Konzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 1

In der Versuchsreihe 2 wurden anstelle der stark basischen Filterpellets aus November 2013 die schwach basischen Filterpellets aus April 2014 eingesetzt. Durch den geringeren pH-Wert sollte die Abhängigkeit der VOC-Abtrennung vom pH-Wert ermittelt und dadurch möglicherweise eine bessere Bindung an die reaktiven Stellen der Filterpellets unterstützt werden. Die Ergebnisse der Gasanalysen dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellt. Weder bei hoher VOC-Fracht noch bei niedriger VOC-Fracht sind entscheidende VOC-Abtrennungen beobachtet worden. Auch die zusätzlichen Befeuchtungen bewirkten keine wesentlichen VOC-Abnahmen. Des Weiteren wurde in einigen Filtern das Wachstum von Pilzmycel beobachtet. Das war vor allem auf die großen Hohlräume zwischen den Filterpellets und dem hohen Feuchtigkeits- und VOC-Angebot zurückzuführen.

Abschließend wurden zur Klärung der Rolle von Huminsanden bei der VOC-Abtrennung am 116. Versuchstag reine Huminsande eingesetzt und getestet. Dazu wurden die beiden Säulen 9 und 10 verwendet und genauso viel Huminsand 1 (Jänschwalde) bzw. 5/2 (Profen) eingefüllt wie in 1 Liter huminsandhaltige Filterpellets H3.5-7-1 bzw. H3.5-7-5. Die Messergebnisse (Abbildung 20) zeigen, dass beide Huminsande über mehrere Wochen nahezu keine VOC-abtrennenden Wirkungen aufwiesen.

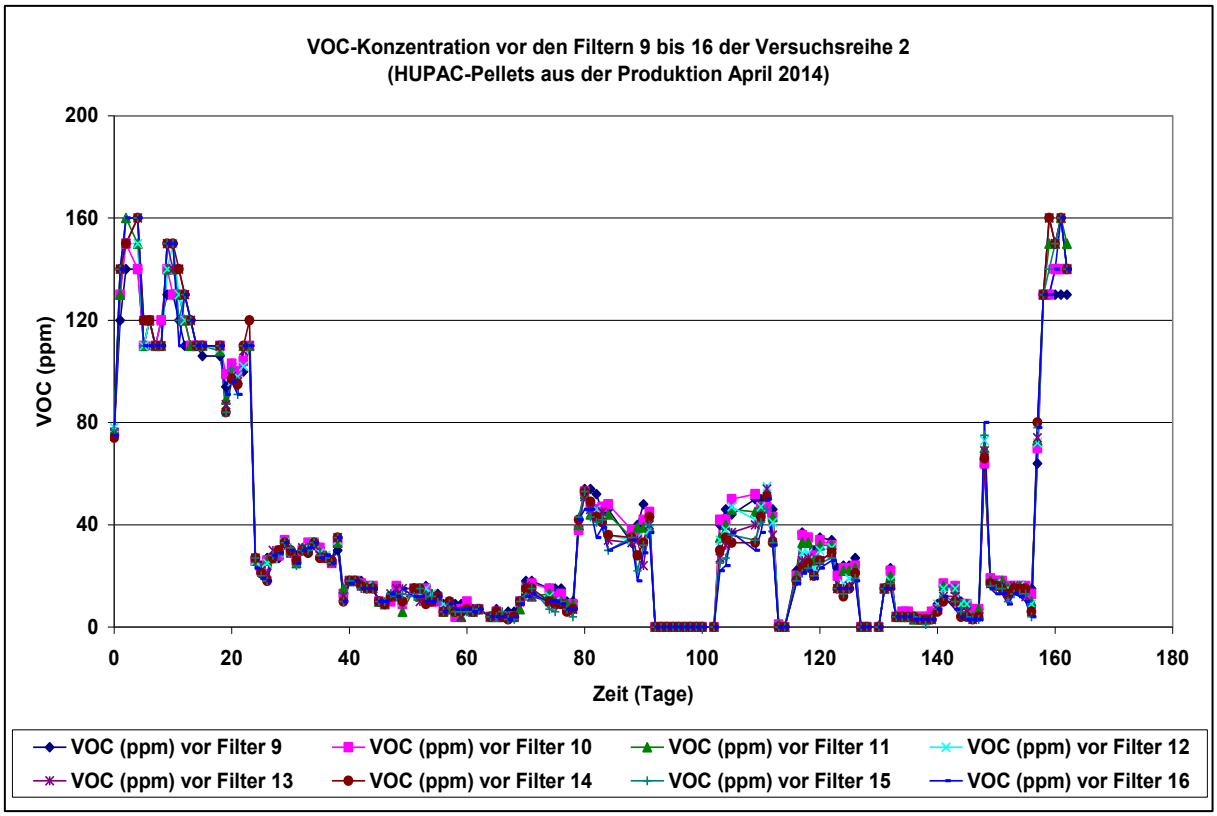


Abbildung 19: VOC-Konzentrationen vor den Filtern der Versuchsreihe 2

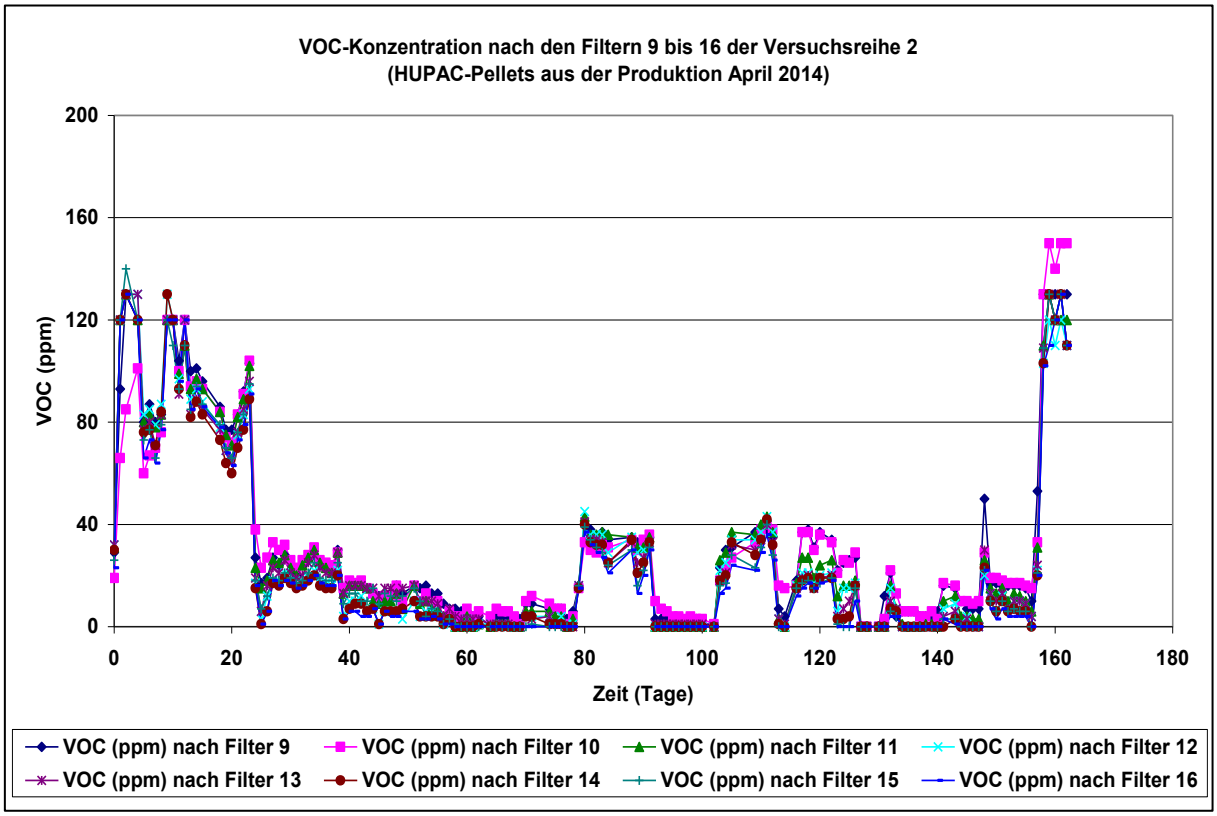


Abbildung 20: VOC-Konzentrationen nach den Filtern der Versuchsreihe 2

4.7 Physikalische, chemische und mikrobiologische Filtermaterialuntersuchung der UgnCleanPellets® nach den Laborversuchen

4.7.1 NH_3-Abtrennung

Versuchsreihe 1:

Die Visualisierung der physiko-chemischen Ergebnisse von Versuchsreihe 1 ist Anlage 6.1 zu entnehmen. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der drei Versuchsreihen zur Ammoniakabtrennung.

Die extrem alkalischen pH-Werte der Pellets sinken auf ein stark bis sehr schwach alkalisches Milieu ab (um bis zu 40 %). Die effektive KAK nimmt dagegen zu. Da die effektive KAK der Huminsande vom vorherrschenden pH-Wert abhängig ist, müsste die KAK mit sinkendem pH-Wert auch geringer werden. Da dies aber nicht der Fall ist, ist es wahrscheinlich, dass es sich um eine Messungenauigkeit bzw. einen Messfehler, resultierend aus der Zugabe von Kalk und Dolomit als Additive der Pellets, handelt. Auch die TOC-Gehalte sinken während des Versuchs (um 19 – 47 %). Für die Gesamtstickstoffgehalte zeichnet sich in dieser Versuchsreihe kein Trend ab. Da theoretisch Ammonium an die Pellets angelagert wird und / oder Mikroorganismenpopulationen wachsen, müsste dies anhand der Stickstoffgehalte nachweisbar sein. Die Anteile der Stickstoffgehalte können mit diesem Summenparameter nicht beziffert werden. Aus den Untersuchungen ergeben sich Schwankungen des Stickstoffgehalts um bis zu 39 %.

Tabelle 10: Charakteristika vor und nach den Laborversuchen (NH_3)

Pellet			VR 1		VR 2a		VR 2b	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
N1.0-7	pH-Wert	-	9,7	7,8	7,7	7,5	7,7	7,8
	KAK	[$cmol_+$/kg]	32,4	34,3	9,0	7,3	9,0	11,4
	TOC	[Ma%]	12,40	9,36	15,5	13,80	15,50	14,90
	N-gesamt	[Ma%]	0,23	0,28	0,33	0,40	0,33	0,36
	TS	[Ma%]	58,0	73,4	60,0	53,3	90,0	90,1
H1.0-7-1	pH-Wert	-	12,5	8,0	7,8	7,5	7,8	7,9
	KAK	[$cmol_+$/kg]	18,7	22,3	8,9	12,3	8,9	15,1
	TOC	[Ma%]	9,55	7,10	12,30	11,90	12,30	12,10
	N-gesamt	[Ma%]	0,21	0,26	0,30	0,37	0,30	0,34
	TS	[Ma%]	59,0	82,0	60,0	59,7	90,0	93,4
H1.0-7-4	pH-Wert	-	12,5	8,5	7,4	7,5	7,4	6,8
	KAK	[$cmol_+$/kg]	26,0	34,4	12,4	10,1	12,4	13,8
	TOC	[Ma%]	10,80	7,47	12,20	11,90	12,20	10,90
	N-gesamt	[Ma%]	0,23	0,19	0,29	0,38	0,29	0,35
	TS	[Ma%]	57,0	82,2	60,0	60,0	90,0	81,7
H1.0-7-5	pH-Wert	-	12,3	8,2	7,3	7,5	7,3	6,8
	KAK	[$cmol_+$/kg]	17,9	27,6	14,5	8,4	14,5	13,9
	TOC	[Ma%]	10,60	7,57	12,10	9,96	12,10	11,10
	N-gesamt	[Ma%]	0,22	0,20	0,31	0,34	0,31	0,37
	TS	[Ma%]	61,0	83,4	60,0	61,1	90,0	76,5
N3.5-7	pH-Wert	-	13,0	7,7	7,7	7,6	7,7	7,8
	KAK	[$cmol_+$/kg]	12,8	16,0	3,8	2,9	3,8	8,0
	TOC	[Ma%]	12,60	10,20	13,50	11,80	13,50	13,70
	N-gesamt	[Ma%]	0,25	0,25	0,50	0,44	0,50	0,38
	TS	[Ma%]	59,0	72,6	60,0	51,5	90,0	86,6

Pellet			VR 1		VR 2a		VR 2b	
			vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher
H3.5-7-1	pH-Wert	-	13,0	8,0	7,8	7,4	7,8	7,5
	KAK	[$cmol_+$/kg]	20,5	24,4	11,4	14,6	11,4	16,7
	TOC	[Ma%]	12,10	9,70	12,60	12,40	12,60	12,50
	N-gesamt	[Ma%]	0,25	0,26	0,31	0,38	0,31	0,35
	TS	[Ma%]	58,0	82,4	60,0	60,7	90,0	93,4
H3.5-7-4	pH-Wert	-	13,0	8,6	7,4	7,5	7,4	6,9
	KAK	[$cmol_+$/kg]	28,6	31,6	10,6	12,1	10,6	15,8
	TOC	[Ma%]	12,20	9,89	13,50	12,40	13,50	11,00
	N-gesamt	[Ma%]	0,26	0,22	0,31	0,40	0,31	0,36
	TS	[Ma%]	57,0	77,6	60,0	62,7	90,0	79,6
H3.5-7-5	pH-Wert	-	12,4	7,9	7,3	7,4	7,3	7,3
	KAK	[$cmol_+$/kg]	23,4	20,2	9,8	6,3	9,8	12,1
	TOC	[Ma%]	12,20	6,44	14,40	11,70	14,40	11,50
	N-gesamt	[Ma%]	0,26	0,16	0,29	0,36	0,29	0,39
	TS	[Ma%]	58,0	83,0	60,0	57,3	90,0	77,8

Anhand der mikrobiologischen Untersuchung und der Ermittlung der Lebendzellzahlen für die Filtermaterialien mit 35 % Huminsandanteil ist erkennbar, dass es zu einer deutlichen Zunahme der Abundanz an Mikroorganismen kam (Abbildung 21). Im Vergleich zu Pellets direkt nach der Herstellung kam es während der Laufzeit der ersten Versuchsreihe zu einem Anstieg der Lebendzellzahlen um mehr als drei Größenordnungen auf über 10^7 Organismen pro Gramm Filtermaterial. Die Ergebnisse zeigen, dass auch auf Material mit hohem pH-Wert eine Vermehrung von Mikroorganismen möglich war. Die stete Austrocknung des Filtermaterials und der relativ kurze Versuchszeitraum verhinderte aber eine darüber hinausgehende Zunahme der mikrobiellen Abundanz. Dennoch waren die Selektionsbedingungen für alkaliphile Bakterien sicher nicht geeignet, nitrifierende Bedingungen zu fördern.

Versuchsreihe 2a:

Der pH-Wert der Pellets bleibt in etwa auf demselben Niveau, möglicherweise durch eine Pufferung durch die Additive. Bei der effektiven KAK zeichnet sich kein einheitliches Schema ab und somit zeichnet sich kein Trend ab. Da aber der pH-Wert unverändert bleibt, müsste die KAK auch unverändert bleiben. So wird auch hier deutlich, dass es sich um Messfehler handeln könnte. Der TOC-Gehalt sinkt während des Versuchs um ca. 2 bis 20 %. Die Gesamtstickstoffgehalte nehmen dagegen um etwa 18 % zu. Die Ergebnisse von Versuchsreihe 2a sind in Tabelle 10 dargestellt.

Die Visualisierung der physiko-chemischen Ergebnisse von Versuchsreihe 2a ist Anlage 6.2 zu entnehmen.

Die aus der ersten Versuchsreihe gewonnenen Erkenntnisse über die mikrobiologischen Charakteristika konnten bei Durchführung einer weiteren Versuchsreihe umgesetzt werden. Durch die Absenkung des pH-Wertes im Filtermaterial und die regelmäßige Nachbefeuchtung wurde ein für die Vermehrung von Mikroorganismen günstigeres Milieu geschaffen. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Lebendzellzahlen wider. Gegenüber der ersten Versuchsreihe wurde eine nochmalige Steigerung um den Faktor 10 auf über 10^8 isolierbare Zellen pro Gramm Filtermaterial erreicht. Dabei unterscheiden sich die Zellzahlen zwischen den einzelnen Huminsanden, als auch gegenüber dem Referenzmaterial nur wenig (s.o.).

Eine Erhöhung der prozentualen Anzahl der gewünschten Nitrifizierer kann nicht gezeigt werden, was aus dem Fehlen der Abtrennung von Ammoniak ersichtlich ist.

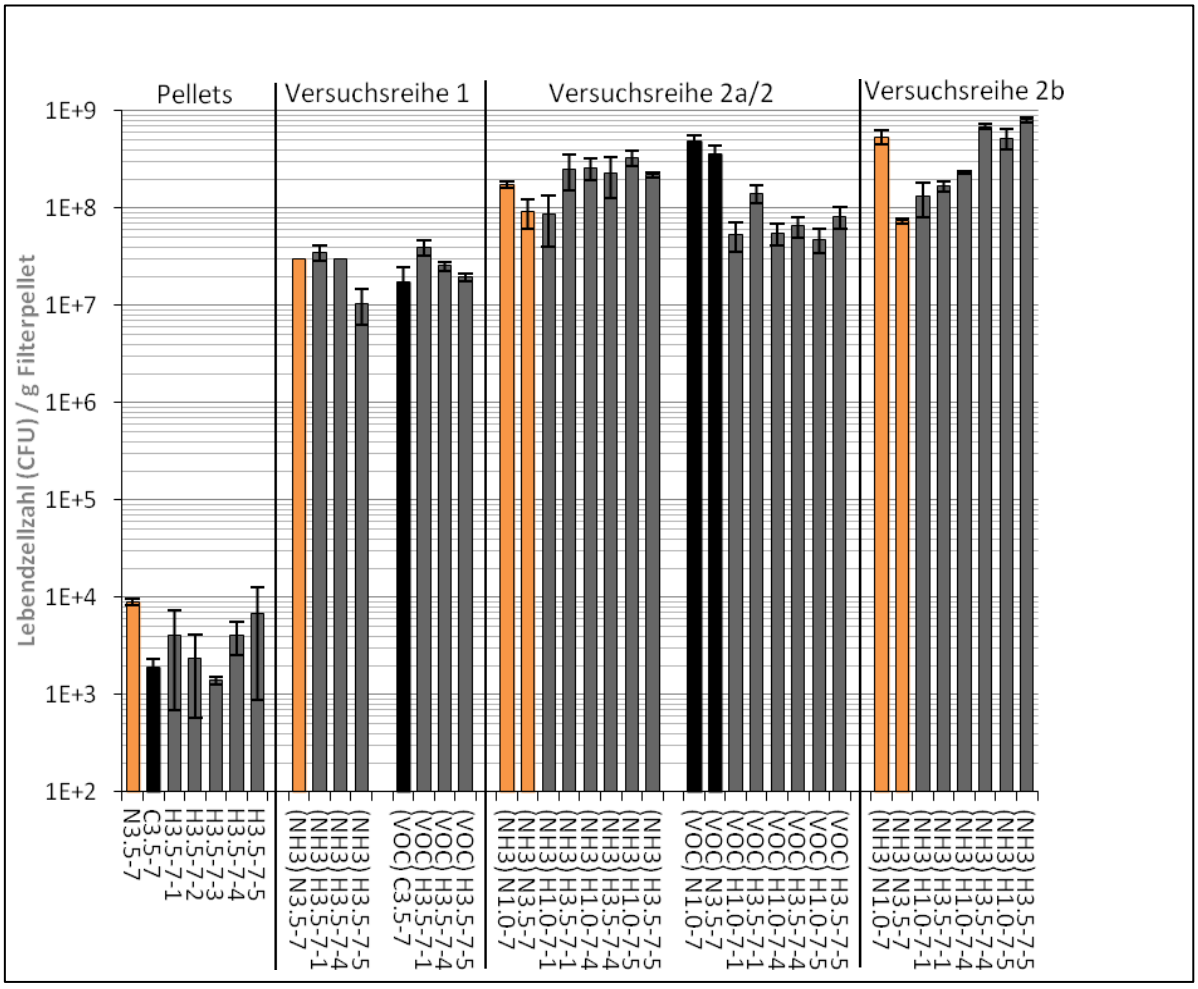


Abbildung 21: Lebendzellzahlbestimmung auf Pellets vor bzw. nach Beladung

Versuchsreihe 2b:

Wie auch bei Versuchsreihe 2a bleibt der pH-Wert auf etwa demselben Niveau wie vor den Versuchen. Auch hier ist denkbar, dass die Additive puffern. Die effektive KAK ist nach den Versuchen deutlich höher als vor den Versuchen. Auch an dieser Stelle ist einer Interpretation der Ergebnisse nicht möglich. Der TOC-Gehalt zwischen den einzelnen Pellets ist sehr unterschiedlich, sinkt für die Huminsandpellets aber im Schnitt um 9 %. Der Gesamtstickstoffgehalt nimmt i.d.R. während der Versuche zu (um ca. 13 %).

Die Visualisierung der physiko-chemischen Ergebnisse von Versuchsreihe 2b ist Anlage 6.3 zu entnehmen.

Durch den wiederum deutlich verlängerten Versuchszeitraum konnte lediglich eine leichte Steigerung der Lebendzellzahl für einige Teilproben (N 10%; HS4 35%; HS5) erreicht werden. Für die anderen Teilproben ergab sich keine signifikante Änderung (s.o.). Der längere Versuchszeitraum scheint demnach nur noch wenig Bedeutung für die weitere Steigerung der Zellzahl zu haben und die stationäre Phase des Konsortiums wurde bereits zu einem früheren Zeitpunkt erreicht. Eine Verdrängung der einmal etablierten Mikrobenpopulation durch die eigentlich erwünschten Nitrifizierer erscheint daher, nach dem Erreichen der *carrying capacity* des Substrats, sehr unwahrscheinlich.

Insgesamt bestätigen die Versuchsergebnisse das Fehlen von Nitrifizierern, das in der mikrobiologischen Charakterisierung der Huminsande deutlich wurde. Eine Herstellung von Pellets, die geeignete Bakterien, möglicherweise als eingearbeitete Sporensuspension, trägt, kann als Lösungsvorschlag für künftige Versuchsreihen gemacht werden.

Wie in Kapitel 4.6.1 bereits beschrieben, wurden in Versuchsreihe 2b auch die reinen Huminsande den Laborversuchen unterzogen. Dabei zeigte sich deutlich, dass der Sand aus Jänschwalde (HS 1) Ammoniak über die Versuchszeit vollständig abtrennt. Der Sand aus Profen (HS 5-2) zeigte dagegen keine Abtrennwirkung. Die physiko-chemischen Untersuchungsergebnisse sind Tabelle 11 zu entnehmen. Dabei wird deutlich, dass bei gleichbleibendem pH-Wert auch die effektive KAK in etwa gleichbleibt und bei steigendem pH-Wert die KAK zunimmt. Allerdings wird auch deutlich, dass der Sand mit einer geringen KAK Ammoniak aus der Abluft abtrennt, wohingegen der Sand mit der höheren KAK keine Affinität zu Ammoniak aufweist. Auch der Gehalt an organischer Substanz (Anlage 2.4) ist beim Sand von Jänschwalde geringer. Die TOC- und Stickstoffgehalte beider Sande nahmen während des Versuchs zu. Möglicherweise liegen diese Resultate in der Textur der Sande begründet. Während der Sand aus Jänschwalde (Mischprobe) höhere Ton- und Feinsandgehalte aufweist, verfügt der Sand aus Profen über höhere Mittelsandgehalte. Die Textur des Sandes aus Profen ist demnach gröber und somit ist die spezifische Kornoberfläche der geringer, weshalb auch die Sorptionsfähigkeit geringer ist. Es zeigt sich deutlich, dass an dieser Stelle noch Forschungsbedarf besteht.

Tabelle 11: Physiko-chemische Parameter reiner Huminsande vor und nach den Versuchen (NH_3)

Huminsand	pH-Wert		KAK [$cmol_+/kg$]		TOC [Ma%]		N-gesamt [Ma%]		TS [Ma%]	
	T0	T1	T0	T1	T0	T1	T0	T1	T0	T1
HS 1 (MP 1)	3,5	3,5	1,7	1,0	0,67	1,32	0,09	0,46	77,1	87,0
HS 5-2	2,7	8,6	3,1	6,4	2,50	2,81	0,06	0,09	93,2	96,7

4.7.2 VOC-Abtrennung

Versuchsreihe 1:

Die Visualisierung der physiko-chemischen Ergebnisse von Versuchsreihe 1 ist Anlage 6.4 zu entnehmen. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen zur Ammoniakabtrennung.

Die stark alkalischen pH-Werte sinken im Mittel um 32 % ab und pendeln sich bei einem schwach bis sehr schwach alkalischem Milieu ein. Die effektive KAK steigt dagegen an (im Mittel um 18 %). Die Bilanz des TOC-Gehalts der einzelnen Pellets schwankt stark und es lässt sich kein eindeutiger Trend beziffern. Der Gesamtstickstoffgehalt nimmt über die Dauer des Versuchs ab und sinkt im Mittel um 32 %.

Die Lebendzellzahlen für die erste Versuchsreihe liegen für den Abbau von flüchtigen Kohlenwasserstoffen auf dem gleichen Niveau wie für den Ammoniakabbau (s.o.). Auch hier kommen die kurze Versuchslaufzeit, der hohe pH-Wert und die langsame Austrocknung des Filtermaterials als begrenzende Faktoren in Betracht. Allerdings waren hier bereits mit ca. 5 % ausreichend Keime vorhanden, die den Abbau der VOCs unterstützen. Es konnte innerhalb der mikrobiellen Konsortien daher eine stabile, VOC abbauende Gemeinschaft etabliert werden.

Tabelle 12: Charakteristika vor und nach den Laborversuchen (VOC)

Pellet			VR 1		VR 2	
			vorher	nachher	vorher	nachher
C1.0-7	pH-Wert	-	9,0	8,3	7,6	8,3
	KAK	[cmol$_+$/kg]	22,2	33,2	9,8	13,7
	TOC	[Ma%]	16,80	16,80	17,90	18,40
	N-gesamt	[Ma%]	0,35	0,21	0,35	0,34
	TS	[Ma%]	58,0	77,2	60,0	68,7
H1.0-7-1	pH-Wert	-	12,5	7,9	7,8	6,9
	KAK	[cmol$_+$/kg]	18,7	21,2	8,9	19,0
	TOC	[Ma%]	9,55	10,50	12,30	12,30
	N-gesamt	[Ma%]	0,21	0,17	0,30	0,29
	TS	[Ma%]	59,0	77,7	60,0	89,2
H1.0-7-4	pH-Wert	-	12,5	8,5	7,4	7,0
	KAK	[cmol$_+$/kg]	26,0	32,0	12,4	17,2
	TOC	[Ma%]	10,80	10,50	12,20	12,30
	N-gesamt	[Ma%]	0,23	0,17	0,29	0,28
	TS	[Ma%]	57,0	77,0	60,0	75,2
H1.0-7-5	pH-Wert	-	12,3	7,9	7,3	6,9
	KAK	[cmol$_+$/kg]	17,9	20,4	14,6	14,5
	TOC	[Ma%]	10,60	7,94	12,10	11,00
	N-gesamt	[Ma%]	0,22	0,16	0,31	0,26
	TS	[Ma%]	61,0	76,0	60,0	84,9
C3.5-7	pH-Wert	-	13,0	8,1	7,8	8,3
	KAK	[cmol$_+$/kg]	24,9	30,4	8,6	13,6
	TOC	[Ma%]	20,60	24,30	19,70	20,10
	N-gesamt	[Ma%]	0,40	0,20	0,44	0,34
	TS	[Ma%]	55,0	71,0	60,0	68,3
H3.5-7-1	pH-Wert	-	13,0	8,0	7,1	6,7
	KAK	[cmol$_+$/kg]	20,5	21,2	11,4	18,4
	TOC	[Ma%]	12,10	10,40	12,60	11,40
	N-gesamt	[Ma%]	0,25	0,17	0,31	0,25
	TS	[Ma%]	58,0	79,9	60,0	76,8
H3.5-7-4	pH-Wert	-	13,0	8,5	7,5	6,9
	KAK	[cmol$_+$/kg]	28,6	32,3	10,6	17,6
	TOC	[Ma%]	12,20	10,10	13,50	11,80
	N-gesamt	[Ma%]	0,26	0,18	0,31	0,28
	TS	[Ma%]	57,0	74,3	60,0	81,4
H3.5-7-5	pH-Wert	-	12,4	8,2	7,6	6,7
	KAK	[cmol$_+$/kg]	23,4	25,6	9,8	13,9
	TOC	[Ma%]	12,20	10,60	14,40	10,80
	N-gesamt	[Ma%]	0,26	0,17	0,29	0,26
	TS	[Ma%]	58,0	74,9	60,0	79,8

Versuchsreihe 2:

Der pH-Wert dieser Versuchsreihe ändert sich kaum während des Versuchs. Tendenziell sinkt er geringfügig, nur bei den beiden Pellets in den Referenzsäulen steigt der pH-Wert während des Versuchs leicht an. Die effektive KAK der Pellets ist nach dem Versuch höher als vor dem Versuch, obwohl der pH-Wert sich lediglich marginal geändert hat. Der TOC-Gehalt der Pellets mit 10 % Huminsandanteil ändert sich kaum und bleibt damit in etwa

gleich. Der TOC-Gehalt der 35 %-igen Pellets sinkt dagegen um bis zu 25 %. Der Gesamtstickstoffgehalt der Pellets nimmt während des Versuchs im Schnitt um 10 % ab.

In Anlage 6.5 sind die Diagramme zu den Ergebnissen dargestellt.

Die zweite Versuchsreihe mit einem deutlich verlängerten Versuchszeitraum zeigte ein differenzierteres Ergebnis für die erreichten Lebendzellzahlen. Die Zellzahlen für die huminsandhaltigen Filterpellets zeigten einen leichten Anstieg zwischen den Versuchsreihen (s.o.). Jedoch konnten für das Referenzmaterial mit Aktivkohle eine noch höhere Besiedlungskapazitat nachgewiesen werden. Dies könnte erklärt werden durch eine Pufferwirkung der Aktivkohle, was die toxischen Kohlenwasserstoffe angeht. Da der Abbau aber dennoch als gut eingeschätzt werden kann, ist es wahrscheinlicher, dass hier die größeren Porenvolumina als Erklärung der höheren *carrying capacity* dienen können.

Wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben wurde, wurden in Versuchsreihe 2 auch die reinen Huminsande zur Abreinigung der VOC-beladenen Abluftströme eingesetzt. Die physikochemischen Ergebnisse dazu sind Tabelle 13 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass der pH-Wert des Sandes aus Jänschwalde über die Versuchszeit abnimmt und der pH-Wert des Sandes aus Profen nimmt zu. Die effektive KAK beider Sande steigt dabei ebenfalls an, genau wie die TOC- und Gesamtstickstoffgehalte. Allerdings weisen beide Sande keine Abtrennwirkung auf das VOC-Gemisch auf.

Tabelle 13: Physiko-chemische Parameter der reinen Huminsande vor und nach den Versuchen (VOC)

Huminsand	pH-Wert		KAK [$cmol_+/kg$]		TOC [Ma%]		N-gesamt [Ma%]		TS [Ma%]	
	T0	T1	T0	T1	T0	T1	T0	T1	T0	T1
HS 1 (MP 1)	3,5	2,2	1,7	5,8	0,67	2,01	0,09	0,17	77,1	89,9
HS 5-2	2,7	5,2	3,1	8,3	2,50	4,81	0,06	0,10	93,2	97,4

4.8 Aufbau und Inbetriebnahme einer Praxisanlage zur Durchführung des Proof-of-Concept

Zur Untersetzung der Ergebnisse der Laborversuche und zur Ableitung von neuen Erkenntnissen bei der Maßstabsvergrößerung wurde jeweils ein Praxisversuch eingeplant. Der Praxisversuch zur NH_3-Abtrennung war gleich vor Ort im Produktionsbereich der UGN-Umwelttechnik GmbH eingeplant worden. Für die Durchführung der praxisnahen Versuche zur VOC-Abtrennung wurde die Firma Keune & Lauber GmbH in Bad Berleburg gewonnen, die in ihrem Geschäftsfeld die unterschiedlichsten Teile für die Automobilindustrie lackiert.

4.8.1 Praxisanlage zur NH_3-Abtrennung

Bei der Herstellung der UgnCleanPellets® wird zum Teil Ammoniak wahrgenommen. Deshalb wurden für die Praxisversuche zur NH_3-Abtrennung eine Abluftleitung mit Ventilator und ein Filtermodul (Abbildung 22) gleich vor Ort in dem hauseigenen Produktionsbereich in Gera installiert. Das Filtermodul ist mit etwa 1 m³ Filterpellets gefüllt.

Abbildung 22: Installiertes Filtermodul für die Praxisversuche zur NH_3-Abtrennung

Die Ergebnisse der Laborversuche zur NH_3-Abtrennung (Abschnitt 4.6.1) zeigten in mehreren Versuchsreihen eine Sättigung der Filterpellets bereits nach wenigen Tagen. Des Weiteren ergaben die Messungen der Produktionsluft sowie die geruchlichen Wahrnehmungen der Mitarbeiter nach der Umstellung unseres Produktionsregimes kaum noch nachweisbare NH_3-Konzentrationen. Ein Versuch in größerem Arbeitsmaßstab erschien aus den genannten Gründen nicht zielführend und wurde deshalb ausgesetzt.

4.8.2 Praxisanlage zur VOC-Abtrennung

Der Praxisversuch zur VOC-Abtrennung wurde mit der Firma Keune & Lauber GmbH in Bad Berleburg langfristig geplant und vorbereitet. Als Standort für das Filtermodul wurde der Stellplatz auf dem Dach einer Produktionshalle festgelegt (Abbildung 23). Das Filtermodul hat ein Fassungsvermögen von 4 m³. Es wurden die Filterpellets der Sorte H3.5-7-1 eingefüllt.

Abbildung 23: Installiertes Filtermodul für die Praxisversuche zur VOC-Abtrennung

Die Prozessparameter wurden am Filtermodul so eingestellt, dass auch von einer Maßstabsvergrößerung gesprochen werden kann. Der Abluftvolumenstrom betrug im gesamten Versuchszeitraum 480 m³/h. Somit wurde die Abluft der Lackieranlagen mit der gleichen Filter-

volumenbelastung von 120 m³/h je m³ Filtermaterial wie bei den Laborversuchen über die Filterschüttung geführt.

Die Messung des VOC-Abbaus erfolgte durch die Installation einer kontinuierlich arbeitenden FID-Messstation. Diese registrierte im Minutentakt die VOC-Konzentrationen vor und nach dem Filtermodul und speicherte die Werte in einer Datenbank, die über Internet eingesehen und abgerufen werden konnte. Auf diese Weise sammelten sich wöchentlich etwa 10.000 Messwerte je Messstelle an. Der Versuch erstreckte sich über 17 Wochen. Die Ergebnisse der einzelnen Kalenderwochen sind in Anlage 7.1 dargestellt.

Anhand der vielen Messpunkte und der sich teilweise überschneidenden Kurvenverläufe ließen sich keine eindeutigen VOC-Abtrennungen ableiten. Die Rohgaswerte waren teilweise höher als die Reingaswerte und auch umgekehrt. Es war anzunehmen, dass die zunächst abgetrennten VOC-Frachten zu einem späteren Zeitpunkt wieder abgegeben wurden. Aus diesem Grund wurde in der 35. KW an der Rohgasleitung zum Ansaugen zusätzlicher Luft ein Bypass installiert, so dass die VOC-Konzentration im Rohgas von anfangs 200 – 300 ppm auf etwa 50 ppm abgesenkt werden konnte. In der Folge zeigten sich zunehmend Verbesserungen hinsichtlich der VOC-Abtrennung.

Mit diesen niedrigen VOC-Konzentrationen ließen sich jedoch keine belastbaren Ergebnisse ableiten. Deshalb wurde festgelegt, alle erfassten und gespeicherten Messwerte statistisch auszuwerten. Diese mathematische Analyse befindet sich in Anlage 8 und lieferte die folgenden Erkenntnisse. Die VOC-Konzentrationen waren in den ersten Wochen des Versuchszeitraumes zu hoch. Die Reduzierung der VOC-Konzentration des Rohgases in der 35. KW hatte zur Folge, dass zunehmend mehr Messwerte in die Betrachtung einbezogen werden konnten. Die statistische Sicherheit der Ergebnisse wurde immer besser und auch die Abbauraten stiegen an. Offensichtlich entwickelte sich insbesondere bei diesen niedrigen VOC-Konzentrationen eine schadstoffabbauende Mikrobiologie. Die Abbauraten stiegen von anfangs 20 % bis auf durchschnittlich 50 – 60 % mit steigender Tendenz an.

In der 41. KW wurden zur Untersetzung der Ergebnisse eine Rohgasprobe und eine Reingasprobe genommen und die Inhaltsstoffe auf Tenax-Adsorptionsröhrchen fixiert. Im Labor erfolgte die Analyse der Abluftkomponenten. Die ermittelten Verbindungen waren Lösungsmittel. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 aufgelistet und in Abbildung 24 graphisch dargestellt. Anhand der Roh- und Reingaswerte waren die Abbauraten bestimmt worden. Bei den beiden Verbindungen Isopropylacetat und Butylacetat mit den höchsten Schadstoffkonzentrationen konnte bei dieser Stichprobe ein fast 100-iger Abbau nachgewiesen werden.

Tabelle 14: Zusammensetzung und Abbau der Abluftkomponenten

Abluftkomponenten	vor Filter (µg/m³)	nach Filter (µg/m³)	Abbau (%)
Isopropylacetat	12000	124	99
Butylacetat	11000	9	100
Aceton	2730	1140	58
1-Methoxy-2-propylacetat (PGMMA)	1440	9	99
m,p-Xylol	480	420	13
Methylisobutylketon	340	168	51
1,2,4-Trimethylbenzol	200	168	16
Ethylacetat	194	12	94
Ethylbenzol	190	130	32
3,4-Ethyltoluol	130	96	26
o-Xylol	130	112	14
1,3,5-Trimethylbenzol	50	44	12
2-Ethyltoluol	48	40	17
Nonan	46	44	4
2-Ethylhexanol	36	31	14
Decan	30	9	70
Hexan	28	9	68
i-/n-Propylbenzol	22	9	59
Cyclohexan	10	9	10

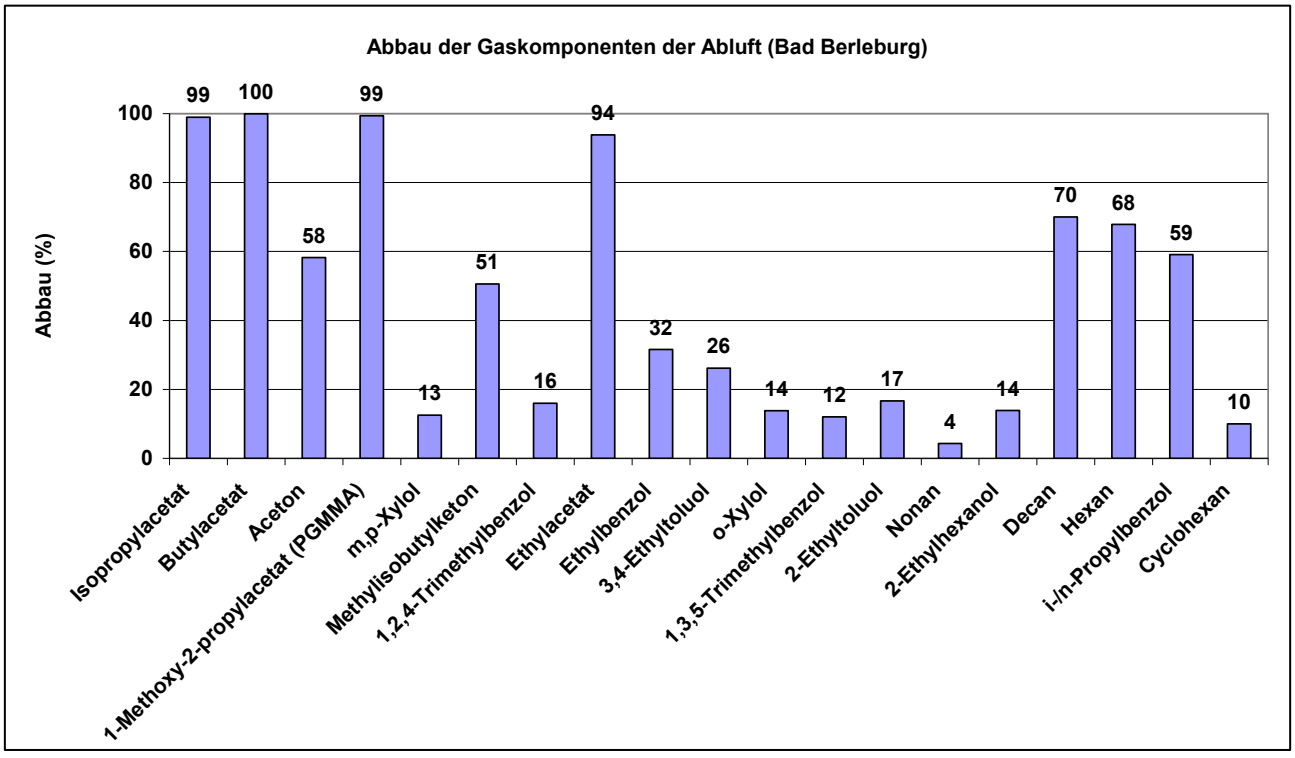


Abbildung 24: Abbau der Abluftkomponenten (09.10.2014)

4.9 Physikalische, chemische und mikrobiologische Filtermaterialuntersuchung der UgnCleanPellets® während und nach den Praxisversuchen

Die Messungen der TS-Gehalte (Abbildung 25) zeigen, dass die im trockenen Zustand eingefüllten huminsandhaltigen Filterpellets im Versuchszeitraum befeuchtet wurden. Der TS-Gehalt der Filterpellets stellte sich zum Versuchsende hin auf etwa 54 % TS bezogen auf die feuchte Filtermaterialmasse ein. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt demzufolge etwa 46 % und ist für das optimale Wachstum der schadstoffabbauenden Mikroorganismen in dieser konti-

nuierlichen Prozessführung und auch zur Vermeidung der Austrocknung der Filterpellets erforderlich, da die experimentell ermittelte Wasseraufnahme nur 36 % beträgt (Abbildung 6).

Die Messungen der oTS-Gehalte (Abbildung 25) zeigen, dass sich im Versuchszeitraum hinsichtlich des oTS-Anteils der Filterpellets kaum etwas verändert hat. Das deutet darauf hin, dass die Cellulosefasern als organischer Anteil der Filterpellets nach Versuchsende noch nahezu vollständig als strukturbildende und wasserspeichernde Komponente zur Verfügung standen. Ein möglicher Abbau der Cellulose als Kohlenstoffquelle für die schadstoffabbauenden Mikroorganismen lässt sich anhand dieser Zahlen nicht ableiten.

Tabelle 15 zeigt die Analyseergebnisse der Pellets bezüglich der physiko-chemischen Parameter. Dabei wurden zum einen die Pellets am unteren Teil der Anlage, direkt am Rohgasanstrom und zum anderen die Pellets im Bereich des Reingasabstroms zu mehreren Zeitpunkten untersucht. Dabei ist abzuleiten, dass sowohl im Anstrombereich als auch im Abstrombereich der pH-Wert kontinuierlich sinkt. Weiterhin zeigt sich, dass die effektive KAK beider Bereiche sprunghaft sinkt und danach auf etwa demselben Niveau bleibt. Der Gesamtstickstoffgehalt verändert sich während der Dauer des Versuchs kaum. Die TOC-Gehalte schwanken und ein eindeutiger Trend ist nicht nachvollziehbar. Allerdings gibt es auch hier keine signifikanten Änderungen. Die Diagramme sind in den Anlagen 7.2 bis 7.5 dargestellt.

