

**Minderung der Methan-, Ammoniak- und  
Lachgasemissionen aus Schweinemastställen durch  
Flüssigmistbelüftung**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Grades

**Doktor der Agrarwissenschaften**

**(Dr. agr.)**

der

Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

Vorgelegt am 30.10.2008

Von Dipl.- Ing. agr. Anne Dorothea Kresse

aus Köln

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Büscher  
Korreferent: PD Dr. Joachim Clemens  
Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2009

Copyright 2009

Im Selbstverlag:

Anne Kresse  
Institut für Landtechnik  
Verfahrenstechnik in der tierischen Erzeugung  
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung und des Nachdrucks, sowie jede Art der photomechanischen Wiedergabe, auch auszugsweise, bleiben vorbehalten.





## Kurzfassung

### **Minderung der Methan-, Ammoniak- und Lachgasemissionen aus Schweinemastställen durch Flüssigmistbelüftung**

Ziel der Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, das durch Belüftung von Schweineflüssigmist (FM) die Ammoniak-, Lachgas- und Methanemissionen deutlich mindert. Eine Unterflurabsaugung sollte die Bedingungen für Mensch und Tier im Stall verbessern, und die mit Ammoniak angereicherte Abluft sollte durch einen sauren Abluftwäscher gereinigt werden. Weiterhin sollte das Konzept in anderen FM-basierten Tierhaltungsanlagen kostengünstig nachrüstbar sein.

Danach wurde zunächst eine Pilotanlage entwickelt, die sich zur Simulation der Betriebsverhältnisse eignete. Der Vorteil der Belüftung wurde nachgewiesen, indem die Emissionen unter anaeroben und aeroben Bedingungen analysiert und miteinander verglichen wurden. Zur Minimierung der Methan- und Lachgasemissionen war ein möglichst geringer Volumenstrom zu wählen, um eindeutig aerobe Bedingungen und keine Mischverhältnisse zu schaffen.

Für den Betrieb wurden Anlagen zur Belüftung, Absaugung, Abluftreinigung und Analyse der Gaszusammensetzungen in modularer Bauweise entwickelt. Das Design der Module bewährte sich in einem Langzeitversuch. Bei intermittierender Belüftung im Betrieb mit  $7,2 \text{ m}^3$  Luft pro  $\text{m}^3$  FM und Tag im 1 h -Intervall bestand ein Minderungspotential von 14 % für Lachgas und von 56 % für Methan. Das Treibhauspotential für die FM-Lagerung in Deutschland würde von  $10,592$  auf  $5,728 \cdot 10^6 \text{ t CO}_2$ -Äquivalente und somit um 46 % gesenkt.

Die Anwendung des Kreuzstromverfahrens mit Schwefelsäure in sehr geringer Konzentration bei pH 3,0 und der Einsatz von Füllkörperelementen führten zu Reinigungsleistungen für Ammoniak von durchschnittlich 80 bis 87 % im Abluftwäscher. Wird die gesamte Abluft zentral über eine Unterflurabsaugung abgeführt, sind durch die Minderung der Schadstoffe auch verbesserte Bedingungen für Mensch und Tier im Stall zu erwarten. Weiterhin wird so die gesamte Abluft im sauren Wäscher behandelt und die Ammoniakemissionen sinken weiter.

Die einzelnen Bauelemente können auf andere Ställe mit FM übertragen werden, wobei sie vorher an die spezifischen Situationen des neuen Betriebes anzupassen sind.

Die Energiekosten einer intermittierenden Belüftung und Abluftwäsche lagen bei 54 € pro Mastschwein, wobei ein aktueller Strompreis von  $19,58 \text{ ct (kWh)}^{-1}$  angenommen wurde.

Das entwickelte Verfahren ist funktionsfähig. Ein Interesse in der Praxis dürfte allerdings wegen der hohen Kosten erst bei stark veränderten Rahmenbedingungen zu erwarten sein, für die Entscheidungen in der Umweltpolitik erforderlich sind.

## **Abstract**

### **Decrease of methane, ammonia and dinitrous oxide emissions from pig barns by slurry aeration**

The aim of this work was to develop a process with which the emission of ammonia, dinitrous oxide and methane from pig slurry can be decreased by slurry aeration, significantly. An exhaust system under the floor should improve the air for workers and animals. The ammonia in the exhaust air will be removed by an acidic washer. Furtheron, it should be possible to retrofit costeffectively barns for other animals with liquid manure by systems of this process.

Firstly, a pilot plant has been developed that could simulate the conditions in the slurry of animal barns. The advantage of the aeration was proved by analyzing and comparing the emissions under aerobic and anaerobic conditions. In order to minimize the emissions of methane and dinitrous oxide an air volume as low as possible had to be chosen, that was sufficient to produce clear aerobic conditions in the liquid manure. Conditions between aerobic and anaerobic vary the emissions within wide limits. The higher the airflow through the liquid manure was the stronger was the production of ammonia and the emission of all gases.

Moduls for aeration, exhaustion, air cleaning and analysis of the gas mixtures has been developed for the animal plant. The design of these modules has been proven in a long term trial. Using intermittent aeration in the barn with 7,2 m<sup>3</sup> air per m<sup>3</sup> slurry and day in 1 h-Interval the decreasing potential for dinitrous oxide was 14 % and for methane 56 %. Thus the greenhouse potential for the manure storage in Germany could be cut down from 10,592 auf 5,728 10<sup>6</sup> t CO<sub>2</sub>-equivalents which means 46 %.

Using the cross stream system with sulphuric acid in a very low concentration at pH 3,0 and using tower packing an efficiency for the ammonia absorption of some 80 % to 87 % was achieved. If the total exhaust air is collected via the exhaust system under the floor better conditions for workers and animals in the barn can be achieved besides the decrease of the greenhouse gases. Since the total exhaust air is treated in the acidic washer the ammonia emission is decreased further on.

The energy cost of an intermittent aeration and air cleaning in the acidic washer amounted to some 54 € per fattening pig assuming actual price of 19,58 ct (kWh)<sup>-1</sup>.

The single modules can be used for other animal barns with liquid manure after having adjusted them to the barn in question. The developed process is ready to go into the market. But for the necessary investment the frame conditions need to be strongly changed by the ecological policy.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	X
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Allgemeine Einführung und Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise	2
<b>2 Literaturanalyse</b>	<b>4</b>
2.1 Charakterisierung des Flüssigmistes	4
2.2 Schadstoffe	6
2.3 Bildungsmechanismen der Schadstoffe in Ökosystemen	9
2.4 Entstehungsorte der Schadstoffe in der Landwirtschaft	13
2.5 Emissionsminderung	16
2.6 Flüssigmist-Belüftungsverfahren	21
2.7 Emissionsfaktoren der Schadstoffe	23
2.8 Analysenverfahren	27
<b>3 Material und Methode</b>	<b>30</b>
3.1 Technikum	30
3.1.1 Entwicklung einer Pilotanlage	30
3.1.1.1 Konstruktion eines Reaktionsbehälters	30
3.1.1.2 Auswahl eines Analysenverfahrens	32
3.1.1.3 Gasentnahme zur Analyse	34
3.1.1.4 Saurer Wäscher	35
3.1.1.5 Flüssigmist	37
3.1.1.6 Reproduzierbarkeit	38
3.1.2 Reaktionen des Flüssigmistes	38
3.1.2.1 Reaktionen unter aeroben und anaeroben Bedingungen	38
3.1.2.2 Variation des Luftdurchsatzes	38
3.1.2.3 Variation des pH unter aeroben Bedingungen	39
3.1.2.4 Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz	39
3.2 Praxisanlage	39
3.2.1 Stall	39
3.2.2 Versuchsaufbau im Stall	41

3.2.3	Belüftungsanlage im Versuchsabteil	44
3.2.4	Abluftanlage im Versuchsabteil	46
3.2.4.1	Unterflurabsaugung	46
3.2.4.2	Abluftwäscher	47
3.2.5	Messungen	50
3.2.6	Inbetriebnahme	52
3.3	Methodische Vorversuche	54
3.3.1	Auswertung der Ergebnisse	54
3.3.2	Fehlerbetrachtung	54
3.3.3	Statistische Auswertung der Betriebsversuche	55
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>56</b>
4.1	Pilotanlage	56
4.2	Variation der Reaktionsbedingungen im Technikum	64
4.3	Praxisanlage	74
4.4	Reaktionen des Flüssigmistes in der Betriebsanlage	78
4.4.1	Messwertkorrektur	78
4.4.2	Emissionen	80
4.4.3	Konzentration im Abteilinnenraum	87
4.4.4	Charakteristische Kennzahlen	88
4.4.5	Ammoniakabsorption im Abluftwäscher	88
4.4.6	Energiebilanz	90
4.5	Fehlerabschätzung	91
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>92</b>
5.1	Beurteilung der entwickelten Versuchsanlage	92
5.2	Diskussion der Technikumsergebnisse	97
5.3	Bewertung der Praxisergebnisse	101
5.4	Übertragbarkeit für das Scale-Up und Praxistauglichkeit	108
5.5	Ausblick	111
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>132</b>
8.1	Bezogene Chemikalien	132
8.2	Geräte	133
8.3	Messergebnisse	136



<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Abb. 1: Prozessstufen der Methangärung (geändert nach FROSCH, 2004)	12
Abb. 2: Emissionen der Treibhausgase in Deutschland und die Anteile der einzelnen Entstehungsorte innerhalb der Landwirtschaft nach FLACHOWSKY & BRADE (2007)	14
Abb. 3: Reaktionsbehälter der Pilotanlage (Frontansicht)	31
Abb. 4: Apparatur zur Regelung des Gasdurchflusses im Technikum	32
Abb. 5: Saurer Gaswäscher zur Ammoniakabsorption im Technikum	36
Abb. 6: Grundriss des Versuchsabteils der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst	40
Abb. 7: Grundriss der FM-Kanäle	41
Abb. 8: Querschnitt des Kontrollabteils	42
Abb. 9: Querschnitt durch das Versuchsabteil mit Abluftreinigung	43
Abb. 10: Belüftungsgitter der Praxisanlage	44
Abb. 11: Querverstrebung am Belüftungsgitter	44
Abb. 12: Installation der Belüftungsgitter im FM-Kanal des Versuchsabteils	45
Abb. 13: Unterflurabsaugung über KG-Rohre im Versuchsabteil	47
Abb. 14: Unterflurabsaugung durch eine FM-Entnahmestelle im Versuchsabteil	47
Abb. 15: Unterflurabsaugung im Außenbereich bis zum Wäscher	47
Abb. 16: Funktionsprinzip und Bauelemente des Abluftwäschers	48
Abb. 17: Abluftwäscher zur Abluftreinigung hinter dem Versuchsabteil	50
Abb. 18: Gasprobenahme bei den Praxisversuchen	51
Abb. 19: Messventilator an der Oberflurabsaugung beider Abteile zur Luftvolumenstrombestimmung	51