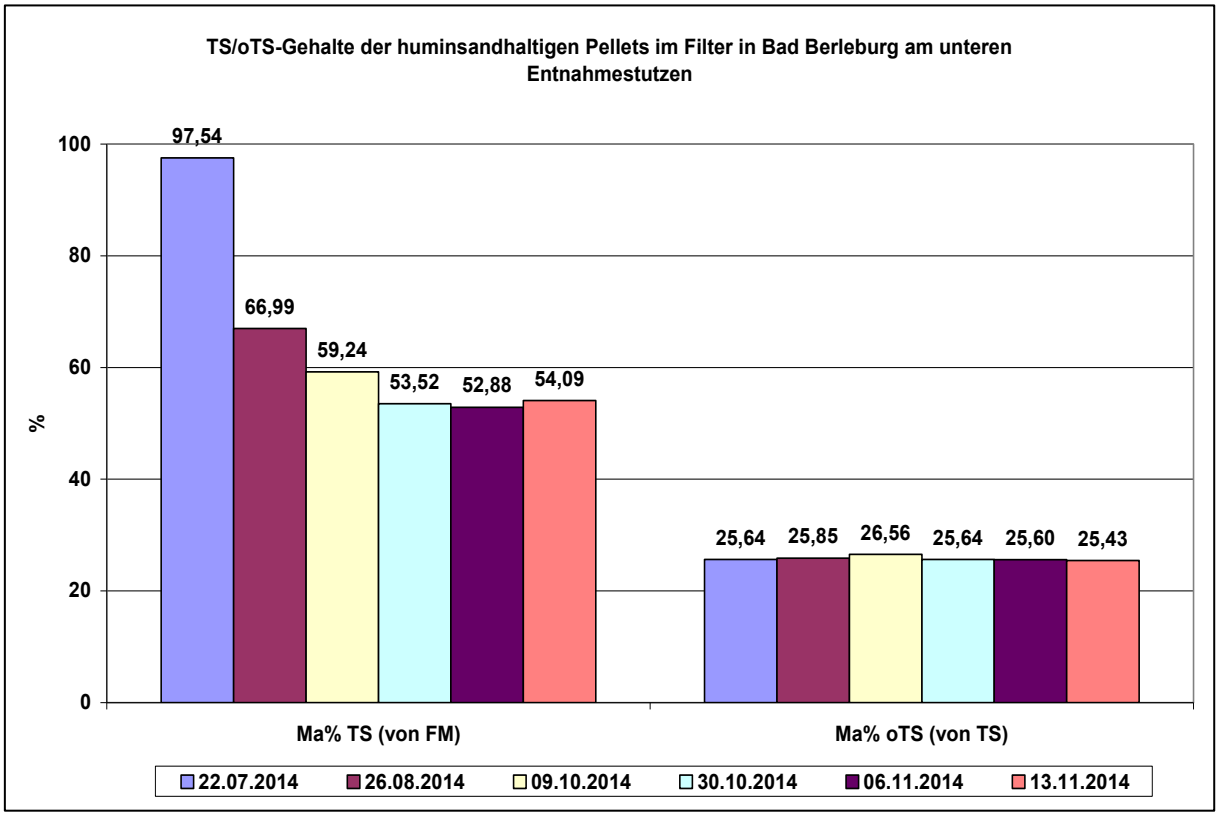


Abbildung 25: TS / oTS-Bestimmungen zur Prozessüberwachung der Versuchsanlage in Bad Berleburg

Tabelle 15: Physiko-chemische Charakteristika der Pellets aus Bad Berleburg

Probe	pH-Wert	KAK [cmol$_+$/kg]	TOC [Ma%]	N-gesamt [Ma%]
Rohgas				
22.07.2014	9,4	27,2	12,30	0,30
26.08.2014	8,1	22,9	12,50	0,32
09.10.2014	8,3	22,0	13,00	0,29

Probe	pH-Wert	KAK [cmol$_+$/kg]	TOC [Ma%]	N-gesamt [Ma%]
30.10.2014	7,5	22,7	12,90	0,29
06.11.2014	7,6	22,1	12,40	0,27
13.11.2014	7,5	23,1	12,00	0,27
Reingas				
22.07.2014	9,4	27,2	12,30	0,30
09.10.2014	8,0	19,0	12,10	0,28
30.10.2014	7,4	18,5	12,50	0,28
06.11.2014	7,6	18,9	12,80	0,29
13.11.2014	7,5	19,3	11,90	0,27

Das Vorhandensein VOC-abbauender Mikroben führte bei einer für Mikroorganismen verträglichen Verweildauer, also geringeren Volumenströmen, in der Tat zu einem messbaren Abbau der in der Abluft vorhandenen Schadstoffkonzentration. Im Verlauf des Versuchs wurden zunächst steigende Zellzahlen von Mikroorganismen gefunden. Diese nahmen aber dann über den weiteren Verlauf des Versuchs bei steigenden Abbauraten ab. Daraus lässt sich schließen, dass sich eine VOC-abbauende mikrobielle Gemeinschaft etabliert und stabilisiert hat. Sehr gut zu sehen ist, dass sich am Einstrom eine ca. doppelt so hohe Mikrobendichte findet wie am Ausstrom. Dies deutet darauf hin, dass die zugeführten VOCs tatsächlich, wie gewünscht, im Filter abgebaut werden, so dass die *carrying capacity* am Ausstrom nur halb so hoch ist wie am mit VOCs angereicherten Einstrom. Dieser Unterschied zwischen Ein- und Auslass hat sich durch den Versuch – wie zu erwarten in logarithmischer Abnahme – erhalten.

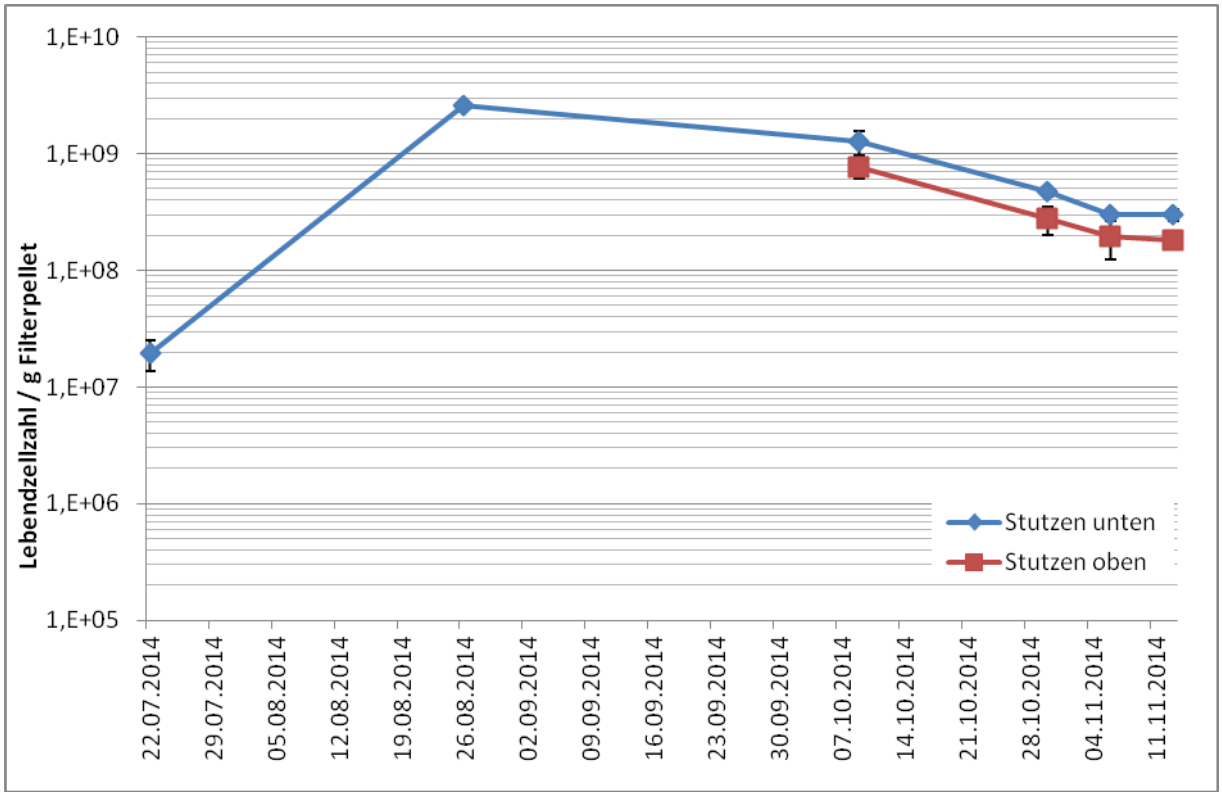


Abbildung 26: Lebendzellen im Praxisversuch

4.10 Vergleich der Ergebnisse aus den Praxisversuchen mit denen aus den Laborversuchen

In der Untersuchung der autochthonen Mikroflora der Huminsande konnten in 271 Isolaten keine Nitrifizierer nachgewiesen werden. Damit sind weniger als 0,3 % der vorkommenden Mikroorganismen in der Lage, mit dem zugeführten Ammoniak umzugehen und es in Nitrat umzuwandeln. Da der erste Schritt des Ammoniakverbrauchs getestet wurde, ist auch keine Denitrifizierung in Form der Abgabe von Stickstoff in die Atmosphäre als mikrobielle Stoffwechselleistung verfügbar. Selbst wenn unterhalb der Nachweisgrenze die entsprechenden Bakterien auf den Huminsanden vorhanden waren, ist in der Konkurrenzsituation nicht zu erwarten, dass sie zu relevanten Zellzahlen heranwachsen können.

Die Laborversuche haben dann auch folgerichtig bestätigt, dass kein Umsatz des Ammoniaks messbar war. Insgesamt bestätigen die Praxisversuche diese Laboruntersuchungen vollständig. Ohne entsprechenden Besatz mit Ammoniakoxidierern war keine Nitrifizierung feststellbar. Für einen Einsatz der Pellets ist somit eine Inokulation erforderlich. Dazu müssten zunächst relevante Phyla der Bakterien aus den Pellets, die im Laborversuch mit Ammoniak dotiert wurde, angereichert und gereinigt werden. Der Einsatz von Laborstämmen, die aus Stammsammlungen bezogen werden können, ist nicht sinnvoll, da hier eine Konkurrenzfähigkeit auf dem Pellet-Substrat nicht zu erwarten wäre. Daher wurden für die Industrieanlage keine neuen, mit Bakterienkulturen dotierten Pellets mehr hergestellt. Für die künftige Weiterentwicklung der Methode in Bezug auf die Ammoniakentfernung aus Abluft wäre es aber denkbar, insbesondere Sporen bildende Bakterien zu isolieren, zu kultivieren und Sporen in die Pellets einzuarbeiten.

Ein Wachstum vom Bakterien, die Säure bilden, kann insofern gezeigt werden, als in den Laborversuchen mit hoher Luftfeuchte (die Durchgänge 1 und 2) im Gegensatz zum dritten Versuchsansatz bei sehr geringer Feuchte und damit für Bakterien unverträglicher Trockenheit, eine Neutralisierung der alkalischen Pellets nachweisbar war. Durch den Stoffwechsel der Bakterien wurden Säuren gebildet, die sogar bei Beladung mit alkalisierendem Ammoniak diese pH-Verschiebung hervorrief. Es kann also im Umkehrschluss sogar davon ausgegangen werden, dass die Selektionsbedingungen alkaliphile, nicht nitrifizierende Bakterien bevorteilt haben. Die Herstellung circum-neutraler Pellets könnte hier Abhilfe schaffen und Selektionsbedingungen in situ schaffen, die nicht aktiv gegen die gewünschte Mikroflora gerichtet sind.

Eine Reduktion der VOC-Frachten konnte dagegen nachgewiesen werden. Hier zeigte sich die erwartete mikrobielle Stoffwechselleistung im Abbau der Schadstofffrachten. Da die VOCs als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzbar sind, liegen positive Selektionsbedingungen für solche Bakterien vor, die diese Stoffe nutzen können. Die Mikroflora der Huminsande war durch die organischen Coatings der Sande bereits an solche Stoffwechselwege adaptiert, sodass 14 VOC-abbauende Stämme (ca. 5 %) in der autochthonen Mikroflora vorliegen. Daraus resultierte eine gute Abbauleistung. Da diese Leistung als Stoffwechselaktivität an mikrobielles Wachstum gekoppelt ist, waren folgerichtig geringe Volumenströme geeignet, den Abbau zu fördern. Diese Ergebnisse sind konsistent in Laborversuchen wie im Industriemaßstab nachzuweisen.

Insgesamt bestätigen die Praxisversuche die Laboruntersuchungen vollständig. Ohne entsprechenden Besatz mit Ammoniakoxidierern war keine Nitrifizierung feststellbar. Für einen Einsatz der Pellets ist somit eine Inokulation erforderlich.

Eine Reduktion der VOC-Frachten kann dagegen nachgewiesen werden.

Betrachtet man die Ergebnisse vom substratspezifischen Aspekt, ist abzuleiten, dass die effektive KAK nicht als Bilanzierungsparameter für die Pellets geeignet ist. Aufgrund der im Vergleich zum Natursubstrat starken physiko-chemischen Veränderung durch die Additive (v.a. durch den Zusatz von Kalk und Dolomit) ist es im Bestimmungsverfahren nicht mehr möglich, belastbare Ergebnisse für die KAK zu erhalten. Da die Ergebnisse der KAK für die Pellets damit nicht nutzbar sind, fehlt ein wichtiger Charakterisierungsparameter.

Die Struktur und die Eigenschaften der Huminstoffe, welche die Huminsande dotieren, sind sehr komplex und veränderbar. Bereits geringe Änderungen des Milieus oder der Feuchtigkeit können die Strukturen modifizieren. Damit ergeben sich speziell für Abreinigungsprozesse schwer nachvollziehbare Ausgangsbedingungen.

In den Laborversuchen zeigte sich, dass eine Affinität der Huminsande zu Ammoniak besteht und eine prinzipielle Abreinigung durch die Huminsande möglich ist. In den Laborversuchen konnte dies für die Pellets (insbesondere über einen längeren Zeitraum) nicht nachgewiesen werden. Die Affinität der reinen Huminsande zu Ammoniak liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der Textur des Substrates begründet. Weiterhin ist davon auszugehen, dass in den Säulenversuchen die spezifische Oberfläche der Pellets zu gering war. Dies gilt auch für die Versuche mit VOC. In den Laborversuchen zeigen sich keine oder nur sehr geringe Abreinigungsleistungen durch die Pellets. Im Praxisversuch werden dagegen Abreinigungsleistungen von durchschnittlich 60 % erreicht. Darüber hinaus wurde deutlich, dass möglicherweise keine Affinität der Huminsande zu VOC besteht (dies gilt zumindest für die untersuchten Sande aus Profen und Jänschwalde).

4.11 Nachnutzung, Recycling und Wiederverwendbarkeit des Filtermaterials

Hinsichtlich der weiteren Verwendung der beladenen Filterpellets wurden im Rahmen dieses Arbeitspaketes erste Untersuchungen an hergestellten huminsandhaltigen Filterpellets und an beladenen huminsandhaltigen Filterpellets durchgeführt. Im Mittelpunkt standen dabei einerseits pH-Wert-Veränderungen der Filterpellets im Boden und andererseits oTS-Veränderungen der Filterpellets bei der Haufenlagerung. Des Weiteren wurden in beiden Fällen auch die strukturellen Veränderungen der Filterpellets hinsichtlich der Stabilität beobachtet. Die Ergebnisse und Beobachtungen dieser Versuche werden in den Abschnitten 4.11.2.1 und 4.11.2.2 dargestellt. Darüber hinaus soll kurz auf die Möglichkeiten der Regenerierbarkeit der Pellets eingegangen werden.

4.11.1 Desorption und Wiederherstellung der Beladungsfähigkeit

Bei der Inbetriebnahme von Abluftfiltern werden die Schadstoffe zunächst an den Filtermaterialien adsorbiert und danach durch die sich ansiedelnden Mikroorganismen abgebaut. Teile der adsorbierten Schadstoffe werden auch wieder unverändert an den Abluftstrom abgegeben. Diese Desorption ist von vielen Randbedingungen abhängig. Dazu gehören u. a. die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe, die Temperatur in der Filterschüttung und die bereits etablierten schadstoffabbauenden Mikroorganismen. Zur Einstellung einer optimalen Schadstofffracht für das mikrobiologische Wachstum sowie zur Minimierung der ungereinigten Emissionen sind weitere gezielte Untersuchungen notwendig.

Nach einer gewissen, noch zu definierenden Lebensdauer sind die Pellets für eine Verwendung in der Abluftreinigung nicht mehr geeignet und müssen ausgetauscht werden. Das beladene Filtermaterial kann dabei nicht regeneriert werden, da davon auszugehen ist, dass das Material durch die Befeuchtung und die mikrobielle Besiedlung zum einen instabil und zum anderen die Porenstrukturen immer geringer wird. Die reaktiven Stellen im Inneren der Pellets werden für die Abluft zunehmend unzugänglicher. Bereits in der Porenstruktur adsorbierte Schadstoffe sind somit eingeschlossen und können mikrobiell abgebaut werden. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass die Cellulosefasern über einen längeren Zeitraum als Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen dienen.

4.11.2 Verwendung als Bodenmeliorationsstoff auf landwirtschaftlich genutzten Flächen

Für die Weiterverwendung beladener Huminsandpellets liegt nahe, diese als Bodenmeliorationsstoff in der Landwirtschaft einzusetzen, da diese als Wasser- und Nährstoffquellen fungieren können. Dabei ist allerdings zu prüfen, ob die Pellets Schadstoffe gebunden haben. Ansonsten könnten z.B. Stickstoff oder Kohlenstoff den Böden zugeführt werden. Hierbei werden weitere Untersuchungen notwendig.

4.11.2.1 Verhalten von hergestellten huminsandhaltigen Filterpellets ohne und mit Gartenerde im Boden

Für diese Untersuchungen wurden 8 Parzellen (60 cm x 40 cm x 15 cm) angelegt (Abbildung 27). Die linken vier Parzellen wurden mit hergestellten huminsandhaltigen Filterpellets aus den Produktionen November 2013 und April 2014 gefüllt. Parallel dazu wurden die rechten vier Parzellen mit Mischungen aus den gleichen Filterpellets und Gartenerde gefüllt. Diese Versuchsfelder wurden der Witterung ausgesetzt. Im Verlauf des etwa 3-monatigen Versuches wurden aus den einzelnen Parzellen Pelletproben entnommen und die pH-Werte bestimmt.

Abbildung 27: Versuchsfelder der Parzellenversuche

Die Ergebnisse der pH-Wert-Untersuchungen (Abbildung 28) zeigen, dass sich die basischen Filterpellets aus November 2013 schon nach etwa zwei Wochen im pH-Wert von fast 14 auf unter 10 verändert haben. Im weiteren Verlauf hat sich bei diesen Filterpellets ohne und mit Gartenerde hinsichtlich des pH-Wertes kaum noch etwas verändert. Die schwach basischen Filterpellets aus April 2014 zeigten im gesamten Versuchszeitraum ohne und mit Gartenerde keine wesentlichen Veränderungen in den pH-Werten. Die pH-Werte der Filterpellets aller Parzellen waren etwa in der gleichen Größenordnung, etwa pH = 9 – 10. Des Weiteren wurde bei den Probennahmen beobachtet, dass die Filterpellets unabhängig vom

Herstellungszeitpunkt, der Parzelle und der Filterpelletgröße durch den Wettereinfluss in ihrer Form erhalten blieben, jedoch zunehmend weicher und mürber wurden.

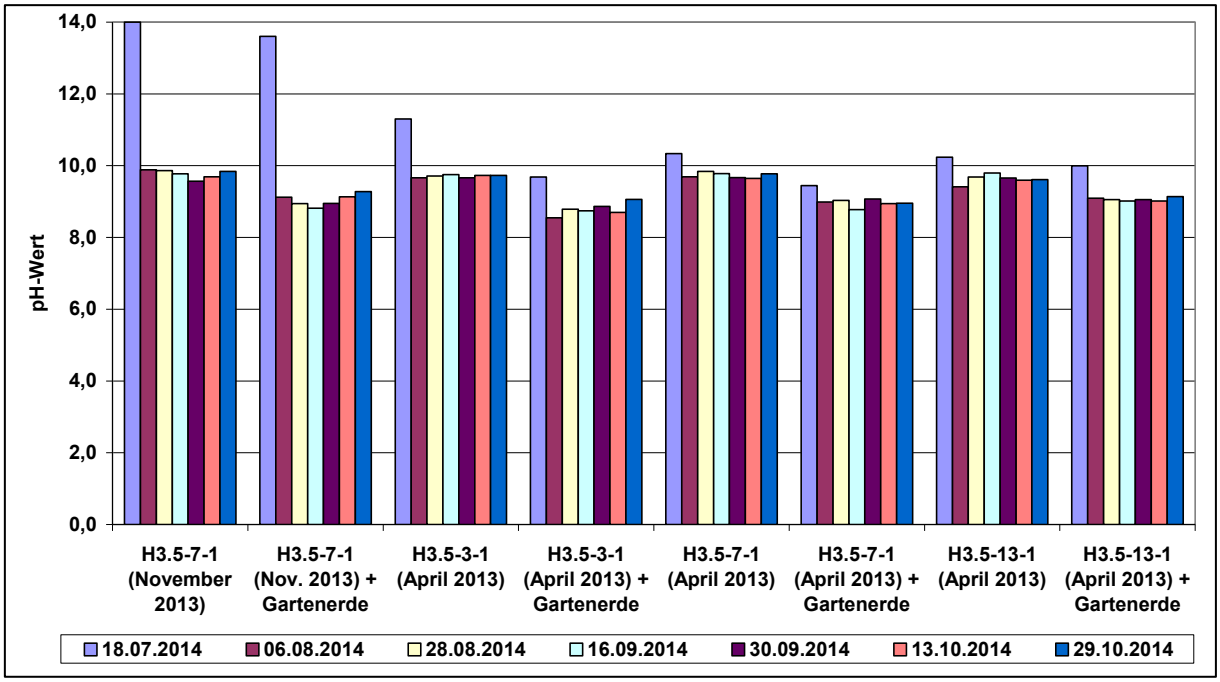


Abbildung 28: pH-Wert-Bestimmungen im Zeitraum der Parzellenversuche

4.11.2.2 Verhalten beladener huminsandhaltiger Filterpellets bei der Lagerung im Freien

Für diese Untersuchungen wurden 1 m³ beladene huminsandhaltige Filterpellets H3.5-7-1 unter freiem Himmel ausgebreitet und der Witterung ausgesetzt (Abbildung 29). Im etwa 4-monatigen Versuchszeitraum wurden die TS / oTS-Gehalte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 zusammengestellt.

Abbildung 29: Haufenlagerung beladener Filterpellets

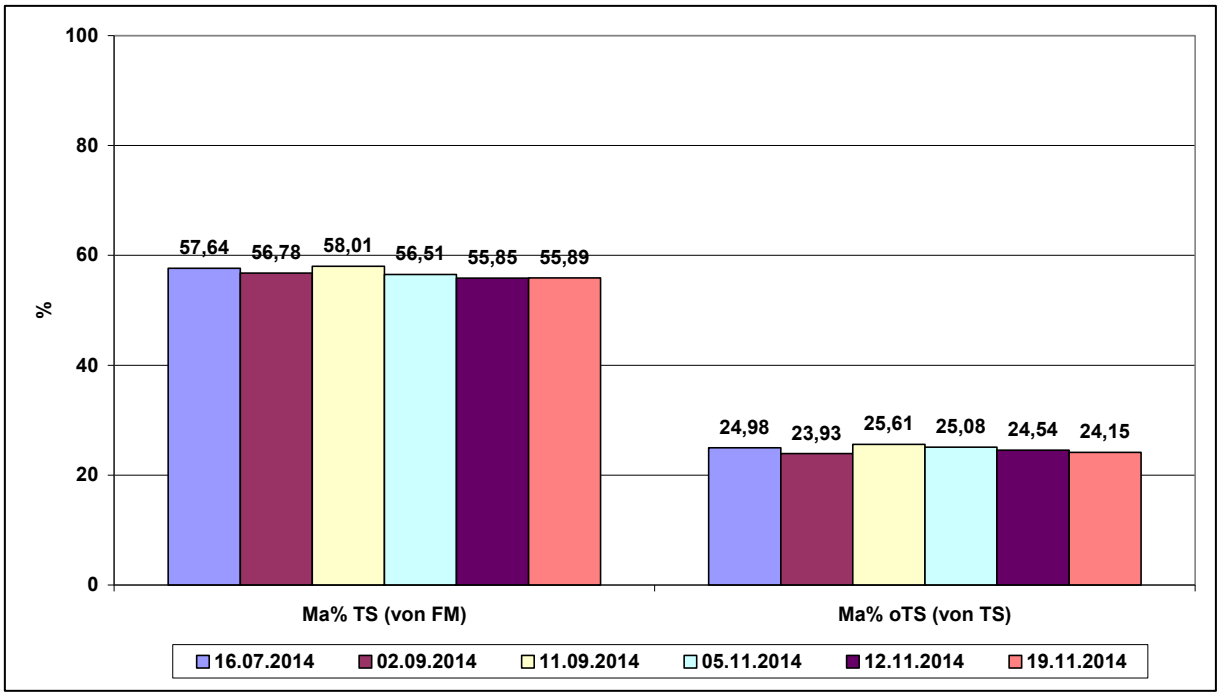


Abbildung 30: TS / oTS-Bestimmungen beladener Filterpellets im Zeitraum der Haufenlagerung

Die Messungen (Abbildung 30) zeigen, dass sowohl die TS-Gehalte als auch die oTS-Gehalte der abgelagerten Filterpellets über den gesamten Versuchszeitraum nahezu konstant waren. Der gleich bleibende TS-Gehalt von etwa 58 % ist auf die wasserspeichernde Eigenschaft der Filterpellets zurückzuführen. Das Wasser ist in der Cellulosestruktur eingelagert und wird nur unter hohen Energieeinsatz wieder freigegeben. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt etwa 42 % und entspricht in der Größenordnung auch der maximalen Wasseraufnahme dieser Filterpellets (Abbildung 6).

Die Messungen der oTS-Gehalte (Abbildung 30) zeigen, dass sich im Versuchszeitraum hinsichtlich des oTS-Anteils der Filterpellets kaum etwas verändert hat. Das deutet darauf hin, dass die Cellulosefasern als organischer Anteil der Filterpellets nach Versuchsende noch nahezu vollständig als strukturbildende und wasserspeichernde Komponente zur Verfügung standen. Ein möglicher Abbau der Cellulose als Kohlenstoffquelle für die schadstoffabbauenden Mikroorganismen lässt sich anhand dieser Zahlen nicht ableiten.

Des Weiteren wurde bei den Probennahmen beobachtet, dass die Filterpellets durch den Wettereinfluss in ihrer Form erhalten blieben, jedoch zunehmend weicher und mürber wurden.

4.11.3 Aufzeigung möglicher Stoffkreisläufe

Die Abluftreinigung durch Huminsandpellets wurde mit Ammoniak und VOC untersucht. Es lassen sich zum derzeitigen Kenntnisstand erste stoffliche Zusammenhänge über die an und in den Pellets ablaufenden Prozesse ableiten. In der vorliegenden Arbeit konnten detaillierte Prozesse noch nicht endgültig beschrieben werden. An dieser Stelle besteht weiterer Forschungsbedarf. Nachfolgend sollen mögliche Stoffkreisläufe v.a. im Hinblick der Nachnutzung als Bodenmeliorationsstoff kurz andiskutiert werden.

Pellets aus der Ammoniakadsorption:

Generell kann Ammoniak von Nitrifizieren über Nitrit zu Nitrat umgewandelt werden. Nitrat ist dabei ein wichtiger Bodennährstoff, der direkt von den Pflanzen wieder aufgenommen werden kann. Wird Ammoniak zu Nitrat oxidiert, steht dieses bei einer Bodenmelioration Pflanzen und Mikroorganismen sofort zur Verfügung. Diese benötigen Nitrat zum Aufbau stickstoffhaltiger Biomasse. Nitrat ist damit unentbehrlich. Allerdings wird Nitrat im Boden unspezifisch gebunden, d.h. es wird schlecht zurückgehalten und ist damit leicht eluierbar. Somit gelangt es ins Grundwasser und in die Vorfluter. Der Ausbringungszeitpunkt stickstoffhaltiger Dünger ist dabei entscheidend. Wenn Ammonium noch adsorptiv an den Pellets gebunden ist, kann es von Pflanzen ebenfalls genutzt werden, da diese in der Lage sind, Ammonium zu assimilieren, obwohl Nitrat bevorzugt wird. Treten anoxische Verhältnisse im Boden auf, könnte durch Denitrifikation aus dem Nitrat Stickstoff entstehen und frei werden.

Pellets aus der VOC-Adsorption:

Im Rahmen dieses Projekts konnten nur sehr wenige Erkenntnisse darüber gesammelt werden, was mit den VOC an den Huminsandpellets passiert. Für den Fall, dass (manche) VOC in der Huminstoffstruktur eingeschlossen werden, wäre es möglich, dass sie bei Verwendung als Bodenmeliorationsstoff, wieder an die Umwelt abgegeben werden. Dabei handelt es sich mitunter um problematische Stoffe, die nicht in die Umwelt gelangen sollten. Darüber hinaus ist nicht bekannt, ob die VOC nur teilweise abgebaut werden. Im Falle eines vollständigen Abbaus entstehen Biomasse, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Dann wären keine schädlichen Verbindungen mehr vorhanden und das Material könnte bedenkenlos als Wasser- und Nährstoffspeicher Verwendung finden. Während der Versuchsreihen und des Praxisversuchs fiel allerdings auf, dass die beladenen Pellets extrem stark nach VOC rochen. Hierbei stellt sich die Frage, ob und wie viele Rest-VOC noch auf den Pellets verblieben sind. An dieser Stelle wäre eine genaue Analyse zur Bioverträglichkeit des Materials notwendig. Weiterhin wird deutlich, dass an dieser Stelle noch Forschungsbedarf besteht.

5 Wirtschaftliche Verwertungsmöglichkeiten

Die huminsandhaltigen Filterpellets zeichnen sich durch eine Reihe von chemisch-biologischen Eigenschaften aus, die eine hohe Nutzbarkeit versprechen lassen und Veranlassung für die Prognose einer sehr guten Absatzmöglichkeit geben.

Hier wäre zu nennen, dass die nachhaltig verwendungsfähigen Filterpellets für Reinigungsprozesse schon aus ökologischer Sicht eine echte Alternative zur teuren Aktivkohle mit deren teilweise sehr weiten Transportwegen (Import aus China) darstellt. Die in den Filterpellets einzubauenden Huminstoffe liegen in der Natur bereits in der zu verarbeitenden Form vor. Es bedarf lediglich der Zugänglichkeit und des Transportes von den Gewinnungsanlagen in Deutschland oder beispielsweise in Tschechien zum Produktionsstandort (Gera). Als Rohstofflagerstätten sind Braunkohletagebaue oder auflässige Gruben in Mitteldeutschland (mit thüringischem Anteil), der Lausitz, dem rheinischen Braunkohlengebiet, dem tschechischen Egertalgraben oder auch andere Vorkommen huminstoffhaltiger Substrate wie torfhaltige Sande zu nennen.

Die nachhaltig verwendungsfähigen Filterpellets besitzen aufgrund der hochmolekularen Huminstoffe mit deren hohen Kationenaustauschkapazität die optimalen Voraussetzungen für die Anwendung in Abluftreinigungsprozessen. Hier hat der eingebundene Projektpartner

JENA-GEOS® - Ingenieurbüro GmbH bereits Vorarbeiten bezüglich der Abreinigung von Schwermetallen aus fluiden Medien geleistet und für das Projekt relevante Daten und Erfahrungen zur Verfügung gestellt. Außerdem wurde im Auftrag der UGN-Umwelttechnik GmbH eine Diplomarbeit zu der Thematik der VOC-Abtrennung in Gasgemischen durch huminstoffhaltige Filtermaterialien an der HTWK in Leipzig am Lehrstuhl Umweltschutz/Recyclingtechnik angefertigt.

Bei der Behandlung von ammoniakhaltigen Prozesslüften der Landwirtschaft müssen ähnliche Prozessbedingungen beachtet werden. Der Vorteil gegenüber einem überschaubaren Einsatzspektrum im Bereich der fluiden Medien liegt bei der Abluftreinigung in den wesentlich geringeren (Schad-)Stoffkonzentrationen in der Abluft, wodurch längere Standzeiten gewährleistet werden können. Das Preis-Leistungs-Verhältnis gegenüber Aktivkohle ist somit wesentlich besser. Ein künftiger Betreiber einer huminsanddotierten Abluftreinigungsanlage kann zudem in die Lage versetzt werden, den in den beladenen Filterpellets enthaltenen Stickstoff nutzbar zu machen, der im landwirtschaftlichen Produktionsprozess sonst als geruchsbelastendes Ammoniak in die Atmosphäre emittiert wäre.

Da die reinen Huminsande und die nachhaltig verwendungsfähigen Filterpellets ausschließlich aus ökologisch unbedenklichen und ressourcenschonenden Rohstoffen bestehen, können die beladenen Filterpellets bzw. reine Huminsandfilter als Bodenverbesserungsmittel nutzbringend ausgetragen werden. Der Erwerb und die Ausbringung künstlicher stickstoffhaltiger Dünger kann somit auch gesenkt werden. Die entsprechenden Zulassungen sind zu beantragen.

In der Gesamtbetrachtung ist festzustellen, dass mit den optimal entwickelten nachhaltig verwendungsfähigen Filterpellets bzw. reinen Huminsandfiltern gegenüber den bestehenden konservativen Technologien Einsparungen bei Energie und finanziellen Mitteln in Größenordnungen generiert werden können. Die Nutzung und Verarbeitung dieser einheimischen Rohstoffe und Reststoffe zu nachhaltig verwendungsfähigen Filtermaterialien erfolgt mit geringem Energieaufwand und der Verwendung von niederkalorischer Abwärme.

Als GreenTech-Projekt leistete das Vorhaben durch den Nachweis der Substitutionsmöglichkeit von Aktivkohle zudem einen signifikanten Beitrag zur Schonung fossiler Energieträger und zur Verringerung der CO_2-Belastung der Luft, zu einer mit ökologischen Mitteln erreichbaren Verbesserung der Lebensqualität exponierter Personengruppen und schließt mit einer am Mittelstand orientierten Wertschöpfungskette einen Stoffkreislauf im Sinne des cradle-to-cradle (c2c), eines echten Recycling.

6 Ausblick

Im Forschungsprojekt wurden 11 Arbeitspakete bearbeitet und viele praxisrelevante Ergebnisse erzielt. In den Laborversuchsreihen wurden zur Bestätigung der prinzipiellen Abluftreinigungsfähigkeit von Huminsanden für die NH_3- und VOC-Abtrennung auch ausgewählte reine Huminsande in die Filtersäulen gefüllt. Die Ergebnisse der Gasanalysen vor und nach den Filtersäulen zeigten, dass reine Huminsande über mehrere Wochen NH_3 fast zu 100 % abtrennen können. Daraus ableitend lässt sich schlussfolgern, dass Huminsande gutes Potential zur Abtrennung von Ammoniak haben. Eine Vermarktung von Huminsanden für die Abtrennung von NH_3 ist somit in absehbarer Zeit möglich.

Bisher konnten die Charakteristika der Huminsande nur als Ganzes, ohne Zuordnung einzelner Parameter zur Schadstoffbindung, ermittelt werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine pH-Abhängigkeit der Kationenaustauschkapazität unerwarteter Weise nicht gegeben ist. An dieser Stelle bieten sich daher weitere Untersuchungen an. Je genauer die Sande charakterisiert werden können, umso besser können Aussagen für ihre Verwendungsfähigkeit gegeben werden. Auch könnte ein Prozessverständnis am Pellet für eine Vermarktungsstrategie wichtig sein. So könnten dann Aussagen zur Vergleichbarkeit der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit im Vergleich zu beispielsweise Aktivkohle gemacht werden.

Die im Versuchsaufbau schlechte Wirksamkeit für den Ammoniakabbau ist ausschließlich auf das Fehlen der mikrobiellen Komponente und die unvorteilhafte Selektion celluloseabbauender, säurebildender Bakterien zurückzuführen. Hier könnte eine Inokulation mit den gewünschten Nitrifizierern eine erfolgreiche Strategie zur Weiterführung der Untersuchungen erwogen werden. Für die ausschließlich Huminsande enthaltenden Säulen wäre zu klären, wie hoch die Beladungskapazität der Huminsande ist und ob diese daher ausreichende Verweilzeiten für eine technische Umsetzung im industriellen Maßstab erlauben.

Eine reine VOC-Abtrennung konnte mittels der Huminsande ohne Verarbeitung in Pellets jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Huminsand-haltigen Pellets zeigten dagegen bei geringen Durchströmungsraten einen bis zu 80 %igen Abbau der organischen Schadstoffkomponenten. Hier konnte ein mikrobieller Abbau effektiv eingesetzt werden. Für die effektive Verwendung der Huminsande als Additive in cellulosehaltigen Filterpellets bzw. weiterführender Rezepturen besteht allerdings noch erheblicher Forschungsbedarf, der die Wirksamkeit und Zuverlässigkeit der Filter erhöhen kann.

Für die Nachhaltigkeit der Methode zur Abluftreinigung ist es sinnvoll, die Weiterverwertung der Filtermaterialien nach Gebrauch zu beachten. Hierzu konnten im Projekt erste Versuche für den Einsatz beladener Filtermaterialien zur Verrottung / Kompostierung bzw. als Stoffe zur Bodenverbesserung durchgeführt werden. Diese Untersuchungen müssten in größerem Maßstab weitergeführt werden, um hier ebenfalls belastbare Daten zu gewinnen. Die beladenen Pellets müssen daher näher charakterisiert werden, unter anderem auf ihre Bioverträglichkeit hin, wenn diese als Bodenverbesserungsmaterial eingesetzt werden sollen.

7 Literaturverzeichnis

1. **Fritsche, W.** *Umwelt-Mikrobiologie: Grundlagen und Anwendungen.* Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm : Gustav Fischer Verlag, 1998.

2. **Ottow, J.C.G., Bidlingmaier, W.** *Umweltbiotechnologie.* Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm : Gustav Fischer Verlag, 1997.

3. **Wikipedia.** Biofilter. [Online] [Zitat vom: 19. 01 2015.] http://de.wikipedia.org/wiki/Biofilter.

4. **AD-HOC-Arbeitsgruppe Boden.** *Bodenkundliche Kartieranleitung.* Hannover : E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2005.

5. **Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft.** Lexikon waldschädigende Luftverunreinigungen und Klimawandel: C/N-Verhältnis (Boden). [Online] 2012. [Zitat vom: 19. 01 2015.] http://bfw.ac.at/rz/wlv.lexikon?keywin=368.

6. **Stoll, Michael.** Huminstoffe - Bau und Bedeutung. [Online] 2012. [Zitat vom: 19. 01 2015.] http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/huminstoffe/huminstoffe.htm.

7. **Doerffel, Klaus.** *Statistik in der analytischen Chemie.* Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1990.

Anlagen

Anlage 1 – Vorstellung der beprobten Tagebaue

Abbildung 31: Tagebau Jänschwalde (Foto JG)

GWL 410 (12 bis 18 m mächtig)
Einzelkorngefüge, vergleichsweise homogen
Liegendes: Hangendschluff
Hangendes: GWL 322

Probennahme:
3 Chargen, 1 Mischprobe

Abbildung 32: Tagebau Nochten (Foto JG)

GWL 4341 (ca. 20 m mächtig)
stark vernässt, im Staubereich über Hangendschluff, Einzelkorngefüge
Liegendes: Hangendschluff

Probennahme:
2 Chargen, 1 Mischprobe

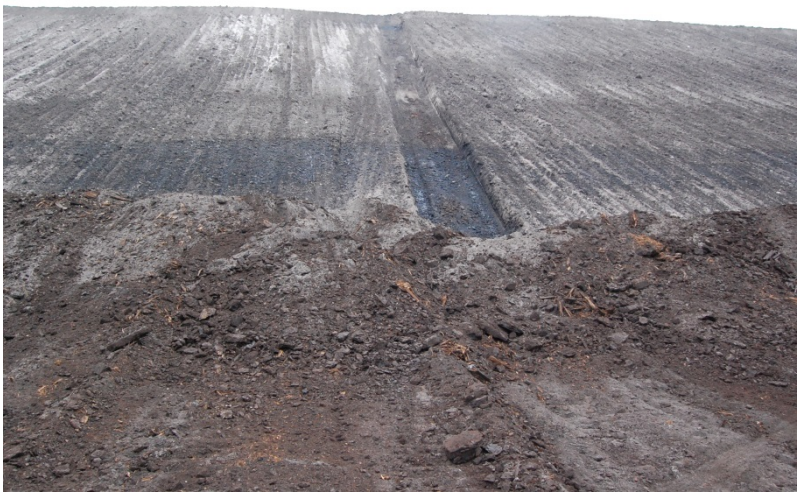


Abbildung 33: Tagebau Reichwalde (Foto: JG)

GWL 410
Lagenweise Einzelkorngefüge, Bänderung
Liegendes: Hangendschluff

Probennahme:
2 Chargen, 1 Mischprobe

Abbildung 34: Tagebau Welzow (Foto: JG)

GWL 410, sitzt direkt auf dem Hangendschluff auf
lehmig-schluffiger Sand, Einzelkorngefüge
Liegendes: Hangendschluff
Hangendes: GWL 410

Probennahme:
2 Chargen, 1 Mischprobe

Abbildung 35: Tagebau Profen (Foto: JG)

GWL 3
sehr dunkel, Einzelkorngefüge, dicht gelagert, schwache Bänderung
Liegendes: Flöz 2/3
Hangendes: Flöz 4

Probennahme:
2 Chargen, 1 Mischprobe

Abbildung 36: Tagebau Vereinigtes Schleenhain (Foto: JG)

GWL 3
grob-mittelsandig, geringer Schluffanteil, teilweise Ton, geringer Huminstoffgehalt
Liegendes: Hangendton des Flöz 2/3
Hangendes: Flöz 4

Probennahme:
Chargen, 1 Mischprobe

Anlage 2 – Physiko-chemische Eigenschaften der Huminsande

Anlage 2.1 – Korngrößenverteilung der Einzelproben

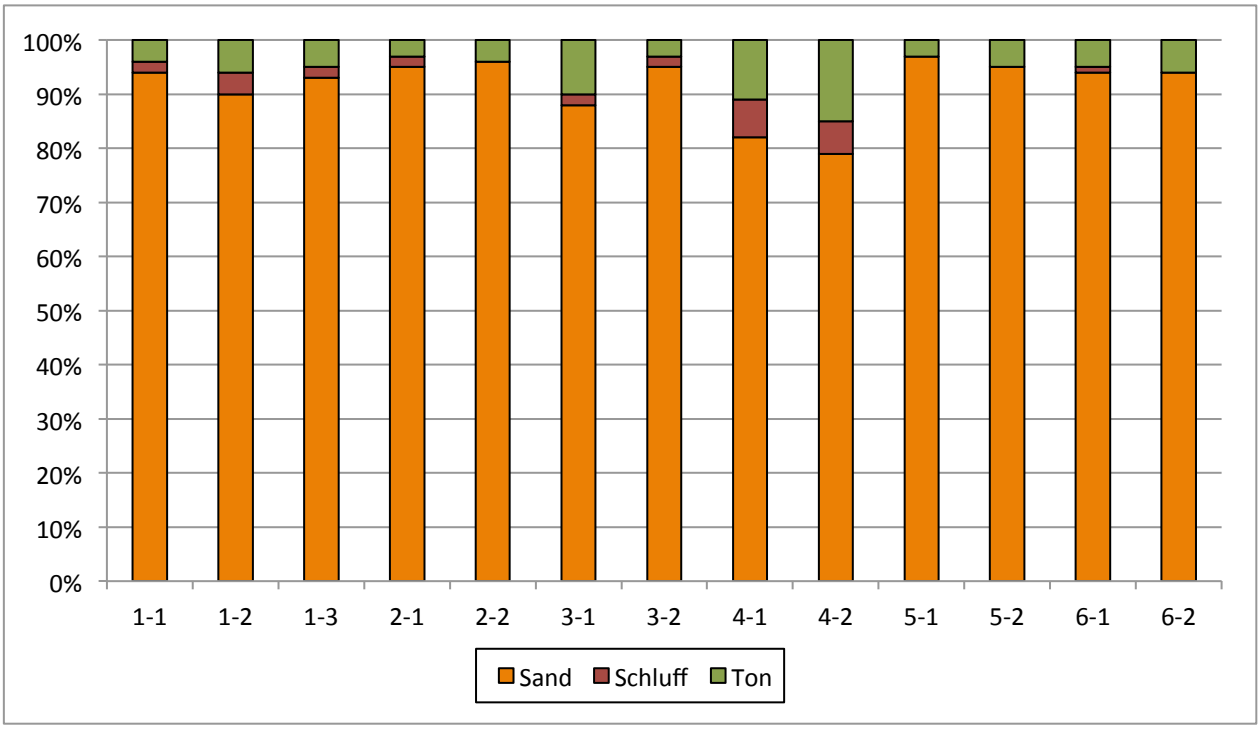


Abbildung 37: Korngrößenzusammensetzung (Großgruppe) der Einzelproben

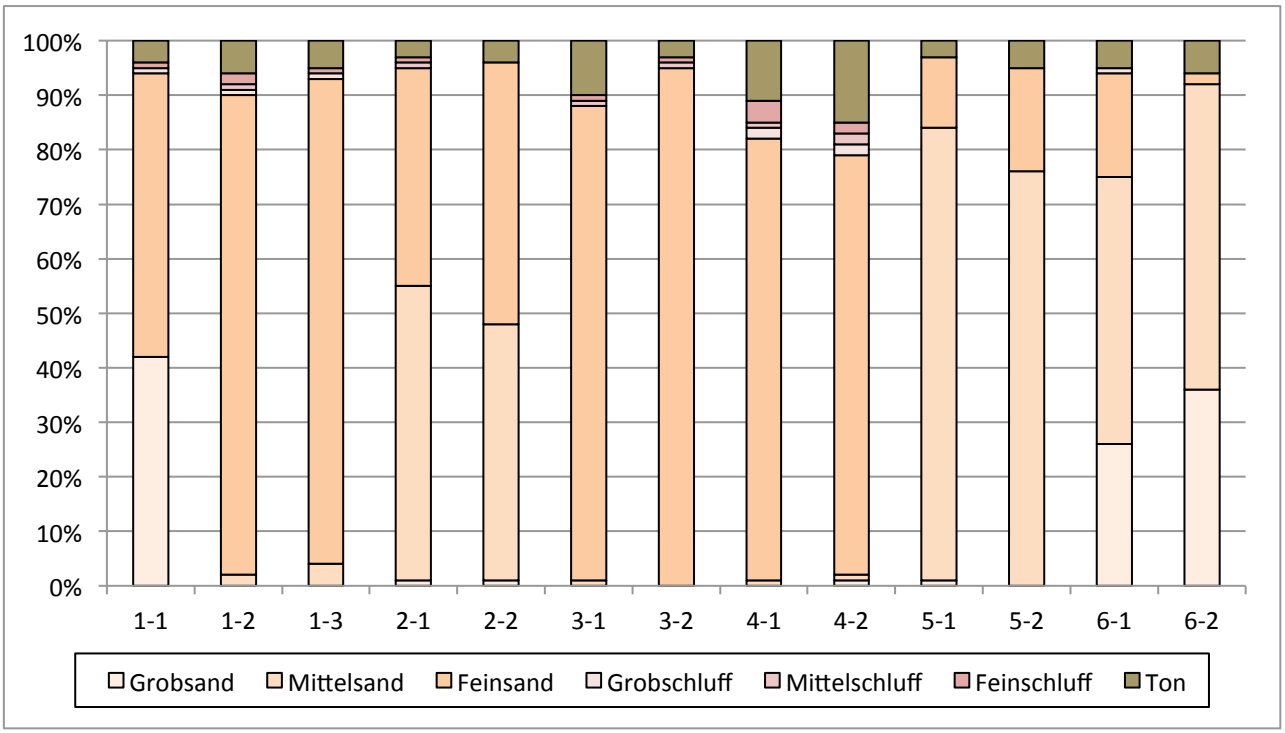


Abbildung 38: Korngrößenzusammensetzung (Kleingruppe) der Einzelproben

Anlage 2.2 – Schwermetallgehalte der Huminsande

Tabelle 16: Schwermetallgehalte der Einzel- und Mischproben

Probe	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]
1-1	2,90	< 2	< 0,2	3,00	< 1	2,00	6,00	0,01
1-2	9,50	3,00	< 0,2	8,00	1,00	2,00	7,00	< 0,010
1-3	5,30	3,00	< 0,2	7,00	1,00	1,00	2,00	< 0,010
MP1	**6,80**	**4,00**	**< 0,2**	**8,00**	**2,00**	**3,00**	**8,00**	**< 0,01**
2-1	1,70	< 2	< 0,2	2,00	< 1	< 1	1,00	< 0,010
2-2	1,70	< 2	< 0,2	6,00	< 1	2,00	5,00	< 0,010
MP2	**1,60**	**< 2**	**< 0,2**	**3,00**	**< 1**	**1,00**	**5,00**	**< 0,01**
3-1	7,80	3,00	< 0,2	15,00	2,00	5,00	12,00	< 0,010
3-2	7,40	3,00	< 0,2	5,00	2,00	4,00	12,00	< 0,010
MP3	**5,80**	**3,00**	**< 0,2**	**4,00**	**1,00**	**3,00**	**10,00**	**< 0,01**
4-1	9,70	5,00	< 0,2	13,00	3,00	6,00	22,00	0,02
4-2	6,60	3,00	< 0,2	10,00	2,00	5,00	14,00	0,02
MP4	**8,60**	**5,00**	**< 0,2**	**14,00**	**2,00**	**6,00**	**22,00**	**0,03**
5-1	< 0,8	< 2	< 0,2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,010
5-2	< 0,8	< 2	< 0,2	< 1	< 1	2,00	< 1	0,02
MP5	**< 0,8**	**< 2**	**< 0,2**	**2,00**	**< 1**	**3,00**	**2,00**	**< 0,01**
6-1	1,60	3,00	< 0,2	6,00	< 1	2,00	< 1	0,01
6-2	1,50	< 2	< 0,2	5,00	< 1	1,00	< 1	< 0,010
MP6	**1,50**	**< 2**	**< 0,2**	**4,00**	**< 1**	**1,00**	**3,00**	**< 0,01**

Anlage 2.3 – pH-Werte der Einzel- und Mischproben

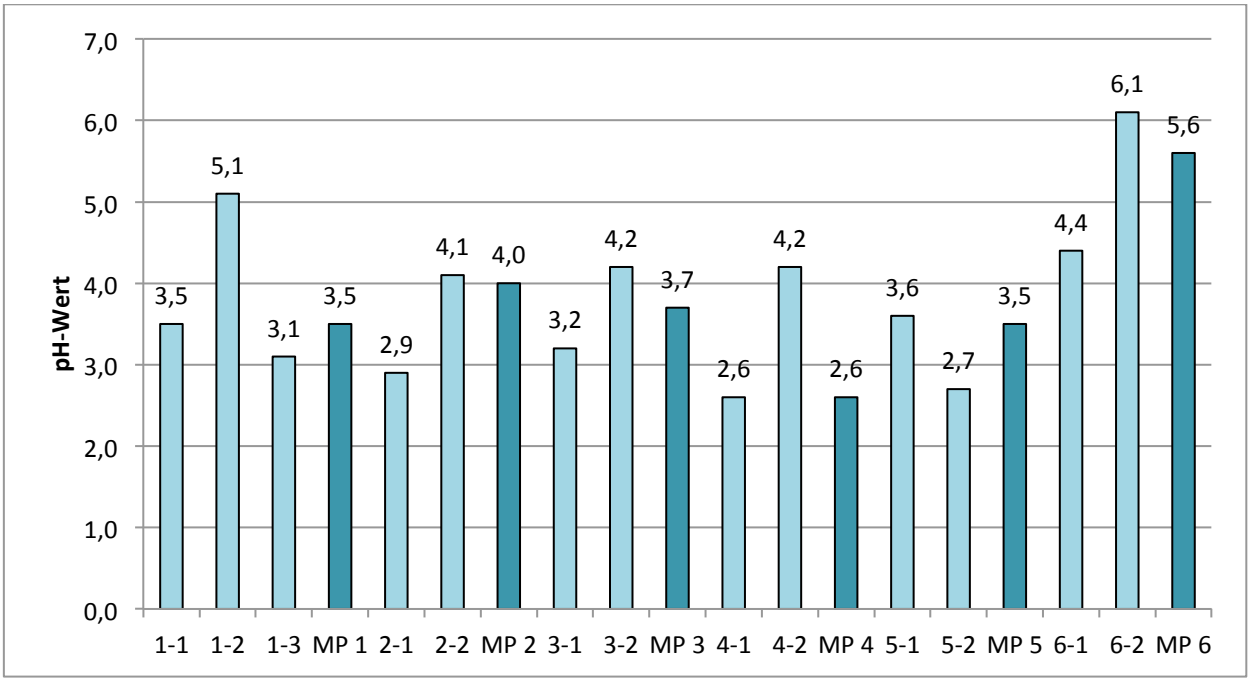


Abbildung 39: pH-Werte der Einzel- und Mischproben

Anlage 2.4 – Gehalte an organischer Trockensubstanz

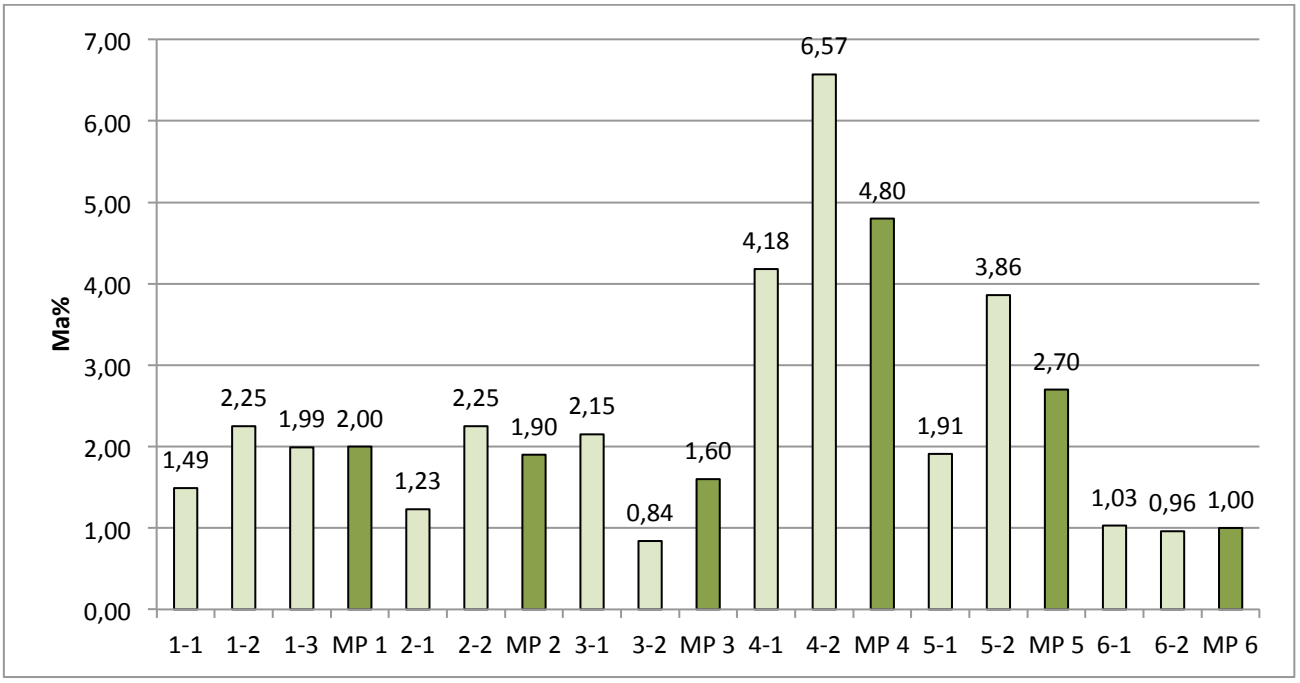


Abbildung 40: Gehalte an organischer Trockensubstanz der Einzel- und Mischproben

Anlage 2.5 – Effektive Kationenaustauschkapazität

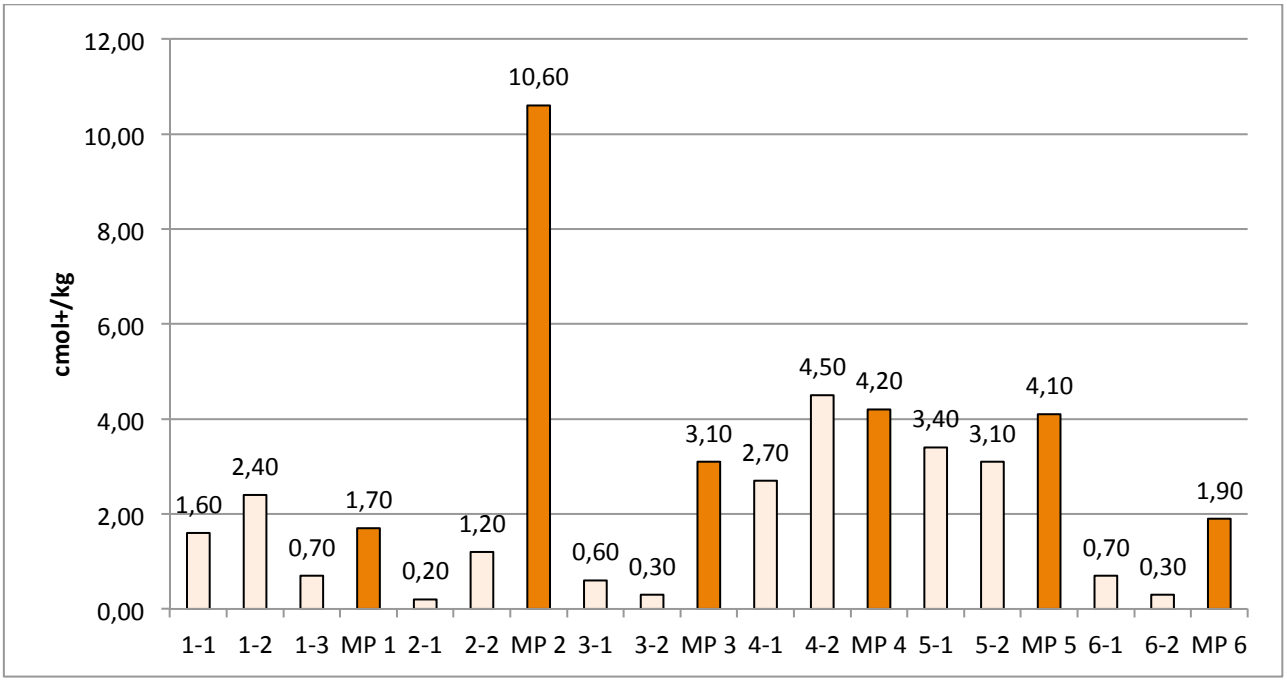


Abbildung 41: Effektive Kationenaustauschkapazität der Einzel- und Mischproben

Anlage 2.6 – TOC- und Gesamtstickstoffgehalte

Tabelle 17: Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte der Einzel- und Mischproben

Probe	TOC	N-ges	C/N-Verhältnis
	[%]	[%]	-
1-1	0,44	< 0,05	n.b.
1-2	0,62	0,05	12,40
1-3	0,54	< 0,05	n.b.
MP1	0,67	0,09	7,44
2-1	0,90	0,09	10,00
2-2	0,54	< 0,05	n.b.
MP2	0,52	0,10	5,20
3-1	0,63	0,05	12,60
3-2	0,22	< 0,05	n.b.
MP3	0,48	0,16	3,00
4-1	1,73	0,08	21,63
4-2	3,06	0,11	27,82
MP4	2,25	0,17	13,24
5-1	1,39	< 0,05	n.b.
5-2	2,50	0,06	41,67
MP5	1,55	0,11	14,09
6-1	0,15	< 0,05	n.b.
6-2	0,13	< 0,05	n.b.
MP6	0,13	0,09	1,44

Anlage 2.7 – Sulfatgehalte (Eluat)

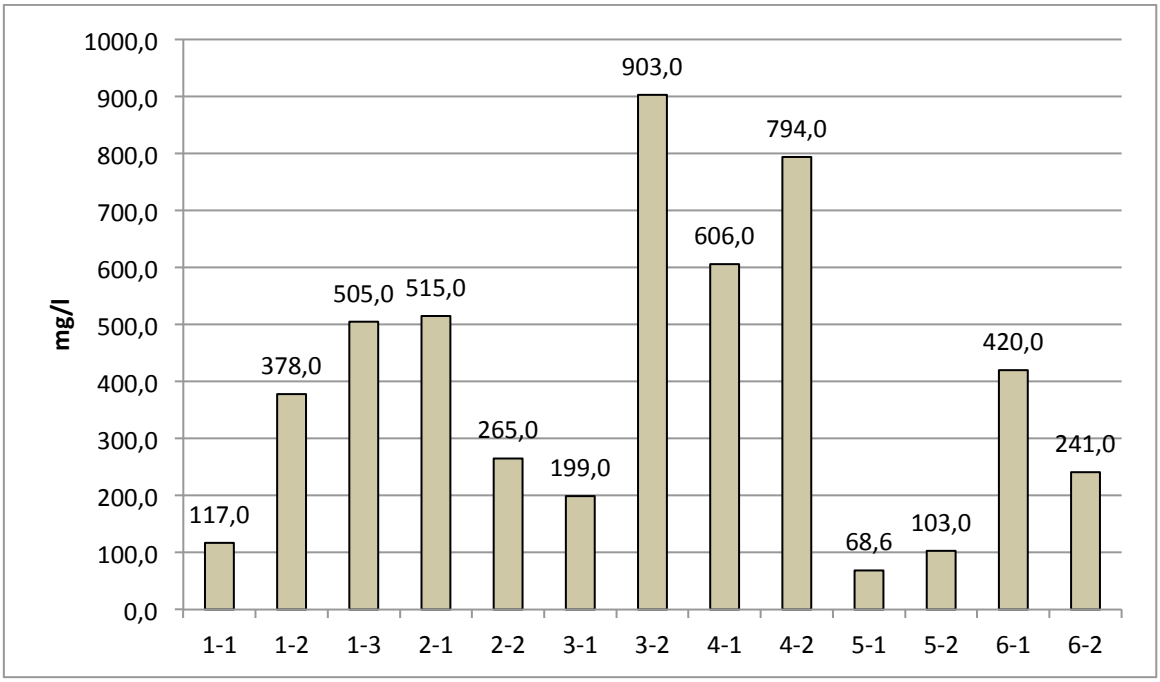
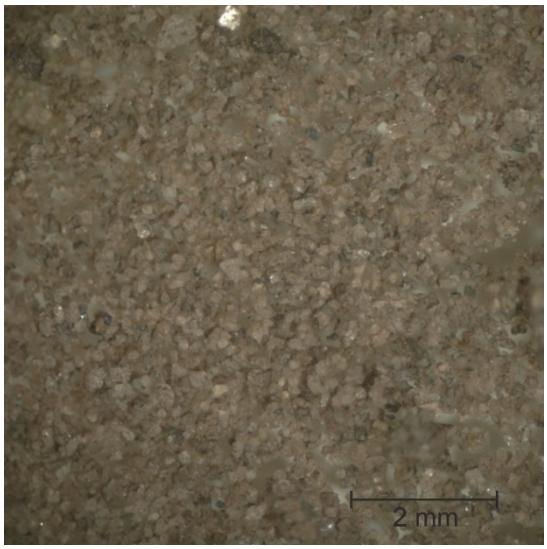
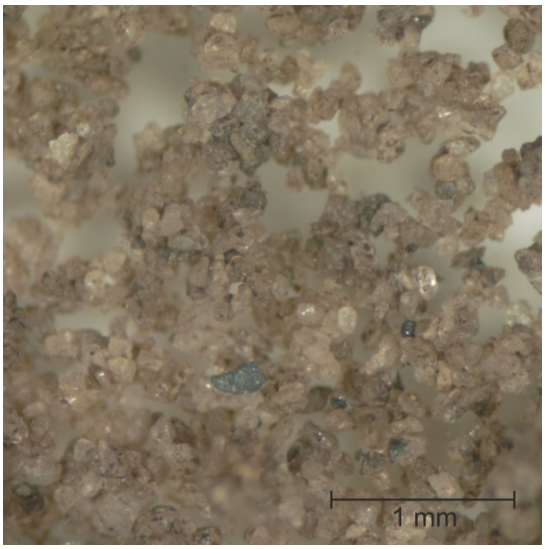


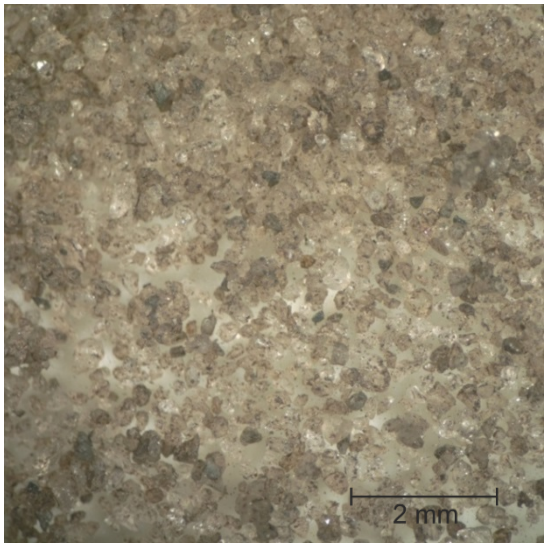
Abbildung 42: Sulfatgehalte der Einzelproben

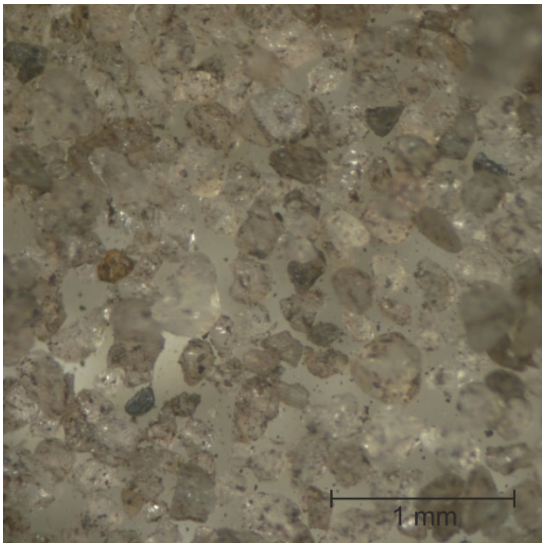
Anlage 3 – Mikroskopie der Mischproben



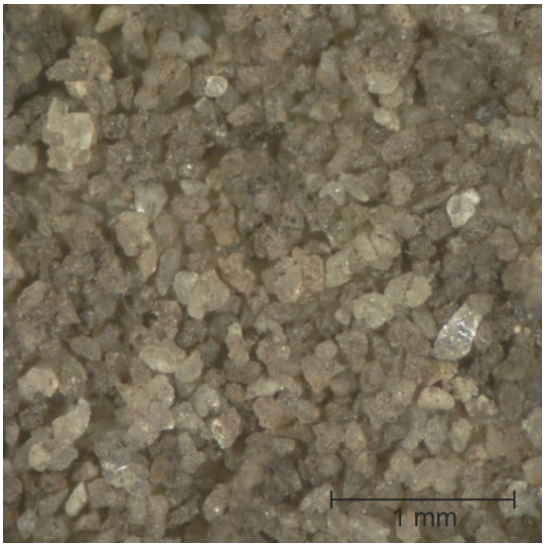


Mischprobe 1 (Jänschwalde)





Mischprobe 2 (Welzow)



Mischprobe 3 (Nochten)

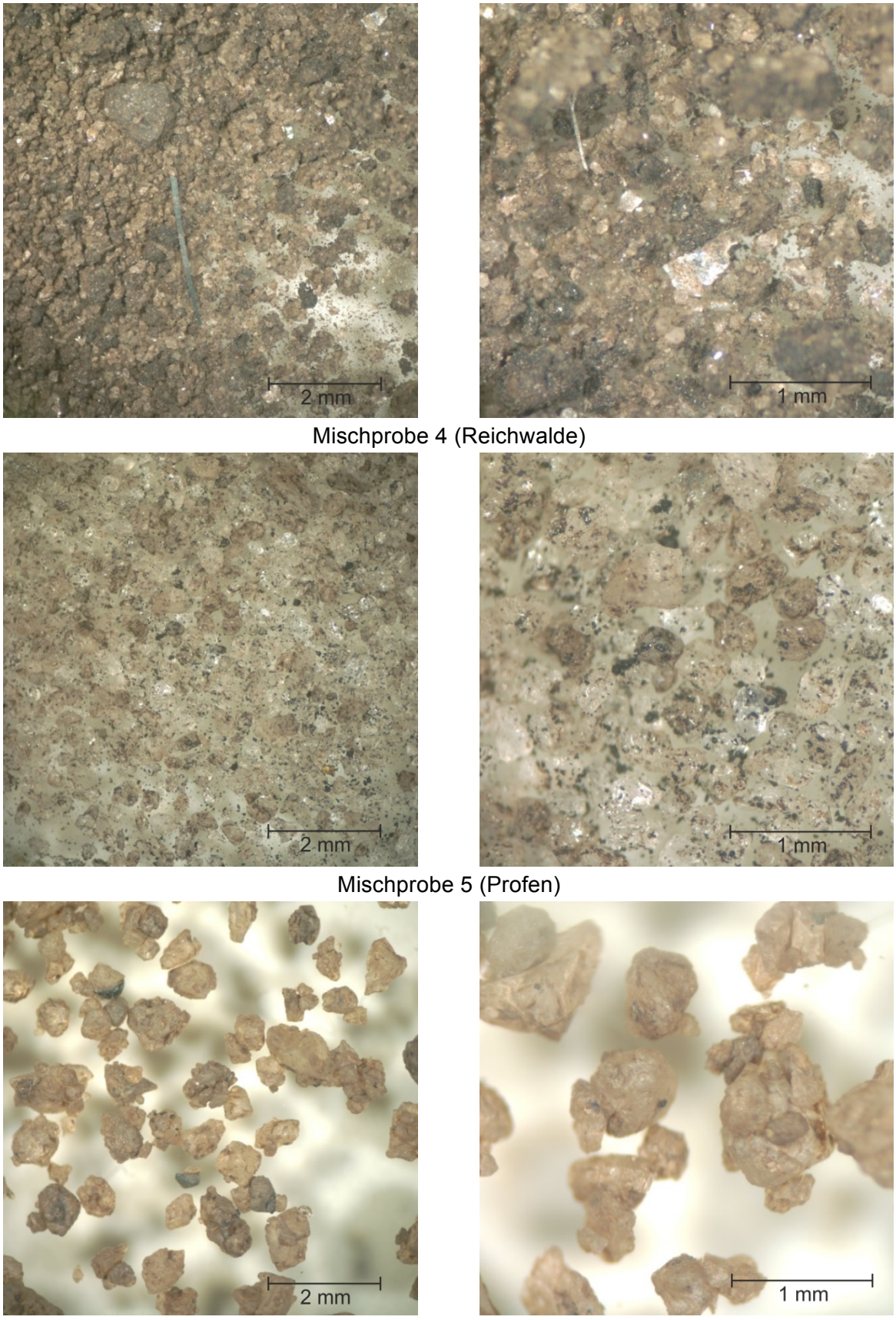


Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahmen der Mischproben

Anlage 4 – Physikochemische und mikrobiologische Eigenschaften der Pellets

Anlage 4.1 – Wasseraktivitäten der Filterpellets

H1.0-7-1	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,44	0,48	0,49
80	0,84	0,89	0,91
67	0,88	0,86	0,98

H3.5-7-1	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,40	0,47	0,44
80	0,84	0,90	0,92
67	0,88	0,88	0,99

H1.0-7-2	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,52	0,52	0,56
80	0,84	0,91	0,93
67	0,88	0,89	0,99

H3.5-7-2	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,39	0,45	0,40
80	0,83	0,91	0,92
67	0,88	0,91	0,98

H1.0-7-3	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,54	0,61	0,51
80	0,84	0,93	0,93
67	0,87	0,88	0,97

H3.5-7-3	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,43	0,52	0,46
80	0,84	0,94	0,71
67	0,88	0,89	0,99

H1.0-7-4	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,34	0,43	0,38
80	0,85	0,93	0,93
67	0,87	0,94	0,99

H3.5-7-4	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,33	0,42	0,38
80	0,84	0,91	0,94
67	0,87	0,96	0,99

H1.0-7-5	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,50	0,49	0,51
80	0,84	0,88	0,95
67	0,88	0,96	0,99

H3.5-7-5	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,38	0,45	0,40
80	0,84	0,87	0,96
67	0,88	0,96	0,99

N1.0-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
97	0,43	0,65	0,62
80	0,87	0,83	0,82
67	0,89	0,89	0,96

N3.5-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
93	0,40	0,49	0,50
80	0,84	0,85	0,83
67	0,89	0,90	0,97

C1.0-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,35	0,45	0,41
80	0,86	0,87	0,88
67	0,89	0,88	0,98

C3.5-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,39	0,45	0,44
80	0,84	0,88	0,90
67	0,89	0,89	0,98

Abbildung 44: Wasseraktivitäten der Filterpellets aus November 2013

H1.0-7-1	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,55	0,47	0,45
80	0,87	0,87	0,82
67	0,89	0,87	0,79

H3.5-7-1	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,54	0,47	0,43
80	0,88	0,87	0,80
67	0,89	0,88	0,79

H1.0-7-4	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,55	0,49	0,43
80	0,87	0,88	0,79
67	0,89	0,89	0,80

H3.5-7-4	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,54	0,49	0,42
80	0,88	0,87	0,80
67	0,89	0,88	0,82

H1.0-7-5	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,54	0,50	0,44
80	0,88	0,87	0,78
67	0,89	0,87	0,82

H3.5-7-5	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,54	0,49	0,45
80	0,89	0,86	0,78
67	0,89	0,87	0,83

N1.0-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
97	0,52	0,46	0,44
80	0,82	0,89	0,81
67	0,89	0,90	0,81

N3.5-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
93	0,52	0,47	0,47
80	0,85	0,89	0,82
67	0,89	0,90	0,80

C1.0-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,53	0,47	0,46
80	0,86	0,89	0,84
67	0,89	0,89	0,80

C3.5-7	Temperatur		
Ma% TS (von FM)	12°C	17°C	25°C
98	0,50	0,46	0,45
80	0,87	0,89	0,84
67	0,89	0,89	0,80