Abb. 20: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, verschiedene Verfahren der Gasentnahme für die Analyse mit dem Gasmonitor im Technikum	57
Abb. 21: Titrationskurven des FM bei Zugabe von 1 n KOH und 1 n HNO <sub>3</sub>	61
Abb. 22: Außentemperaturen während der Lagerzeit der FM-Probe	62
Abb. 23: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, Überprüfung der Pilotanlage auf Reproduzierbarkeit unter <b>aeroben</b> Bedingungen (Versuche 11-13)	63
Abb. 24: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, Überprüfung der Pilotanlage auf Reproduzierbarkeit unter <b>anaeroben</b> Bedingungen (Versuche 14-16)	63
Abb. 25: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Durchfluss von 800 ml min <sup>-1</sup> unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum	64
Abb. 26: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Durchfluss von 800 ml min <sup>-1</sup> unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum	65
Abb. 27: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Durchfluss von 800 ml min <sup>-1</sup> unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum	65
Abb. 28: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 ml min <sup>-1</sup> Luftdurchfluss im Technikum	67
Abb. 29: Ammoniakemissionen bei verschiedenen Luftdurchflüssen im Technikum	68
Abb. 30: Lachgasemissionen bei verschiedenen Luftdurchflüssen im Technikum	69
Abb. 31: Methanemissionen bei verschiedenen Luftdurchflüssen im Technikum	69
Abb. 32: Ammoniakemissionen bei unterschiedlichem pH im Technikum	71
Abb. 33: Lachgasemissionen bei unterschiedlichem pH im Technikum	71
Abb. 34: Methanemissionen bei unterschiedlichem pH im Technikum	72
Abb. 35: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Luftdurchfluss von 4000 ml min <sup>-1</sup> vor und nach Zugabe von Baysilon im Technikum	73

Abb. 36: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Luftdurchfluss von $4000 \text{ ml min}^{-1}$ vor und nach Zugabe von Baysilon im Technikum	<b>73</b>
Abb. 37: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Luftdurchfluss von $4000 \text{ ml min}^{-1}$ vor und nach Zugabe von Baysilon im Technikum	<b>74</b>
Abb. 38: Druckverluste innerhalb des Belüftungsgitters der Praxisanlage	<b>75</b>
Abb. 39: Luftgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Drehfrequenz des Ventilators bei der Unterflurabsaugung und ihre Schwankungen in der Praxisanlage	<b>76</b>
Abb. 40: Materialprüfung auf Massenveränderung und Beständigkeit für den Abluftwäscher in $1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ über einen Monat	<b>77</b>
Abb. 41: Abhängigkeit der Ammoniakemissionen von der FM-Tiefe im Kontrollabteil, unbelüftet	<b>78</b>
Abb. 42: Abhängigkeit der Lachgasemissionen von der FM-Tiefe im Kontrollabteil, unbelüftet	<b>79</b>
Abb. 43: Abhängigkeit der Methanemissionen von der FM-Tiefe im Kontrollabteil, unbelüftet	<b>79</b>
Abb. 44: Ammoniakemissionen in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Kontroll- und Versuchsabteil, Variantenvergleich des Versuchsabteils	<b>81</b>
Abb. 45: Lachgasemissionen in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Kontroll- und Versuchsabteil, Variantenvergleich des Versuchsabteils	<b>83</b>
Abb. 46: Methanemissionen in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Kontroll- und Versuchsabteil, Variantenvergleich des Versuchsabteils	<b>85</b>
Abb. 47: Ammoniakemissionen vor und nach dem Abluftwäscher in Abhängigkeit von der Zeit bei konstantem Abluftvolumenstrom von $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	<b>89</b>
<b><u>Abbildungen im Anhang</u></b>	
Abb. A 1: Reaktionsbehälter der Pilotanlage nach BERG T. (2008)	<b>134</b>
Abb. A 2: Reaktionsbehälter des Gaswäschers in der Pilotanlage nach BERG T. (2008)	<b>135</b>
Abb. A 3: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, verschiedene Verfahren der Gasentnahme für die Analyse mit dem Gasmonitor im Technikum	<b>136</b>

---

Abb. A 4: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, verschiedene Verfahren der Gasentnahme für die Analyse mit dem Gasmonitor im Technikum	<b>136</b>
Abb. A 5: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 ml min <sup>-1</sup> Luftdurchfluss im Technikum	<b>137</b>
Abb. A 6: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 ml min <sup>-1</sup> Luftdurchfluss im Technikum	<b>137</b>

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
Tab. 1: Nährstoffgehalte in Schweine-FM nach VETTER & KLASINK (1978)	4
Tab. 2: Literaturangaben zur Charakterisierung von FM	5
Tab. 3: Wirkung unterschiedlicher Ammoniakkonzentrationen auf Schweine nach HARTUNG J. (1990)	7
Tab. 4: Ammoniakemissionen (AMON, 1998; DÄMMGEN, 2007; FUG, 2001; HARTUNG E., 2001 a)	23
Tab. 5: Ammoniakemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Schweinemast nach KTBL (2006)	24
Tab. 6: Ammoniakemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Rinderhaltung nach KTBL (2006)	24
Tab. 7: Lachgasemissionen (DÄMMGEN, 2007; KROEZE et al., 1999; SCHÖN et al., 1995)	25
Tab. 8: Lachgasemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Schweinemast nach KTBL (2006)	25
Tab. 9: Lachgasemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Rinderhaltung nach KTBL (2006)	26
Tab. 10: Methanemissionen (AMON, 1998; UMWELTBUNDESAMT, 2008; DÄMMGEN, 2007; FUG, 2001; STEINFELD et al., 2006)	26
Tab. 11: Methanemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Schweinemast nach KTBL (2006)	27
Tab. 12: Methanemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Rinderhaltung nach KTBL (2006)	27
Tab. 13: Geräte und Messprinzipien zur Gasanalyse nach MEISSNER & VAN DEN WEGHE (2003)	28
Tab. 14: Technische Daten des Multigasmonitors 1312 der Fa. LumaSense Technologies	33
Tab. 15: Dimensionskenndaten des entwickelten Abluftwäschers	49

Tab. 16: Symbole zur statistischen Auswertung	<b>55</b>
Tab. 17: Versuchsbedingungen der Zersetzungsreaktionen des FM und charakteristische Kenngrößen zur Festlegung des Verfahrens der Gasentnahme im Technikum	<b>58</b>
Tab. 18: Konzentrationsgradient im Gasraum der Reaktionsbehälter über dem FM	<b>58</b>
Tab. 19: Analysenergebnisse vom Gaswäscher und Gasmonitor zur Bestimmung der Ammoniakentwicklung im Technikum	<b>59</b>
Tab. 20: Kenngrößen der FM-Probe in den Lagerfässern	<b>60</b>
Tab. 21: Versuchsbedingungen der Reaktionen des FM bei aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum	<b>64</b>
Tab. 22: Charakteristische Kenngrößen der aeroben und anaeroben Reaktionen des FM im Technikum	<b>66</b>
Tab. 23: Versuchsbedingungen der Reaktionen des FM bei unterschiedlichen Luftdurchsätzen im Technikum	<b>66</b>
Tab. 24: Charakteristische Kenngrößen der Reaktionen des FM bei unterschiedlichen Luftdurchsätzen im Technikum	<b>67</b>
Tab. 25: Versuchsbedingungen der Reaktionen des FM bei Variation des pH unter aeroben Bedingungen im Technikum	<b>70</b>
Tab. 26: Kenndaten der linearen Regression von der FM-Tiefe und Emission $g\ h^{-1}$ im Kontrollabteil	<b>79</b>
Tab. 27: Vergleich der Gesamtemissionen von Ammoniak über 6 d zwischen Kontroll- und Versuchsabteil im Praxisversuch	<b>82</b>
Tab. 28: Statistische Auswertung der Ammoniakemissionen über 6 d von Kontroll- und Versuchsabteil	<b>82</b>
Tab. 29: Vergleich der Gesamtemissionen von Lachgas über 6 d zwischen Kontroll- und Versuchsabteil im Praxisversuch	<b>84</b>
Tab. 30: Statistische Auswertung der Lachgasemissionen über 6 d von Kontroll- und Versuchsabteil	<b>84</b>
Tab. 31: Vergleich der Gesamtemissionen von Methan über 6 d zwischen Kontroll- und Versuchsabteil im Praxisversuch	<b>86</b>