Abbildung 45: Wasseraktivitäten der Filterpellets aus April 2014

Anlage 5 – Aufbau der Laborversuche

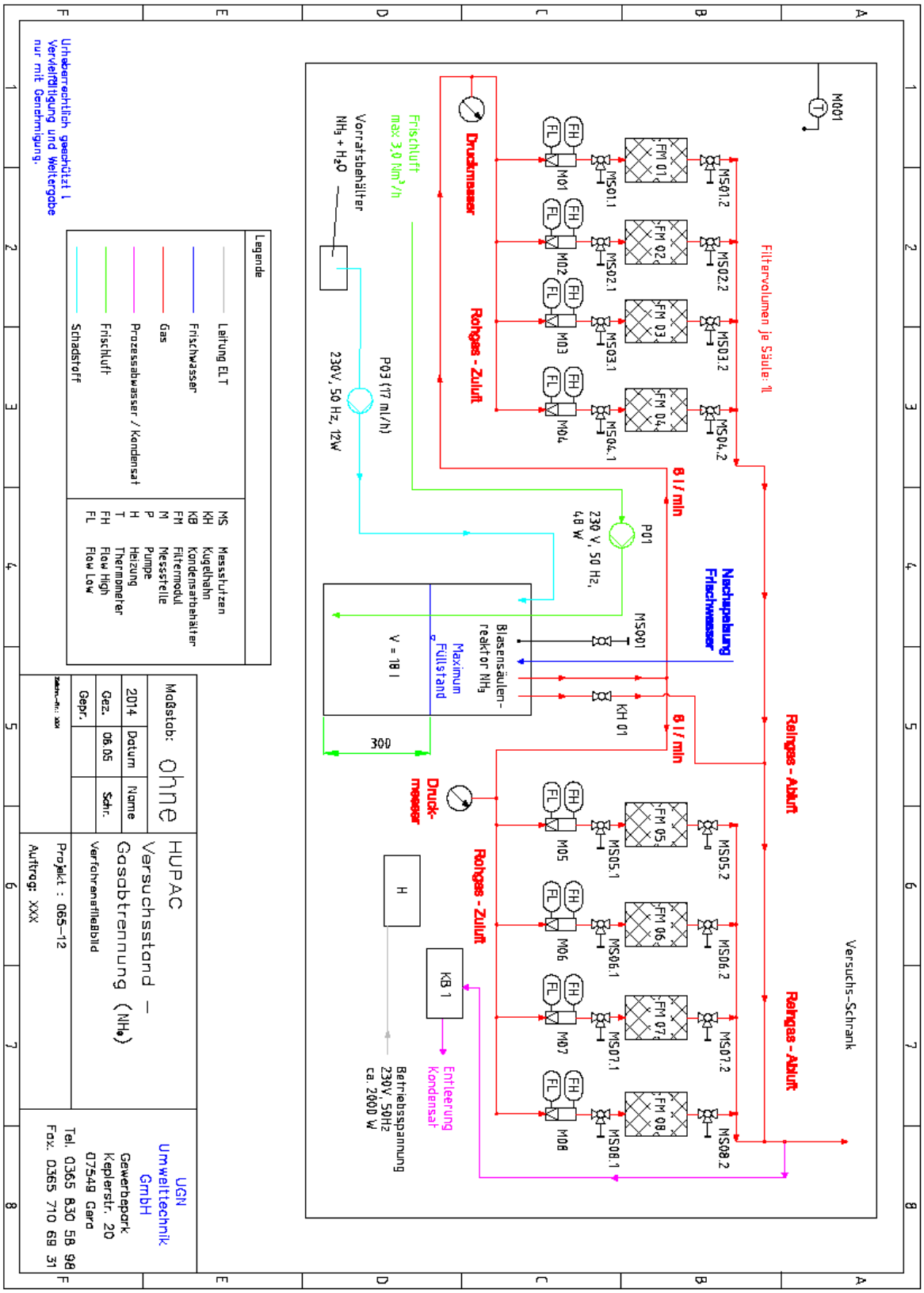


Abbildung 46: Aufbau der Laborversuche für NH_3

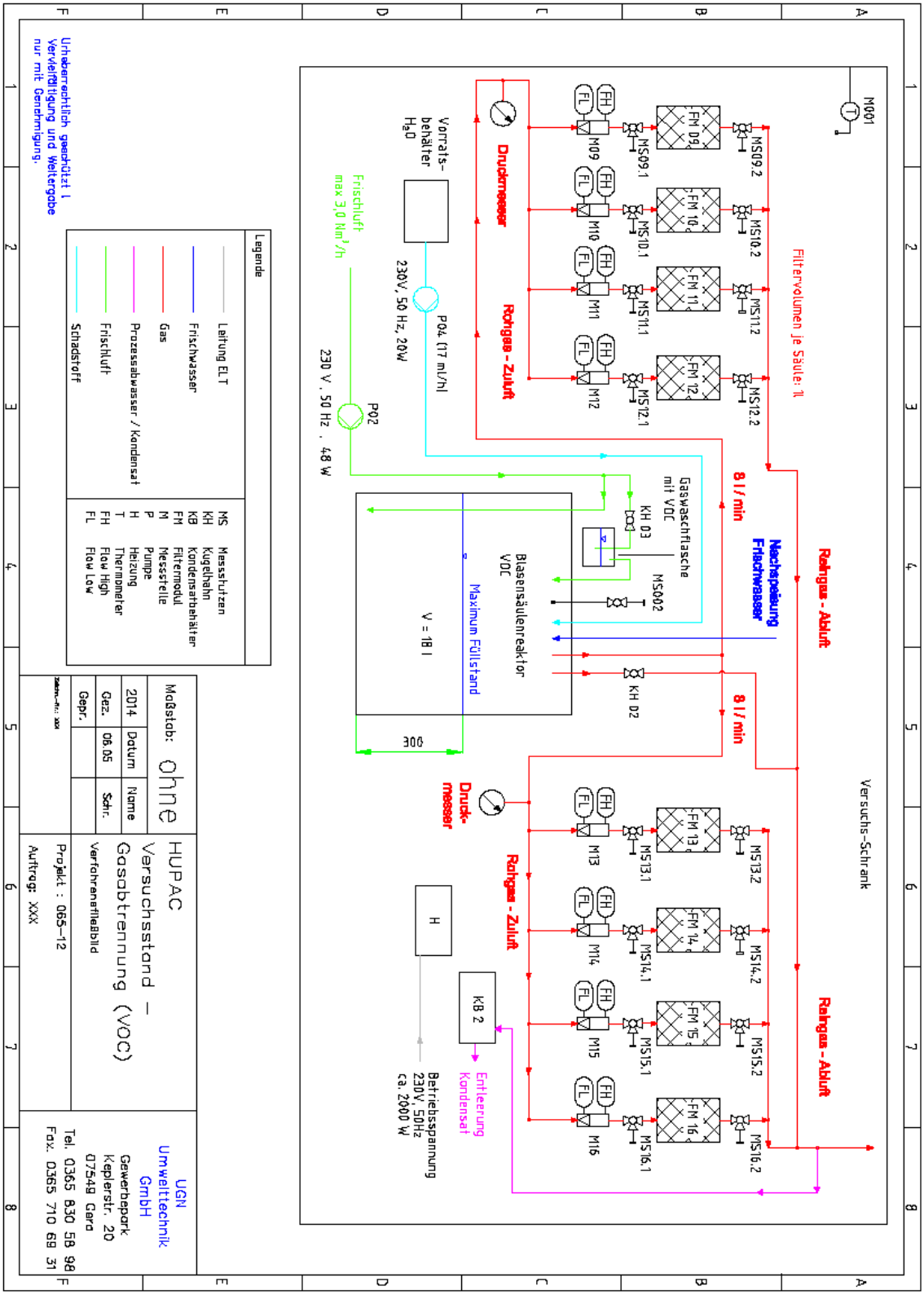


Abbildung 47: Aufbau der Laborversuche für VOC

Anlage 6 – Laborversuche

Anlage 6.1 – Versuchsreihe 1 Ammoniak

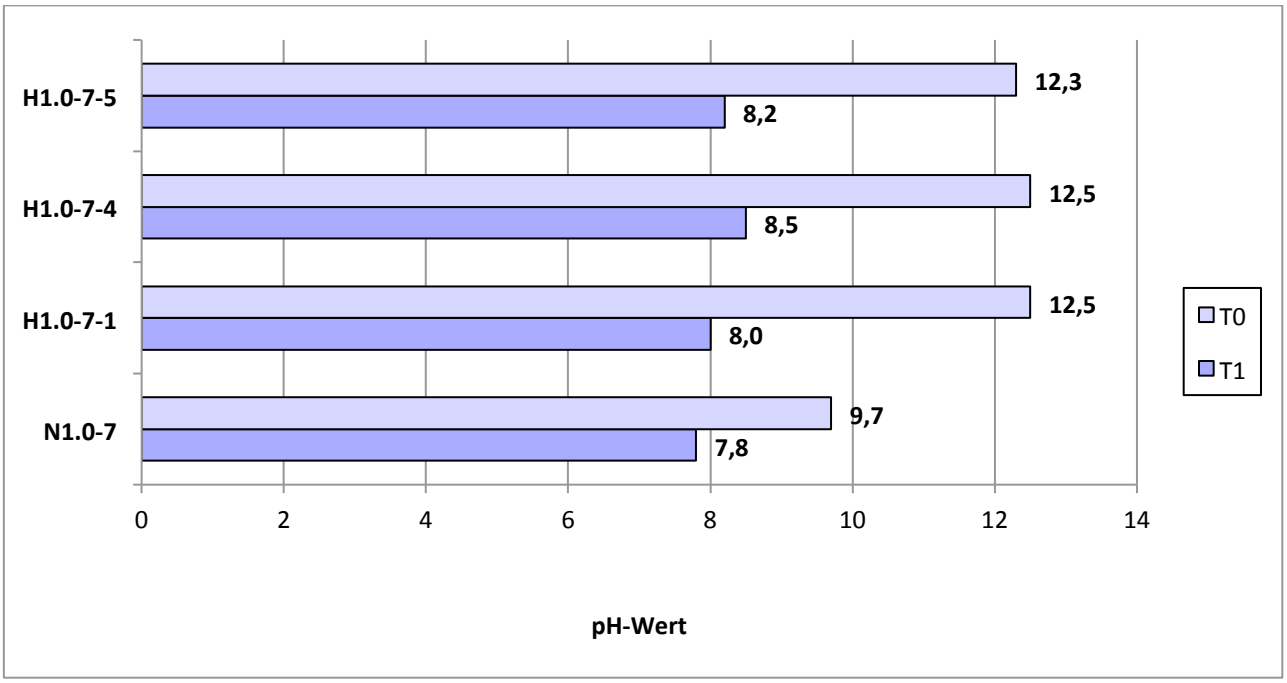


Abbildung 48: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

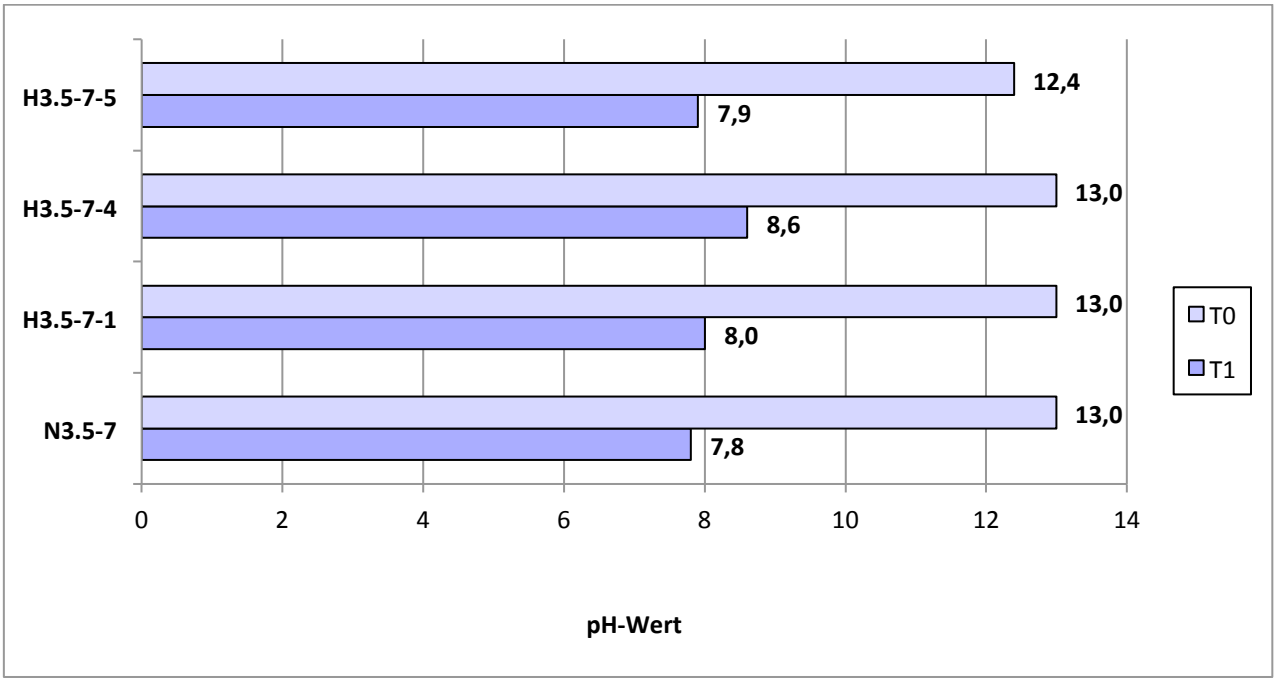


Abbildung 49: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

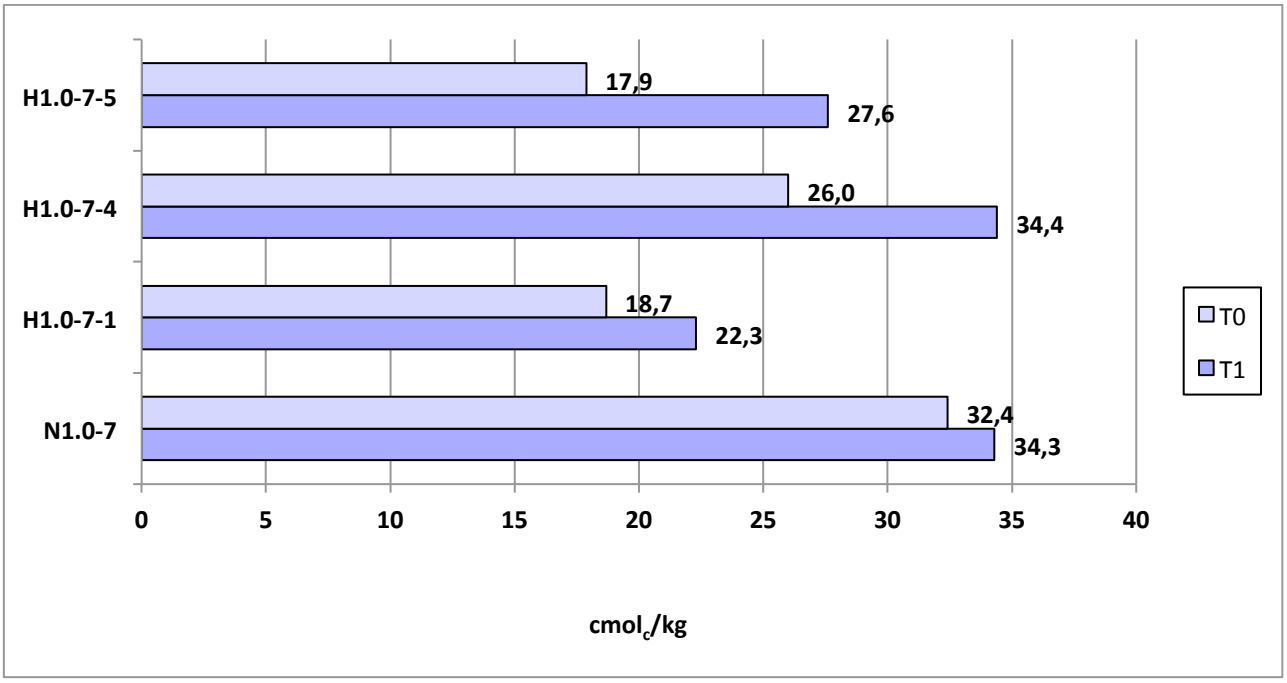


Abbildung 50: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

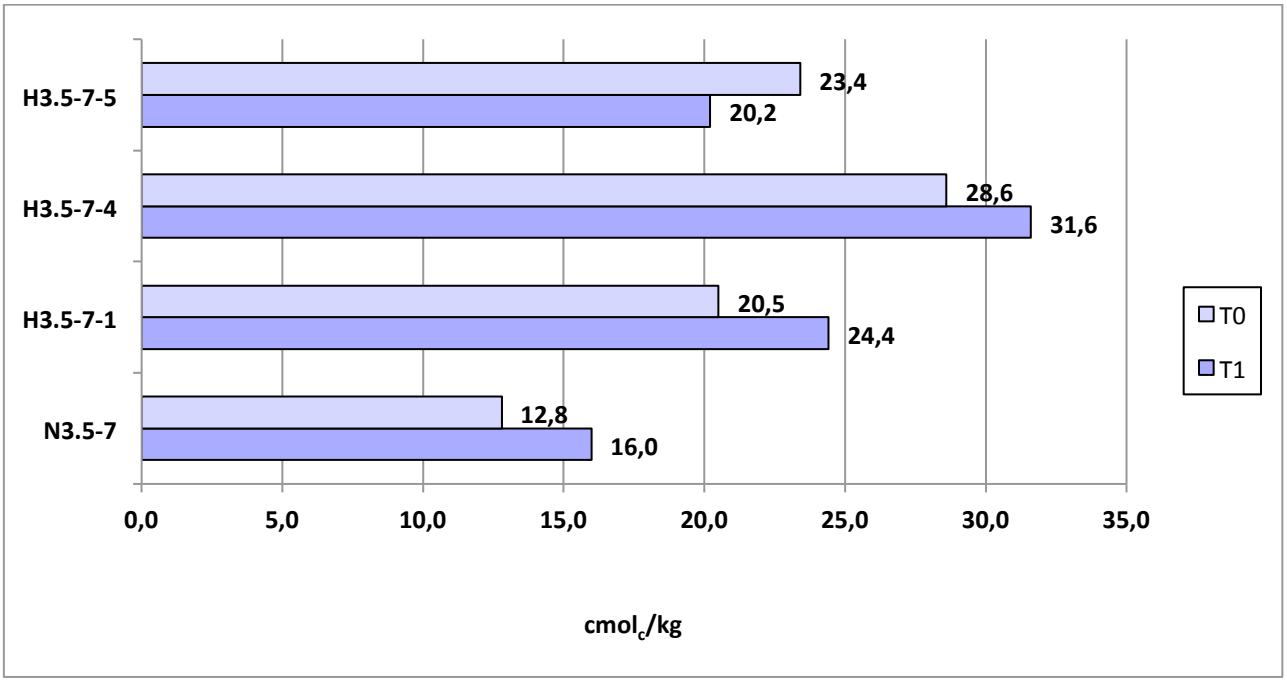


Abbildung 51: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

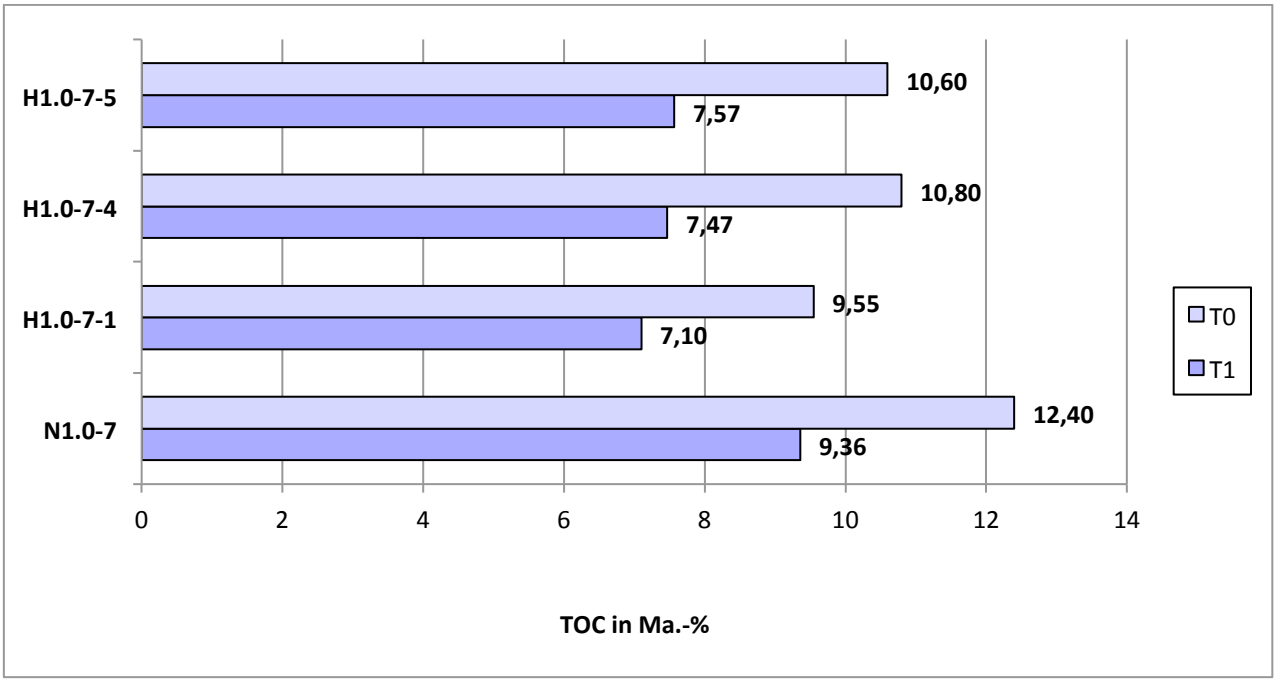


Abbildung 52: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

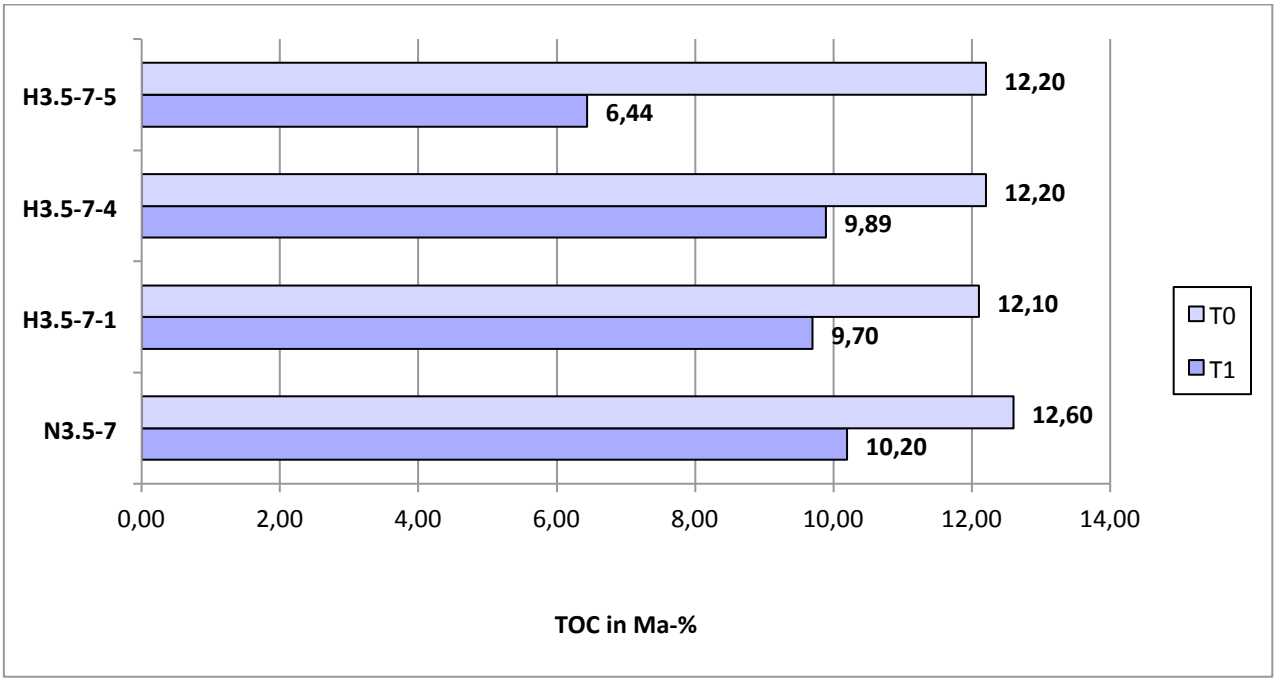


Abbildung 53: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

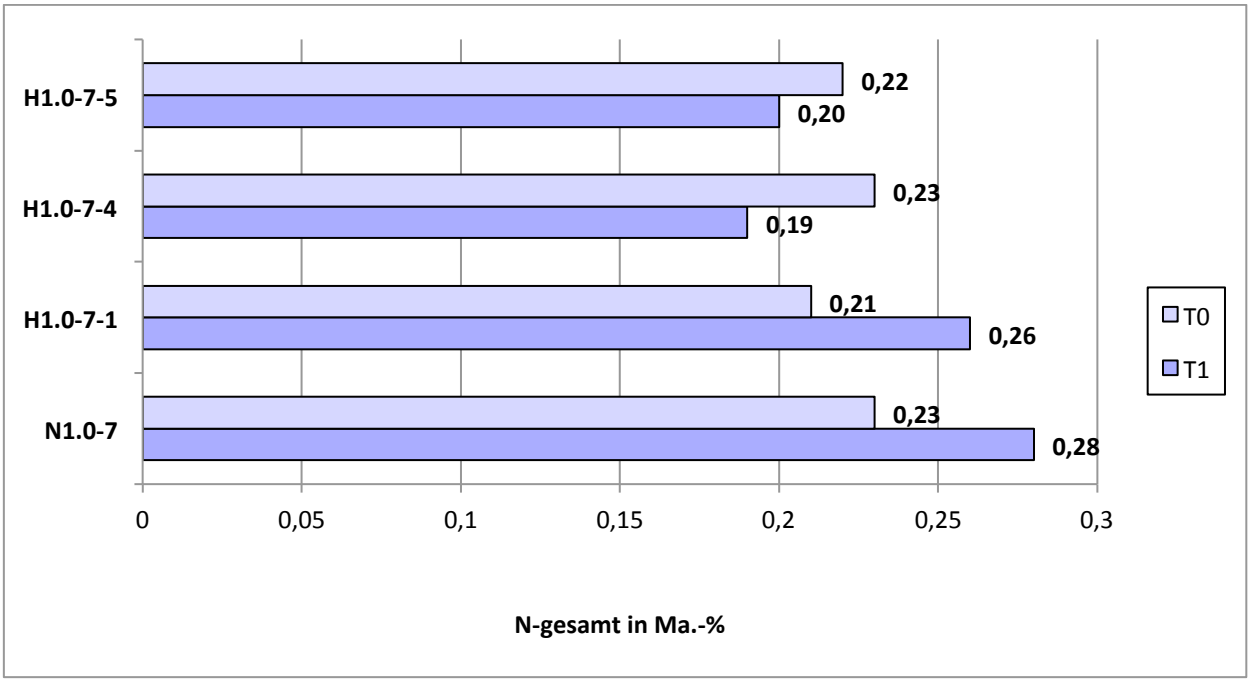


Abbildung 54: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

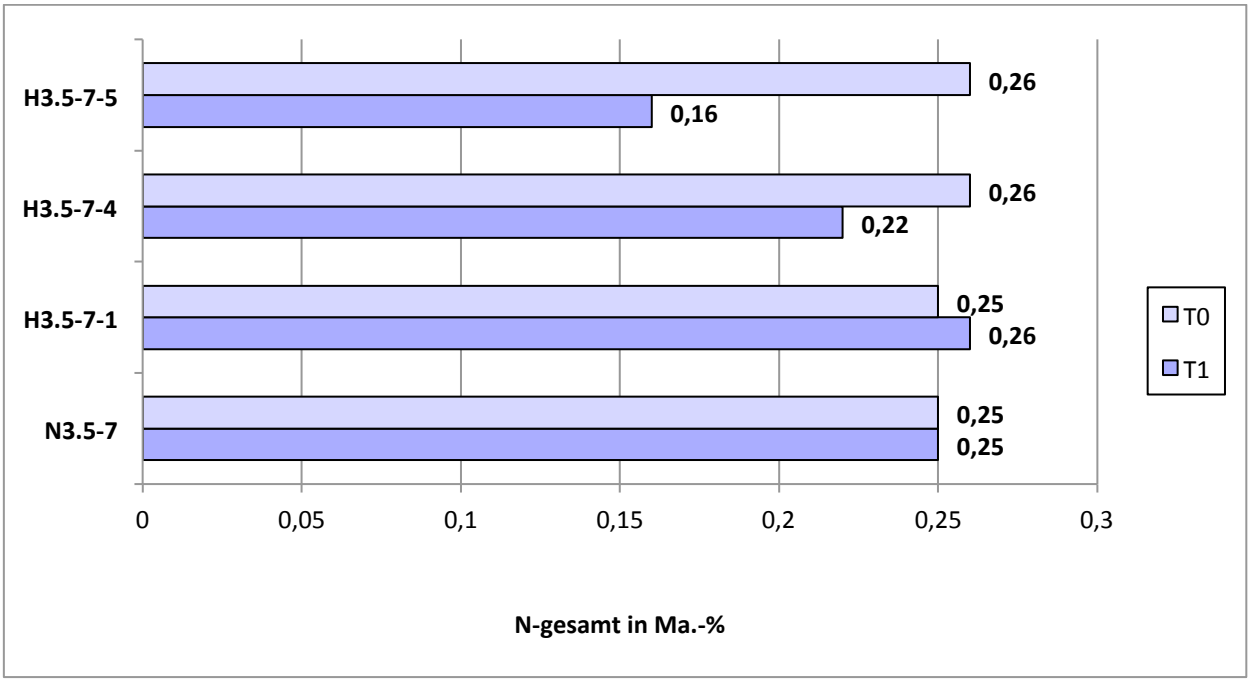


Abbildung 55: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

Anlage 6.2 – Versuchsreihe 2a Ammoniak

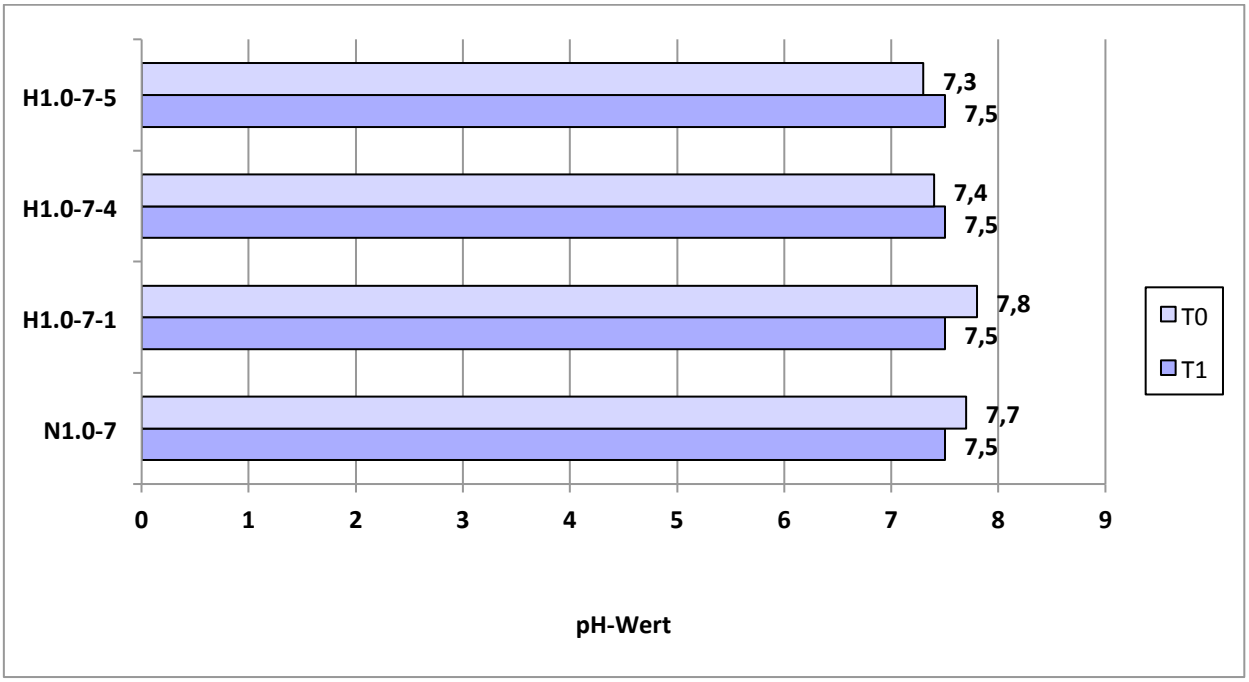


Abbildung 56: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

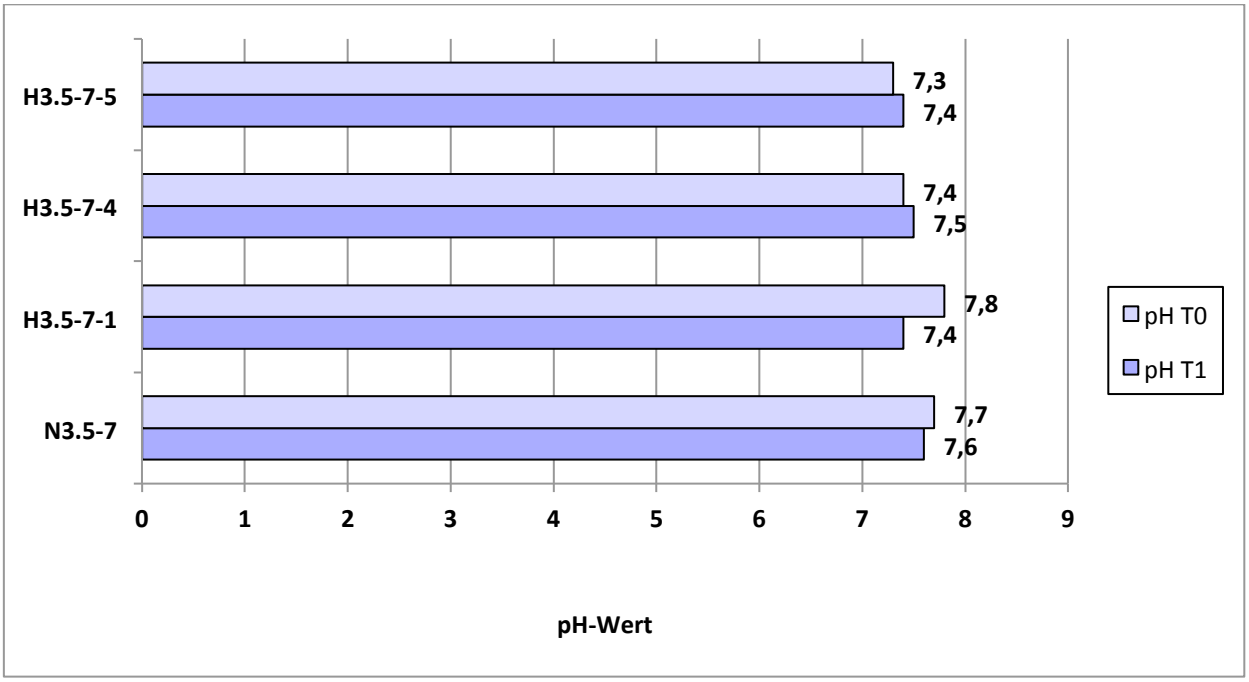


Abbildung 57: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

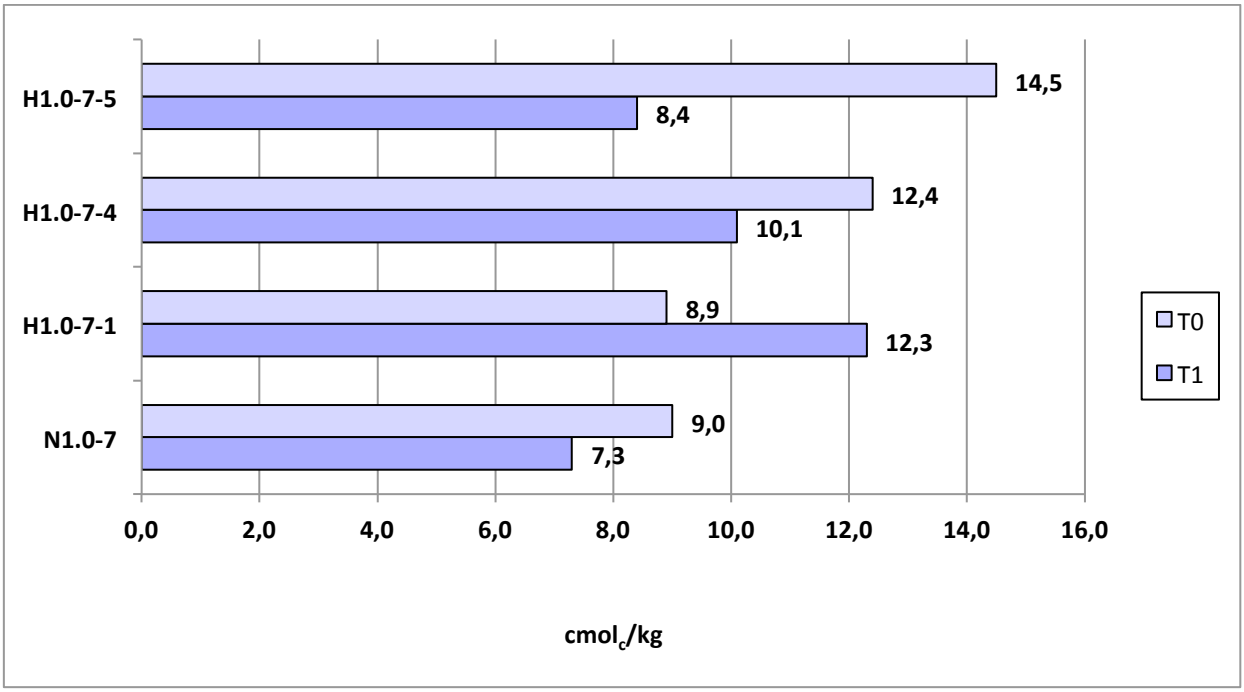


Abbildung 58: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

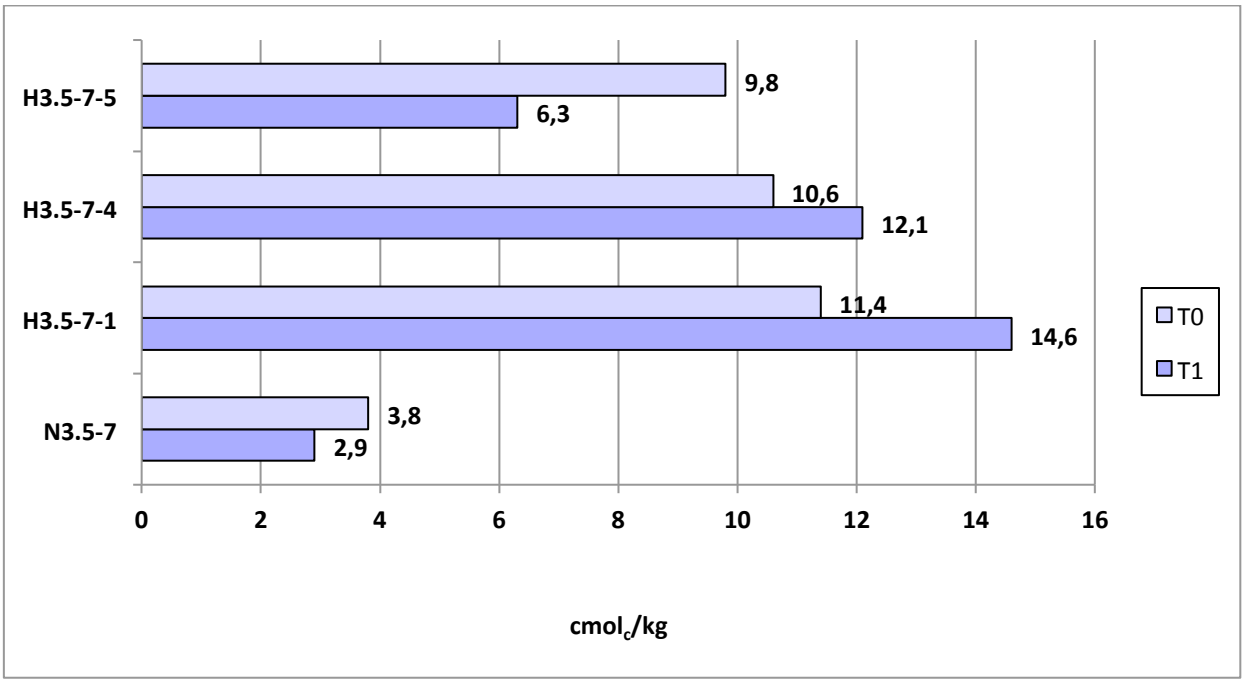


Abbildung 59: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

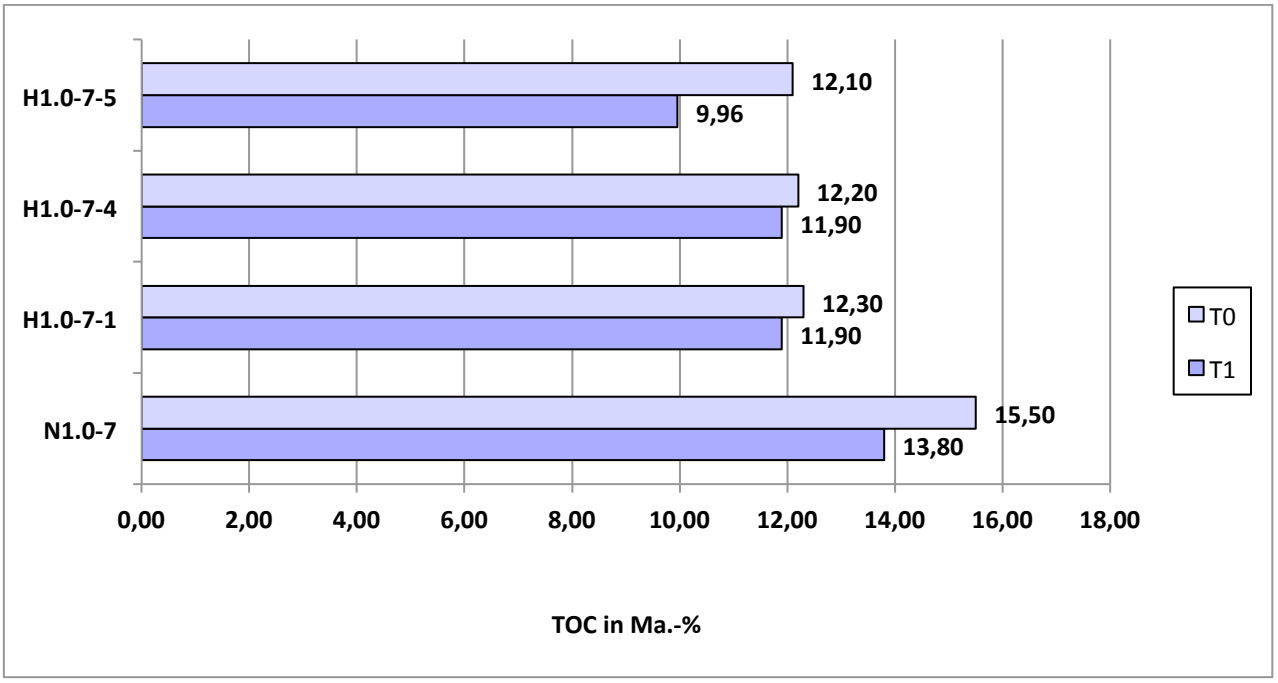


Abbildung 60: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

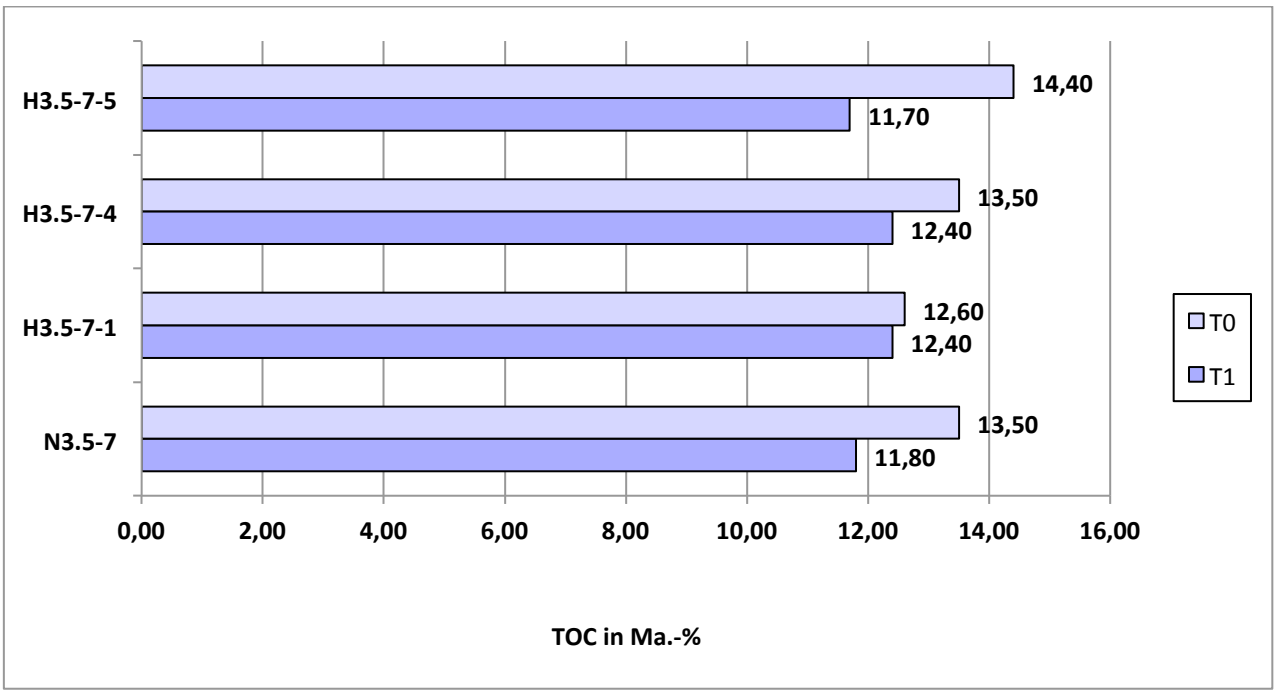


Abbildung 61: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

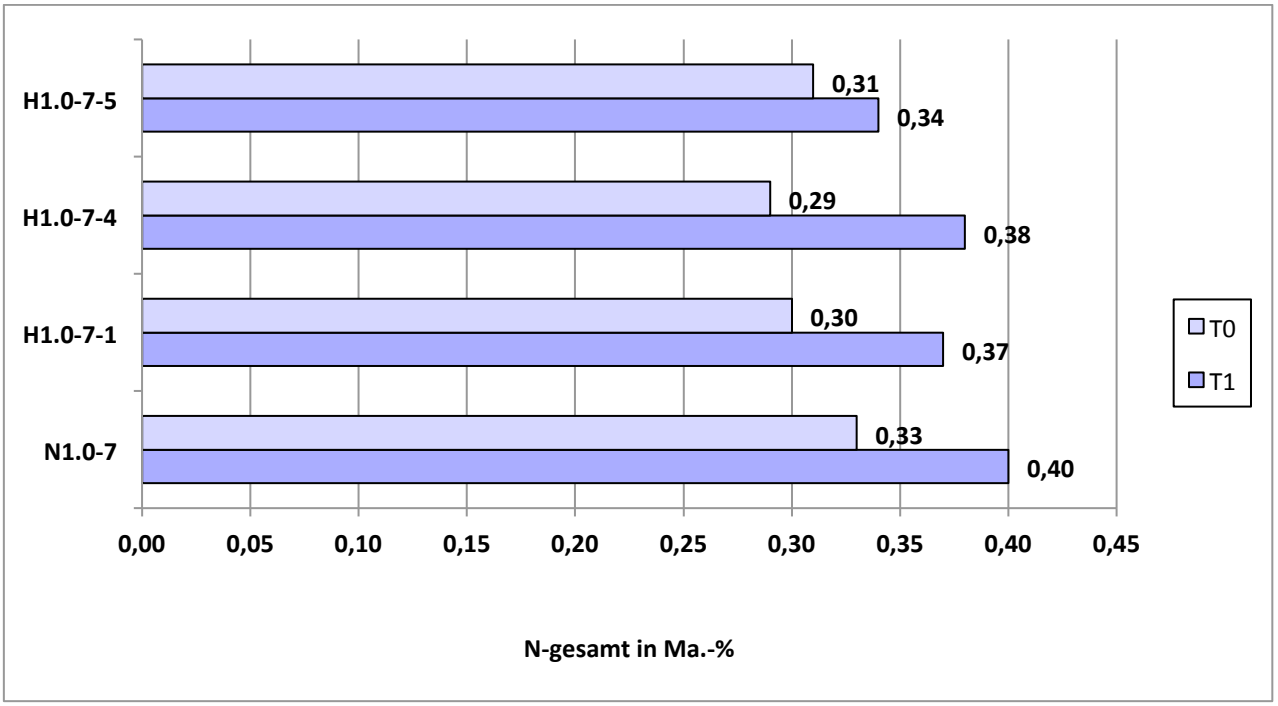


Abbildung 62: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

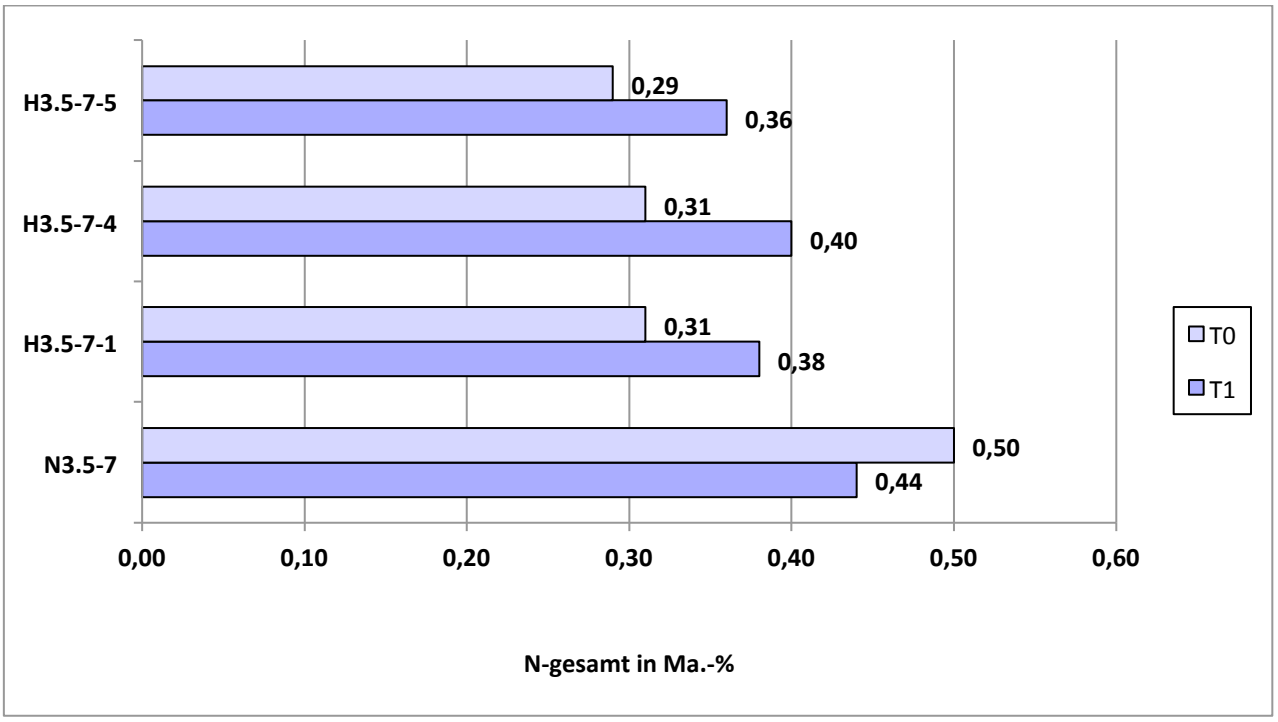


Abbildung 63: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor uns nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