---

Tab. 32: Statistische Auswertung der Methanemissionen über 6 d von Kontroll- und Versuchsabteil	<b>86</b>
Tab. 33: Minderungspotential für die Emissionen in der Praxis durch eine Belüftung in verschiedenen Varianten	<b>87</b>
Tab. 34: Mittelwerte und Abweichungen der Konzentration von Ammoniak im Abteilinnenraum bei den verschiedenen Varianten der Praxisversuche	<b>87</b>
Tab. 35: Kennwerte zur Charakterisierung verschiedener Varianten der Praxisversuche	<b>88</b>
Tab. 36: Reinigungsleistung des Abluftwäschers	<b>90</b>
Tab. 37: Energieverbrauch von Luftquelle und Abluftwäsche pro Tag	<b>90</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
Abb.	Abbildung
biolog.	biologisch
BRD	Bundesrepublik Deutschland
bzw.	beziehungsweise
C <sub>ges.</sub>	Gesamtkohlenstoff
ccm	Kubikzentimeter
cm	Zentimeter
d	Tag
DIN	Deutsche Industrienorm
DN	Diameter Nominal
et al.	et alteri
Fa.	Firma
FM	Flüssigmist
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
gasf.	gasförmig
gel.	gelöst
ges.	gesamt
h	Stunde
HDPE	High Density Polyethylen
inkl.	inklusive
IR	Infrarot
K	Kelvin
KG	Kanalgrund
konst.	konstant
konz.	konzentriert
korrig.	korrigiert
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
l	Liter
m	Meter
m <sub>1d</sub>	Masse in Milligramm pro Tag
max.	maximal
mg	Milligramm
min	Minuten
Mio.	Million
ml	Milliliter



mm	Millimeter
mmol	Millimol
mV	Millivolt
n	normal
N <sub>ges.</sub>	Gesamtstickstoff
N <sub>ges.</sub> Kjeldahl	Gesamtstickstoff nach Kjeldahl
N <sub>sol.</sub> Kjeldahl	gelöste Stickstoffverbindungen nach Kjeldahl
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Ammoniumstickstoff
org.	organisch
OS	organische Substanz
OTS	organische Trockensubstanz
PE	Polyethylen
pH	negativer Logarithmus der H <sup>+</sup> -Ionenkonzentration
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
PVC	Polyvinylchlorid
r	Korrelationskoeffizient
R	Reaktionsbehälter
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
Redoxp.	Redoxpotential
s	Sekunde
s.	siehe
SS	filterbare Schwebstoffe
t	Tonne
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TP	Tierplatz
TS	Trockensubstanz
UV	Ultraviolett
USA	United States of America
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
verd.	verdünnt
VK	Variationskoeffizient
Vol.	Volumen
VSS	flüchtige filterbare Schwebstoffe
VFA	flüchtige Fettsäuren
W	Watt

# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einführung und Problemstellung

Mit Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls im Jahr 2002 hat sich Deutschland zu einer erheblichen Reduzierung seines Ausstoßes an Treibhausgasen verpflichtet. Das Ziel ist, die Emissionen dieser Gase, basierend auf der Emissionsmenge von 1990, bis zum Jahr 2012 um 21 % zu senken. Dies entspricht einer Minderung der Emissionen von Methan um 53 % und von Lachgas um 30 %, wobei die Minderungsbeiträge der Landwirtschaft nicht genau quantifizierbar sind (UMWELTBUNDESAMT, 2000). Im Jahr 2004 war die Landwirtschaft mit 6,3 % der zweitgrößte Emittent dieser Treibhausgase. Im Wesentlichen wird Methan in der Landwirtschaft bei der Verdauung im Pansen von Wiederkäuern sowie bei der Lagerung und Ausbringung der Exkremente von Nutztieren gebildet. Während in der Rinderhaltung der Anteil des von den Tieren während der Verdauung produzierten Methans am größten ist, treten in der Schweinehaltung die Emissionen im Bereich der Zwischenlagerung von Flüssigmist (FM) im Stall in den Vordergrund (HARTUNG E., 2001 a). Die Lachgasbildung und -freisetzung findet überwiegend in Böden statt (KTBL, 2006). MONTENY et al. (2006) wiesen hohe Lachgasemissionen von landwirtschaftlichen Flächen nach, die mit FM gedüngt waren.

Nach aktuellen Berichten nimmt der globale Bedarf sowohl von Schweine- als auch von Rindfleisch weiter zu (ZMP, 2008). Besonders durch steigenden Wohlstand in China und Indien kommt es zur verstärkten Nachfrage nach Fleisch und Milchprodukten in diesen Ländern und gleichzeitig zu einer Ausweitung der Tierhaltung. Mit steigender Intensivtierhaltung nehmen auch die frei werdenden Emissionen an Ammoniak, Staub, Geruch, Methan und Lachgas in die Umwelt zu. Die damit verbundene Ausbringung des FM führt zu einer erhöhten Gefährdung des Grundwassers durch Phosphate, Nitrate und Nährstoffanreicherungen (SIMONS, 1976).

Zur wirkungsvollen Minderung der Emissionen sind bislang Abluftreinigungsanlagen für Staub, Geruch und Ammoniak aus zwangsbelüfteten Ställe bekannt (HAHNE, 2006; HÖLSCHER & BÜSCHER, 2005; SCHIER, 2004). Die Treibhausgase werden nur an Punktquellen effektiv erniedrigt (HOLM-MÜLLER, 2008, CLEMENS, 2008). Das FM-Lager ist eine solche Quelle und damit als Ansatzpunkt am besten geeignet. FROSCH & BÜSCHER (2001) empfehlen zur Absenkung der Ammoniak- und Methanemissionen eine pH-Erniedrigung auf 4,5 mit Milchsäure im Stall, und zur Minderung von Methan schlagen

sie den Einsatz von gesteins- und kreidemehlhaltigen Präparaten vor. In beiden Fällen wurden die Minderungen nur durch Zusatz einer großen Menge der Additive erreicht, was mit hohen Kosten verbunden ist. Weiterhin wurden die Lachgasemissionen nicht beeinflusst. Zur Minderung von Methan bei der Lagerung außerhalb des Stalls eignen sich auch Biogasanlagen, die allerdings nicht für jeden Betrieb wirtschaftlich rentabel sind (EDER & SCHULZ, 2006; PADUCH, 2007).

Zur gleichzeitigen Minderung der potentiellen Schadstoffe Ammoniak, Lachgas und Methan im Stall gibt es bisher noch kein praktikables und kostengünstiges Konzept. Die unterschiedlichen Bildungsbedingungen der Schadstoffe führen sogar oft dazu, dass Maßnahmen die Entstehung einer Emissionskomponente benachteiligen und gleichzeitig die einer anderen begünstigen. Dadurch wird ein Verfahren aus Modulen notwendig, das durch Aneinanderreihung verschiedener Anlagenteile möglichst viele umweltrelevante Emissionskomponenten erfasst.

## **1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise**

In Fortführung der experimentellen Untersuchungen der Arbeitsgruppe soll die Emissionsminderung unter aeroben Bedingungen des FM durch Belüftung untersucht werden; denn nach AMON et al. (2006 b) werden die Reaktionen des FM unter aeroben Bedingungen zu Ammoniak bevorzugt und die zu Methan und Lachgas benachteiligt. Das Ziel dabei ist, durch FM-Belüftung im Stall die Methan- und Lachgasbildung gering zu halten, das entweichende Ammoniak mit der eingeblasenen Luft unterflur abzusaugen und in einem sauren Abluftwäscher zu entfernen. Da die Treibhausgase vermindert werden, Ammoniak als Ammoniumverbindung in der Säure gebunden wird und als Komponente von Flüssigdüngern eingesetzt werden kann, entlastet das geplante Verfahren die Umwelt. Weiterhin soll die Unterflurabsaugung die Stallluft für die im Stall lebenden Tiere und arbeitenden Menschen verbessern. Zusätzlich soll die neue Anlage einfach und kostengünstig in jeden vorhandenen FM-Kanal eingebaut werden können.

Für die Entwicklung des neuen Verfahrens ergeben sich somit folgende Aufgabenstellungen:

1. Entwicklung einer Pilotanlage
2. Überprüfung der Funktion und Wirksamkeit
3. Analyse der Ergebnisse und Übertragbarkeit auf Praxisbedingungen

Es wird eine Pilotanlage für das Technikum entwickelt, mit der die Betriebsverhältnisse des Versuchsstalls auf der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst simuliert werden. Damit ist auch die Auswahl eines geeigneten Analysenverfahrens zum quantitativen Erfassen der Schadstoffe und Anpassung an den Versuchsstand verbunden. In dieser Anlage werden die Parameter der Bildungsreaktionen von Ammoniak, Methan und Lachgas im Technikum studiert. Im Vordergrund stehen hier die Ermittlung der optimalen Belüftungsrate sowie die einer geeigneten Steuergröße für das Verfahren. Im dritten Teil der Arbeit werden diese Erfahrungen auf eine Betriebsanlage übertragen. Dabei sind die Belüftungsanlage, die Unterflurabsaugung und der Abluftwäscher die entscheidenden Module des gesamten Konzeptes. Die vorliegende Arbeit soll durch Optimierung der Tierhaltung einen Beitrag der Landwirtschaft darstellen, um den Umweltschutz zu erhöhen und gleichzeitig die Verpflichtungen des Vertrages von Kyoto einzuhalten.

## 2 Literaturanalyse

### 2.1 Charakterisierung des Flüssigmistes

Flüssigmist (FM) ist ein Kot-Harn-Gemisch, das Reinigungswasser und Futterreste enthält (RÜPRICH et al., 1992). Der Nährstoffgehalt des FM wird durch Tierart, Haltungssystem, Fütterung, Wasserzusatz sowie von den Verlusten während der Lagerung bestimmt (BOXBERGER et al., 1994). So schwanken die Inhaltsstoffe von Schweine-FM je nach Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt), die in Tab. 1 nach VETTER & KLASINK (1978) angegeben sind. BALSSSEN (1981) nennt den TS-Gehalt als wichtigste Größe zur Bewertung von FM und hat ihn nach Standardverfahren durch Abdampfen und Trocknen bei 378,15 K bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Ähnliche Ergebnisse haben auch BEER et al. (1990), LORIMOR & KOHL (1998), SCHWEITZER (1984) und THAER (1978) erhalten. Für die Gehalte an Ammonium nennen sie Schwankungsbreiten zwischen 2,7 und 5,3 kg m<sup>-3</sup> und für den organischen Trockensubstanzgehalt (OTS-Gehalt) zwischen 75 und 86 % vom TS-Gehalt. In Tab. 2 stehen weitere Angaben zur Charakterisierung von FM in der Literatur. Alle Autoren führen den TS- und/oder OTS-Gehalt an, was auch hier auf die Bedeutung dieser Kenngröße hinweist. Weiterhin werden Inhaltsstoffe genannt, die bei der Beurteilung des FM als Düngemittel eine Bedeutung besitzen.