Anlage 6.3 – Versuchsreihe 2b Ammoniak

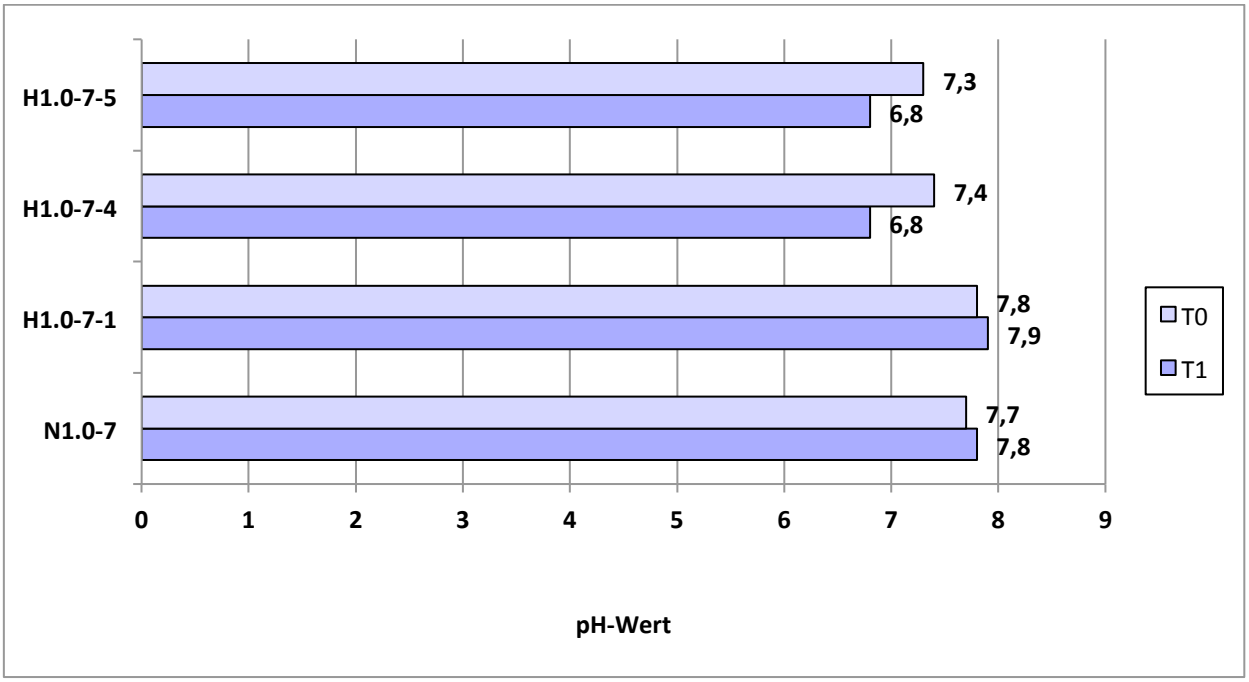


Abbildung 64: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

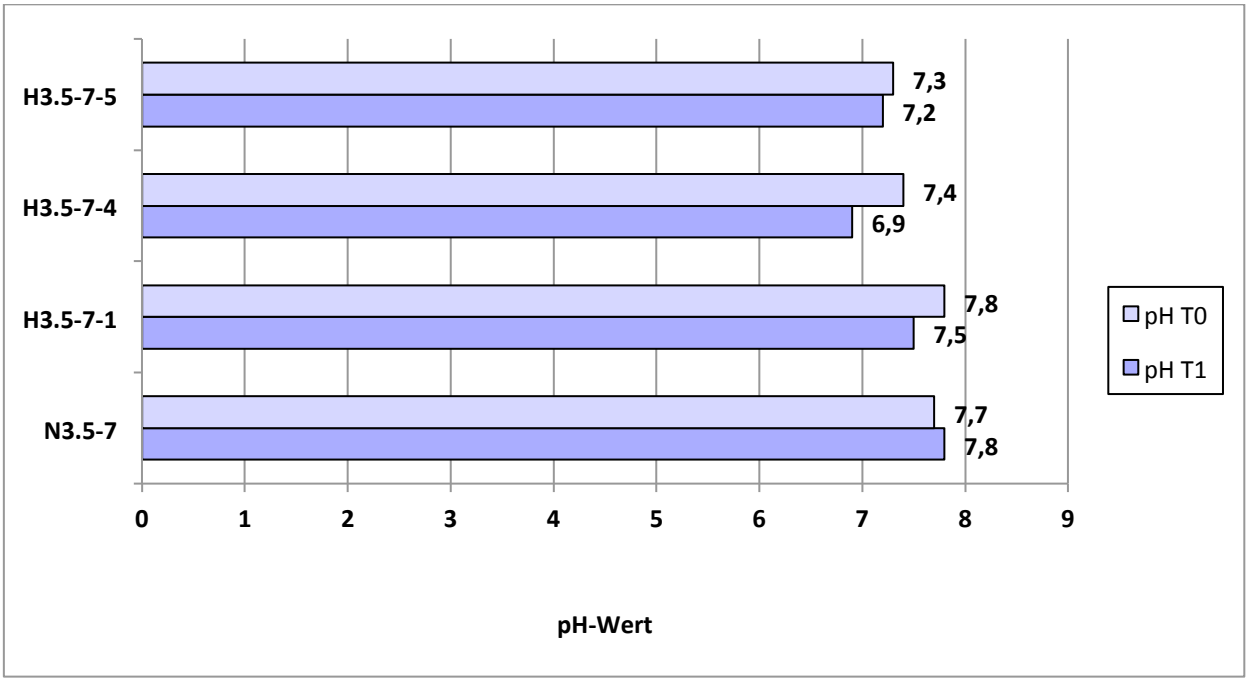


Abbildung 65: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

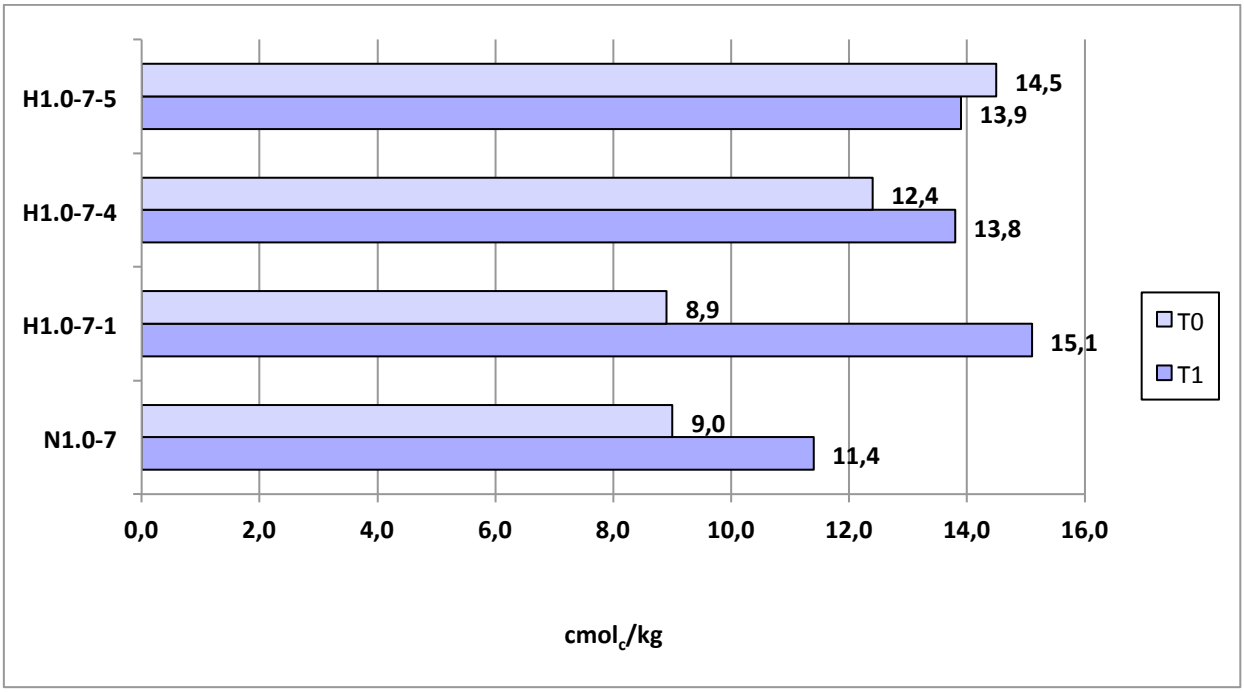


Abbildung 66: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

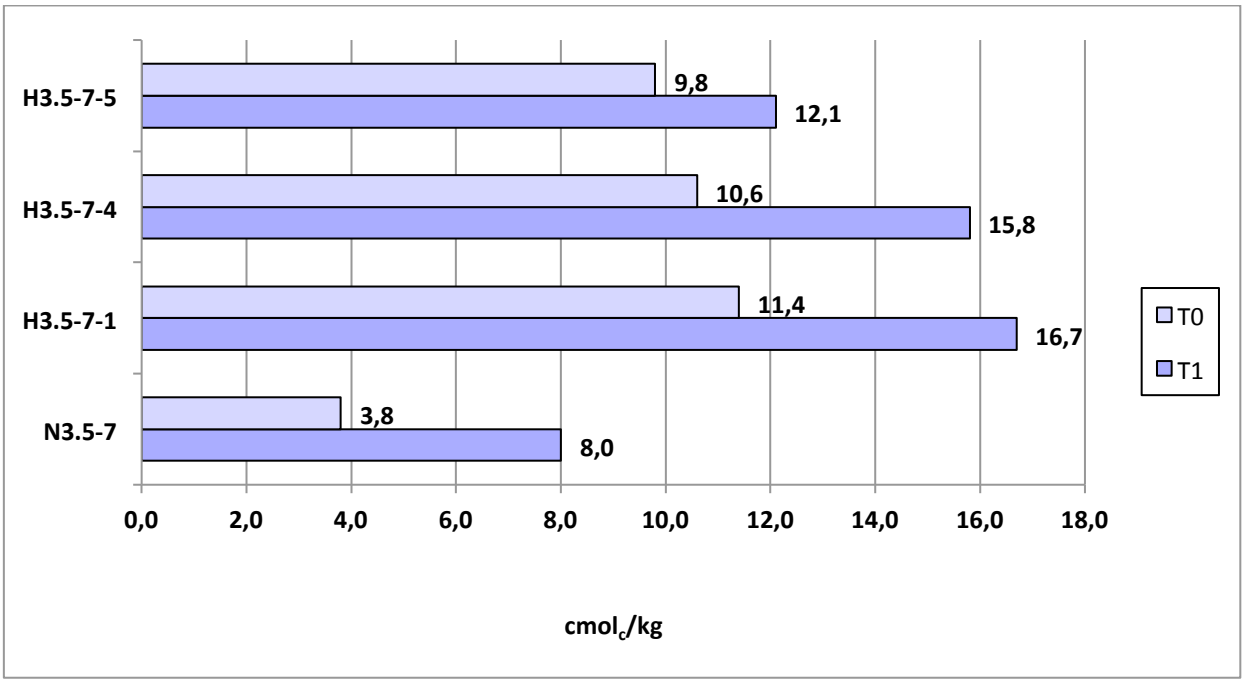


Abbildung 67: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

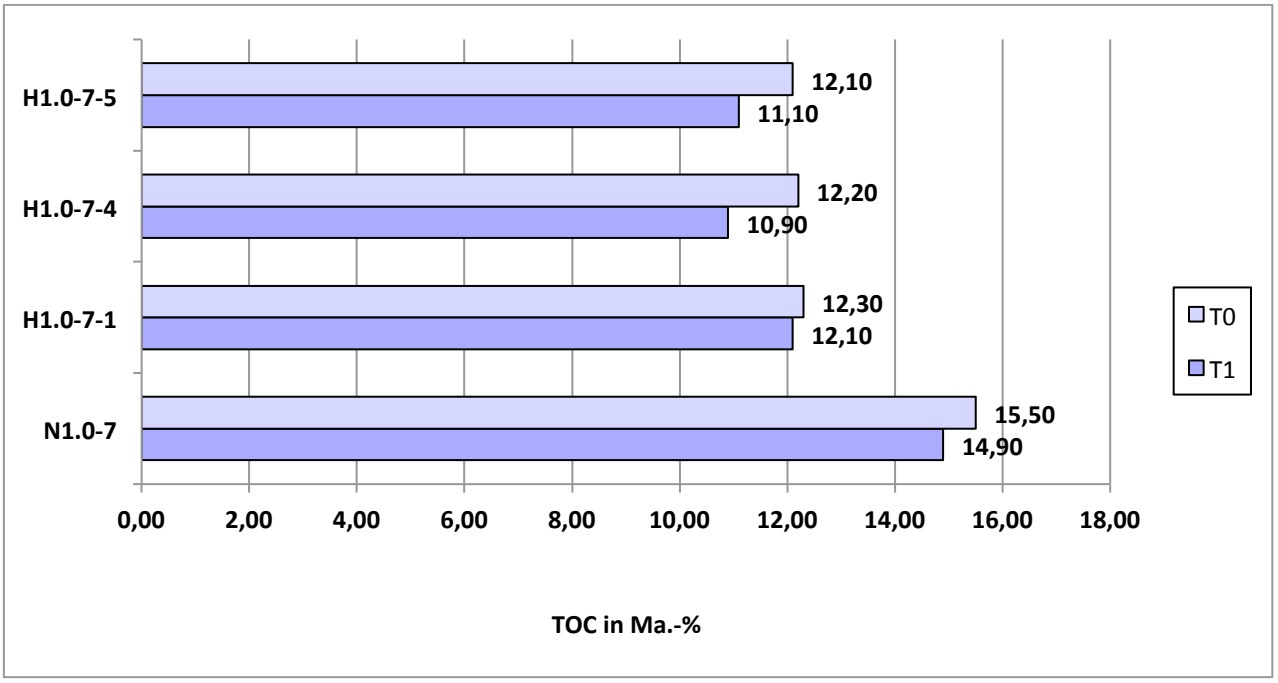


Abbildung 68: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

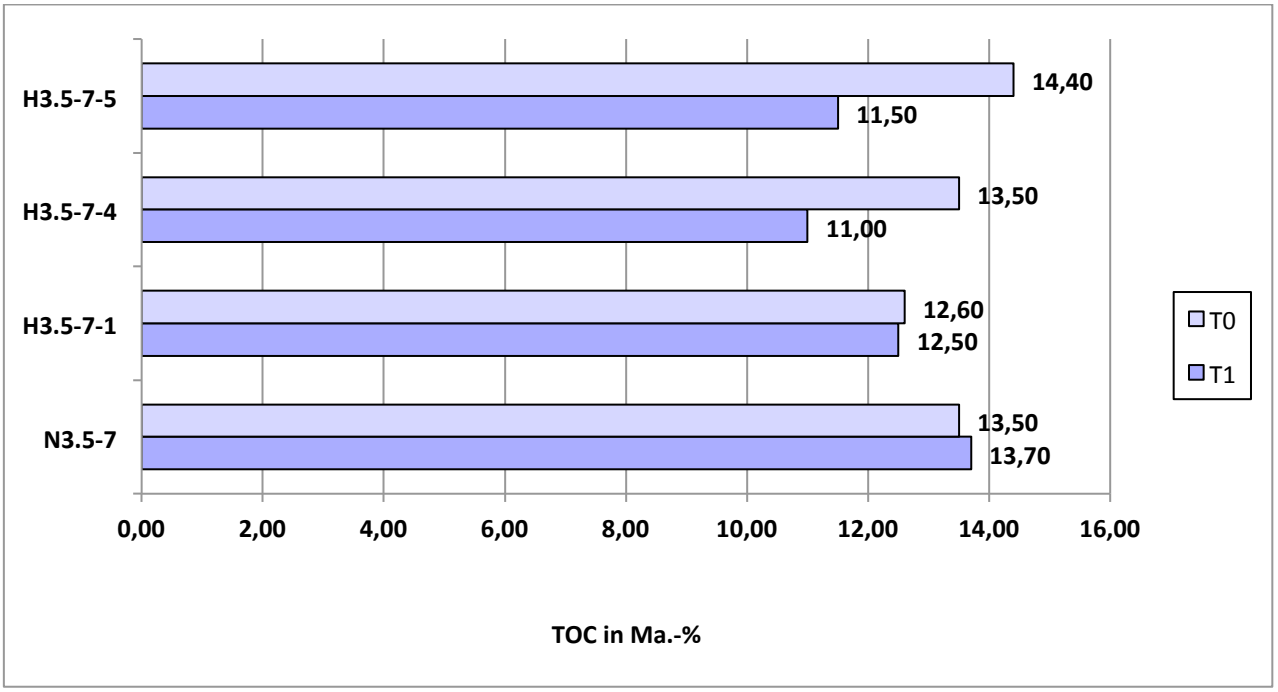


Abbildung 69: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

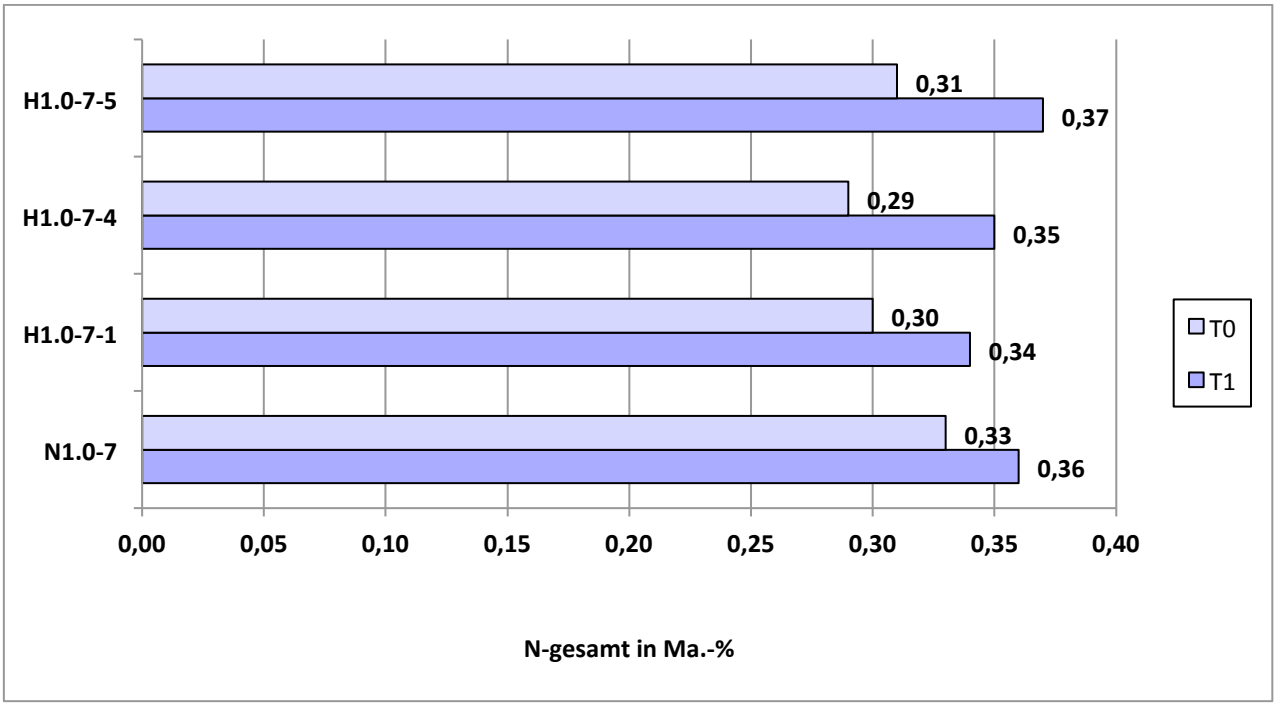


Abbildung 70: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

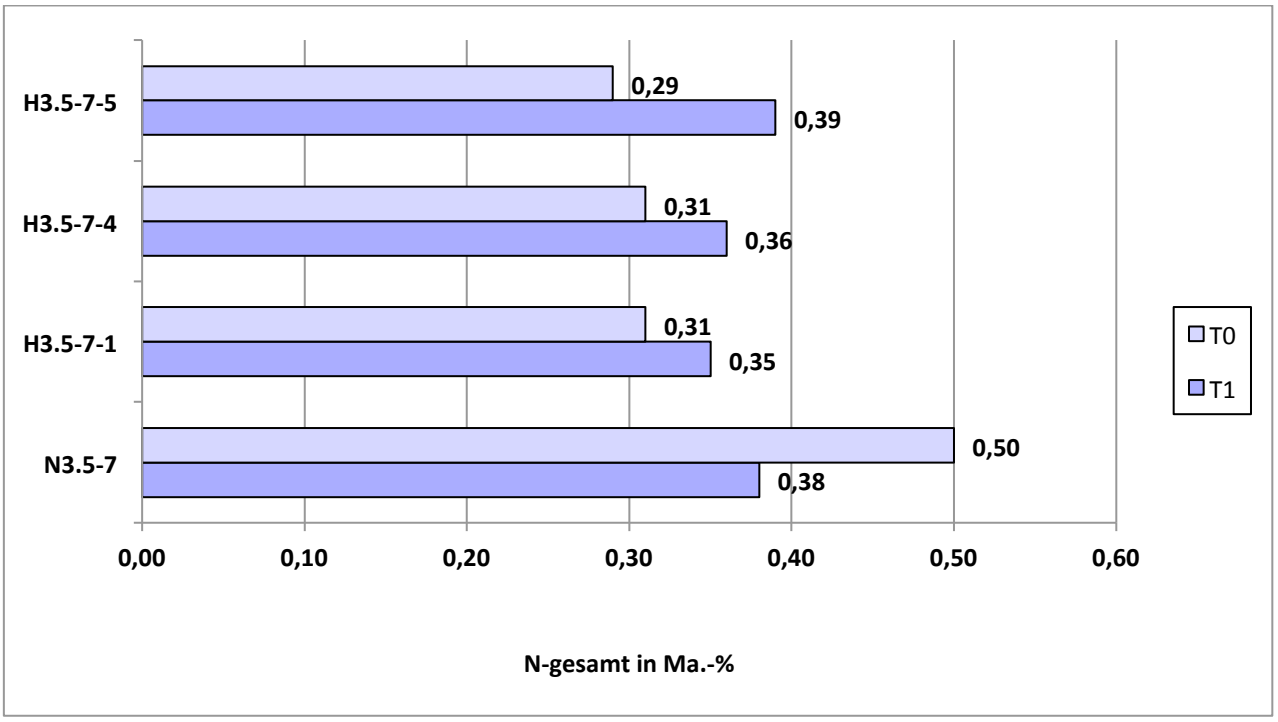


Abbildung 71: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor uns nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

Anlage 6.4 Versuchsreihe 1 –VOC

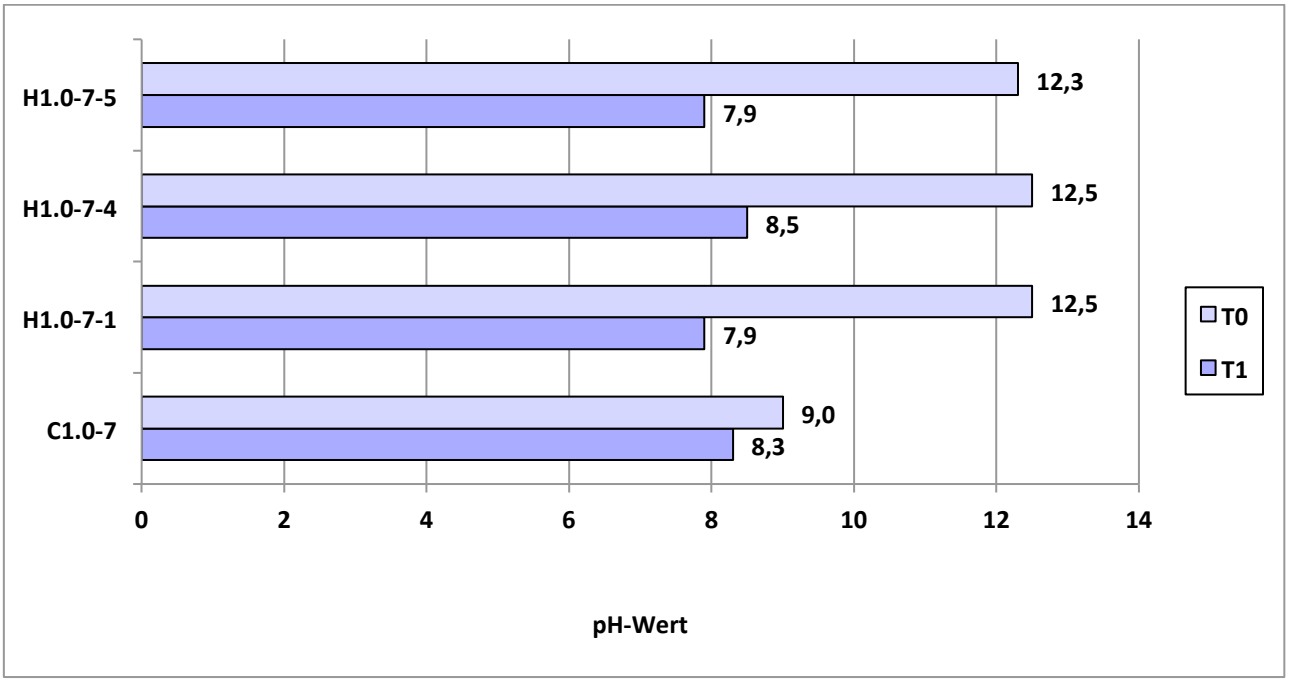


Abbildung 72: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

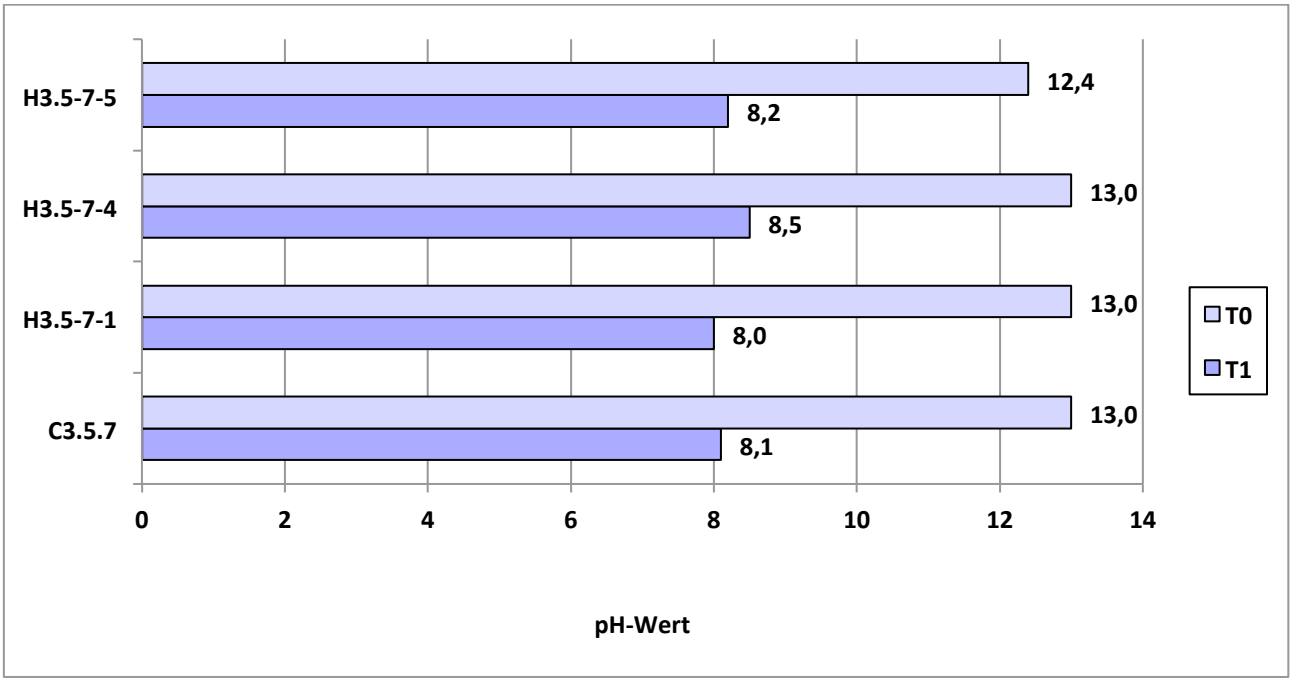


Abbildung 73: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

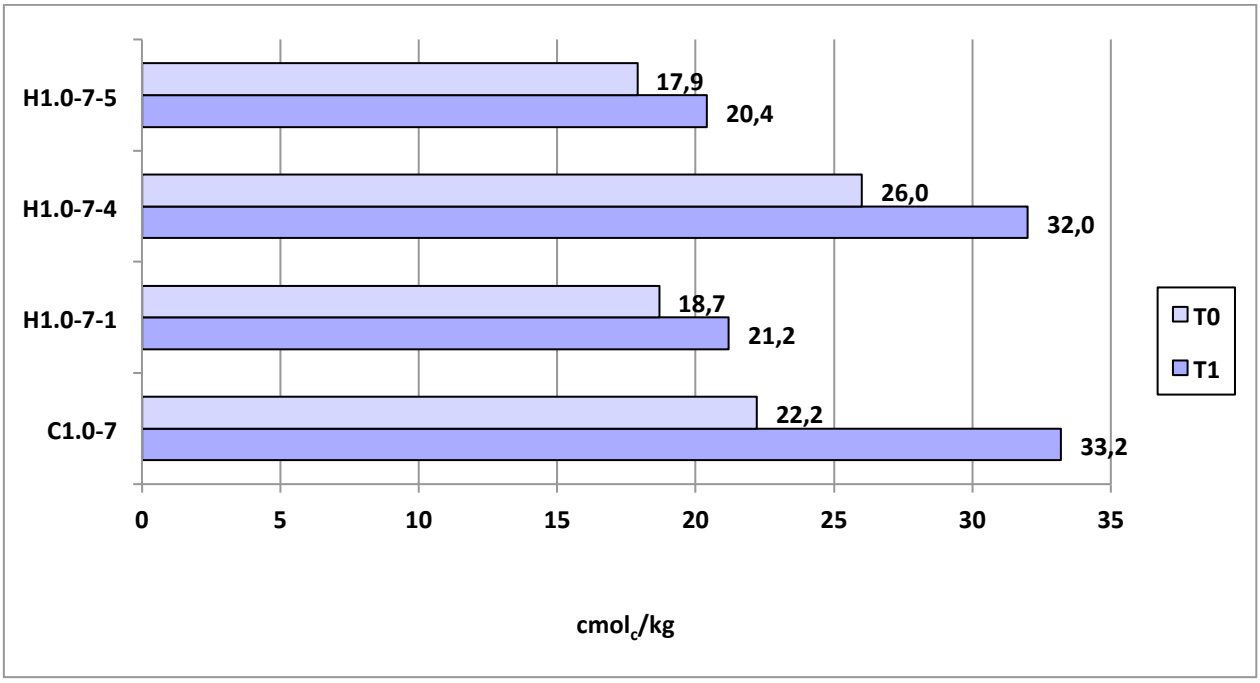


Abbildung 74: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

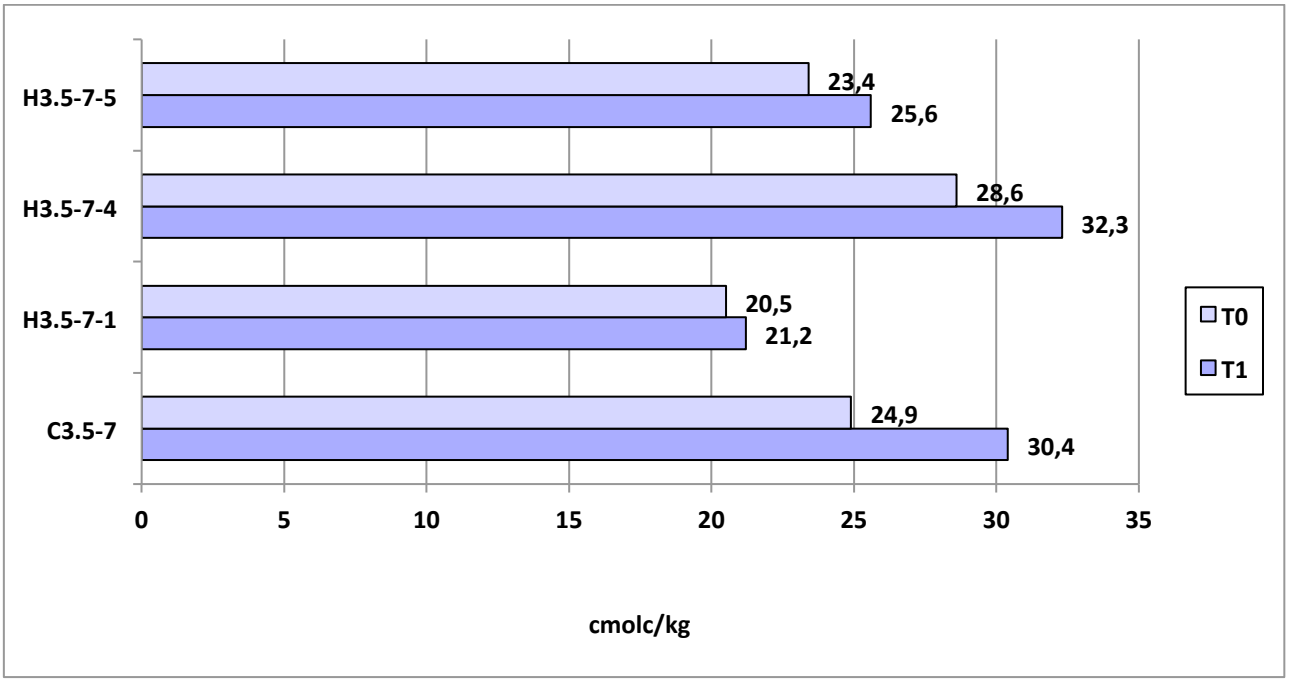


Abbildung 75: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

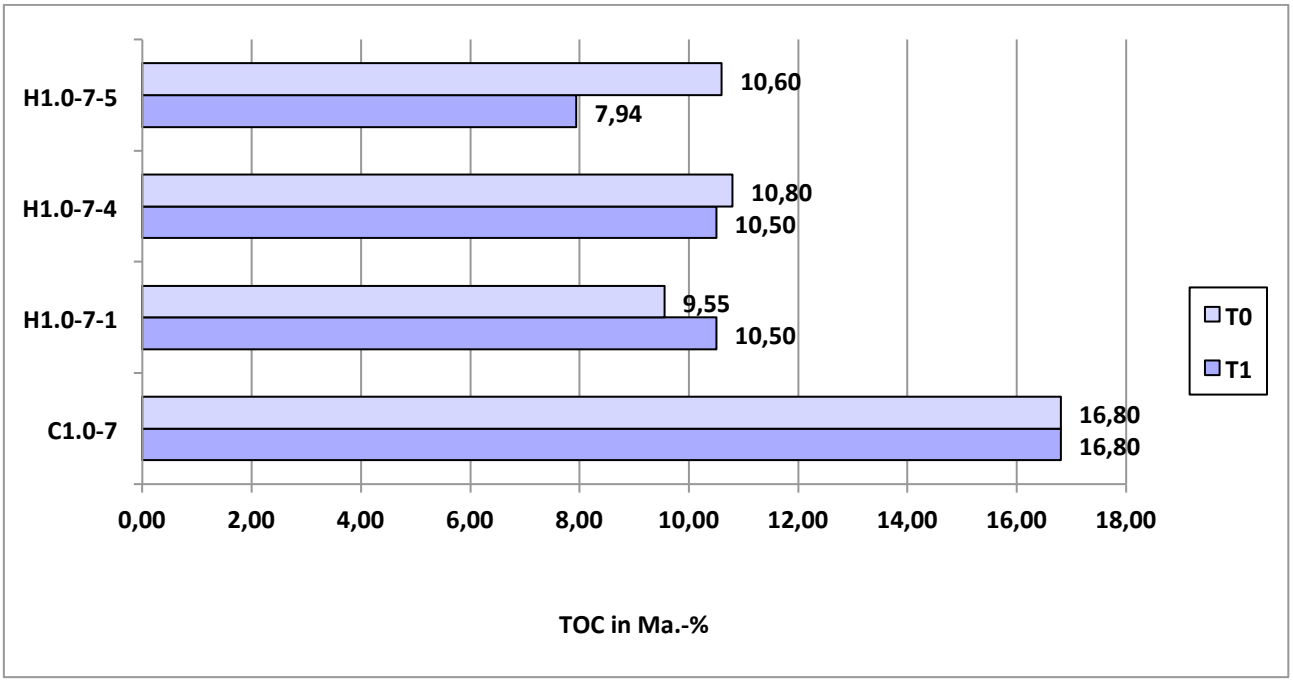


Abbildung 76: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

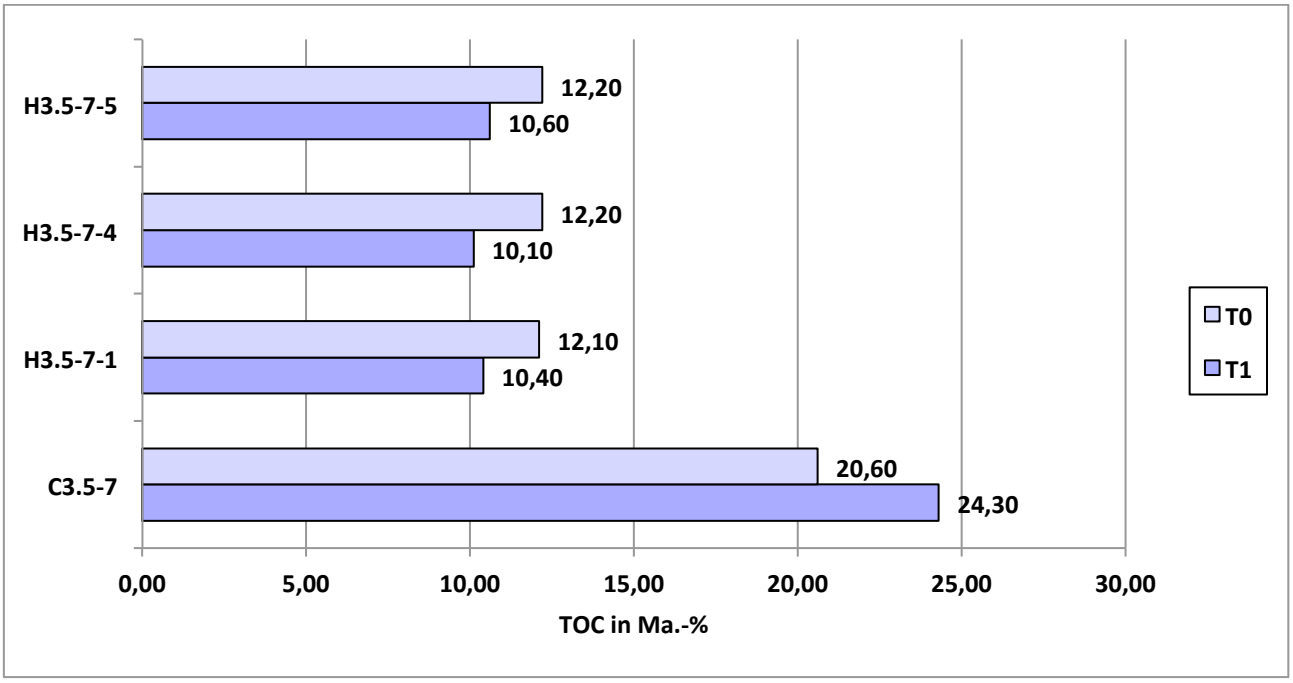


Abbildung 77: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

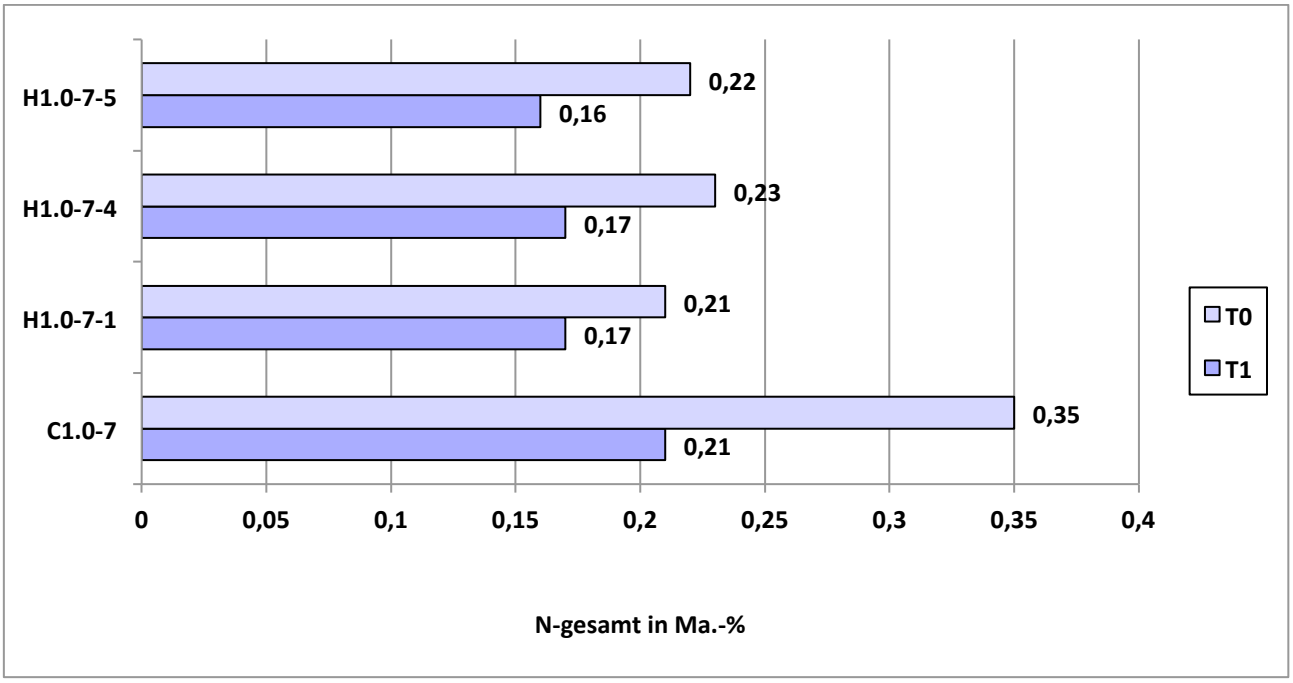


Abbildung 78: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

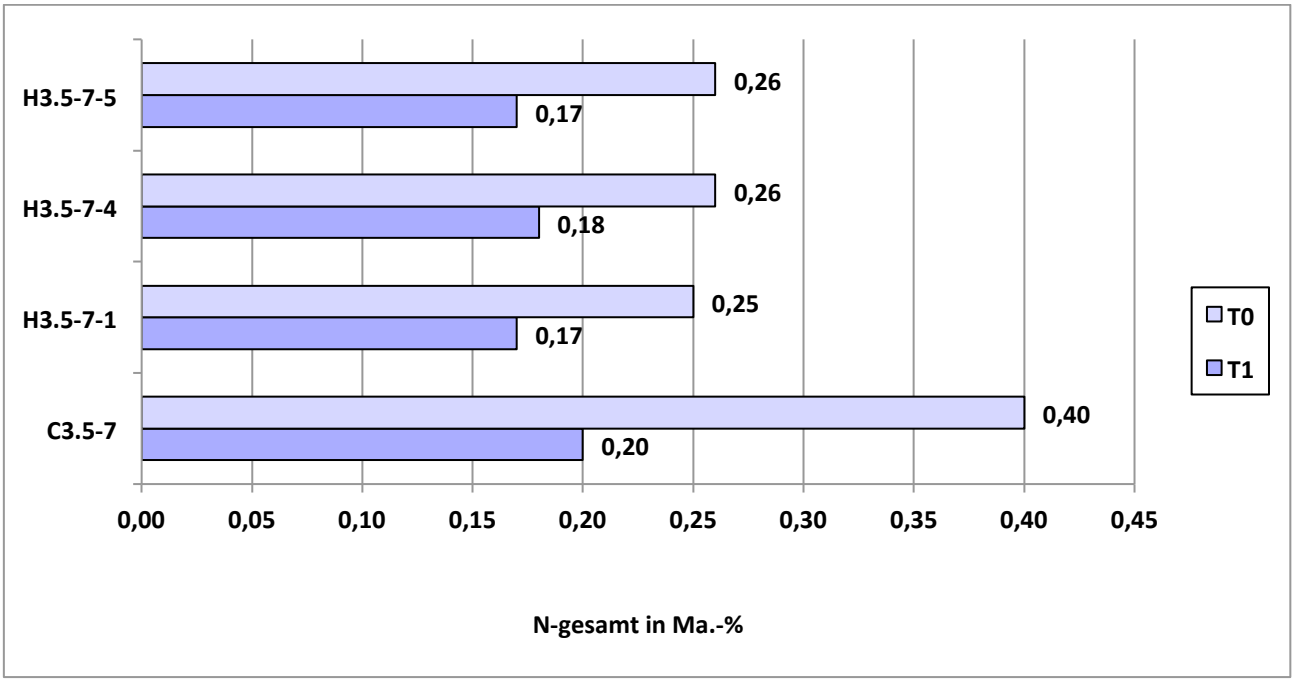


Abbildung 79: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

Anlage 6.5 – Versuchsreihe 2 VOC

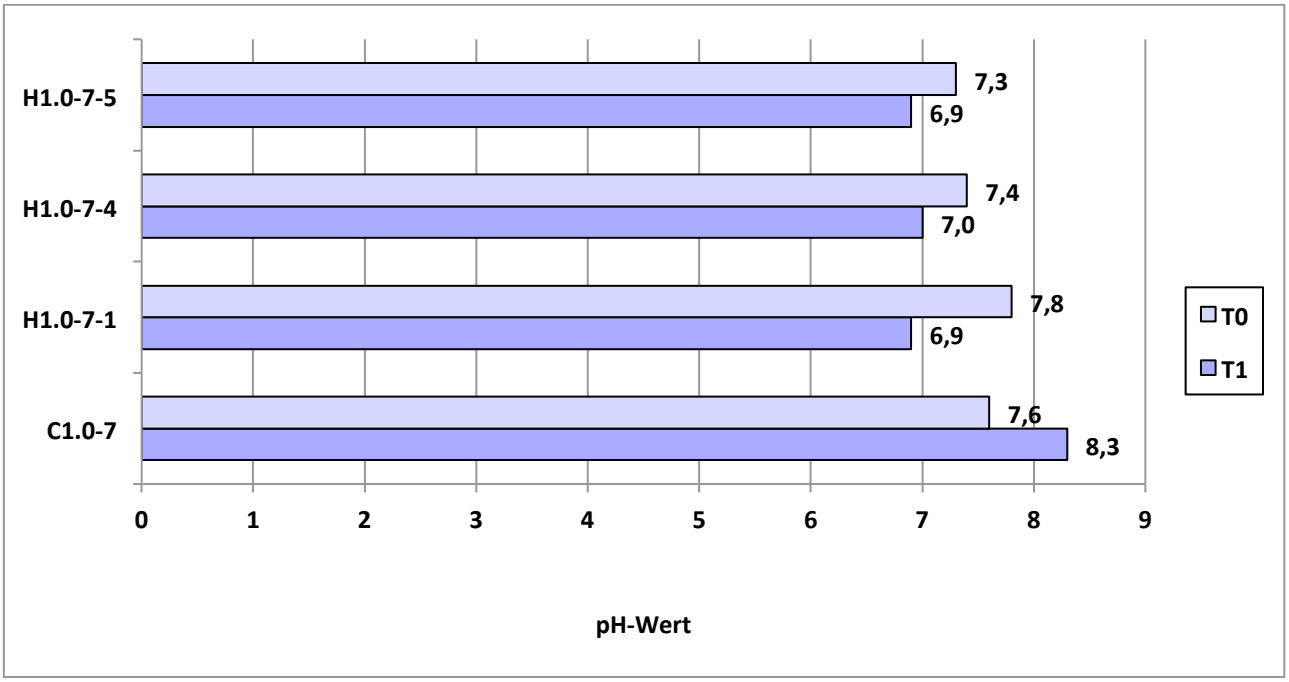


Abbildung 80: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

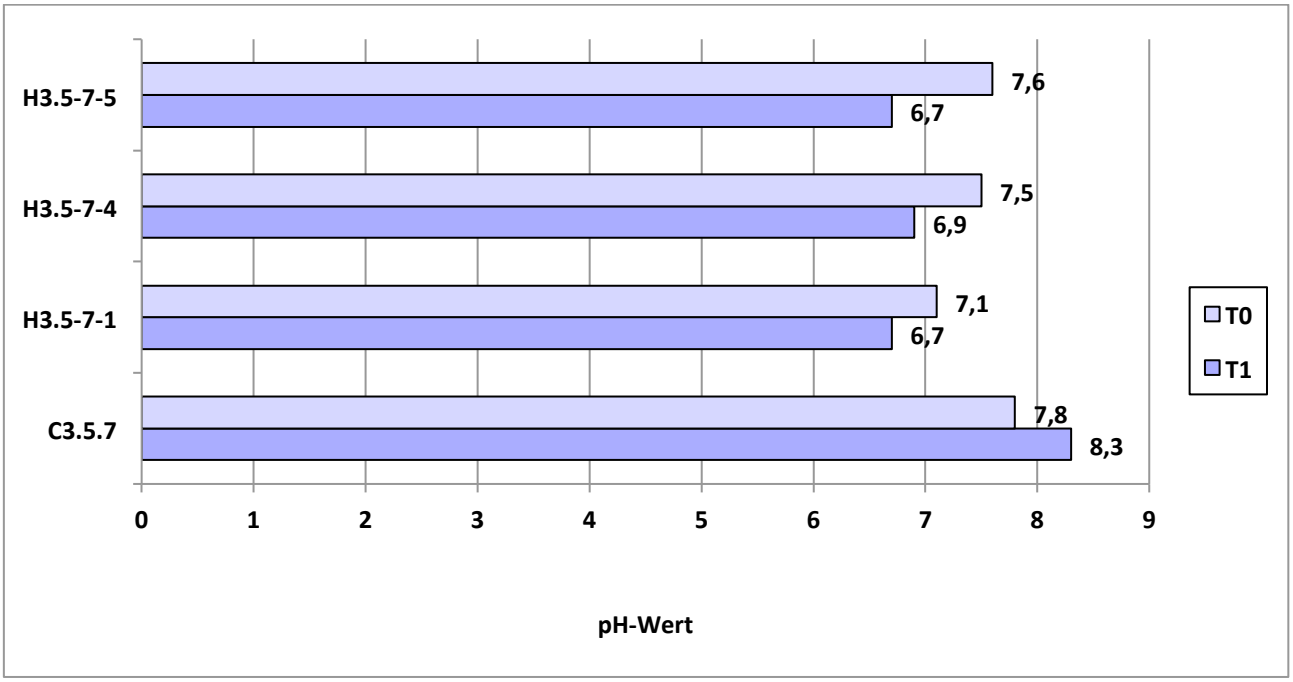


Abbildung 81: Gegenüberstellung der pH-Werte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

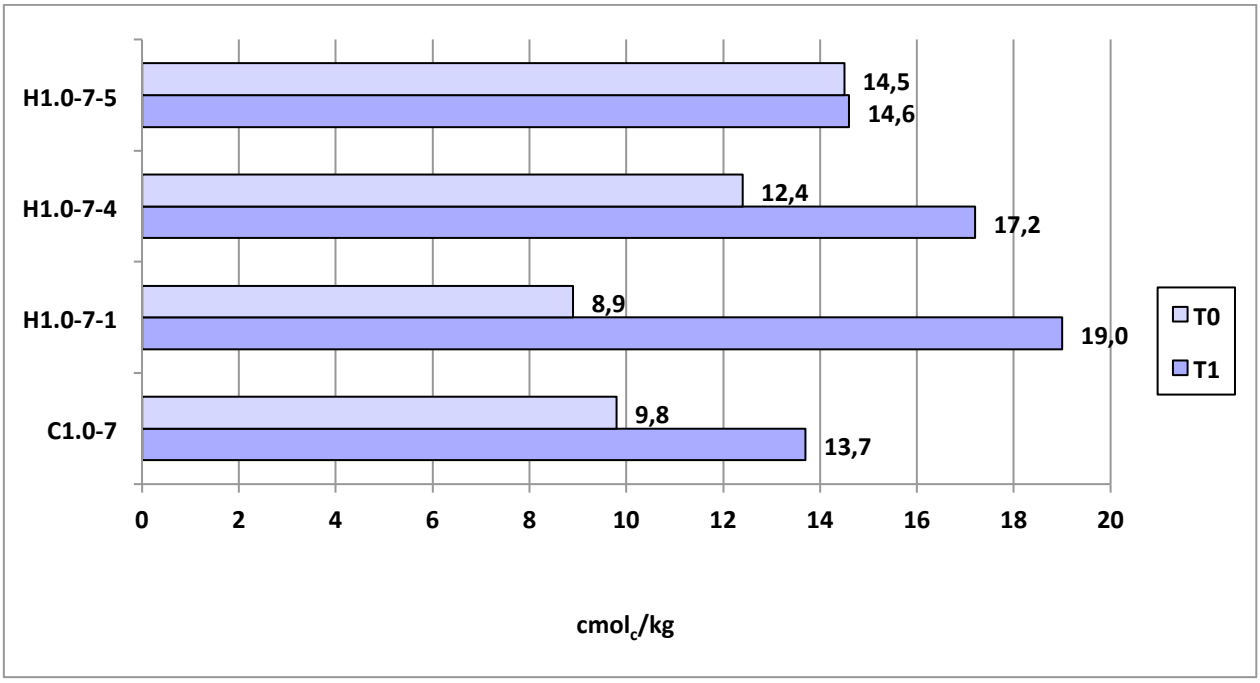


Abbildung 82: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

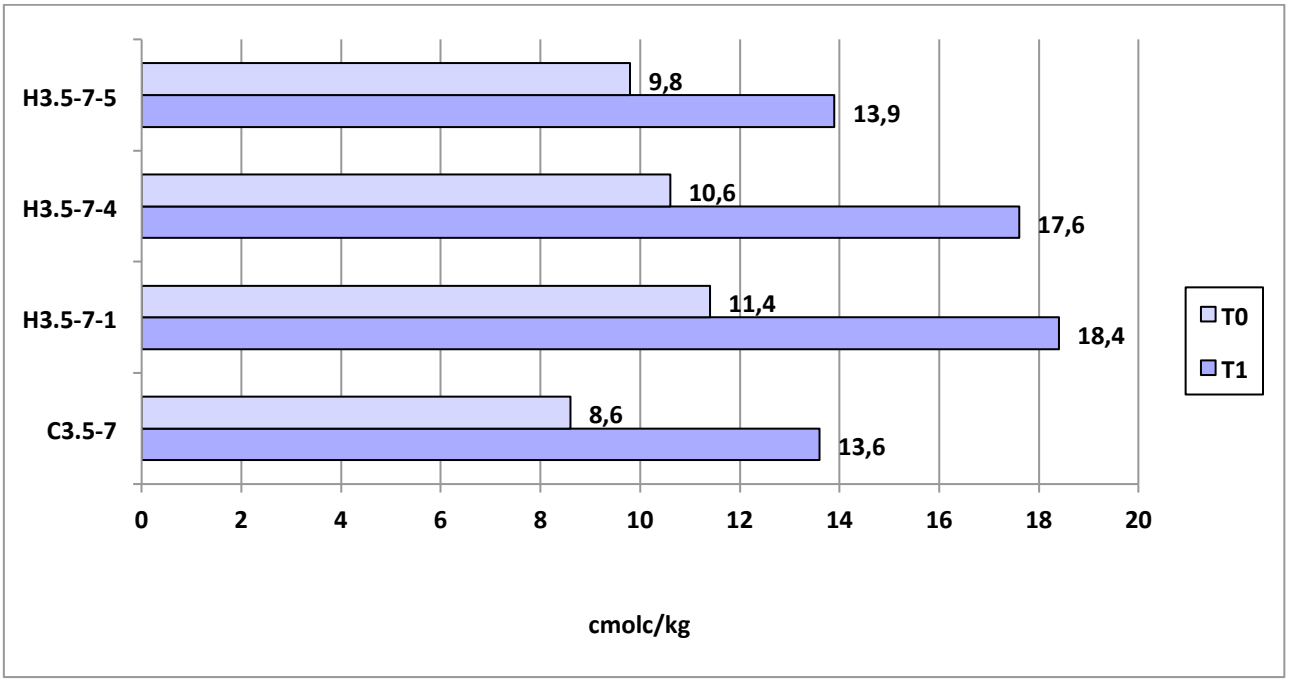


Abbildung 83: Gegenüberstellung der KAK vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