Durch eine zeitabhängige Verringerung des C/N-Verhältnisses, eine Abnahme des pH und eine verhältnismäßig geringe Freisetzung von Kohlendioxid sowie Methan findet eine Veränderung der Inhaltsstoffe statt (BEER et al., 1990). Daher sind die Angaben der Literatur nur als grobe Richtwerte für die Inhaltsstoffe zu werten. Vor Verwendung des FM als Dünger sollten die Nährstoffgehalte immer kurz vorher bestimmt werden.

Tab. 1: Nährstoffgehalte in Schweine-FM nach VETTER & KLASINK (1978)

TS-Gehalt [%]	Nährstoffgehalt [%]				
	N <sub>ges.</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Mg
5	0,34	0,29	0,19	0,23	0,02
6	0,40	0,35	0,22	0,27	0,03
7	0,47	0,41	0,26	0,32	0,03
8	0,54	0,46	0,30	0,36	0,04
9	0,60	0,52	0,33	0,41	0,04
10	0,67	0,58	0,37	0,45	0,05

Tab. 2: Literaturangaben zur Charakterisierung von FM

Autor	FM-Art	Charakteristika
AMON et al. (2006 a)	keine Angabe	OTS, pH, NH <sub>4</sub> -N, N <sub>ges.</sub> , C <sub>ges.</sub>
BOURSIER et al. (2005)	Schwein	TS, SS, VSS, VFA, N <sub>ges.</sub> Kjeldahl, N <sub>sol.</sub> Kjeldahl, NH <sub>4</sub> -N
BÉLINE & MARTINEZ (2002)	Schwein	TS, SS, VSS, N <sub>ges.</sub> , NH <sub>3</sub> -N
BERG (2002)	keine Angabe	TS, N <sub>ges.</sub> , NH <sub>4</sub> -N, pH, T
SCHWEITZER(1984)	Schwein	TS, N <sub>ges.</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO
THAER (1978)	Schwein	TS, OTS
JENSEN (1984)	Schwein	TS, OTS, Asche, Wasser, OS biolog. abbaubar, OS biolog. nicht abbaubar
LORIMOR & KOHL (1988)	Schwein	TS, N <sub>ges.</sub> , NH <sub>4</sub> -N, P

Auch Schwermetallverbindungen aus dem Futter - vor allem kupfer- und zinkhaltige Substanzen - und Antibiotika gelangen in den FM. Beide Stoffgruppen beeinflussen die Mikroorganismenflora und sind demnach zu berücksichtigen (BEER et al., 1990).

Für die Lage der Gleichgewichte des Ammoniaks im FM und zwischen FM und Luft spielt der pH und damit auch die Pufferkapazität des FM eine sehr entscheidende Rolle. SOMMER & HUSTED (1995 b) formulieren für den FM die Puffersysteme NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Auch VANDRÉ & CLEMENS (1997) haben die große Bedeutung von Hydrogencarbonaten für die Pufferkapazität nachgewiesen. Sie haben FM-Proben mit 1 n und 0,5 n HCl sowie 1 n und 0,5 n NaOH titriert. FORDHAM & SCHWERTMANN (1977) berichten eine Zunahme der Pufferkapazität des FM mit steigendem Gehalt an unlöslichen Phosphatverbindungen. Nach VANDRÉ & CLEMENS (1997) dominieren bei pH 6,5 Carbonate und bei pH 10,1 Ammoniumsalze die Pufferkapazität. Starke Pufferkapazitäten im Bereich von pH 7,0 bis 8,9 und von 5,5 bis 7,0 werden auf NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- bzw. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen zurückgeführt (FORDHAM & SCHWERTMAN, 1977).

Durch unterschiedliche Futterrationen unterscheidet sich der FM in den Fließeigenschaften je nach Tierart. Bei Schweinen kommt es zur Ausbildung von Schwimm- und Sinkschichten, bei Rindern treten in der Regel nur Schwimmschichten auf (VDI, 1986).

## 2.2 Schadstoffe

Während der Lagerung des FM finden Reaktionen der Inhaltsstoffe statt, und die Schadstoffe Ammoniak, Lachgas und Methan werden gebildet, die teilweise in die Umwelt emittiert werden.

### *Ammoniak (NH<sub>3</sub>)*

Unter Normalbedingungen ist Ammoniak ein farbloses Gas, das einen stechenden und reizenden Geruch besitzt. Es lässt sich ohne Schwierigkeiten zu einer Flüssigkeit verdichten, die bei 239,77 K siedet. Mit dem Molekulargewicht 17 ist es leichter als Luft. Ein Raumteil Wasser löst bei 273,15 K 1176 Raumteile und bei 293,15 K 702 Raumteile Ammoniak, was auf eine gute Löslichkeit in Wasser hinweist. In Gegenwart von Katalysatoren besitzt das Ammoniak eine geringe Beständigkeit. Ultraviolettes Licht zersetzt es (HOLLEMANN & WIBERG, 1958; REMY, 1965). Die Verweilzeit des Ammoniaks in der Atmosphäre liegt im Bereich von 2 bis 56 h (NEFTEL et al., 1990).

Ammoniak schädigt vor allem die Ökosysteme an Land und im Wasser sowie die Atmosphäre auf verschiedenste Art und Weise. Wird Ammoniak vom Mensch oder Tier aufgenommen, so wirken bereits geringe Konzentrationen reizend auf die Schleimhäute (FROSCH, 2004). Mit gesundheits- und leistungsbeeinträchtigenden Wirkungen beim Schwein muss ab 30 bis 40 ppm Ammoniak in der Stallluft gerechnet werden (MEHLHORN, 1979). Eine verminderte Futteraufnahme und Leistungsdepressionen haben STROMBAUGH et al. (1969) bei Konzentrationen zwischen 60 und 145 ppm Ammoniak und einer Einwirkzeit von 5 Wochen nachgewiesen, wobei Husten und Sekretionssteigerungen an Auge, Nase und Maul aufgetreten sind. Bei Konzentrationen um 280 ppm Ammoniak haben sie bereits nach 36 h lebensbedrohende Krämpfe beobachtet. Dagegen vertragen nach DOIG & WILLOUGHBY (1971) Mastschweine und nach HARTUNG J. (1990) Ferkel Konzentrationen bis 100 ppm, ohne dass die Entwicklung der Lebendmasse beeinflusst wird (s. Tab. 3). Mehrere Autoren berichten von multifaktoriellen Belastungen, wodurch die Schädigungsgrenze eines einzelnen Faktors vermindert wird. Praxisuntersuchungen haben nachgewiesen, dass Konzentrationen von 30 ppm Ammoniak und 5 ppm Schwefelwasserstoff bei 0,35 Vol. % Kohlendioxid zu geringeren Gewichtszunahmen und eine um 11,5 % niedrigere Futterverwertung führen (HARTUNG J., 1990). Auch nach FROSCH (2004) beeinflussen vor allem die Wechselwirkungen des Ammoniaks mit anderen Gasen der Stallluft und gleichzeitige Temperaturschwankungen negativ die Tiergesundheit.

Tab. 3: Wirkung unterschiedlicher Ammoniakkonzentrationen auf Schweine nach HARTUNG J. (1990)

<b>Ammoniak- konzentration [ppm]</b>	<b>Wirkungen auf das Schwein</b>
ab 60	Verminderung der motorischen Aktivität
ab 100	Verminderung der täglichen Zunahmen, Begünstigung von Infektionen, Verschiebungen im weißen Differenzialblutbild
ab 150	Tränen-, Nasen-, Speichelfluss, Konjunktivitis, Husten, Niesen
> 200	Irreguläre Kurzatmigkeit, Krämpfe

Nach gesetzlichen Vorschriften werden für Ammoniak als Grenzwert in der Stallluft 14 mg m<sup>-3</sup> bzw. 20 ppm vorgegeben (DFG, 2008; TierSchNuV, 2006). Für die Atmosphäre legt die UN/ECE 1992 unter Berücksichtigung der empfindlichsten Arten der natürlichen Vegetation „Critical Levels“ mit 0,008 mg m<sup>-3</sup> Ammoniak im Jahresmittel fest. Danach werden 95 % der Pflanzenarten mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % von direkten Schäden durch Ammoniak geschützt (SCHÜTZE et al., 2001).

Für die Funktionsfähigkeit der Ökosysteme ist die Verfügbarkeit von wasserlöslichen Stickstoffverbindungen wie Ammonium- und Nitratsalzen notwendig. Ein Überangebot dieser Stoffe dagegen beeinträchtigt das Bodenleben, die Bodenfruchtbarkeit und die Qualität des Grundwassers. Es werden Tonminerale verändert, wodurch die Pufferkapazität des Bodens herabgesetzt wird. Dieses Problem ist besonders gravierend, da die Reaktionen irreversibel sind (SEIPELT, 1999; SENSI, 2002). Auch kommt es bei einem Überangebot von Ammoniak und Ammonium zu toxischen Wirkungen auf die Pflanzen. So werden die photosynthetische Phosphorylierung und die Chlorophyllproduktion gehemmt. Ungesättigte Lipide passieren die Zellmembranen, wodurch die Zellwände ihre Flexibilität und Widerstandskraft verlieren. Hohe Konzentrationen führen zu Verätzungen mit nekrotischen Erscheinungen (TREBST & AVRON, 1977; VAN DER EERDEN et al., 1990; VAN DER EERDEN, 1982).

#### *Lachgas (N<sub>2</sub>O)*

Lachgas ist unter Normalbedingungen ein süßlich riechendes, farbloses und nicht brennbares Gas mit dem Molekulargewicht 44. Sein Siedepunkt liegt bei 183,65 K. In Wasser ist es ziemlich löslich, da ein Raumteil Wasser 1,3052 Raumteile Lachgas bei 273,15 K und 0,5962 Raumteile bei 298,15 K absorbiert. Bei niedrigen Temperaturen ist es thermisch beständig und zerfällt erst bei hohen Temperaturen



(HENNIG et al., 1976; HOLLEMAN & WIBERG, 1958; REMY, 1965). Lachgas kommt gegenwärtig in der Atmosphäre mit etwa 311 ppb vor und nimmt in den letzten 20 Jahren mit einer steigenden Tendenz von 0,2 bis 0,3 % pro Jahr zu (AMON, 1998; PAPEN & SEILER, 1994). Seine mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre liegt bei 130 +/- 20 Jahren und sein Treibhauspotential befindet sich im Vergleich zu Kohlendioxid bei einem 310-fach höheren Wert im 20-jährigen Zeithorizont bzw. 270-fach höheren im 100-jährigen Zeithorizont (AMON, 1998; HAIDER & HEINEMEYER, 1990; HOUGHTON et al., 1990; IPCC, 2006; PAPEN & SEILER, 1994). So trägt Lachgas wegen seiner langen Verweilzeit in der Atmosphäre wesentlich zum stratosphärischen Ozonabbau bei (AMON, 1998; CRUTZEN, 1981; HAIDER & HEINEMEYER, 1990). Am gesamten Treibhauseffekt liegt sein Anteil bei 5 % (EK, 1994; PAPEN & SEILER, 1994).

Für Mensch und Tier stellt Lachgas keine direkte Gefahr dar, da es infolge seiner chemischen Reaktionsträgheit im Organismus nicht verändert wird und für das Gewebe reizlos ist. Die Ausscheidung erfolgt relativ schnell über die Lungen. In geringen Mengen eingeatmet, ruft es rauschartige Zustände und krampfartige Lachlust hervor. In größeren Mengen wirkt es als Narkotikum (HENNIG et al., 1976; HOLLEMAN & WIBERG, 1958; REMY, 1965). Pflanzen hingegen drohen Wachstumsverluste durch Reduktion von Blattflächen und Photosynthese (BORNMAN et al., 1986; SISSON, 1986). Die DFG (2008) legt als Grenzwert für den Arbeitsplatz und damit auch für die Stallluft 100 ppm bzw. 180 mg m<sup>-3</sup> fest.

#### *Methan (CH<sub>4</sub>)*

Unter Normalbedingungen ist Methan ein farbloses, geruchloses und brennbares Gas mit dem Molekulargewicht 16 und einem Siedepunkt von 111,45 K. Mit Sauerstoff im Molverhältnis 1 : 2 bildet es ein leicht entzündliches, explosives Gasmisch (REMY, 1965; VOLLHARDT & SCHORE, 2000; WALTER & FRANCKE, 1998). In 100 ml Wasser können 3,5 ml Methan bei 296,15 K gelöst werden, was einer geringen Löslichkeit entspricht (VOLLHARDT & SCHORE, 2000). Der Methangehalt der Atmosphäre beträgt 1,3 ppm, hat sich seit dem Jahr 1750 etwa verdoppelt und steigt zur Zeit um 1 bis 2 % pro Jahr an (WALTER & FRANCKE, 1998). Die Lebensdauer von Methan in der Atmosphäre liegt bei 10 +/- 2 Jahren (EK, 1994; REMY, 1965; WALTER & FRANCKE, 1998) und weist im 20-jährigen Zeithorizont ein 35-fach höheres und im 100-jährigen Zeithorizont ein 11-fach höheres Treibhauspotential als Kohlendioxid auf (EK, 1994; IPCC, 2006).

Nach FROSCH (2004) und MÖLLER (2003) wirkt sich Methan weder toxisch noch gesundheitsschädigend auf Mensch und Tier aus. Auch die DFG (2008) gibt keinen

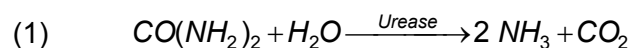
Grenzwert für Methan an. MEHLHORN (1979) weist allerdings daraufhin, dass es bei sehr hohen Konzentrationen zu einem toxischen Sauerstoffdefizit kommen kann.

### 2.3 Bildungsmechanismen der Schadstoffe in Ökosystemen

#### *Ammoniak*

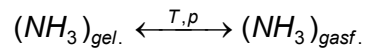
Ammoniak entsteht im Stall durch bakterielle und enzymatische Zersetzungsprozesse von stickstoffhaltigen Verbindungen wie unverdaulichem bzw. synthetisiertem Eiweiß und Aminosäuren sowie Harnstoff in den Exkrementen (HARTUNG E., 1995; MEHLHORN, 1979).

In der Schweinemast werden von der täglichen N-Aufnahme mit dem Futter lediglich 30 % in Körpersubstanz umgesetzt und 50 % in Form von Harnstoff mit dem Harn und 20 % weitgehend in Form von bakteriellem Eiweiß mit dem Kot ausgeschieden. Harnstoff ist durch Mesomerie stabilisiert und wird daher durch Säure oder Lauge nur sehr langsam hydrolysiert. Das geschieht dagegen rasch in Gegenwart des Enzyms Urease (VAN DEN WEGHE, 2001; WIELAND & SUCROW, 1982). Das Enzym wird von Mikroorganismen unter aeroben Bedingungen bei pH 7,0 bis 9,0 produziert (FROSCH, 2004). Ihre Aktivität steigt mit zunehmender Temperatur, was dann auch zu einer höheren Konzentration an Urease und höheren Freisetzung von Ammoniak in den Folgereaktionen führt. Die Gleichung (1) beschreibt die Bruttoumsetzung von Harnstoff zu Ammoniak durch Urease.

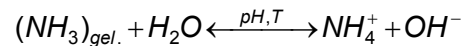


LOLL (1974) weist auf die Abbaugeschwindigkeit der stickstoffhaltigen Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur nach dem Gesetz von van't Hoff hin. Die stattfindenden Diffusions-, Adsorptions-, Reaktions-, Desorptions- und Lösungsvorgänge werden mit zunehmender Prozesstemperatur positiv beeinflusst. Die Lage der Dissoziationsgleichgewichte wird durch die Temperatur und besonders durch den pH entscheidend festgelegt (LOEHR, 1977). Freies Ammoniak liegt bevorzugt erst im alkalischen Bereich ab pH > 8,0 vor, das im sauren Bereich ab pH < 6,0 hauptsächlich in Ammoniumionen überführt wird (BÜSCHER, 1995). Die beschriebenen Zusammenhänge zeigen die nachstehend aufgeführten Gleichgewichte (2) und (3) (HARTUNG E., 2001 b).

(2) Physikalisches Gleichgewicht:



(3) Chemisches Gleichgewicht:

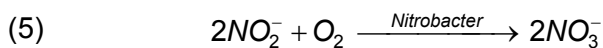
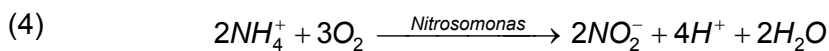


### Lachgas

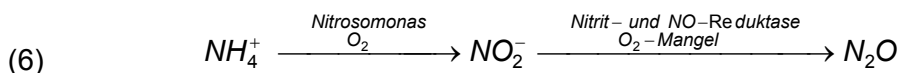
Lachgas entsteht nicht unmittelbar aus N-haltigen organischen Produkten im Futter bzw. verdaulichem Futter (HARTUNG E. & MONTENY, 2000). Es kann aber bei der Oxidation von Amiden über Nitroverbindungen zu  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$  entstehen (ROBERTSEN, 1995). Neben  $NO$  entweicht  $N_2O$  bei der Nitrifizierung von  $NH_4^+$  zu  $NO_3^-$  und bei der Denitrifizierung von  $NO_3^-$  zu  $N_2$  als Nebenprodukt (ALLEMAN, 1984; BÉLINE & MARTINEZ, 2002; BÉLINE et al., 2001; HAIDER & HEINEMEYER, 1990; PETERSEN et al., 2005). Der  $N_2O$ -Anteil bei der Nitrifizierung beträgt allerdings weniger als 1 % (AMON, 1998). Die Reduktion von  $NO_2^-$  zu  $N_2O$  und  $N_2$  dient den Bakterien unter  $O_2$ -Stress zur Entgiftung des relativ toxischen  $NO_2^-$ , zur Einsparung von  $O_2$  und somit zur Fortsetzung des Stoffwechsels (POTH & FOCHT, 1985). BÉLINE et al. (2001) haben in einem kontinuierlichen Belüftungsversuch von FM festgestellt, dass während der Denitrifizierung die Hauptproduktion an  $N_2O$  stattfindet. Die Gleichungen (4) - (8) beschreiben die Abläufe beider Prozesse.

### Nitrifizierung:

#### Hauptreaktionen

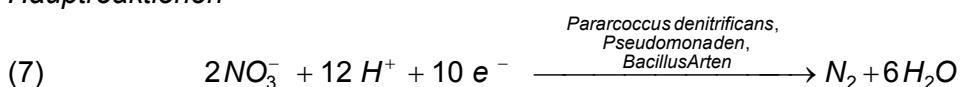


#### Nebenreaktionen zu Lachgas (geändert nach SEILER & CONRAD, 1981):

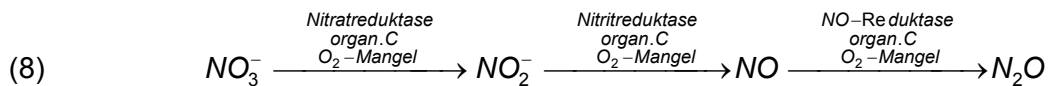


### Denitrifizierung:

#### Hauptreaktionen



*Nebenreaktionen zu Lachgas (geändert nach SEILER & CONRAD, 1981):*



Die Nitrifizierung wird durch eine hohe Ammoniumkonzentration, eine Temperatur von 303,15 bis 308,15 K, einen Wassergehalt von 50 bis 60 %, eine hohe Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff, pH 6,0 bis 8,0 sowie ausreichend Phosphat begünstigt (AMON, 1998; BROSE, 2000; GROENENSTEIN & VAN FAASSEN, 1996; HARTUNG E., 2001 a & b; HARTUNG E. & MONTENY, 2000). Wichtigste Voraussetzung einer optimal ablaufenden Nitrifizierung - ohne viel Lachgas als Nebenprodukt - sind aerobe Bedingungen (AMON, 1998; BOCK et al., 1989; BROSE, 2000; GROENENSTEIN & VAN FAASSEN, 1996; HAHN & JUNGE, 1977; HARTUNG E., 2001 a; HARTUNG E. & MONTENY, 2000).