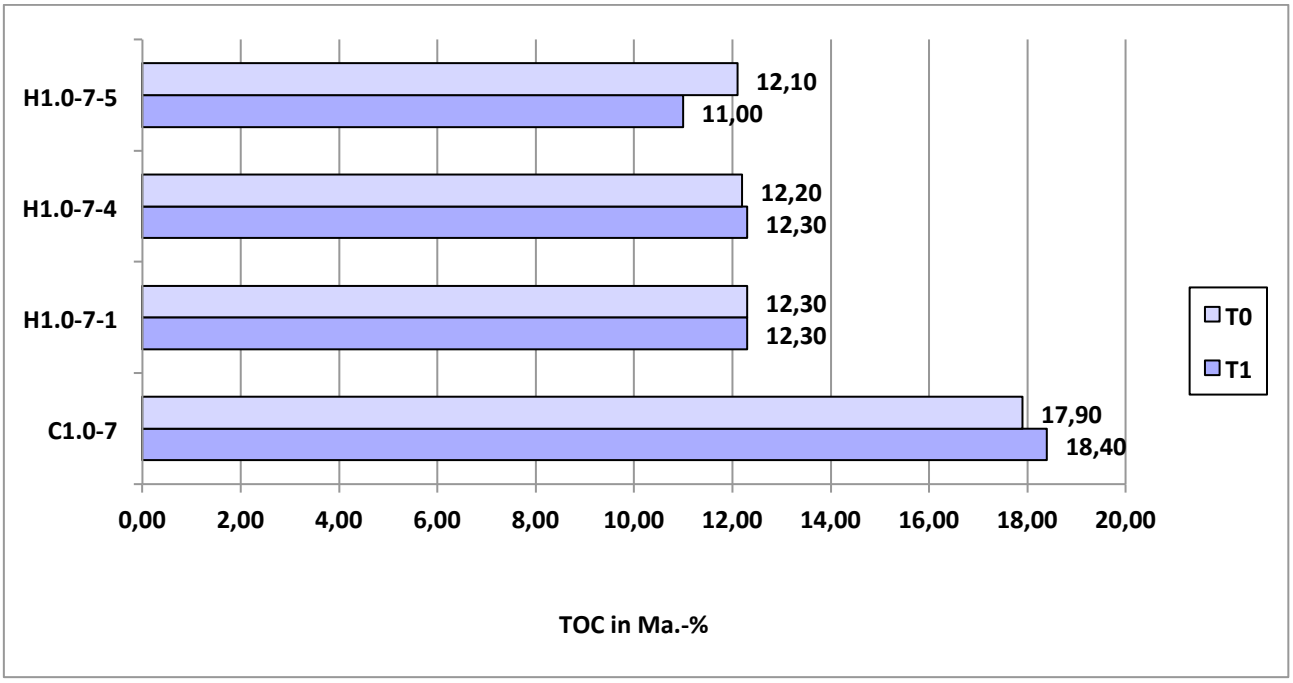


Abbildung 84: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

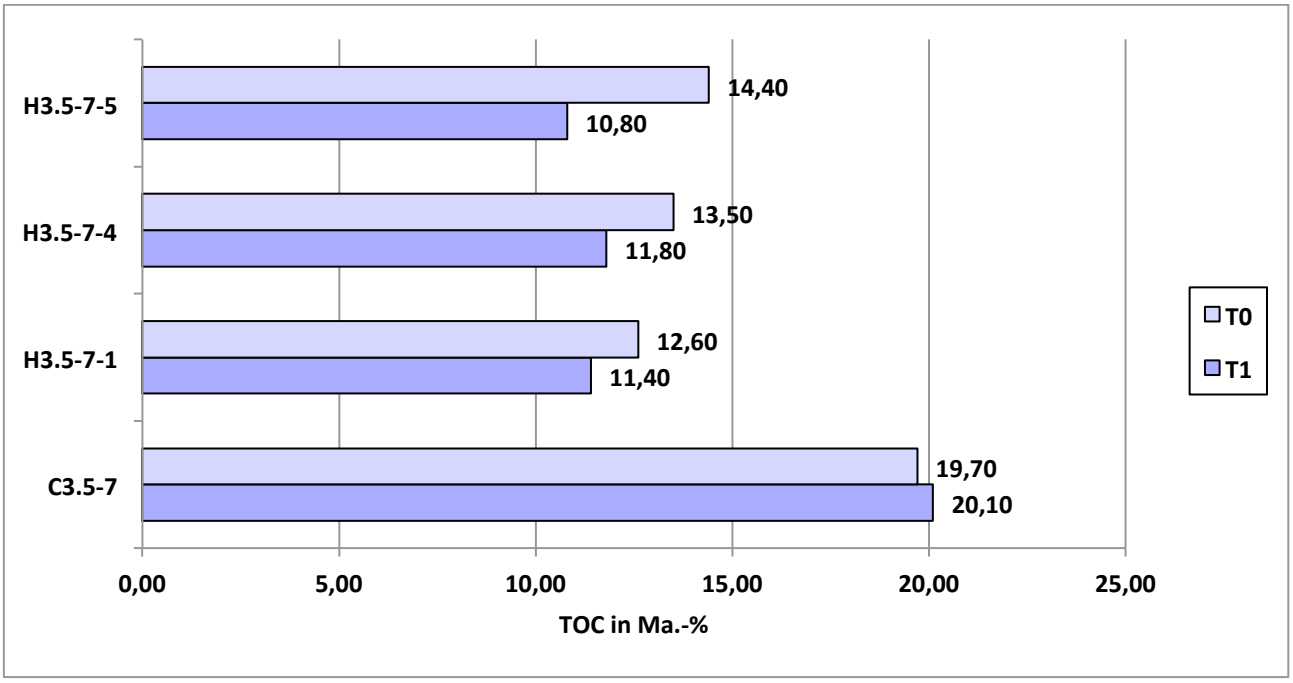


Abbildung 85: Gegenüberstellung der TOC-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

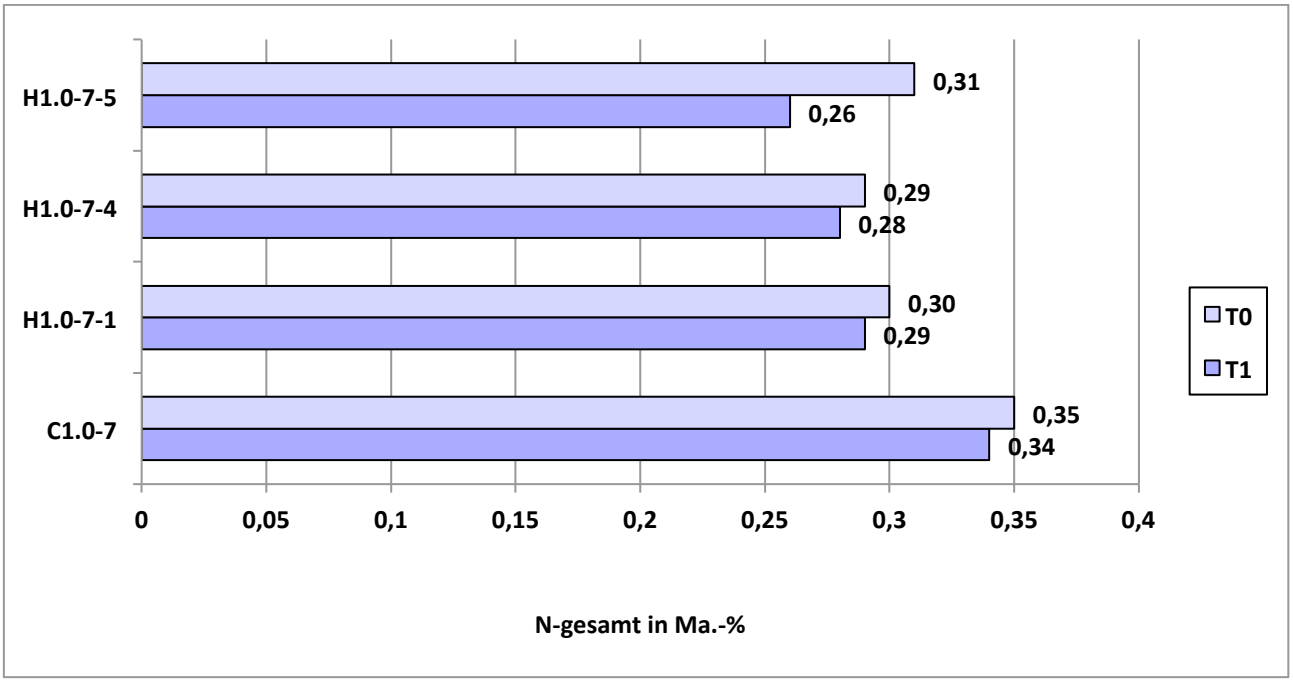


Abbildung 86: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (10% HS-Anteil)

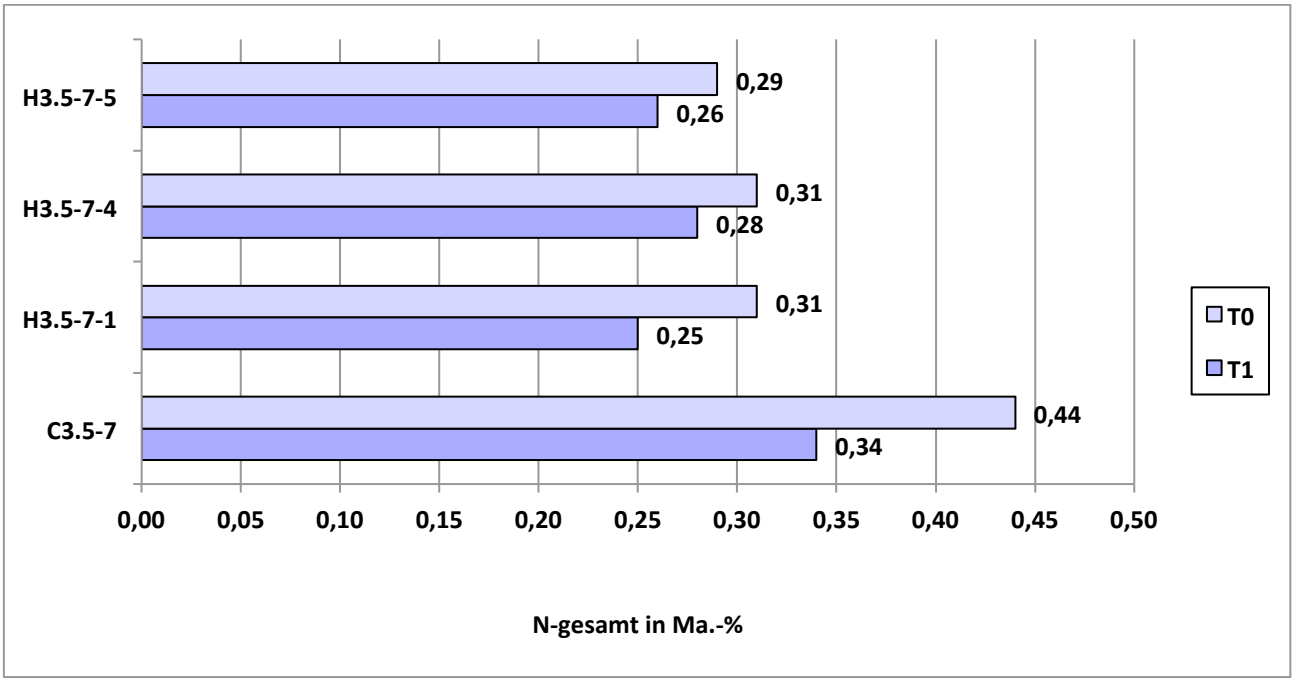


Abbildung 87: Gegenüberstellung der N-gesamt-Gehalte vor und nach den Versuchen (35% HS-Anteil)

Anlage 7 – Physiko-chemische Untersuchungen der Pellets aus dem Praxisversuch

Anlage 7.1 – Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen

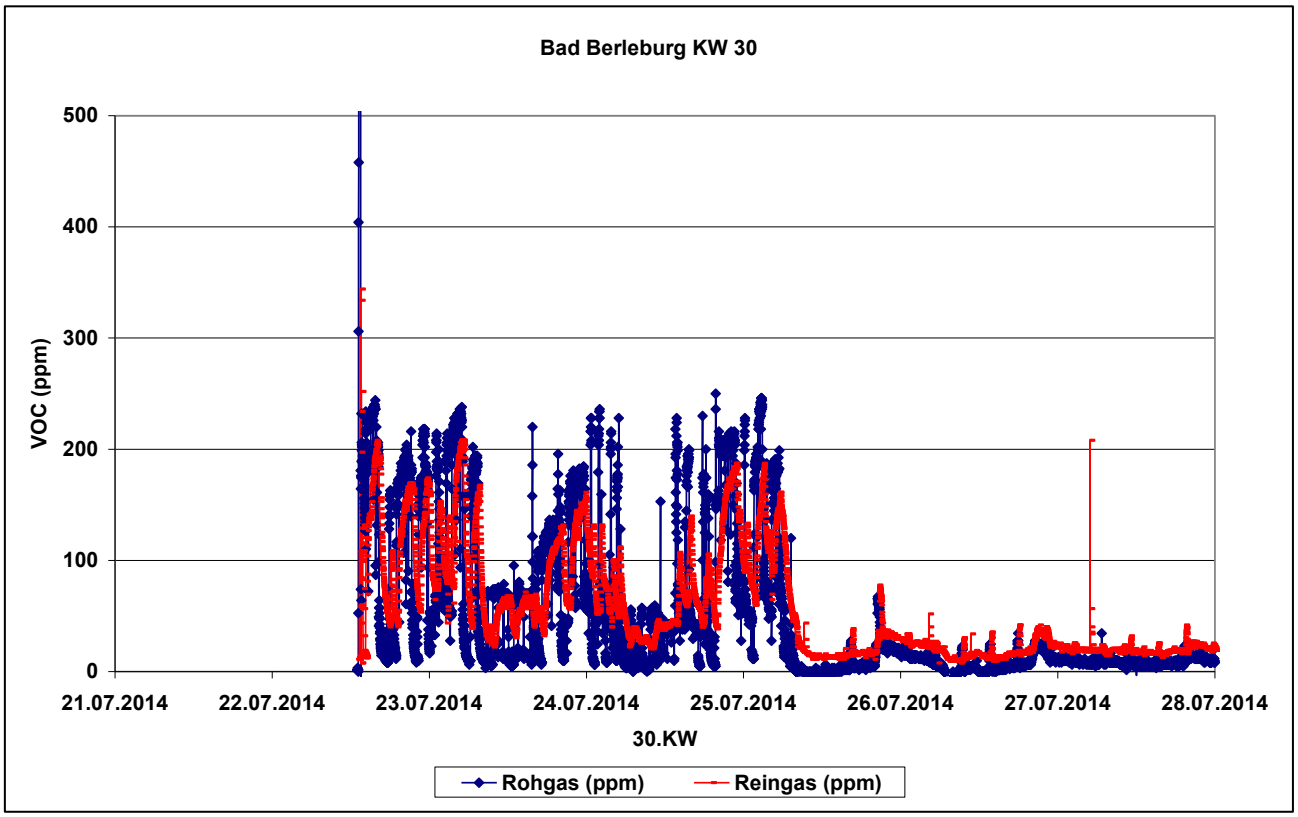


Abbildung 88: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 30. Kalenderwoche

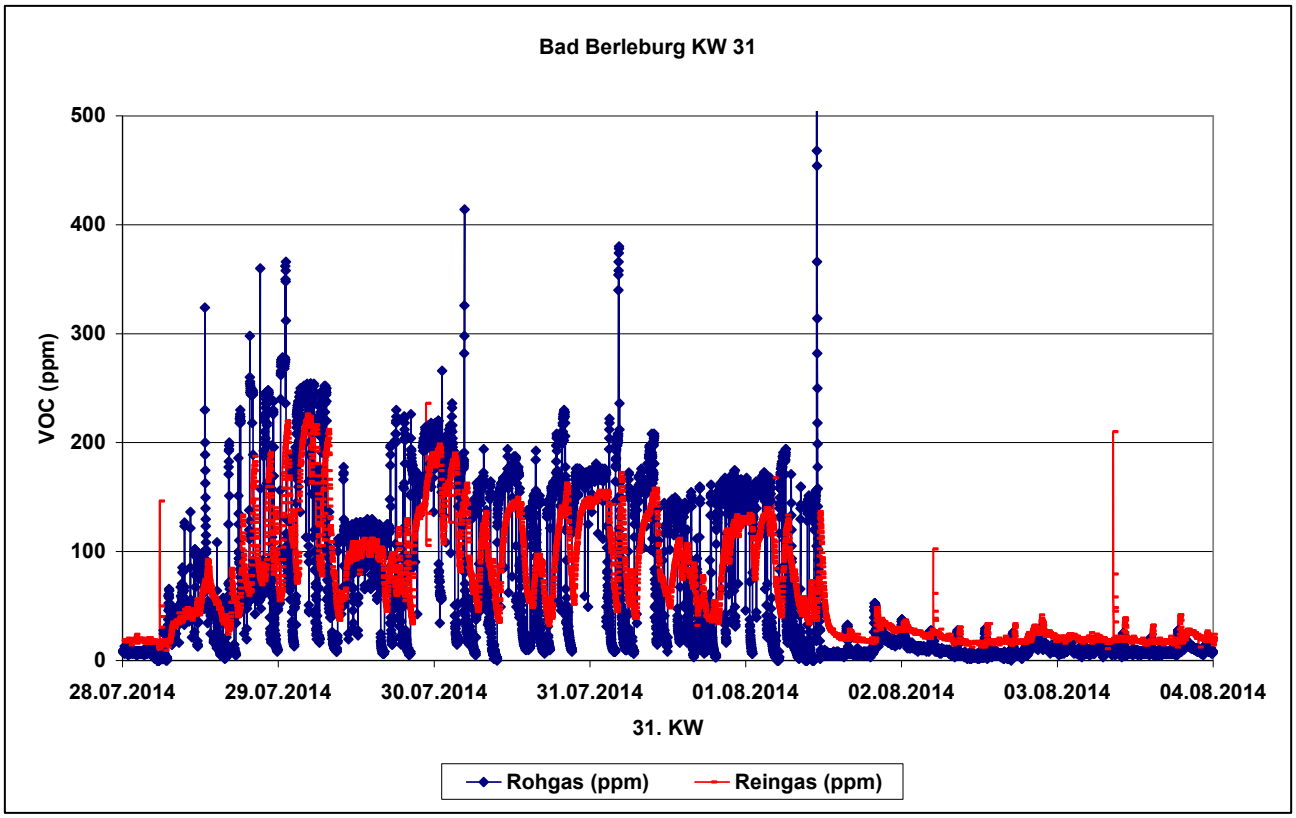


Abbildung 89: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 31. Kalenderwoche

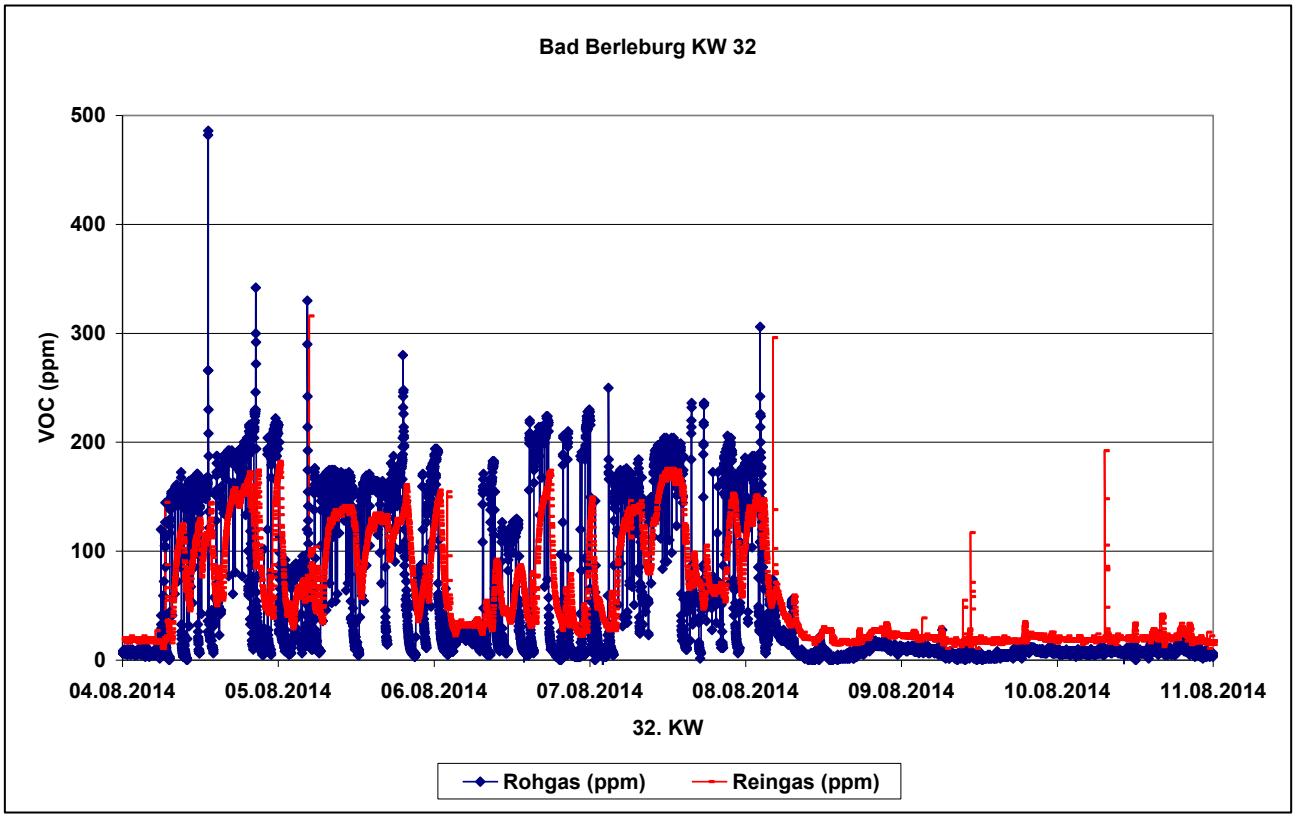


Abbildung 90: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 32. Kalenderwoche

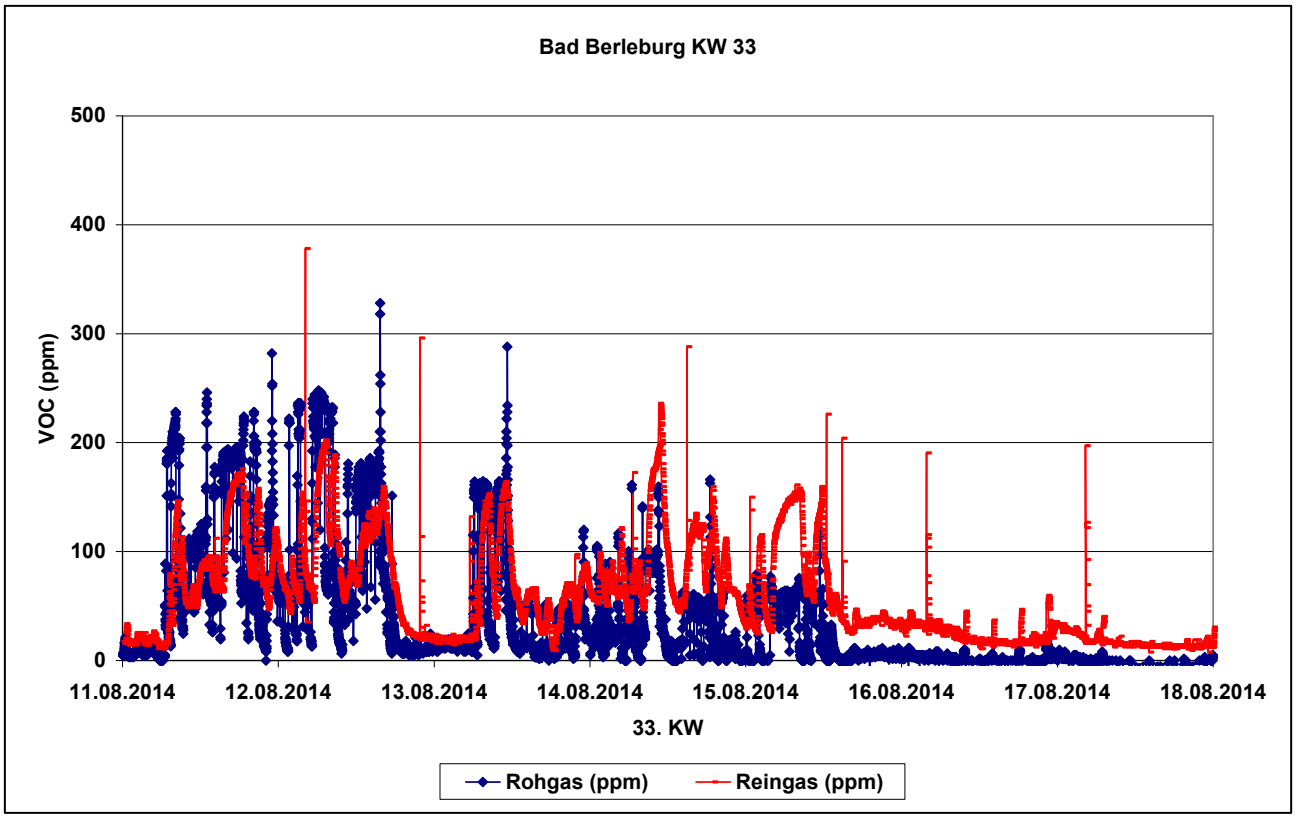


Abbildung 91: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 33. Kalenderwoche

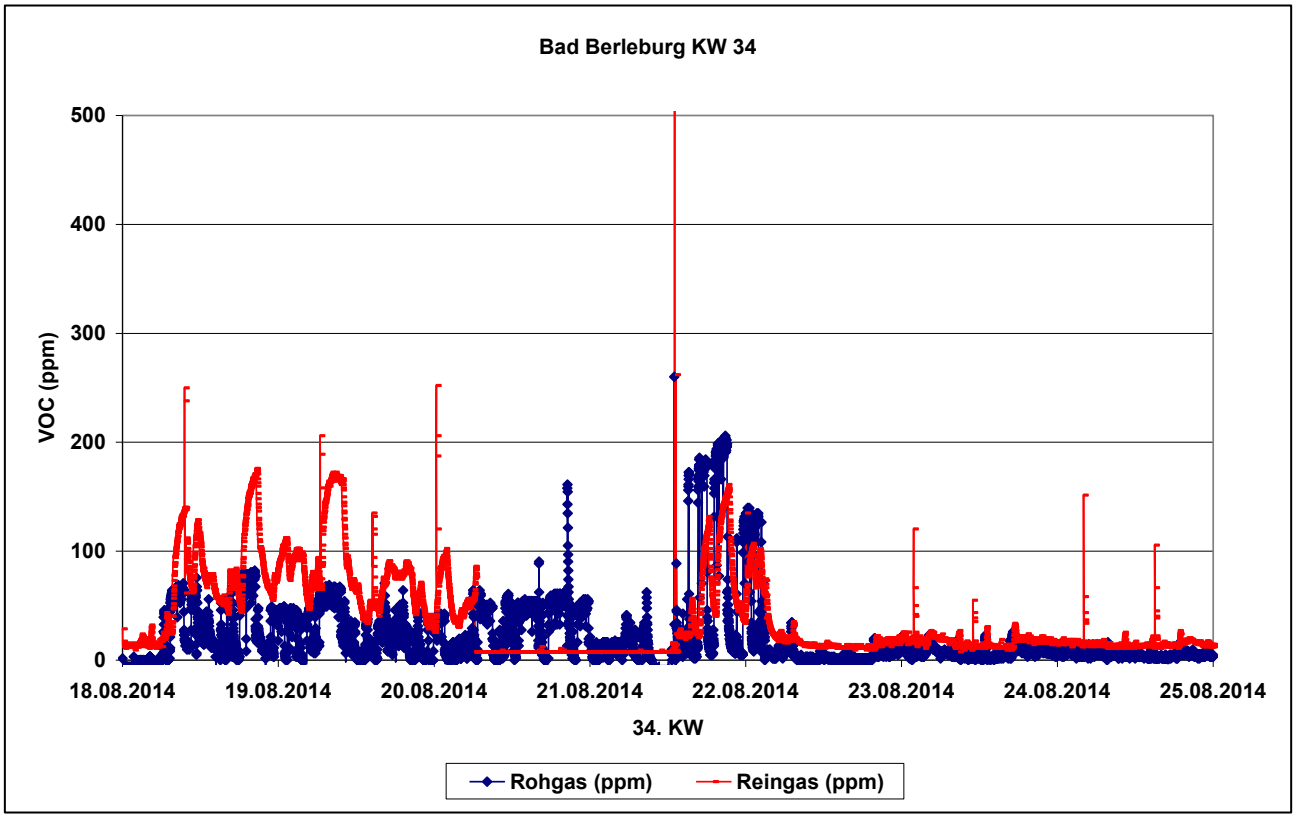


Abbildung 92: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 34. Kalenderwoche

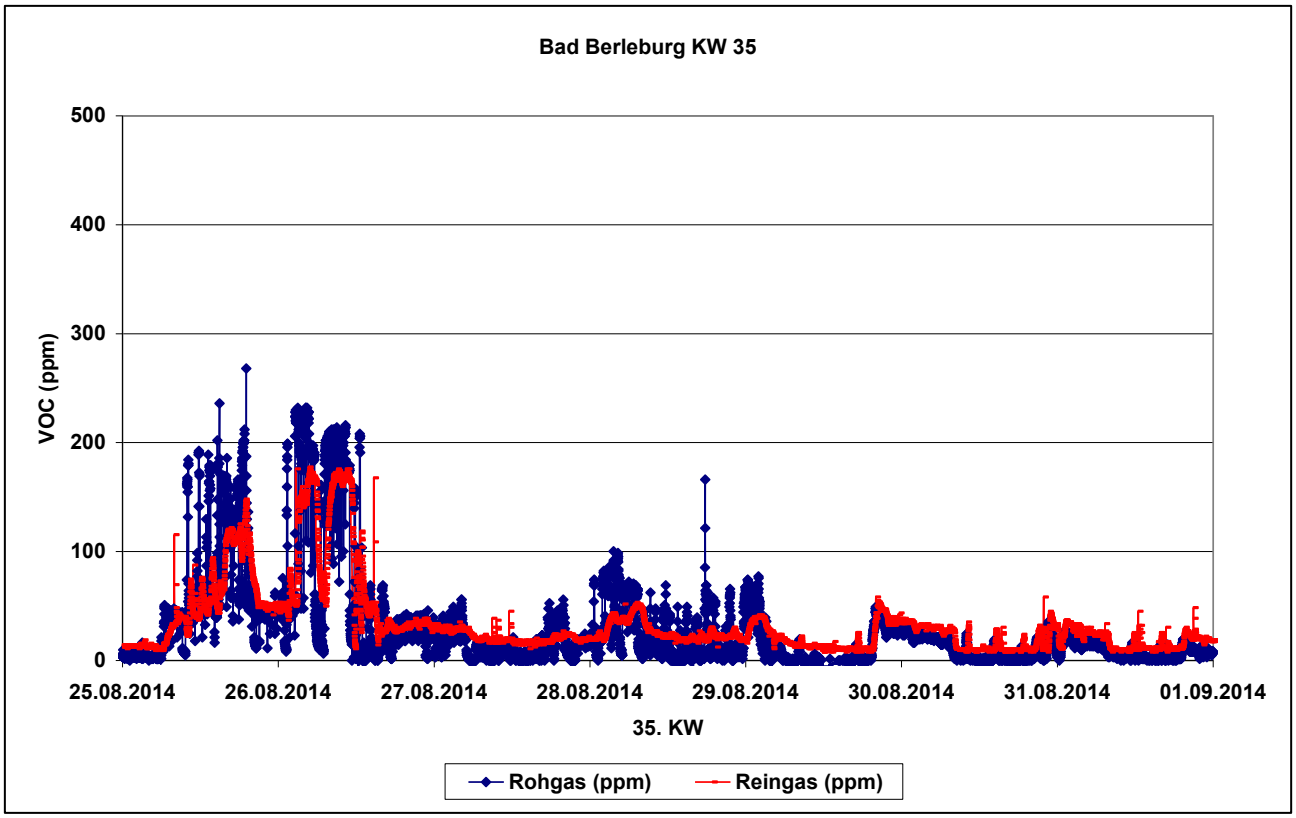


Abbildung 93: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 35. Kalenderwoche

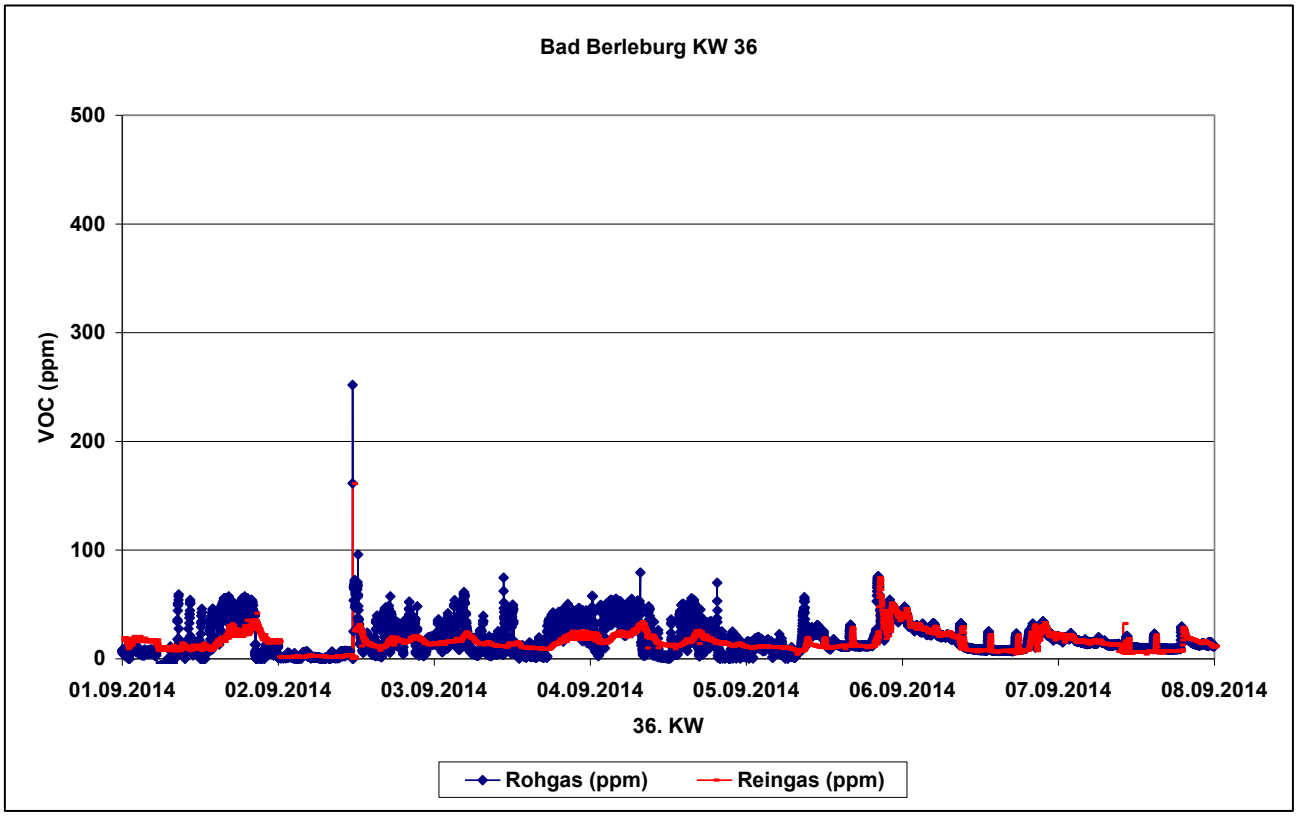


Abbildung 94: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 36. Kalenderwoche

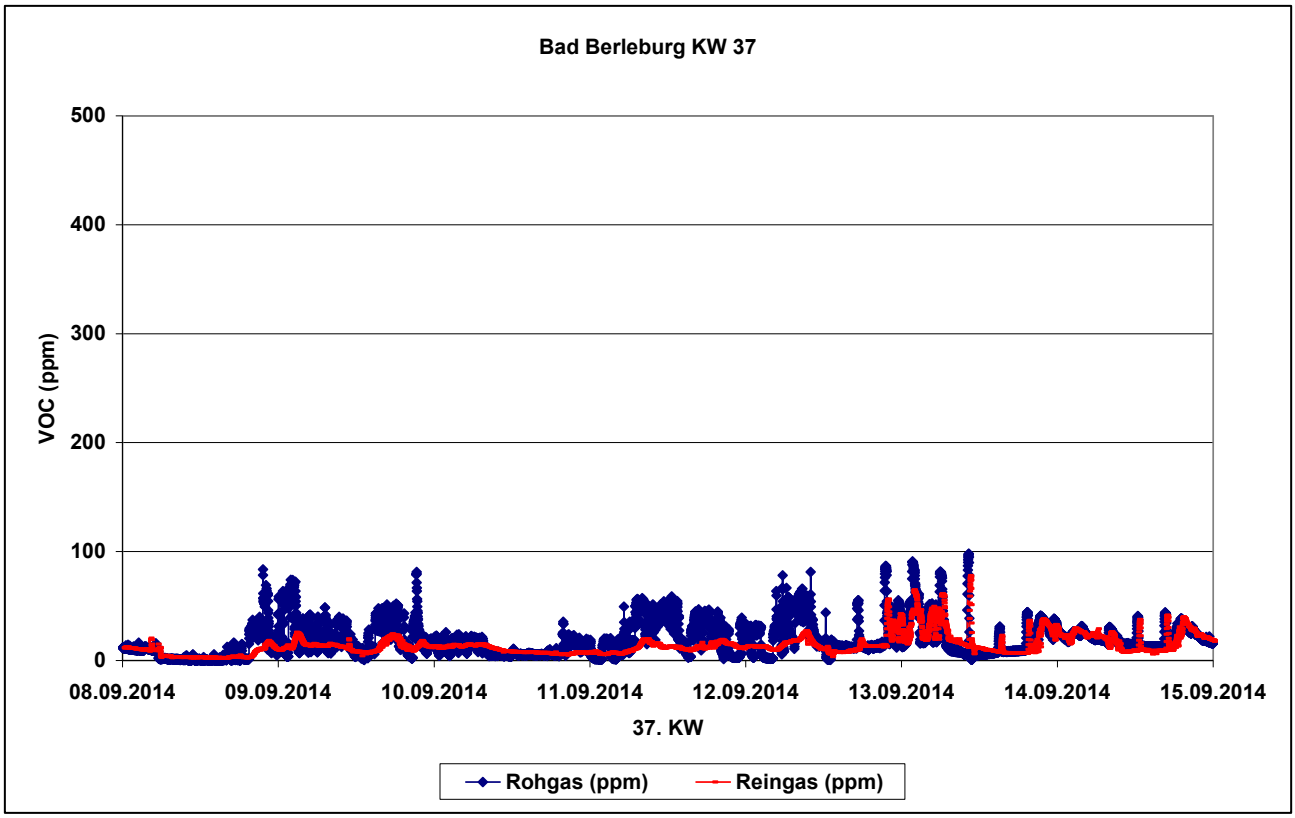


Abbildung 95: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 37. Kalenderwoche

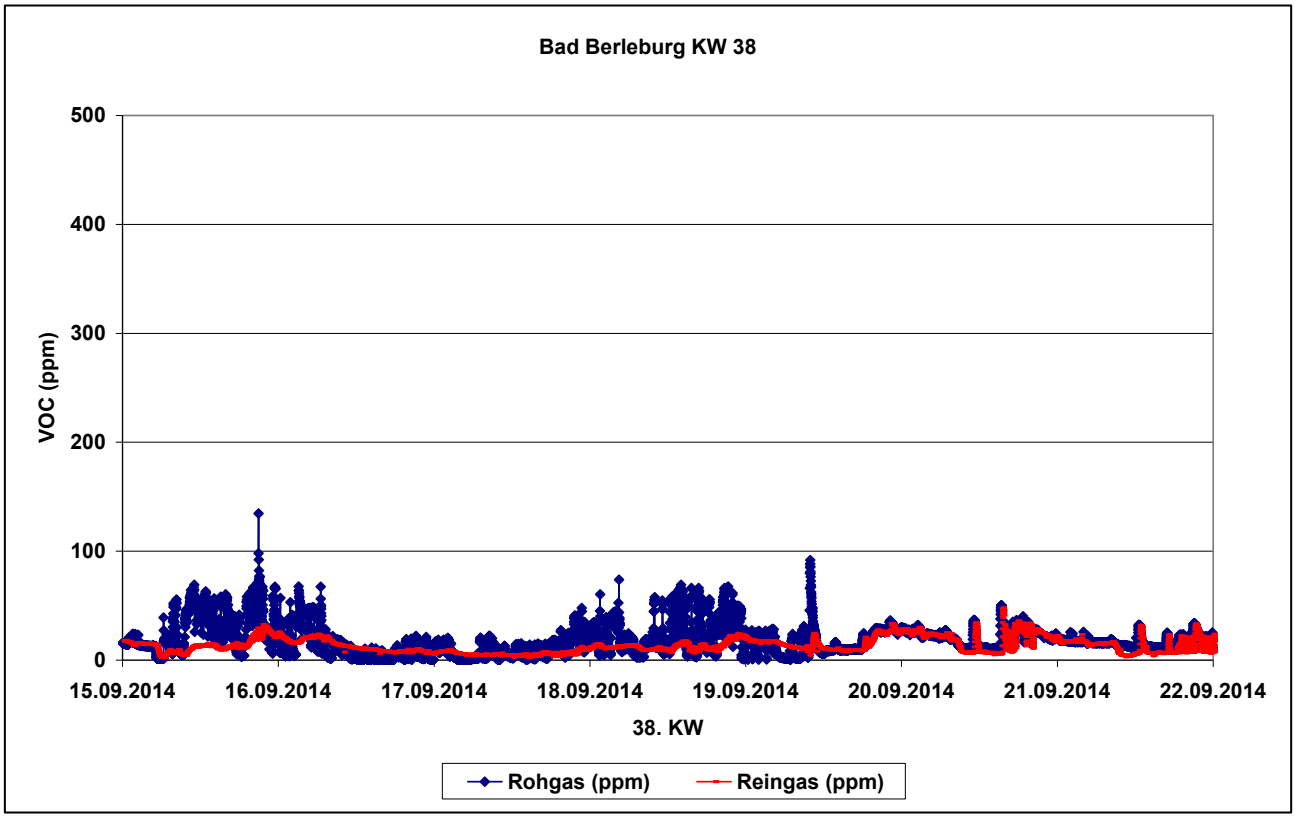


Abbildung 96: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 38. Kalenderwoche

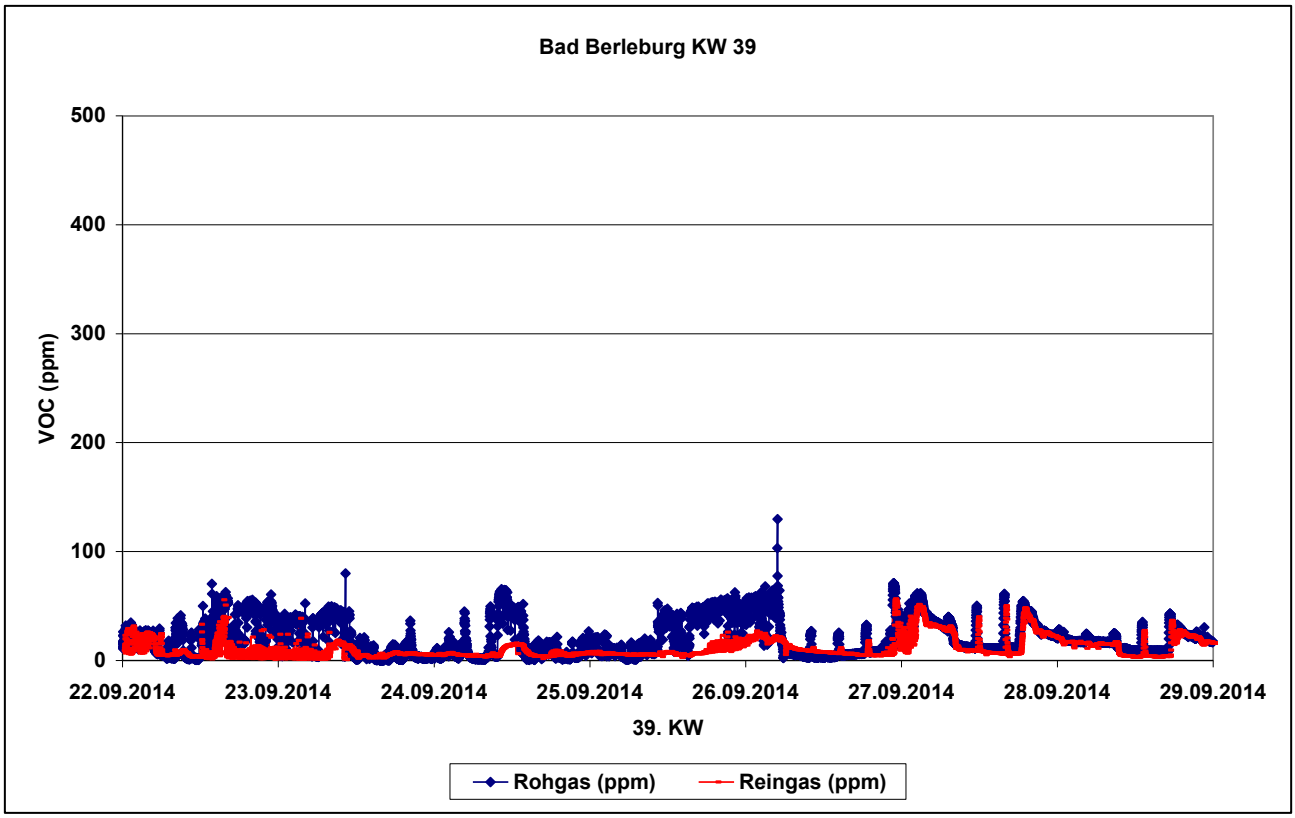


Abbildung 97: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 39. Kalenderwoche

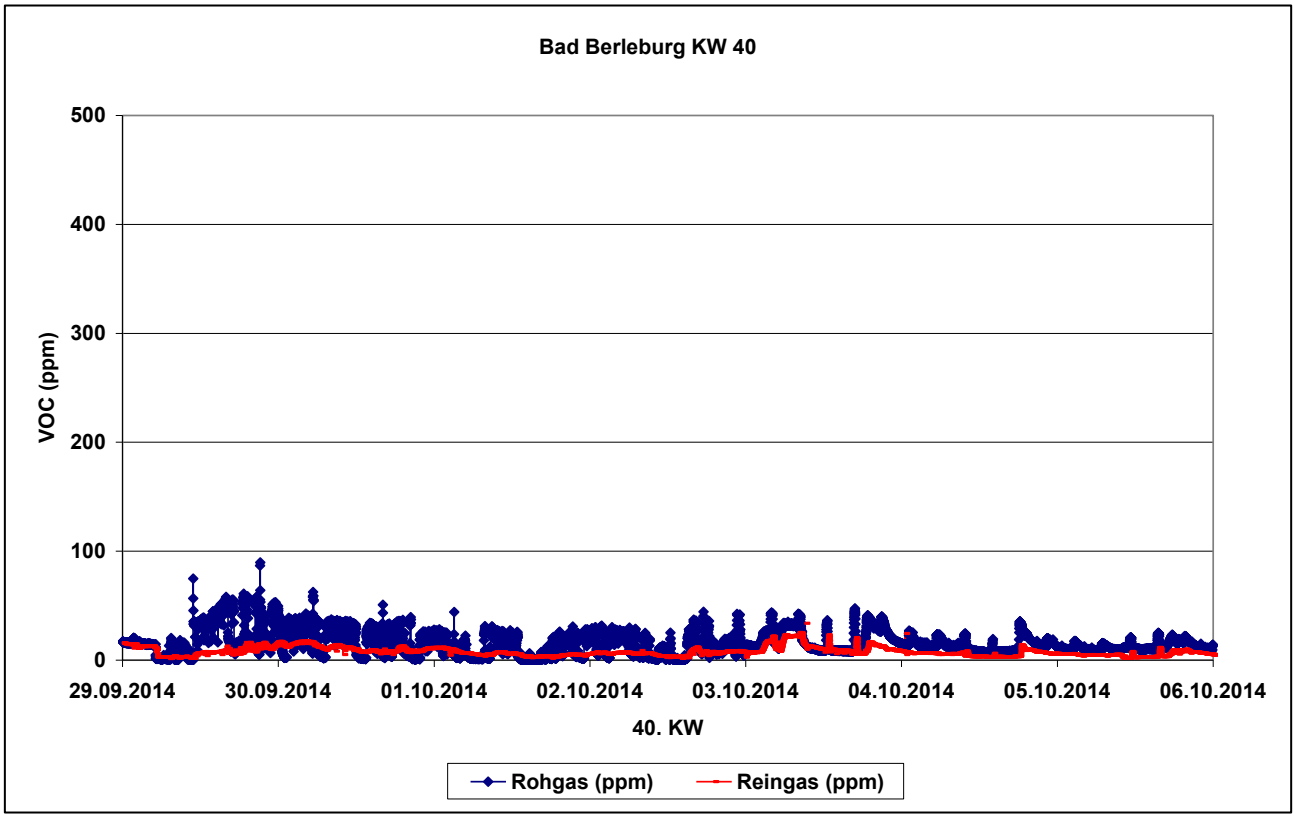


Abbildung 98: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 40. Kalenderwoche

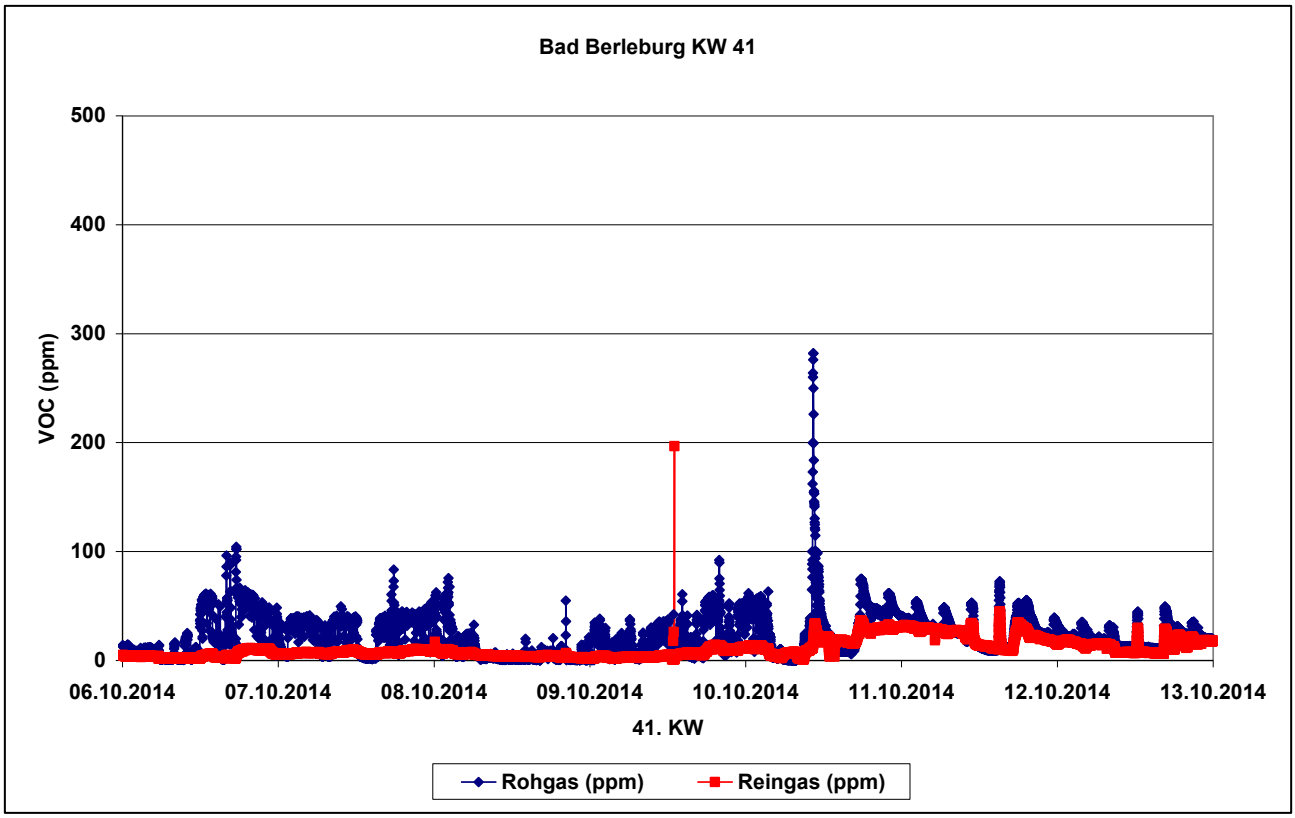


Abbildung 99: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 41. Kalenderwoche

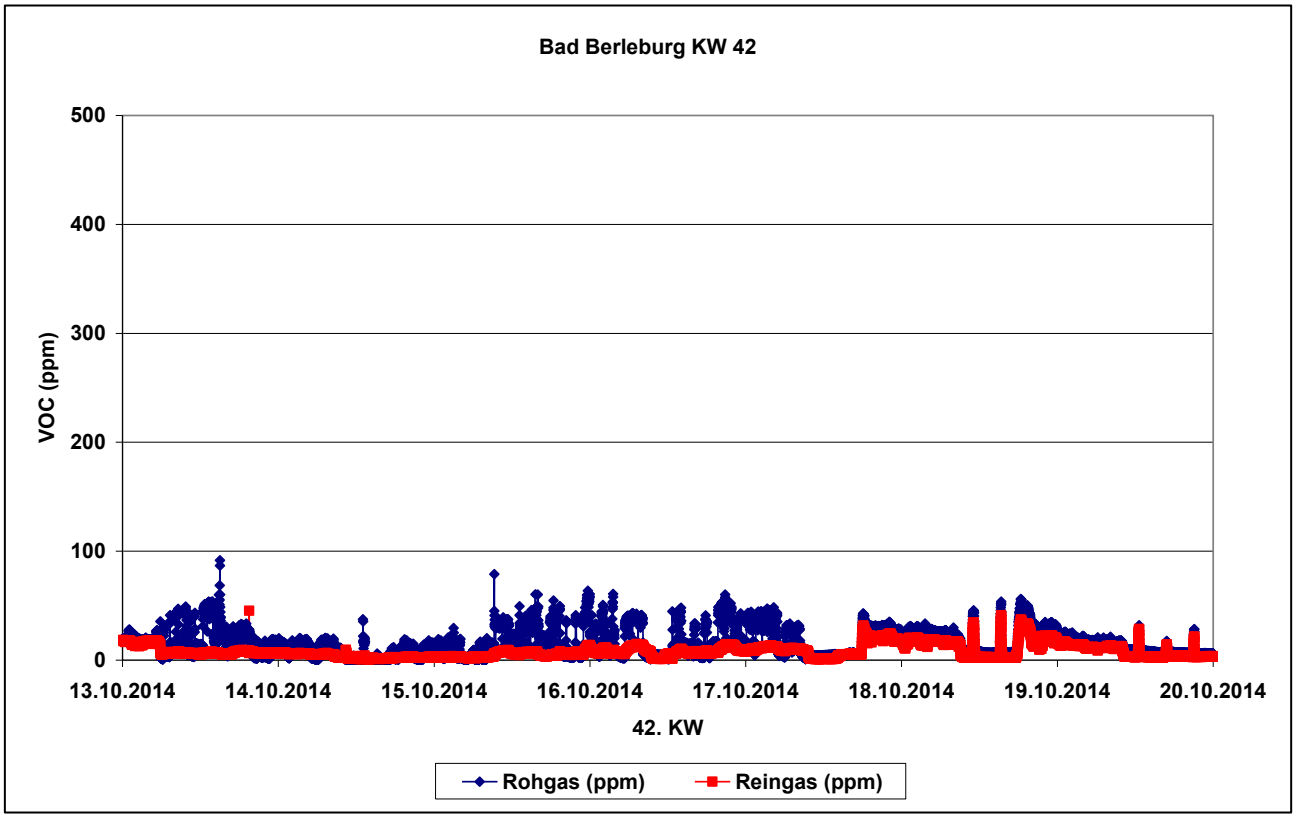


Abbildung 100: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 42. Kalenderwoche

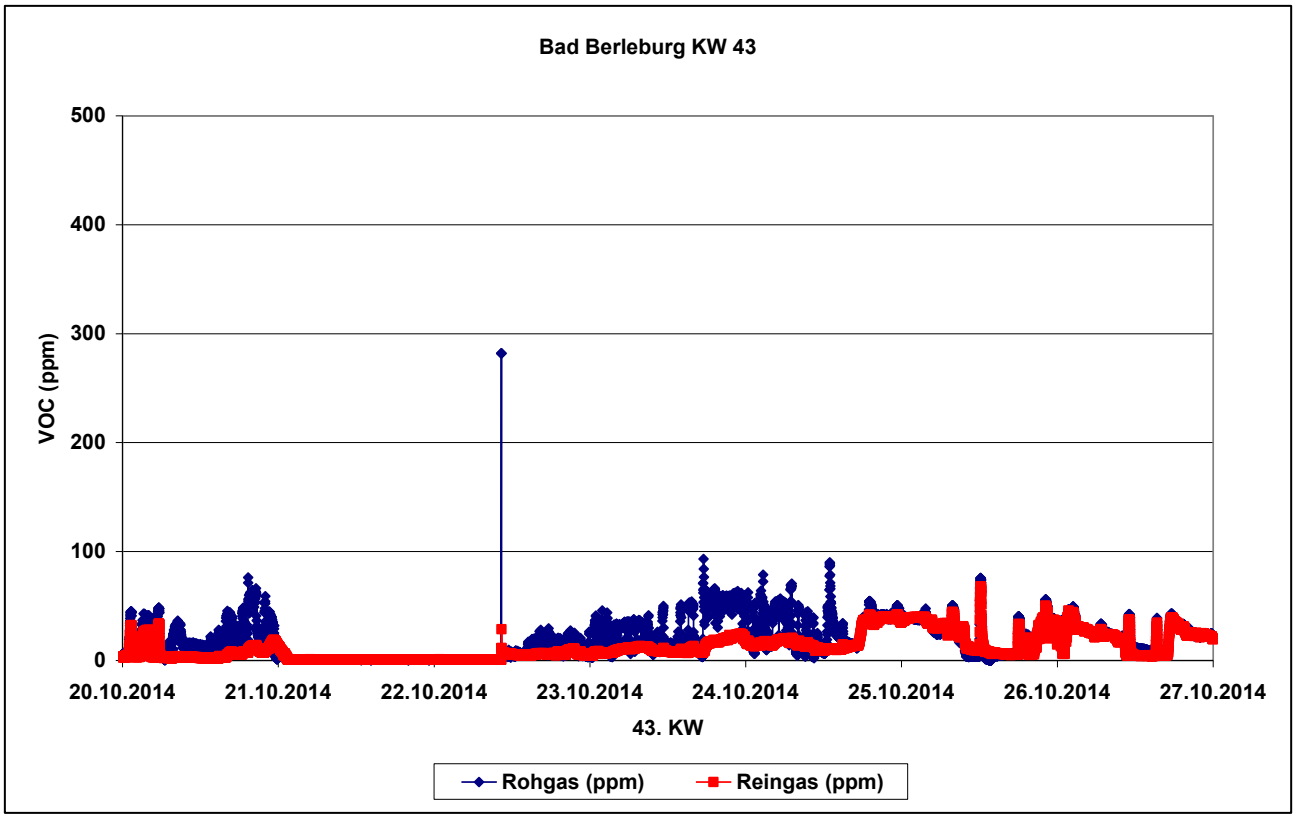


Abbildung 101: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 43. Kalenderwoche

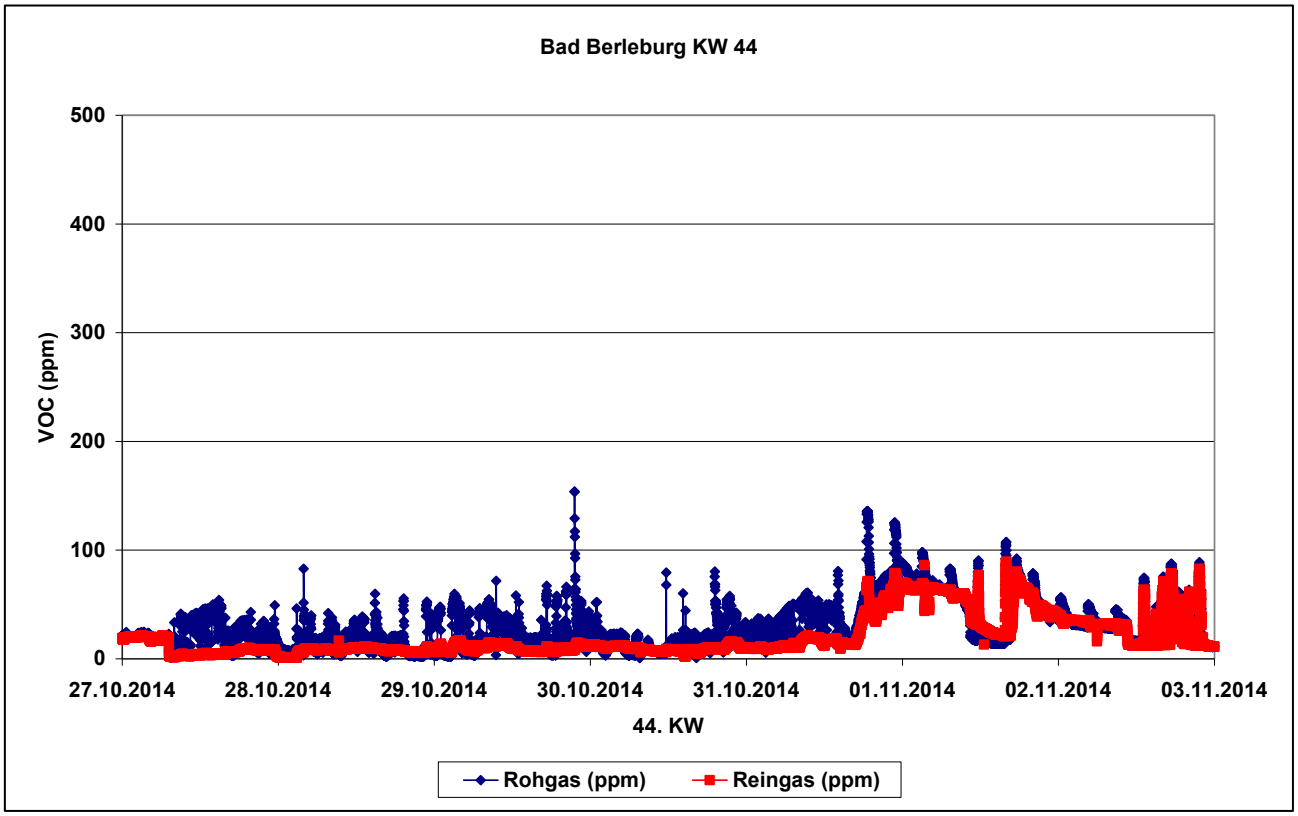


Abbildung 102: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 44. Kalenderwoche

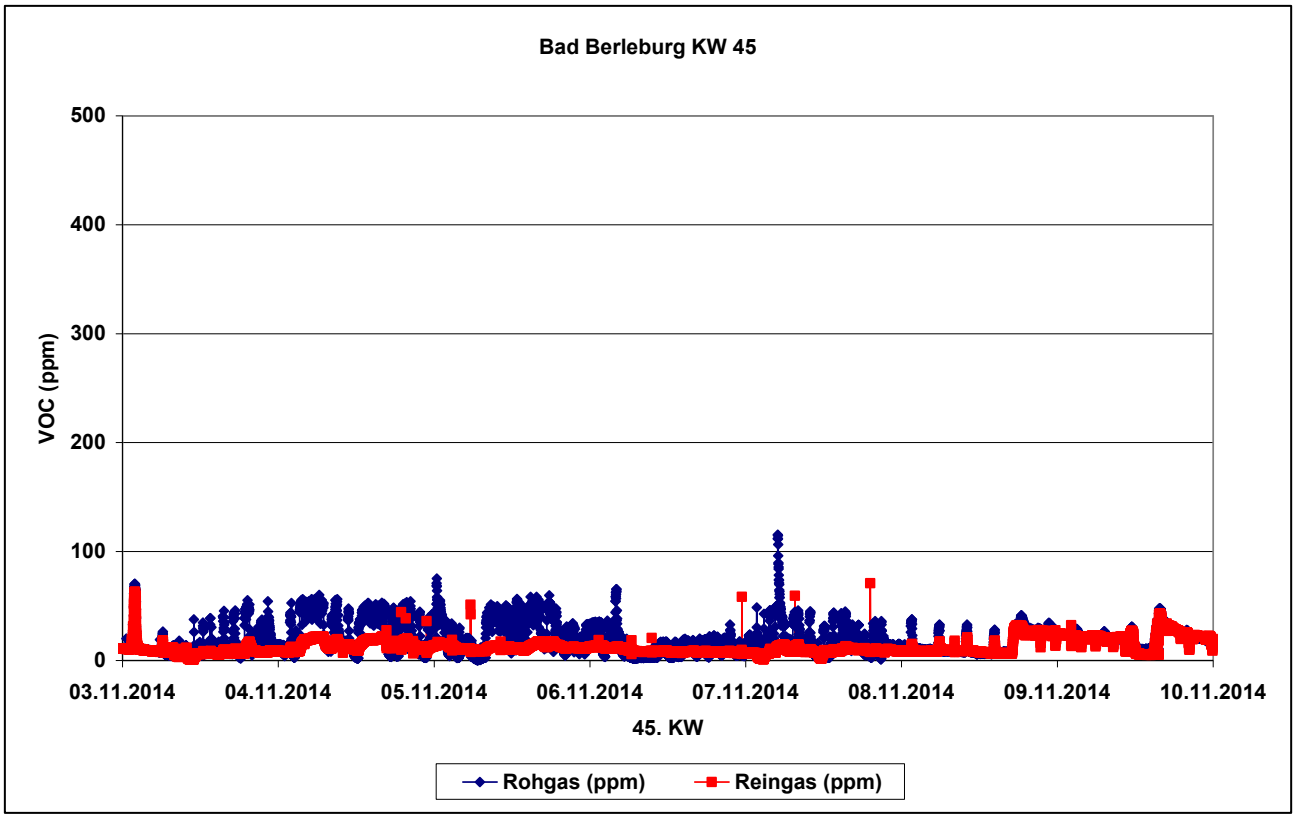


Abbildung 103: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 45. Kalenderwoche

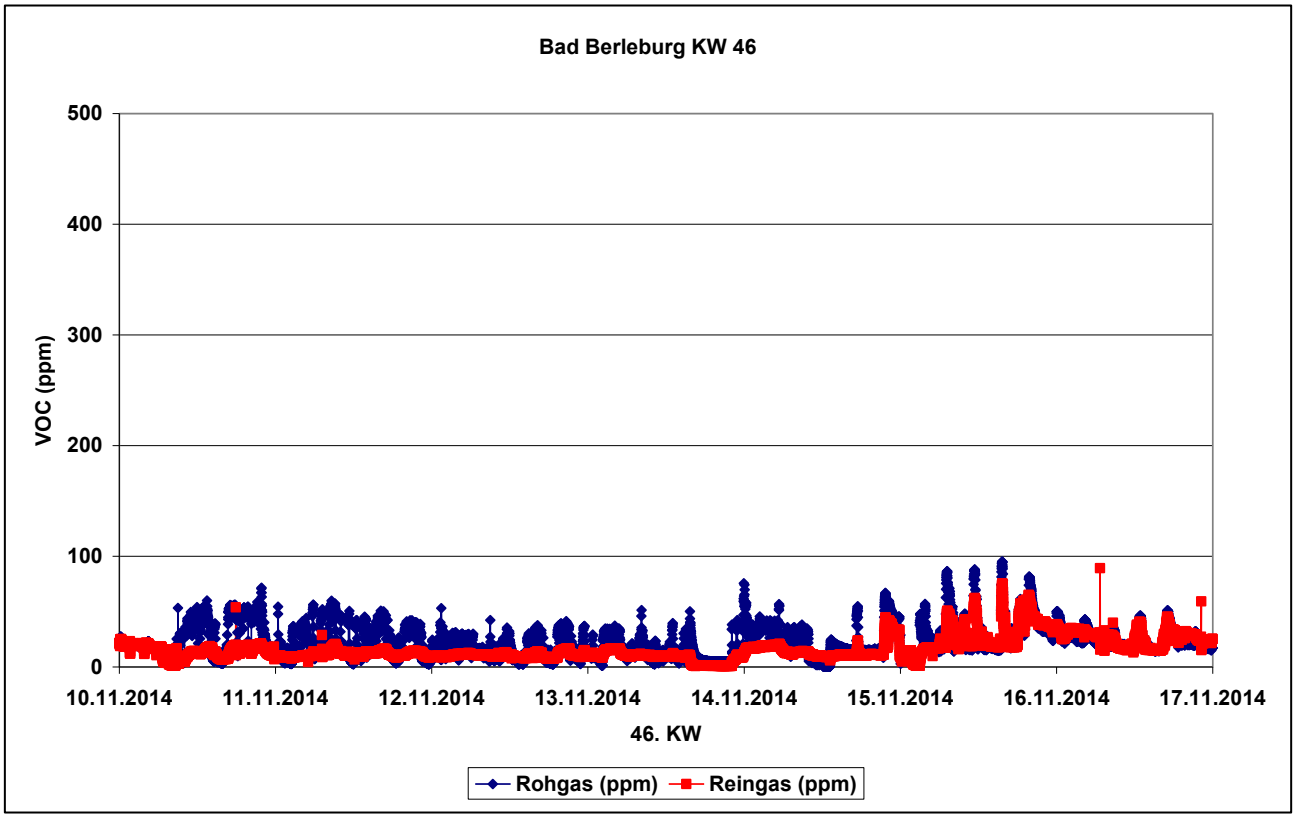


Abbildung 104: Online-Messwerte der VOC-Konzentrationen der 46. Kalenderwoche

Anlage 7.2 – pH-Wert

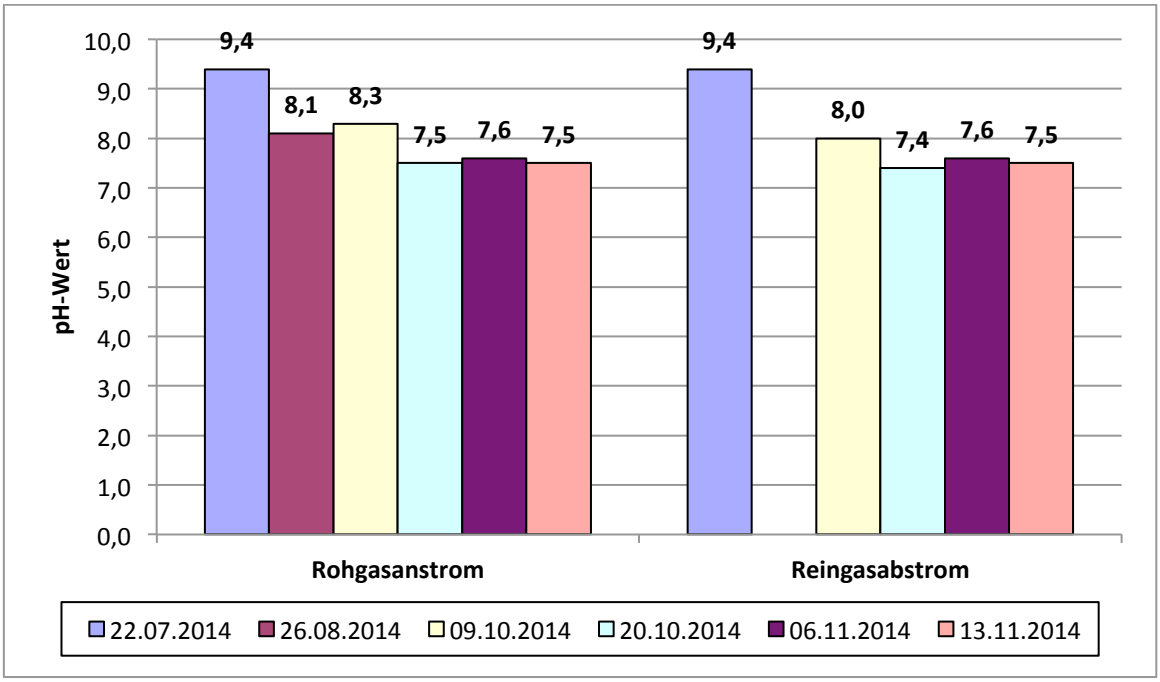


Abbildung 105: pH-Wert-Änderungen der Pellets im Praxisversuch

Anlage 7.3 – Effektive Kationenaustauschkapazität

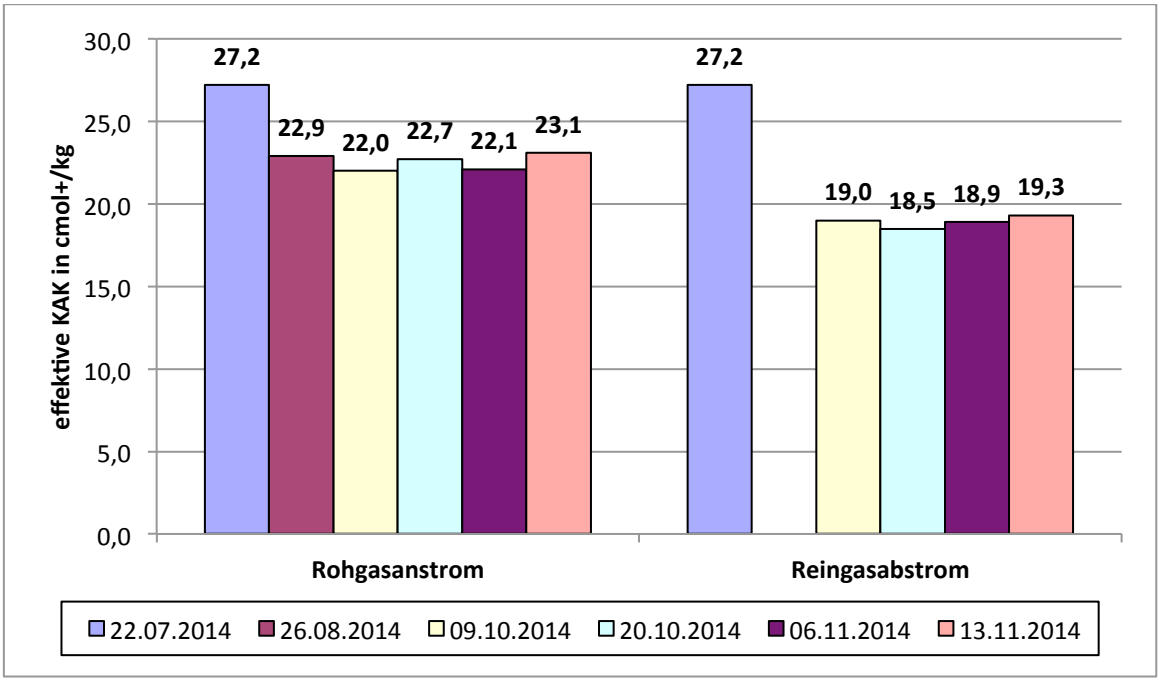


Abbildung 106: Änderungen der effektiven Kationenaustauschkapazität der Pellets im Praxisversuch

Anlage 7.4 – TOC-Gehalte

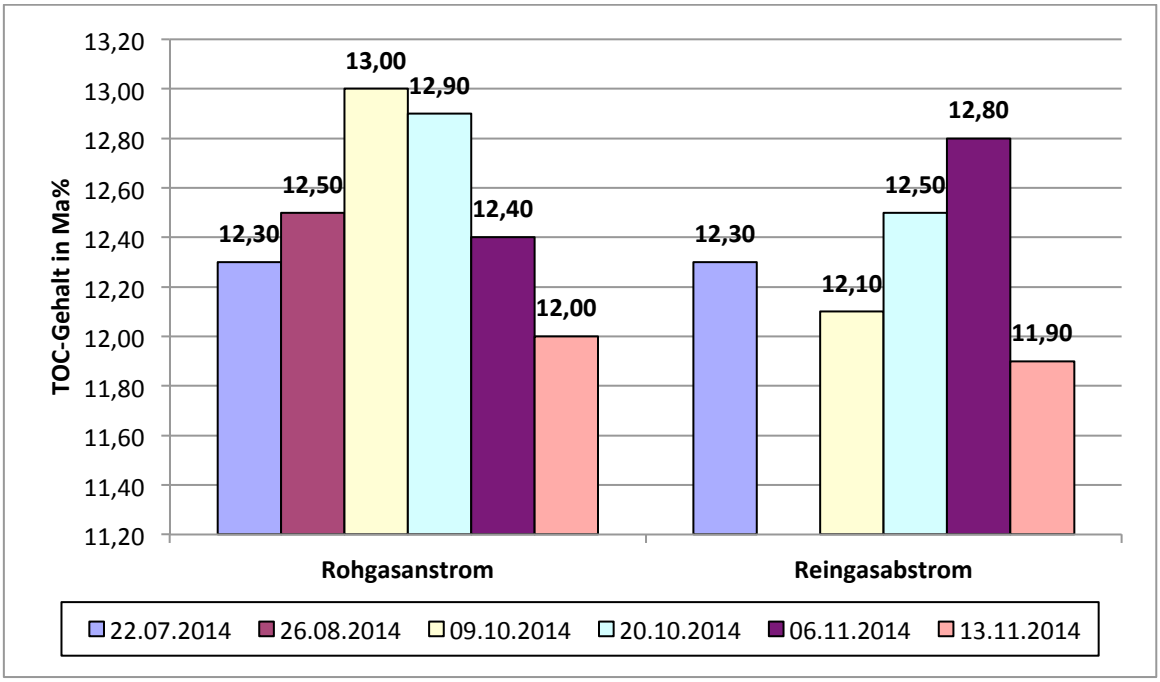


Abbildung 107: Änderung der TOC-Gehalte der Pellets im Praxisversuch

Anlage 7.5 – Gesamtstickstoffgehalte

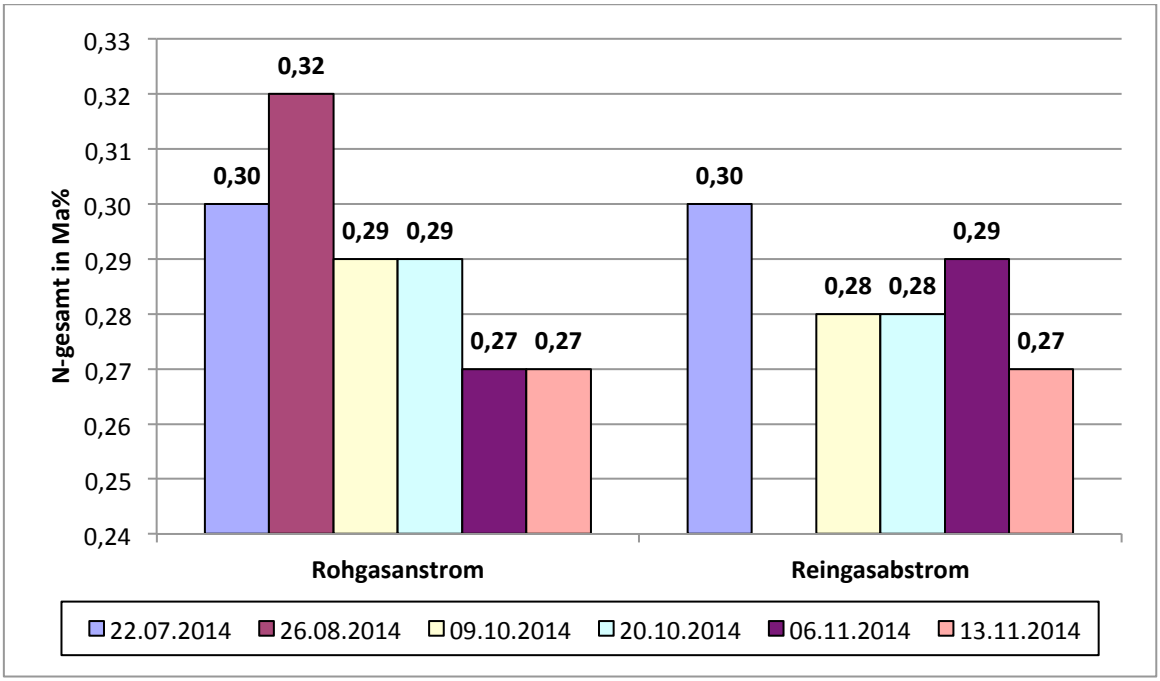


Abbildung 108: Änderung der Gesamtstickstoffgehalte der Pellets im Praxisversuch

Anlage 8 – Datenauswertung für die TOC-Konzentration in Gasströmen zur Überprüfung der Abbauleistung eines Filtermaterials (EINAX / MÖLLER)

0 Zusammenfassung

Datenvorbehandlung
- 43 % der Gesamtproben konnten verwendet werden (Sa und So noch dabei)

TOC-Konzentration im Rohgas
- 3 Bereiche konnten festgestellt werden:
  - in den ersten 4 Wochen (22.07.-17.08.2014) liegt TOC_{Rohgas} zwischen 160 – 180 ppm
  - in Woche 5 und 6 (18.08.-31.08.2014) liegt TOC_{Rohgas} zwischen 40 – 60 ppm
  - in den Wochen 7 - 11 (01.09.-05.10.2014) liegt TOC_{Rohgas} bei ca. 20 ppm

TOC-Konzentration im Reingas
- 3 Bereiche konnten festgestellt werden

Abbau
- ab Woche 7 steigt die Abbaurate kontinuierlich an

Zahl der verwendeten Proben
- steigt mit der neuen Kalibration von 20 % auf 60 – 80 % an

Ergebnisse
- je geringer die TOC-Konzentration im Rohgas ist, desto größer ist die Abbaurate
- alle Ergebnisse vor dem 26.08. bzw. 02.09.2014 sind vllt. zu verwerfen
- die verwendeten Proben steigen mit neuer Kalibration und sinkenden TOC-Konz. im Rohgas

Korrelationsanalyse
- sehr gute und hoch signifikante Korrelation mit einem Korrelationskoeffizient von 0,85
- durch Optimierung ist ein Korrelationskoeffizient von 0,94 bestimmbar

Zeitreihenanalyse
- sehr schwierig, viele Fehlstellen
- über die Wochenenden können zusammenhängende Messreihen erhalten werden
- die TOC-Konzentration ist im Rohgas viel zu variabel

1 Datensatz

Hintergrund:	Bestimmung der TOC-Konzentration (ppm) in einem Gasstrom vor und nach einem Filterelement
Datensatz:	108.660 Datenpunkte für den TOC im Rohgas und 108.660 Datenpunkte für den TOC im Reingas → 108.660 Wertepaare
Zeitraum:	22.07.2014 13.00 Uhr bis 05.10.2014 23.59 Uhr
Intervall:	jede Minute 1 Probe für den TOC im Rohgas und den TOC im Reingas

Weitere Informationen:
- konstantes Rohgasvolumen
- kein Wechsel des Filtermaterials
- am 26.08. wurde ein Bypass gelegt und zusätzlich Luft angesaugt → dadurch wird die TOC-Fracht verringert und nur noch ein Teilstrom direkt zum Filter geleitet
- am 02.09. wurde der Kalibrationsbereich von 0 – 10.000 ppm auf 0 – 1.000 ppm geändert
- es werden je nach Bedarf 1 oder 2 Lackierstrecken eingesetzt und die Abgase zum Filter geleitet

- es werden unterschiedliche Lösungsmittel verwendet die unterschiedlich abbaubar sind
- es gab Laborversuche, die zeigten, dass kleine TOC-Konzentrationen bessere Abbauraten zeigten

2 Datenvorbehandlung

- wenn die TOC-Konzentration im Rohgas die angeführten Bedingungen nicht erfüllt, wird die entsprechende Probe nicht weiter berücksichtigt
- zur Vereinfachung und besseren Übersicht wird die TOC-Konzentration im Rohgas nur noch als Rohgas und die TOC-Konzentration im Reingas nur noch als Reingas bezeichnet

Ausschlusskriterien:

a. Wenn Rohgas < Reingas
b. Wenn Rohgas < 0 ppm
c. Wenn Rohgas = 0 ppm

Probenzahl zu Beginn: 108.660

Tabelle 18: Probenzahl in Abhängigkeit der Auswahlkriterien

Kriterium	Probenzahl	Anteil an der Gesamtprobenzahl
Rohgas < Reingas	61.504	56,6 %
Rohgas = 0	2.259	2,08 %
Rohgas < 0,1	6.245	5,78 %
Differenz = 0	195	0,18 %
Verbliebene Probenzahl	46.961	43,2 %

3 Datenauswertung

3.1 TOC-Konzentration im Rohgas

Für die verbliebenen 46.961 Proben wurden die Maximal-, Minimal-, Median-, Mittel-, und Modalwerte sowie die Standardabweichung s_A im Rohgas bestimmt. In Abbildung 109 sind die TOC-Konzentrationen im Rohgas für den Untersuchungszeitraum dargestellt.

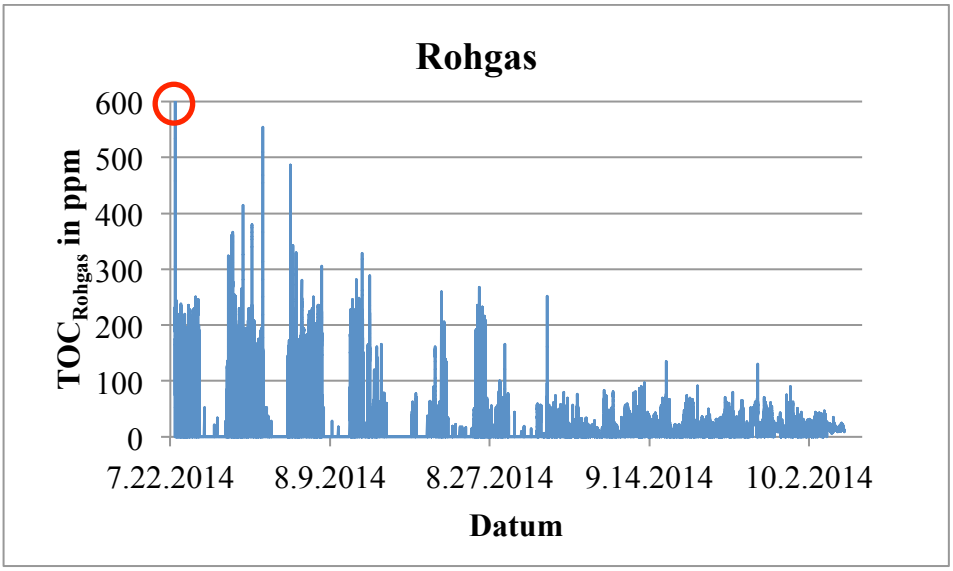


Abbildung 109: TOC-Konzentration im Rohgas für alle 46.961 Proben

Roter Kreis: 11 Proben zwischen 1.800 -2.200 ppm, 1 Probe bei 892 ppm

Kennzahlen für alle 46.961 Proben:

Maximum:	2.220 ppm
Minimum:	1,5 ppm
Mittelwert:	54,9 ppm
Median:	27,4 ppm
Modalwert:	10,7 ppm

Der Median beträgt für alle untersuchten bzw. gültigen Proben ca. 30 ppm. Da der Modalwert aber viel kleiner als der Median ist, existieren mehr Proben mit kleineren Werten als der Median. Es existiert eine linkssteile Verteilung der TOC-Konzentrationen im Rohgas.

Kennzahlen für jede untersuchte Woche:
Als nächstes wurden die Proben einer Woche untersucht und zusammengefasst. Dazu wurden die Kennzahlen für alle Messwerte ab Montag 00.01 Uhr bis Sonntag 00.00 Uhr berechnet. In der ersten Woche konnte dies nur für Dienstag bis Sonntag erfolgen.

Tabelle 19: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Rohgas)

Datum	Woche	Tage	Maximum in ppm	Minimum in ppm	Mittelwert in ppm	Median in ppm	Modalwert in ppm	s_A
22.07.-27.07.	1	6	2.220	21	166	173	69	160
28.07.-03.08.	2	7	554	10	155	161	166	56
04.08.-10.08.	3	7	486	13	160	163	161	40
11.08.-17.08.	4	7	328	10	151	159	158	59
18.08.-24.08.	5	7	260	8	63	49	16	55
25.08.-31.08.	6	7	268	10	88	57	41	66
01.09.-07.09.	7	7	252	1	25	20	9	15
08.09.-14.09.	8	7	98	2	27	21	13	16
15.09.-21.09.	9	7	135	3	24	19	11	14
22.09.-28.09.	10	7	130	2	26	20	9	16
29.09.-05.10.	11	7	90	2	20	17	10	10

In Abbildung 110 sind die Mediane der TOC-Konzentration im Rohgas für jede Woche dargestellt.

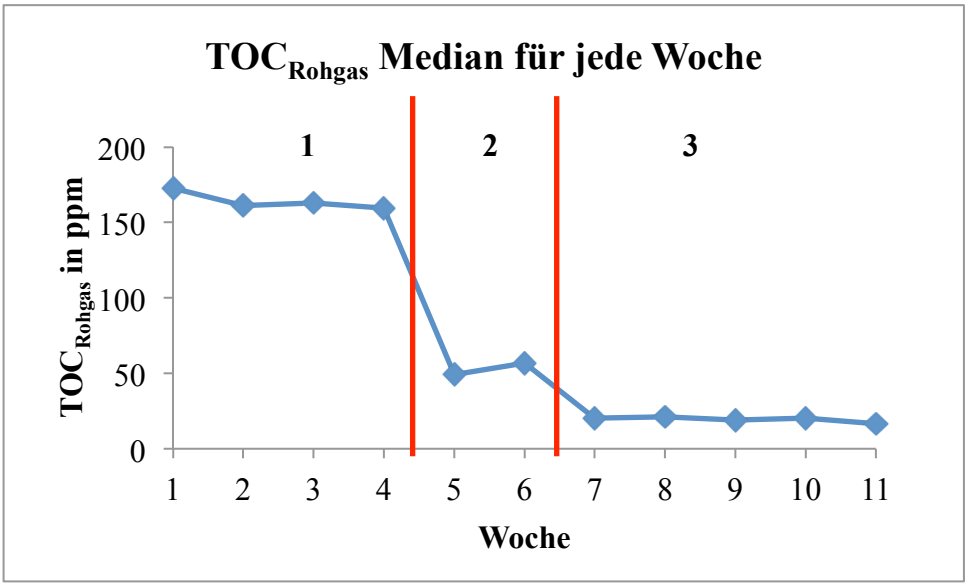


Abbildung 110: TOC-Konzentrationen im Rohgas für alle Proben entsprechend der untersuchten Wochen

Besonderheiten:

- die Maximalwerte nehmen von Woche 1 zu Woche 5 stark ab; (ab Woche 5 < 270 ppm, ab Woche 8 < 140 ppm)
- es gibt 3 Bereiche: Woche 1 - 4, Woche 5 + 6 und Woche 7 – 11
- der Median von Woche 5 ist größer als der Median von Woche 6
- am Modalwert kann man erkennen, dass in Woche 6 mehr größere TOC-Konzentrationen als in Woche 5 und den Wochen 7 – 11 festgestellt wurden

3.2 TOC-Konzentration im Reingas

Für die verbliebenen 46.961 Proben wurden die Maximal-, Minimal-, Median-, Mittel-, und Modalwerte sowie die Standardabweichung s_A im Reingas bestimmt. In Abbildung 111 sind die TOC-Konzentrationen im Reingas für den Untersuchungszeitraum dargestellt.