Bei der Denitrifizierung sollte der Sauerstoffgehalt nicht über 5 % liegen (OTTOW, 1992). Dann katalysieren die Enzyme und die Mikroorganismen sowohl die Nitrit- als auch die Nitrat-Reduktion (BOCK et al., 1988; POTH & FOCHT, 1985; VON SCHULTHESS et al., 1994). Es werden ein Wassergehalt von > 80 %, eine Temperatur von ca. 283,15 K, ein hoher Anteil organischen Kohlenstoffs und ein pH zwischen 6,0 und 8,0 angestrebt (AMON, 1998; OTTOW & BENCKISER, 1994).

Optimale Bedingungen für die Nitrifizierung und gleichzeitige Denitrifizierung sind im Grenzbereich zwischen aeroben und anaeroben Verhältnissen gegeben, wie in wechselfeuchten Böden und im Festmist (HAHN & JUNGE, 1977; PETERSEN et al., 2005). Selbst in intensiv belüfteten Belebungsbecken können bei hohem Angebot von organischem Material und Stoffumsatz zeitlich und räumlich sauerstoffarme bis anaerobe Zonen auftreten, wodurch die Nitrifizierung und Denitrifizierung zeitlich und räumlich zu einer wichtigen Lachgasquelle werden kann (ROBERTSEN & KUENEN, 1991).

### *Methan*

Methan wird durch anaerobe bakterielle Zersetzungsprozesse von organischem Material besonders von Zellulose gebildet (HARTUNG E., 2001 b; MEHLHORN, 1979; REMY, 1965; WALTER & FRANCKE, 1998). Dabei werden die vorliegenden Kohlenstoffketten schrittweise abgebaut (HARTUNG E., 2001 b; MEHLHORN, 1979). HEYER (1994) definiert für diesen Abbau vier Stufen, zunächst finden die Hydrolyse und danach die

Acidogenese statt. Dann folgen die Acetogenese und die Methanogenese. In der Hydrolyse werden die Biopolymere wie Cellulose, Stärke und Proteine sowie Fette in monomere Grundbausteine oder andere lösliche Abbauprodukte zerlegt. Nach GREPMEIER (2002) stellt sie den geschwindigkeitsbestimmenden Abbauschritt dar. Im Anschluss folgt die Acidogenese, die auch Fermentation genannt wird, bei der die monomeren Zwischenprodukte zu kurzkettigen Fettsäuren, Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Wasserstoff und Kohlendioxid reagieren. Diese organischen Verbindungen werden in der dritten Stufe, der Acetogenese, zu Essigsäure bzw. dessen Anion, dem Acetat, und Kohlendioxid umgesetzt (FNR, 2006). In der vierten Stufe, der Methanogenese, wird Acetat durch methanbildende Bakterien in Methan, Kohlendioxid und Wasser abgebaut. In Abb. 1 sind die vier Abbaustufen dargestellt.

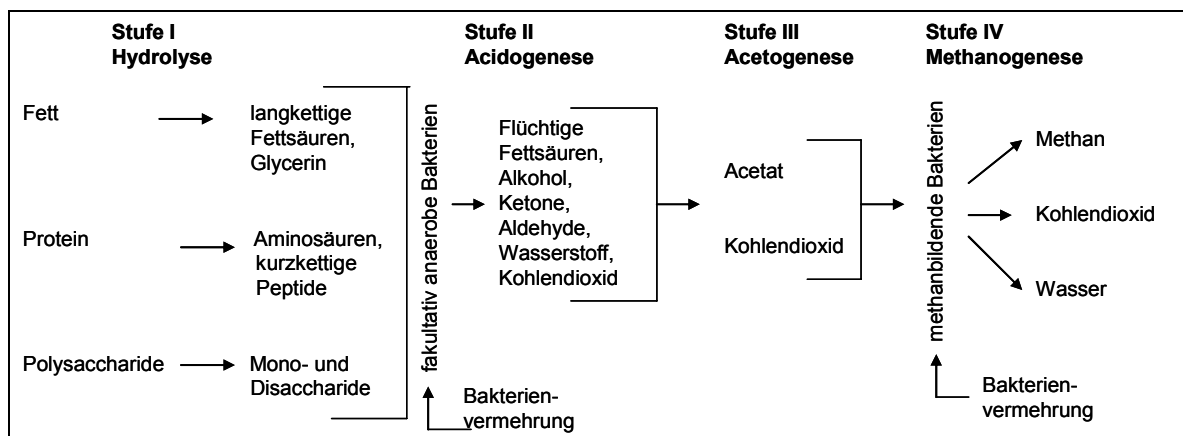


Abb. 1: Prozessstufen der Methangärung (geändert nach FROSCHE, 2004)

Wichtige Voraussetzungen für die Methangärung sind die Abwesenheit von Sauerstoff, absolute Dunkelheit und ein Redoxpotential von  $\leq -300$  mV. Begünstigt werden die Reaktionen durch eine ausreichende Menge an leicht abbaubaren organischen Substanzen und durch Temperaturen über 276,15 K (AHLGRIMM & BREFORD, 1998; AMON, 1998; BENNDORF, 2001; HARTUNG E., 2001 a & b). Nach STEINFELD et al. (2006) liegt diese Temperaturgrenze erst bei 283,15 K. Je höher die Temperatur dann liegt, desto schneller läuft die Methangärung ab. Unter 283,15 K ist sie stark verlangsamt. AHLGRIMM & BREFORD (1998) geben die organische Trockensubstanz des FM als Maß für die produzierbare Methanmenge an.

Mit steigender Temperatur nimmt die Sättigungskonzentration des Sauerstoffs in Wasser ab und seine Diffusionsgeschwindigkeit in dem System zu. Beide Effekte wirken einander

entgegengesetzt hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit der Abbauprozesse (LOLL, 1978; ZHU et al., 2002). LOLL (1978) begründet mit der geringeren Löslichkeit und damit geringeren Sauerstoffkonzentration eine langsamere Geschwindigkeit mit zunehmender Temperatur. AMON (1998) und HARTUNG E. (2001 a & b) machen keine Aussagen über die Löslichkeit. Nach ihnen kommt es aber bei höheren Temperaturen zu einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, die den mikrobiellen Stoffwechsel positiv beeinflusst. Weiterhin sollte nach ihnen der pH zwischen 6,0 und 8,0 das C/N Verhältnis zwischen 10 und 16 und der Wassergehalt über 50 aber unter 80 % liegen. Geringe Sulfat- und Nitratkonzentrationen wirken positiv auf die Produktion.

Optimale Bedingungen für die Methanbildung herrschen in den dunklen FM-Kanälen unter dem Spaltenboden im Stall. Nach CLEMENS et al. (2002 b) ist nur in den obersten Millimetern der FM-Oberfläche Sauerstoff vorhanden, ansonsten ist der FM anaerob. Nach BEER et al. (1990), JENSEN (1984), LORIMOR & KOHL (1988), SCHWEITZER (1984) und THAER (1978) schwankt der OTS-Gehalt zwischen 75 und 86 % des TS-Gehaltes und nach BURGSTALLER et al. (1999) liegt die Lufttemperatur in einem Maststall zwischen 289,15 und 297,15 K.

## **2.4 Entstehungsorte der Schadstoffe in der Landwirtschaft**

Nach FLACHOWSKY & BRADE (2007) ist die Landwirtschaft zu 6,3 % am gesamten Aufkommen von Treibhausgasen in Deutschland beteiligt, die fast ausschließlich Lachgas und Methan umfassen. In Abb. 2 sind die Emissionen der Treibhausgase in der BRD aufgeführt sowie die Entstehungsorte innerhalb der Landwirtschaft. Einzelheiten dazu werden später unter den Umweltgasen Ammoniak, Lachgas und Methan betrachtet.

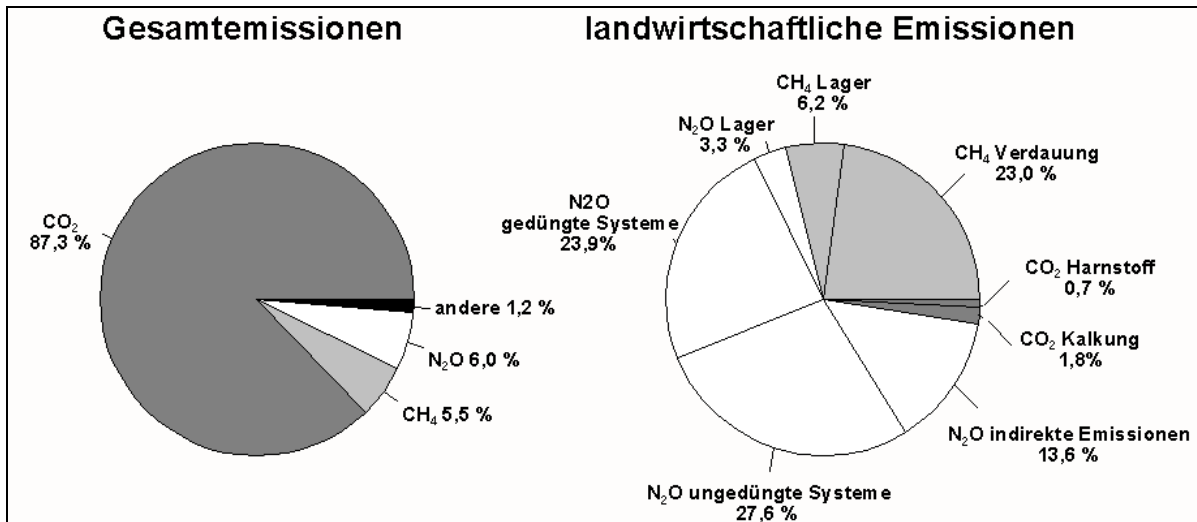


Abb. 2: Emissionen der Treibhausgase in Deutschland und die Anteile der einzelnen Entstehungsorte innerhalb der Landwirtschaft nach FLACHOWSKY & BRADE (2007)

### Ammoniak

Ammoniak wird vorwiegend in den Bereichen Stall sowie Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdüngern emittiert (AMON, 1998).

Nach HARTUNG E. (2001 b) werden Ammoniakemissionen in der Landwirtschaft zu 49 % im Stall verursacht. Untersuchungen von KRAUSE & JANSEN (1987) zeigen, dass 20 bis 30 % des freigesetzten Ammoniaks in der Stallluft vom FM und 40 bis 50 % vom verschmutzten Fußboden herrühren. SIEBER et al. (2003) ordnen dem Stallboden bis zu 50 % je nach Ausführungstyp zu. Je mehr FM vorhanden und je stärker er verteilt ist, desto größer sind die Emissionen (AMON, 1998). Weiterhin hängt das Ausmaß der Stallemissionen von der Tierart, dem Stallsystem, der Temperatur (MANNEBECK & OLDENBURG, 1991; SIEBER et al., 2003), der Tiermasse (VAN DEN WEGHE, 2001) und der Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen über das Futter ab (BÜSCHER, 1995; HARTUNG E., 1995; VAN DEN WEGHE, 2001). Einzelheiten zu den Emissionen verschiedener Haltungssysteme stehen in Kap. 2.7 mit den Tab. 5 und 6. Ergebnisse von Untersuchungen im Stall zeigen eine mögliche Korrelation zwischen der Lüftungsrate und der Höhe der Ammoniakemissionen in geschlossenen Ställen (BÜSCHER et al., 1996; HARTUNG E. & BÜSCHER, 1995; HAHNE et al., 1999; KRAUSE & LINKE, 2001; SIEBER et al., 2003).

Nach HARTUNG E. (2001 b) werden Ammoniakemissionen zu 42 % bei der Lagerung des FM verursacht. Wenn er im Lagerbehälter unangetastet bleibt, ist die Ammoniakausgasung gering. Wird der FM allerdings vor der Ausbringung homogenisiert und in das Güllefass gefüllt, entweicht Ammoniak in erheblichem Umfang (AMON T. et al., 1992; THAER, 1978). Die wesentlichen Einflussfaktoren während der Lagerung sind der pH (SOMMER & HUSTED, 1995 a), die Temperatur, die Inhaltsstoffe - besonders Ammoniumionen und der TS-Gehalt - sowie die Lagerdauer und die Oberfläche des FM (AMON, 1998).

Beim Ausbringen des FM auf den Acker entweichen Ammoniak und andere Geruchsstoffe in erheblichen Mengen (THAER, 1978). Wie im Stall und bei der Lagerung beeinflusst die FM-Zusammensetzung die Ammoniakemissionen am meisten. Die Ausbringtechnik, der Bodentyp und die Witterung zeigen dann zusätzlich eine positive oder negative Auswirkung (AMON, 1998).

### *Lachgas*

Im Unterschied zu Ammoniak führen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Lachgases im Anschluss an seine Bildung zu sehr günstigen Freisetzungsbedingungen an die Luft. Daher ist keine größere Anreicherung im FM zu erwarten (MONTENY & ERISMAN, 1998). Die Emissionen des Lachgases werden nach verschiedenen Haltungsverfahren im Stall differenziert (KTBL, 2006). Einzelheiten stehen in Kap. 2.7 und Tab. 8 und 9. Auch der Lagerungsbehälter außerhalb der Stallanlage stellt eine Emissionsquelle dar, weil die natürliche Schwimmdecke im Lagerbehälter zwar gut Ammoniak aber nicht Lachgas aufgrund ihrer trockenen Konsistenz zurückhält, was auch für Abdeckungen mit Stroh gilt (BERG et al., 2006; SCHUMACHER & VANDRÉ, 2003). Die Emissionen liegen nur bei ca. 10 % der Methanemissionen (BERG et al., 2006).

In der Landwirtschaft findet die Lachgasbildung und -freisetzung durch mikrobielle Umsetzungen von Stickstoffverbindungen überwiegend im Boden statt (KTBL, 2006), die die global wichtigsten Quellen darstellen (BENNDORF, 2001; WEGENER et al., 2006). MONTENY et al. (2006) haben in Praxisversuchen hohe Lachgasemission von landwirtschaftlichen Flächen nachgewiesen, die mit FM gedüngt waren. Die emittierte Menge ist von der Bodenbeschaffenheit und der Ausbringtechnik abhängig. So haben WULF et al. (2003) bei Applikation des FM über Injektion dreimal höhere Emissionen als bei der oberflächlichen Ausbringung festgestellt. Am effektivsten hat sich bei diesen Untersuchungen der Schleppschuh erwiesen.



### *Methan*

Die wichtigste Quelle für Methan in der Landwirtschaft ist der Pansen der Wiederkäuer. Eine Milchkuh kann bis zu  $400 \text{ g d}^{-1}$  an die Umwelt abgeben (AMON, 1998; KIRCHGEßNER, 1997). Für Mastschweine werden in der Literatur unterschiedliche Werte für die durchschnittliche Methanabgabe genannt. AHLGRIMM & BREFORD (1998) und CRUTZEN et al. (1986) berichten von  $3$  und  $4 \text{ g d}^{-1} \text{ Tier}^{-1}$ , SCHNEIDER & MENKE (1982) haben bis zu  $5 \text{ g d}^{-1} \text{ Tier}^{-1}$  ermittelt und JENSEN (1996) schätzt die Methanbildung beim Schwein auf ca. 10 % im Vergleich zum Wiederkäuer. Quantitative Angaben in  $\text{g d}^{-1} \text{ Tier}^{-1}$  fehlen.

In der Rinderhaltung stellen neben dem Verdauungsapparat der Tiere, wo am meisten Methan entsteht, auch der FM und die Stallanlagen eine Quelle dar. Dagegen wird in der Schweinehaltung das Gas hauptsächlich durch den FM und die Stallanlagen produziert (MONTENEY et al., 2006). Bei beiden Tierarten liegen je nach Haltungsverfahren unterschiedliche Emissionen vor. Einzelheiten dazu stehen in Kap. 2.7 und Tab. 11 und 12. Mit 70 bis 95 % stellt Methan den größten Anteil der Gase, die von unverändertem FM emittiert werden (BERG et al., 2006; SCHUMACHER & VANDRÉ, 2003). Demnach werden am besten klimarelevante Gase aus der Tierhaltung vermindert, wenn die Methanemissionen gesenkt werden (SCHUMACHER & VANDRÉ, 2003). Das FM-Lager ist eine der wenigen Punktquellen von Treibhausgasen in der Landwirtschaft und damit am besten geeignet, die Emissionen zu senken (HOLM-MÜLLER, 2008; CLEMENS, 2008).

Wird der FM auf die Bodenoberfläche ausgebracht, sinken die Methanemissionen ca. 7 h später stark ab. Der Grund dafür ist das im FM gelöste Methan, das während der Lagerung gebildet wurde und nun aufgrund der starken Mechanik freigesetzt wird. Kommt es zur Ausbringung durch Injektion in den Boden, erfolgen die Emissionen über eine längere Zeit, da sich entweder im Boden anaerobe Zonen bilden, wo die Methangärung stattfindet, oder die Austauschfläche für die Ausgasung verringert ist (WULF et al., 2003).

## **2.5 Emissionsminderung**

### *Ammoniak*

In der Literatur werden Verfahren diskutiert, mit denen die Entstehung des Ammoniaks beeinflusst und mit denen entstandenes Ammoniak selektiv aus der Stallluft entfernt werden kann. Zunächst spielen die Größe und der Verschmutzungsgrad der emittierenden Oberflächen und die Strömungsbedingungen der Stallluft über diesen

emittierenden Flächen eine entscheidende Rolle für die Entstehung und Emission des Ammoniaks (KTBL, 2006). Einfache Maßnahmen zur Reinhaltung des Stalls sind erste Schritte zu einer Minderung der Umweltbelastung mit diesem Gas.

LEINKER et al. (2005) haben festgestellt, dass durch die Zugabe von Ureaseinhibitoren in den FM und auf die Stalloberflächen die Geschwindigkeit der Harnstoffhydrolyse und damit auch die Freisetzung von Ammoniak vermindert wird, wobei die Wirkung der Additive mit der Zeit abnimmt. Auch KEMME et al. (1993) berichten von Ammoniakminderungen bis zu 36 % durch den Einsatz von Ureaseinhibitoren.

Durch Verdünnung des FM mit Wasser und somit Senkung des TS-Gehaltes werden Ammoniakemissionen stark erniedrigt (SCHÜRER, 2000). Auch STEFFENS et al. (1990) und KUNZ (1996) haben durch Zusatz von Wasser erhebliche Ammoniakminderungen erreicht. Mit Zugabe von 30 % Wasser vor der FM-Ausbringung haben sie die Ammoniakemissionen vor allem auf dem Feld um 25 % gesenkt. Gleichzeitig werden aber verstärkt Sink- und Schwimmschichten gebildet, und das erheblich größere Volumen des FM führt zu einer Kostensteigerung für Lagerung und Transport.