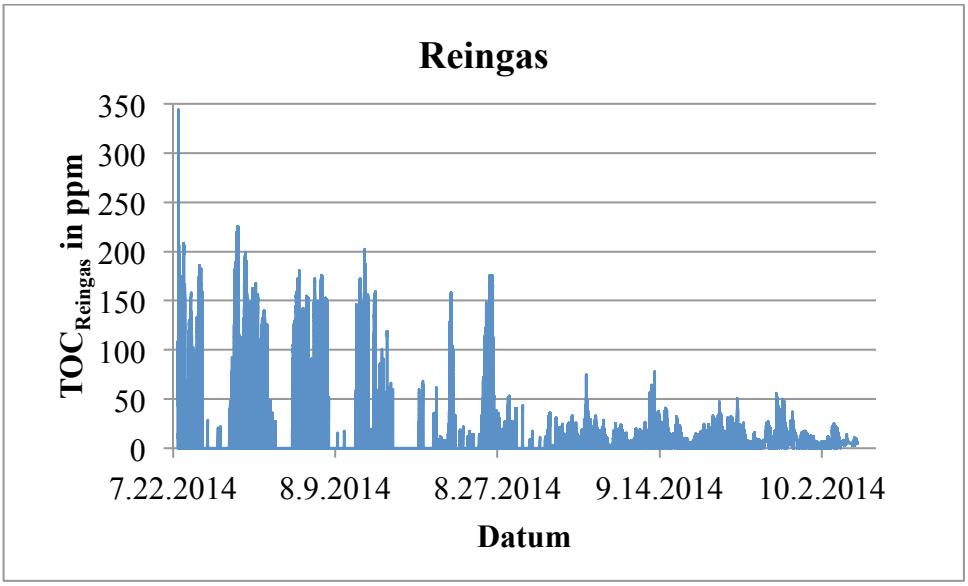


Abbildung 111: TOC-Konzentration im Reingas für alle 46.961 Proben

Kennzahlen für alle 46.961 Proben:

Maximum:	344 ppm
Minimum:	0,7 ppm
Mittelwert:	34,6 ppm
Median:	13,7 ppm
Modalwert:	7,6 ppm

Der Median beträgt für alle untersuchten und gültigen Proben ca. 15 ppm.

Kennzahlen für jede untersuchte Woche:
Als nächstes wurden die Proben einer Woche untersucht und zusammengefasst. Dazu wurden die Kennzahlen für alle Messwerte ab Montag 00.01 Uhr bis Sonntag 00.00 Uhr berechnet. In der ersten Woche konnte dies nur für Dienstag bis Sonntag erfolgen.

Tabelle 20: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Reingas)

Datum	Woche	Tage	Maximum in ppm	Minimum in ppm	Mittelwert in ppm	Median in ppm	Modalwert in ppm	s_A
22.07.-27.07.	1	6	344	8	108	111	65	52
28.07.-03.08.	2	7	226	9	112	114	143	47
04.08.-10.08.	3	7	181	11	112	124	137	40
11.08.-17.08.	4	7	202	9	104	109	50	47
18.08.-24.08.	5	7	158	8	27	8	8	39
25.08.-31.08.	6	7	176	9	61	37	34	51
01.09.-07.09.	7	7	75	1	15	14	7	9
08.09.-14.09.	8	7	78	2	15	13	7	10
15.09.-21.09.	9	7	48	3	14	12	7	7
22.09.-28.09.	10	7	56	1	12	9	6	10
29.09.-05.10.	11	7	25	2	8	7	7	4

In Abbildung 112 sind die Mediane der TOC-Konzentration im Reingas für jede Woche dargestellt.

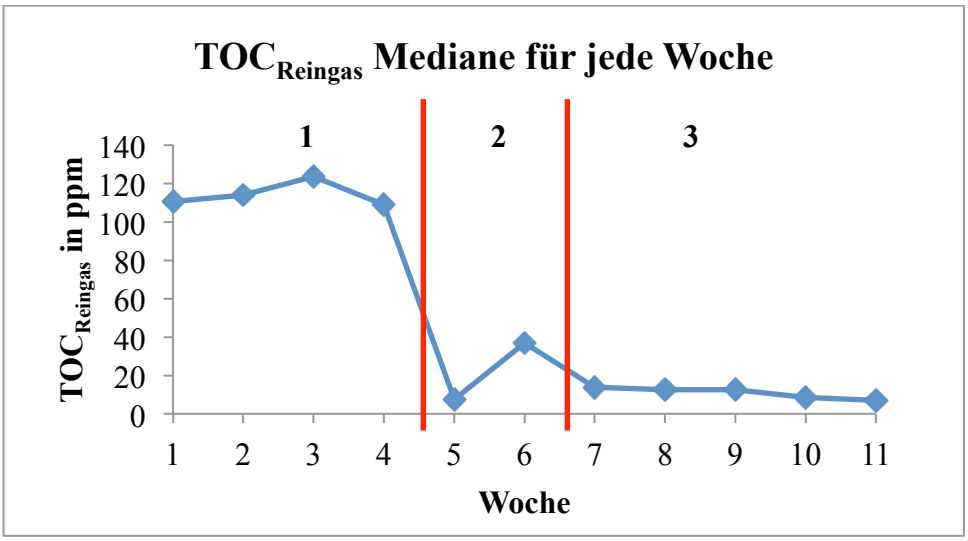


Abbildung 112: TOC-Konzentrationen im Reingas für alle Proben entsprechend der untersuchten Wochen

Besonderheiten:

- die TOC-Konzentration im Reingas verhält sich sehr ähnlich zur TOC-Konzentration im Rohgas (siehe 3.1)
- 3 Bereiche (Woche 1 – 4; Woche 5 + 6; Woche 7 – 11)
- Median Woche 6 > Median Woche 5

3.3 Abbau

Dazu wurde der Abbau der TOC-Konzentration in % berechnet. Dafür wurde folgende Formel verwendet:

$$Abbau = 100\ \% - \frac{TOC_{Reingas}}{TOC_{Rohgas}} \cdot 100\ \%$$

Für die verbliebenen 46.961 Wertepaare wurde der Abbau der TOC-Konzentration im Roh- und Reingas berechnet und in Abbildung 113 dargestellt. Weiterhin wurden die Maximal-, Minimal-, Median-, Mittel-, und Modalwerte sowie die Standardabweichung s_A für die 11 untersuchten Wochen bestimmt.

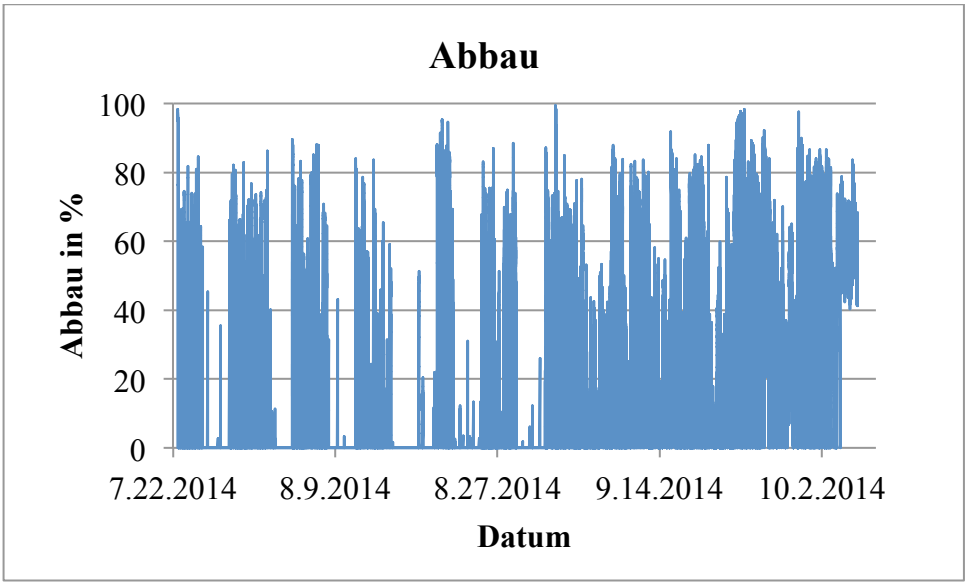


Abbildung 113: Abbauraten aller 46.961 Proben

Kennzahlen für alle 46.961 Proben:

Maximum:	99,7 %
Minimum:	0,1 %
Mittelwert:	39,7 %
Median:	38,9 %
Modalwert:	53,7 %

Der Median beträgt für alle untersuchten und gültigen Proben ca. 40 %. Der Modalwert ist größer als der Medianwert.
→ es existiert eine rechtssteile Verteilung, wodurch es mehr Abbauraten gibt, die größer als der Medianwert sind.

Kennzahlen für jede untersuchte Woche:

Als nächstes wurden die Proben einer Woche untersucht und zusammengefasst. Dazu wurden die Kennzahlen für alle Messwerte ab Montag 00.01 Uhr bis Sonntag 00.00 Uhr berechnet. In der ersten Woche konnte dies nur für Dienstag bis Sonntag erfolgen.

Tabelle 21: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Abbau)

Datum	Woche	Tage	Maximum in ppm	Minimum in ppm	Mittelwert in ppm	Median in ppm	Modalwert in ppm	s_A
22.07.-27.07.	1	6	98	0,1	29	24	6	21
28.07.-03.08.	2	7	86	0,1	27	22	13	18
04.08.-10.08.	3	7	90	0,9	30	26	19	18
11.08.-17.08.	4	7	84	0,9	29	26	6	19
18.08.-24.08.	5	7	95	1,5	62	69	54	25
25.08.-31.08.	6	7	89	0,9	29	25	2	19
01.09.-07.09.	7	7	100	0,1	31	27	5	21
08.09.-14.09.	8	7	88	0,1	39	36	33	22
15.09.-21.09.	9	7	92	0,1	36	37	41	24
22.09.-28.09.	10	7	98	0,7	46	48	59	27
29.09.-05.10.	11	7	98	1,1	55	56	45	18

In Abbildung 114 sind die Mediane der Abbauraten für jede Woche dargestellt.

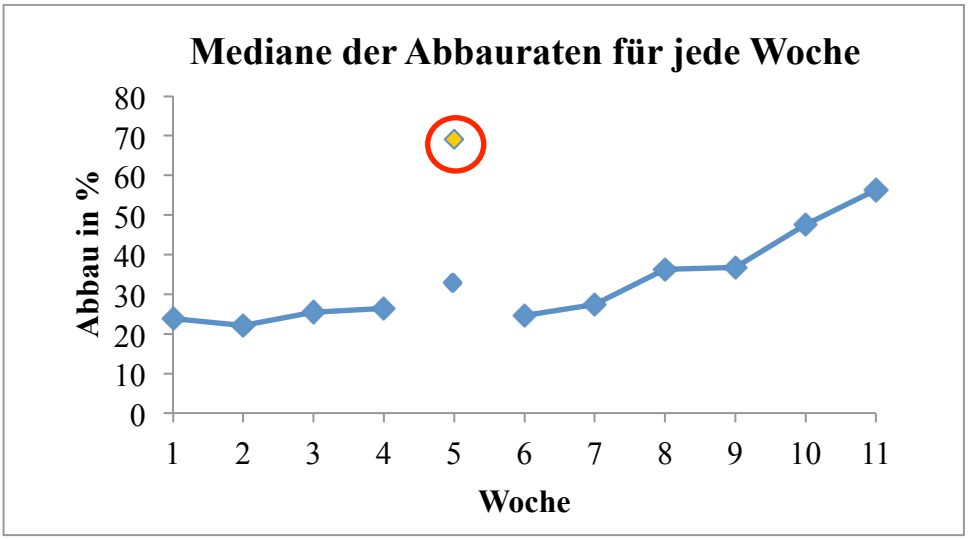


Abbildung 114: Abbauraten für alle Proben entsprechend der untersuchten Wochen

Besonderheiten:

- Woche 5: starker Anstieg der Abbauraten
- ab Woche 7: deutlicher und kontinuierlicher Anstieg der Abbauraten; für die weiteren Wochen von 27 % auf 56 %
- in Woche 5 sinkt die TOC-Konzentration im Rohgas um ca. 42 % ab
- in Woche 6 ist die TOC-Konzentration im Rohgas auf Grund einer konstanten TOC-Konzentration im Reingas (für 1.795 Minuten) angestiegen

3.4 Entwicklung der Probenzahl

Als nächstes wurde die Zahl verwendeten Proben je Woche untersucht und zusammengefasst. Dazu wurden alle Proben ab Montag 00.01 Uhr bis Sonntag 00.00 Uhr analysiert.

Tabelle 22: Kennzahlen für die untersuchten Kalenderwochen (Probenzahl)

Datum	Tage	Woche	Mögliche Proben	Verwendete Proben	Fehlerhafte Proben	Verwendete Proben in %
22.07.-27.07.	6	1	7.859	1.734	6.125	22,1
28.07.-03.08.	7	2	10.079	3.359	6.720	33,3
04.08.-10.08.	7	3	10.079	2.853	7.226	28,3
11.08.-17.08.	7	4	10.079	1.359	8.720	13,5
18.08.-24.08.	7	5	10.079	1.671	8.408	16,6
25.08.-31.08.	7	6	10.079	2.188	7.891	21,7
01.09.-07.09.	7	7	10.079	5.434	4.645	53,9
08.09.-14.09.	7	8	10079	5981	4098	59,3
15.09.-21.09.	7	9	10079	6704	3375	66,5
22.09.-28.09.	7	10	10079	7695	2384	76,3
29.09.-05.10.	7	11	10079	7983	2096	79,2

In den ersten Wochen (1 – 6) mussten sehr viele Proben auf Grund der Auswahlkriterien aus Abschnitt 2 gelöscht werden. Teilweise konnten nur 10 – 34 % der Proben weiter untersucht und ausgewertet werden (siehe Abbildung 115).

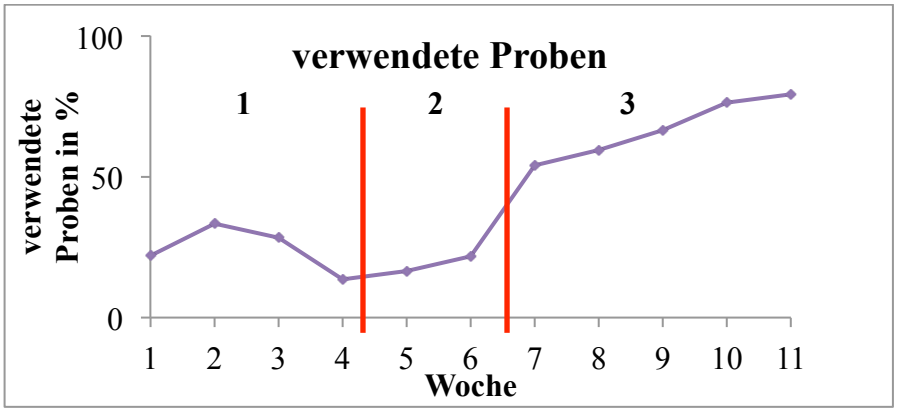


Abbildung 115: Anteil der verwendeten Proben für die 11 untersuchten Wochen

Besonderheit:

- für die Wochen 1 – 6 schwankt die Anzahl der verwendeten Proben zwischen 13 % und 33 %
- ab Woche 7 steigt die Zahl der gültigen Proben sprunghaft auf 54 % an und steigt dann kontinuierlich weiter bis auf fast 80 %
- eine größere Probenzahl deutet eventuell auf folgende Sachverhalte hin:
  - → eine bessere Analytik hinsichtlich der TOC-Bestimmung
  - → mehr Proben in denen $TOC_{Rohgas} > TOC_{Reingas}$ ist
  - → weniger Proben in denen $TOC_{Rohgas} \leq 0$ ppm ist

3.5 Ergebnisse

Im folgenden Diagramm (Abbildung 116) sind die verwendete Probenzahl, die TOC-Konzentration im Roh- und Reingas sowie die Abbaurate eingezeichnet.

Besonderheiten:

- sinkt die TOC-Konzentration im Rohgas, steigt die Zahl der verwendbaren Proben und die Abbaurate an
- der Abbau ist in Woche 5 besonders hoch und die TOC-Konzentration im Rohgas besonders niedrig → Konstante $TOC_{Reingas}$ (ca. 30 h)
- ab Woche 7 steigt die Probenzahl und der Abbau stark an, die TOC_{Rohgas} dagegen stark ab → neue TOC-Kalibration?!

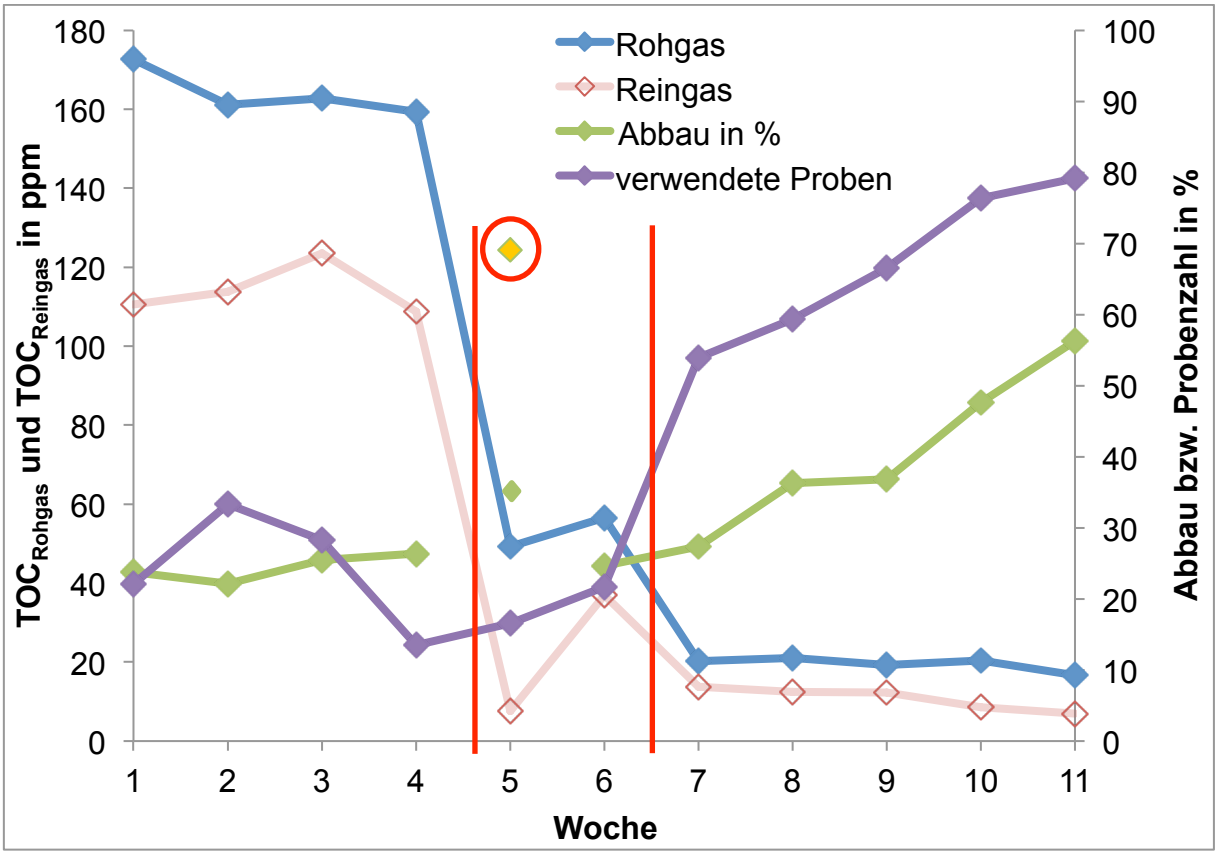


Abbildung 116: TOCRohgas, TOCReingas, Abbau in % und verwendete Probenzahl in % für die 11 Wochen

3.6 Korrelationsanalyse

Als nächstes soll die Korrelation zwischen der TOC-Konzentration im Rohgas und im Reingas untersucht werden. Dazu wurden in Abbildung 117 alle Proben eingezeichnet.

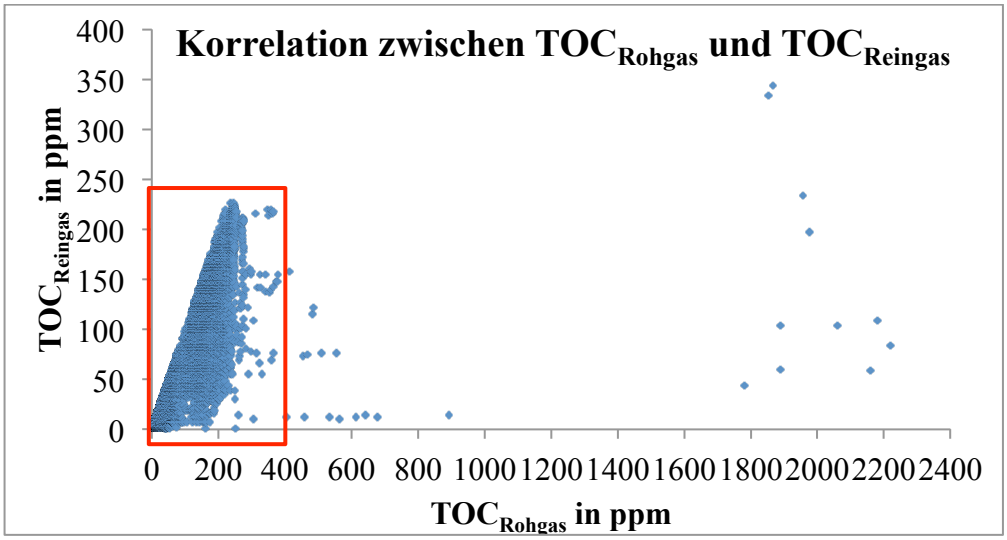


Abbildung 117: Korrelation zwischen der TOC-Konzentration im Rohgas und im Reingas

Für alle 46.961 Proben mit TOC_{Rohgas} von 0 – 2.200 ppm und $TOC_{Reingas}$ von 0 – 344 ppm konnte eine sehr gute Korrelation zwischen beiden Messreihen berechnet werden: **Korrelationskoeffizient: 0,849**
Wenn nur Proben mit einem TOC_{Rohgas} von 0 – 400 ppm berücksichtigt werden (rote Rahmen, siehe Abbildung 118), müssen weitere 27 Proben gelöscht werden. Dafür kann eine bessere Korrelation bestimmt werden: → **Korrelationskoeffizient: 0,936**

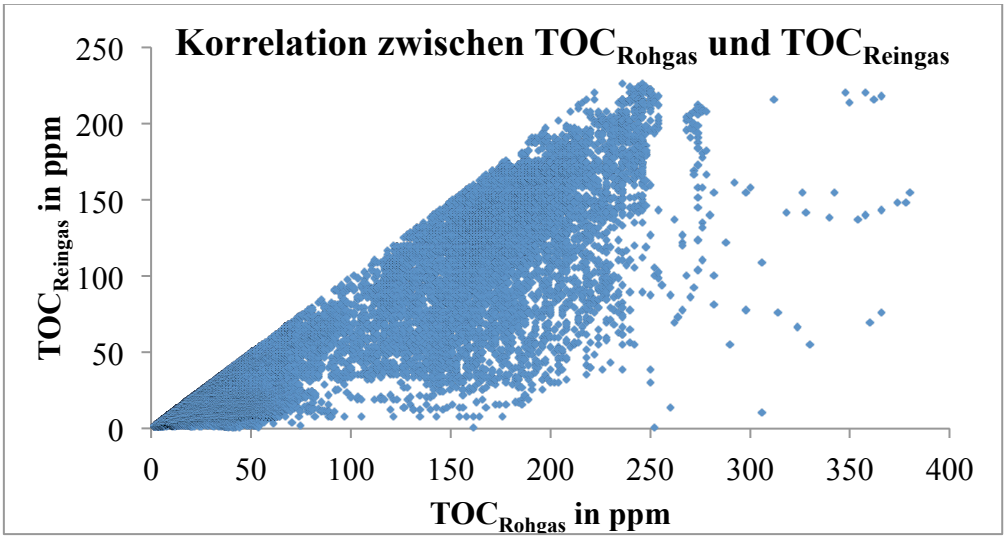


Abbildung 118: Korrelation bis zu einer TOC-Konzentration im Rohgas von max. 400 ppm

Literaturwert für eine zufällige Korrelation:

Für 100 Proben und einer statistischen Wahrscheinlichkeit P = 95 % beträgt der Grenzwert für die Korrelation 0,20. Es ist anzunehmen, dass der Grenzwert für 1.000 – 10.000 Proben noch viel weiter darunter liegt [7].
Das bedeutet, dass die TOC-Konzentration im Rohgas sehr gut und vor allem hochsignifikant mit der TOC-Konzentration im Reingas korreliert.

3.7 Zeitreihenanalyse

Die Zeitreihenanalyse ist recht schwierig. Es gibt kaum längere Messreihen in denen keine Fehlstelle (siehe Kriterium Abschnitt 2) vorhanden ist. Daher wurden folgende 5 Messreihen ausgewählt:

Tabelle 23: Zeitreihen

Zeitreihe	Anfang	Ende	Proben	Fehlstellen	Wochentage
1	03.10. 16 Uhr	05.10. 24 Uhr	3.350	1	Fr-So
2	26.09. 16 Uhr	28.09. 20 Uhr	3.050	26	Fr-So
3	25.09. 07 Uhr	26.09. 06 Uhr	1.330	11	Do-Fr
4	20.09. 23 Uhr	21.09. 20 Uhr	1.200	42	Sa-So
5	15.09. 06 Uhr	15.09. 21 Uhr	670	8	Mo

Die Fehlstellen wurden durch den Mittelwert der TOC-Konzentrationen von je 5 Proben vor und 5 Proben nach der Fehlstelle ersetzt.

Besonderheiten:

- andere Messreihen wären möglich, allerdings mit viel weniger Proben
- auffällig ist, dass alle 5 ausgewählten Messreihen nach der 7. Woche aufgestellt wurden
- limitierendes Kriterium ist die Zahl der Proben
- die TOC-Konzentration im Rohgas hat den größten Einfluss auf die Zeitreihe
- die TOC-Konzentration im Reingas verhält sich wie die TOC-Konzentration im Rohgas
- diese Ergebnisse passen zur Korrelationsanalyse
- nur 2 der 5 ausgewählten Zeitreihen waren zw. Mo-Fr
- warum sinkt TOC_{Rohgas} am Wochenende nicht auf 0 ppm?

Stellvertretend für die 5 ausgewählten Messreihen werden nur Messreihe 1 und 5 hier ausführt und erläutert. Die Ergebnisse sind mit den anderen 3 Messreihen vergleichbar.

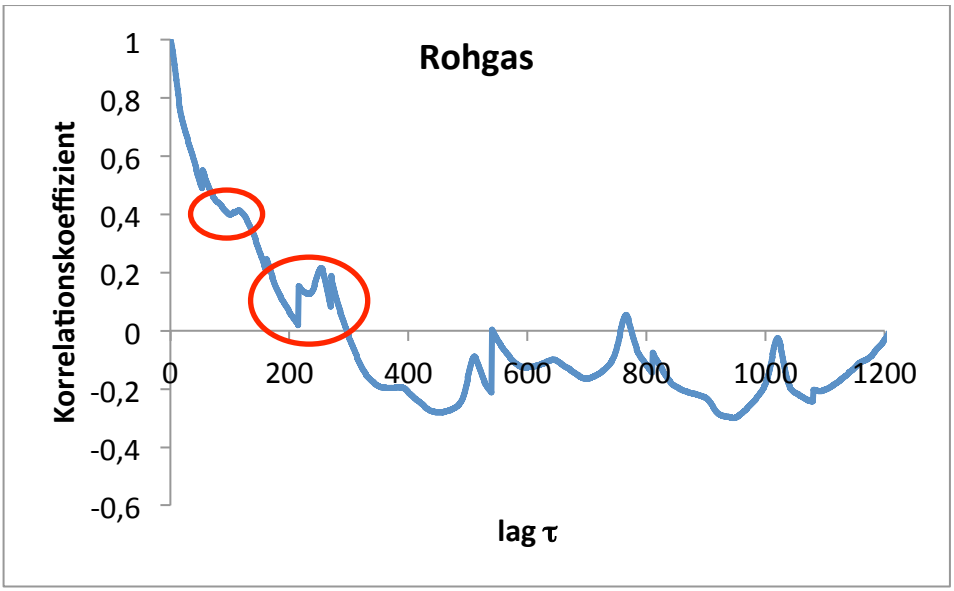


Abbildung 119: Rohgaskonzentration von Zeitreihe 1

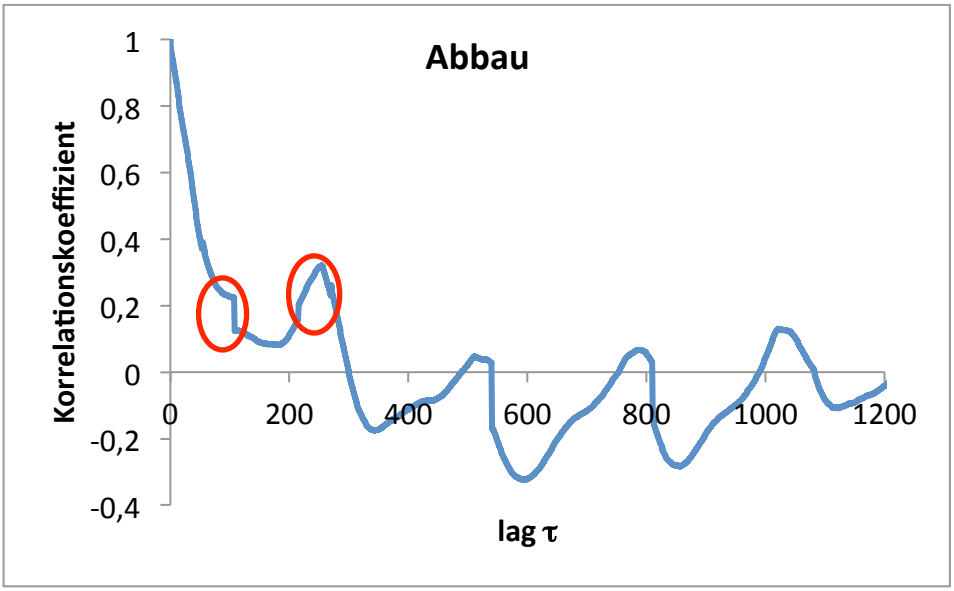


Abbildung 120: Abbauraten von Zeitreihe 1

Die Ergebnisse könnten auf folgendes hinweisen:

Zeitreihe 1:

- alle 200 Minuten gibt es eine periodische Veränderung in der TOC- Konzentration im Rohgas
- die unterschiedlichen TOC-Konzentrationen im Rohgas sind verantwortlich für die periodischen Veränderungen in der Abbaurate alle 200 Minuten
- TOC_{Rohgas} ist für ca. 100 Minuten konstant, danach ändert es sich

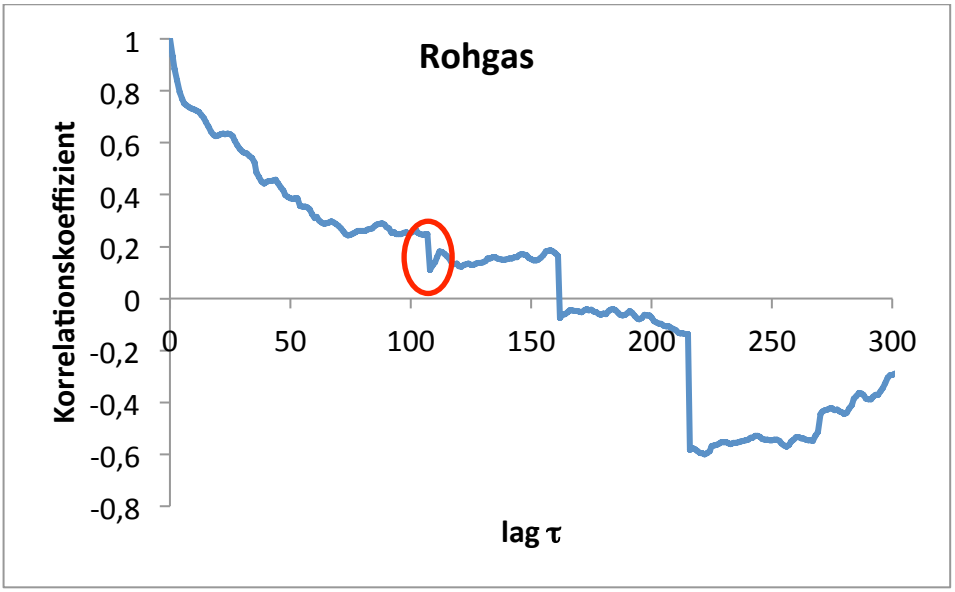


Abbildung 121: Rohgaskonzentration von Zeitreihe 5

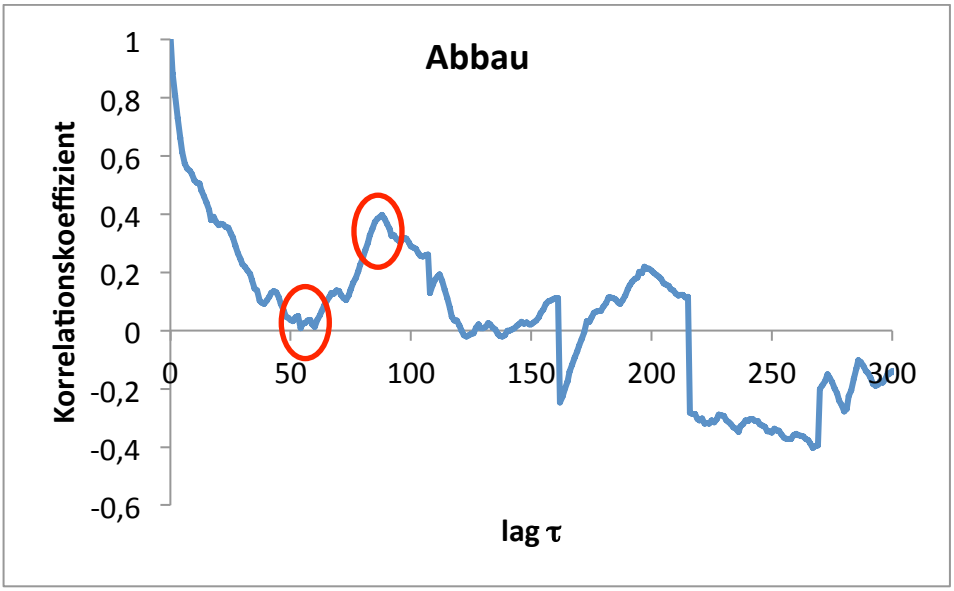


Abbildung 122: Abbauraten von Zeitreihe 5

Die Ergebnisse könnten auf folgendes hinweisen:

Zeitreihe 5:
- die unterschiedlichen TOC-Konzentrationen im Rohgas sind verantwortlich für die Veränderungen in der Abbaurate
- TOC_{Rohgas} ist für ca. 100 Minuten konstant, danach ändert es sich
- die Abbaurate ändert sich nach 50 - 60 Minuten
- Messreihe ist zu klein für eine richtige Auswertung
- nach ca. 85 Minuten wiederholt sich die Abbaurate bzw. hat die gleichen Eigenschaften wie am Anfang

Problem:

- zu viele Fehlstellen
- zusammenhängende Messreihen zu gering
- TOC-Konzentration ist im Rohgas zu variabel (!) und hat den größten Einfluss auf die Auswertung der Messreihe
- am Wochenende sinkt TOC_{Rohgas} nicht auf 0 ppm
- am Wochenende werden Zeitreihen erhalten mit den wenigsten Fehlstellen

Die anderen Zeitreihen zeigen ähnliche Ergebnisse oder teilweise sogar keine Veränderungen in dem untersuchten Zeitraum.

4 weitere Auswertung vom 25.08.2014 bis 05.10.2014

Im nächsten Schritt wurden nur die Proben ab dem 25.08.2014 - 05.10.2014 untersucht. Dazu wurden diesmal die Mediane für TOC_{Rohgas} und den Abbau berechnet und die Summe aller verwendeten Proben gebildet.

Grund:

- ab dem 26.08.2014 wurde ein Bypass gelegt um die TOC_{Rohgas} zu verringern
- ab 02.09.2014 wurde eine neue Kalibration zur TOC-Bestimmung benutzt

In folgender Tabelle ist zu sehen, dass die Zahl der verwendeten Proben nach dem Bypass stark ansteigt. Mit Verwendung der neuen Kalibration können sogar 66 % alle aufgenommenen TOC-Konzentrationen verwendet werden.

Tabelle 24: Zahl der verwendeten Proben

Zeitraum	Veränderung	verwendete Probenzahl	Verwendete Probenzahl in %	Gemessene Proben
22.07.-05.10.2014	insgesamt	46.961	43	108.659
22.07.-24.08.2014	bis zum Bypass	10.976	23	48.181
25.08.-05.10.2014	ab dem Bypass	35.985	60	60.478
02.09.-05.10.2014	Verwendung einer neuen Kalibration	32.524	66	48.958

In Abbildung 123 sind die TOC-Konzentration im Rohgas, die Abbauraten und die verwendeten Proben für jeden einzelnen Tag eingezeichnet. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der TOC-Konzentration im Reingas verzichtet.

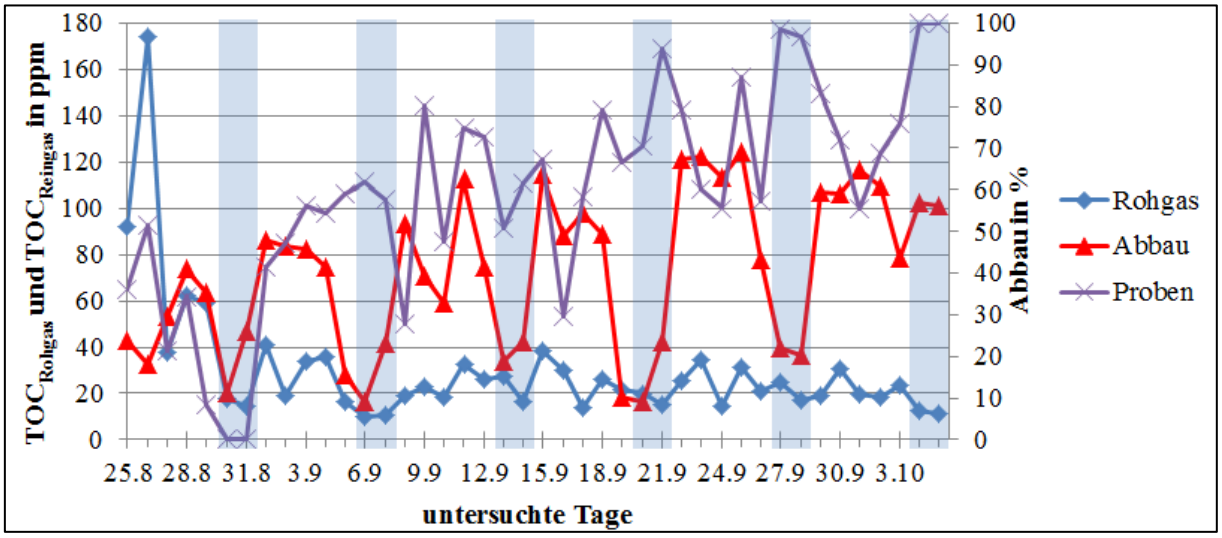


Abbildung 123: TOC-Konzentrationen im Rohgas, die Mediane der Abbauraten und die verwendeten Proben für jeden Tag nach dem 25.08.2014

Besonderheit:

- am Wochenende sinkt TOC_{Rohgas} nicht am 0 ppm ab → Warum?
- die Zahl der verwendeten Proben nimmt zu
- die Abbauraten nehmen zu → von 20 – 30 % auf 60 – 70 %
- Freitag oder Montag sind die Abbauraten und TOC_{Rohgas} ab und zu auf demselben Niveau wie am Wochenende
- wenn TOC_{Rohgas} am Wochenende am geringsten ist, können die meisten Proben verwendet werden

Probleme:

- es sollten nur Datenpunkte verwendet werden, bei denen auch vorher gearbeitet wurde
- es ist wichtig zu wissen, ob 1 oder 2 Lackierstrecken in Betrieb sind und wann diese ab und an geschalten werden
- warum ist TOC_{Rohgas} am Wochenende nicht 0 ppm? → teilweise werden TOC-Konzentrationen wie in der Woche vorher bzw. danach erreicht

- ist die angesaugte Luft stark mit TOC belastet?

Anhang zur weiteren Diskussion:

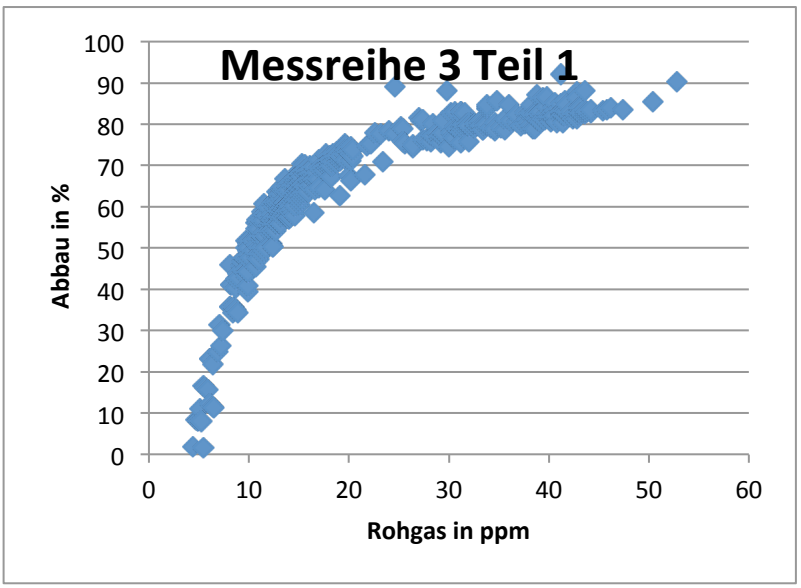


Abbildung 124: Abbauraten in Abhängigkeit der Rohgaskonzentration von Messreihe 3 (Teil 1)

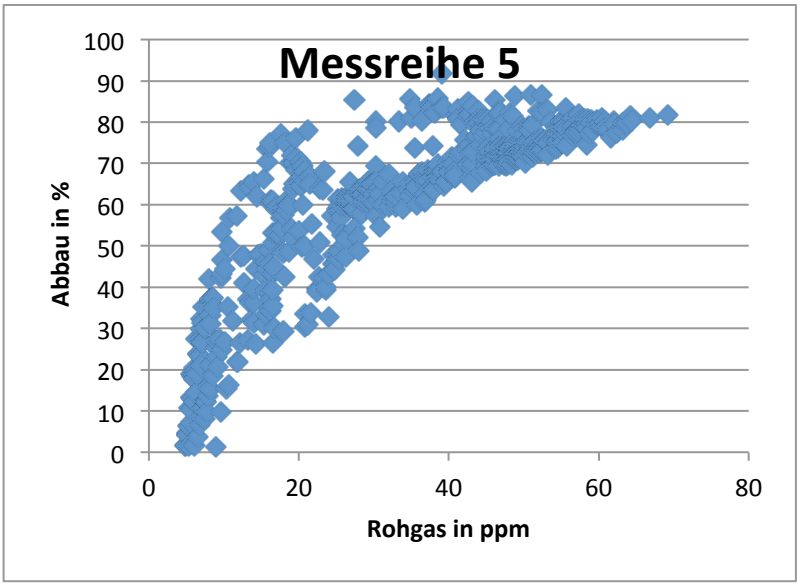


Abbildung 125: Abbauraten in Abhängigkeit der Rohgaskonzentration von Messreihe 5

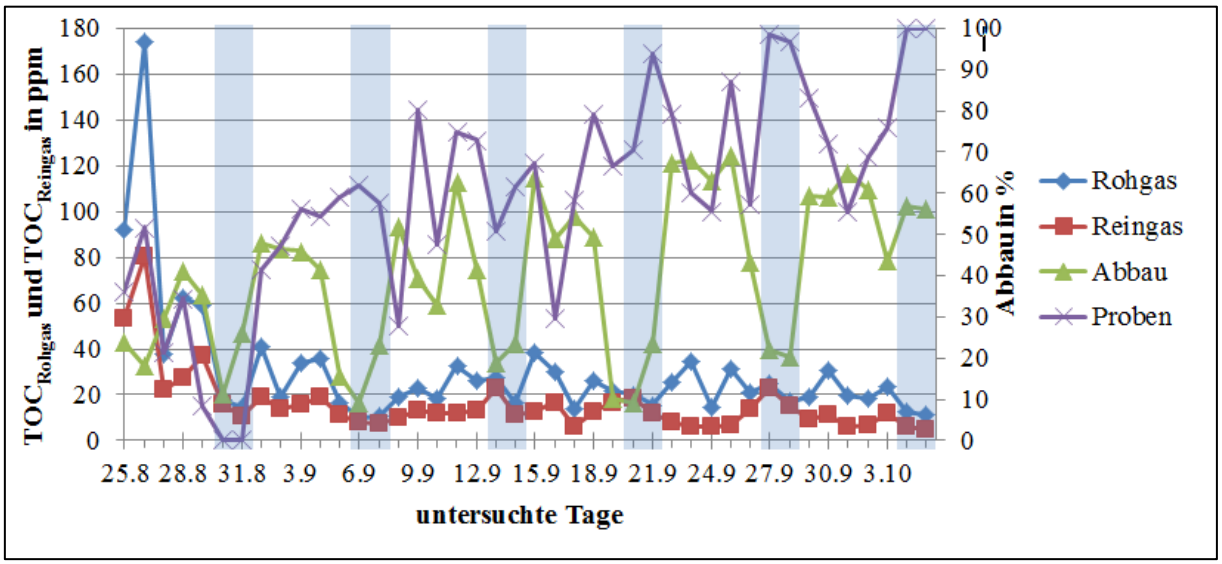


Abbildung 126: TOC-Konzentrationen im Rohgas und Reingas, die Mediane der Abbauraten und die verwendeten Proben für jeden Tag ab dem 25.08.2014

VOC