Die Zugabe von Säuren zum FM unter anaeroben Bedingungen ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden, in denen der pH und die verwendeten Säuren variiert werden. HENDRIKS (1993) hat beim Einsatz von Säure kombiniert mit einem Spülsystem im Lagerbereich Minderungen der Ammoniakentwicklung von 55 % festgestellt, wobei der pH nicht über 6,3 steigen sollte. MONTENY (1992) hat die Ammoniakemissionen durch eine FM-Ansäuerung auf  $\text{pH} \leq 4,5$  um 30 bis 40 % gesenkt. Eine vollständige Unterbindung der Ammoniakemissionen hat BERG (2002) ab  $\text{pH} \leq 4,5$  beobachtet. STEVENS et al. (1989) haben bei der Zugabe von Schwefelsäure in Schweine- und Rinder-FM auf pH 4,5 bzw. 5,5 eine Minderung der Ammoniakfreisetzung bis zu 95 % festgestellt. Ähnliche Ergebnisse haben KROODSMA et al. (1994) und STEFFENS et al. (1990) durch die Zugabe von Salpetersäure mit einer Minderung der Ammoniakkonzentrationen von ca. 90 % erzielt. Eine Ammoniakminderung von 60 bis 70 % bei Zugabe von Salzsäure haben HOEKSMÄ et al. (1993) beobachtet. Wenn Mineralsäuren zur Einstellung des pH verwendet werden, müssen auch Probleme bei der Auswahl der Säure berücksichtigt werden. So kann es nach der FM-Düngung zu Chlorschäden bei Kartoffeln kommen, wenn Salzsäure eingesetzt wird. Beim Einsatz von Phosphor- und Salpetersäure wird eine höhere Umweltbelastung durch Phosphat und Nitrat hervorgerufen (FROSCH, 2004). Diese Nachteile werden bei Verwendung von organischen Säuren nicht beobachtet. Auch mit ihnen wird die Ammoniakemission um 70 bis 80 % erniedrigt. Besonders bewährt hat

sich Milchsäure, bei deren Einsatz die emissionsmindernde Wirkung bis hin zur FM-Ausbringung aufrechterhalten bleibt. Auch nachhaltige Schäden auf Boden und Pflanze sind nicht nachweisbar (BERG et al., 1998; BERG, 1997 b; FROSCHE & BÜSCHER, 2002; HÖRNIG et al., 1998). Gleiche Ergebnisse haben MÜLLER et al. (1997) bei einer Absenkung des pH auf  $\leq 4,5$  mit dieser Säure erzielt. Wegen der niedrigen Dissoziationskonstanten, des hohen Molekulargewichtes und der geringen Stabilität der organischen Säure muss zur pH-Erniedrigung eine große Menge Säure eingesetzt werden, was wiederum mit hohen Kosten verbunden ist (BERG, 1997a; FROSCHE, 2004). Als Alternative schlagen CLEMENS et al. (2002 a) und RICHTER & BERTHOLD (1998) die Zugabe von Zucker vor, aus denen Mikroorganismen in situ Milchsäure bilden, wobei sich pH 4,7 einstellt. Die Gesamtemissionen an  $\text{NH}_4\text{-N}$  sind so um 54 % gemindert worden.

JENSEN (1974) und THAER (1978) haben die Ammoniakabgabe mit steigendem pH und zunehmender Temperatur untersucht. Mit beiden Parametern ist sie gestiegen und der Geruch ist ab pH 8,2 bis 8,5 bedeutend gewesen.

Nach AMON et al. (2006 b) lässt eine Behandlung des FM mit Luft zur Einstellung aerober Bedingungen die Emissionen an Ammoniak um das Doppelte steigen, wobei auch die Verluste von Ammoniak bei der Ausbringung auf das Feld mitgerechnet sind. Auch THAER (1978) berichtet von einer steigenden Ammoniakabgabe mit wachsender Belüftungsintensität. LUO et al. (2001) haben gleichzeitig mit der Ammoniakentwicklung einen Anstieg des pH von 1,0 pro Tag durch eine Belüftung beobachtet.

Auch in der Auswahl der Futterzusammensetzung sind Möglichkeiten zur Minderung der Ammoniakemissionen gegeben. Durch einen Zuschlag von Ca-Sulfaten zum Futter wird eine pH-Senkung im Urin der Mastschweine erreicht, was allerdings nicht zu einem niedrigeren pH im FM wegen der Pufferkapazität des Kotes führt. Durch den Einsatz von Ca-Sulfaten findet daher keine Minderung der Ammoniakemissionen statt (MROZ et al., 2000). Im Unterschied dazu berichten CANH et al. (1998) eine Absenkung des pH im FM durch die Zugabe von Ca-Sulfaten zum Futter und als Folge davon eine Minderung der Ammoniakemissionen um ca. 20 %. Durch den Einsatz von Nicht-Stärke-Polysacchariden im Futter werden verstärkt flüchtige Fettsäuren produziert. Diese Fettsäuren senken den pH im FM und so auch die  $\text{NH}_3$ -Emissionen, um bis zu 26 % (MROZ et al., 2000).

HAHNE (2006) empfiehlt einen sauren Abluftwäscher für die Behandlung der abgesaugten Stallluft, um gebildetes Ammoniak zu entfernen und so die Umwelt zu

schützen. Er rät den Einsatz von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $\text{pH} < 5,0$ , um das Schadgas zu mehr als 70 % aus der Abluft zu waschen. Ähnliche Empfehlungen geben auch HÖLSCHER & BÜSCHER (2005) und SCHIER (2004).

### *Lachgas*

Durch den Einsatz von Nitrifizierungshemmern können die Lachgasemissionen stark gesenkt werden (MONTENY et al., 2006). Da diese Additive im FM wenig stabil sind, ist ihr Verbrauch und damit die Kosten für diese Maßnahme allerdings sehr hoch (CLEMENS, 2008; HOLM-MÜLLER, 2008). Durch eine unvollständige Nitrifizierung kann es zu einer Konzentrationserhöhung von Nitrit kommen, das dann zu Lachgas reduziert wird (s. Gleichung 6). Nur durch eine nach Gleichung 4 und 5 vollständige oder eine gänzlich unterbundene Nitrifizierung kann die Entstehung von Lachgas verhindert werden, was aus dem angegebenen Reaktionsmechanismus folgt (ZHENG et al., 1994).

Die Senkung des pH durch Zugabe von Säure unter anaeroben Bedingungen fördert die Entstehung von Lachgas. So haben KROODSMA & OGINK (1997) bei Zugabe von Salpetersäure einen Anstieg der Emissionen um 203 % beobachtet. Auch BERG et al. (1998), BERG (1997 a), HÖRNIG et al. (1998) sowie HÖRNIG et al. (1996 a) haben bei der Zugabe von Salpetersäure erhöhte Lachgasemissionen nach der Ausbringung festgestellt. Die Autoren diskutieren aber nicht, dass beim Einsatz von Salpetersäure zur Senkung des pH auch die Konzentration an Nitraten im FM erhöht wird, die nach Gleichung 8 in Nebenreaktionen der Denitrifizierung auch Lachgas liefern können. Danach kann nicht entschieden werden, ob die Senkung des pH oder die Konzentrations-erhöhung des Nitrates oder beide Maßnahmen die Lachgasentwicklung erhöhen. Im Unterschied zu diesen Ergebnissen berichtet BERG (2002) keine Lachgasemissionen bei der Lagerung des FM bei  $\text{pH} \leq 4,5$ .

Bei einer Veränderung der FM-Zusammensetzung durch Zugabe von Wasser steigen die Lachgasemissionen (KUNZ, 1996; STEFFENS et al., 1990).

Unter aeroben Bedingungen oxidieren die Mikroorganismen Ammoniak zu Nitrat, oder der Gesamtstickstoff in allen Verbindungen wird in elementarem Stickstoff überführt und in die Atmosphäre abgegeben. Bei der Parallelreaktion zu elementarem Stickstoff können bis zu 20 % des Gesamtstickstoffs als Lachgas emittieren. AMON et al. (2006 a) haben deutlich niedrigere Lachgasemissionen bei belüftetem FM im Gegensatz zu unbehandeltem FM beobachtet, was durch Einstellen eines geeigneten Redoxpotentials über die Belüftungsintensität gesteuert werden kann. Bei - 70 mV und pH 8,3 können die Lachgasemissionen

deutlich gesenkt werden (PAHL et al., 1997). BÉLINE & MARTINEZ (2002) haben bei intermittierender Belüftung eine Stickstoffminderung bis 54 % festgestellt, die BÉLINE et al. (2004) in einer späteren Publikation sogar auf 60 bis 70 % erhöht haben. PAN & DRAPCHO (2001) berichten von einem Rückgang des Stickstoffgehaltes des FM in der Höhe von 42 % bei seiner intermittierenden Belüftung. Schon wesentlich früher haben SMITH & EVANS (1982) ähnliche Beobachtungen gemacht. Die herangezogenen Analysen erlauben jedoch keine Unterscheidung der Produkte. Möglich sind elementarer Stickstoff oder Lachgas. OSADA et al. (1995) vergleichen eine kontinuierliche Belüftung mit einer intermittierenden und haben im ersten Fall deutlich höhere Lachgasemissionen festgestellt.

### *Methan*

Ein niedriger pH in dem FM kann die Entwicklung von Methan unter anaeroben Bedingungen vermindern. Dazu sollte der pH aber deutlich unter 6,0 liegen, was zusätzlich auch für die Herabsetzung von Ammoniak gilt (BERG et al., 2006). In Untersuchungen von anderen Autoren ist bei pH 4,5 die Methanbildung sogar vollständig unterbrochen gewesen, solange die Temperatur 291,15 K nicht überstiegen ist (BERG, 2002; BERG et al., 1998; BERG, 1997 a; HÖRNIG et al., 1998; HÖRNIG et al., 1996 b). Durch die Absenkung des pH mit organischen Säuren haben die Autoren allerdings nach Ausbringung des FM erhöhte Emissionen beobachtet, wofür sie keine Erklärung geben.

Beim Belüften des FM liegen die Gesamtemissionen von Methan inkl. Ausbringung um die Hälfte niedriger als bei unbehandeltem FM. Selbst wenn die Umweltbelastungen durch den Kompressor berücksichtigt werden, liegen die Gesamtemissionen bei dem belüfteten FM um ca. 40 % unter denen des unbehandelten. Die Belüftung erfolgt intermittierend mit 1 bis 3 m<sup>3</sup> Luft pro Kubikmeter FM und Tag (AMON et al., 2006 b). Auch STEINFELD et al. (2006) haben durch die aerobe Behandlung des FM sinkende Methan- und Geruchsemissionen beobachtet.

Der Wechsel von der unkontrollierten Stalllagerung zur kontrollierten Lagerung des FM in einer Biogasanlage stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Methanemissionen deutlich zu mindern. MONTENEY et al. (2002) und STEINFELD et al. (2006) nennen eine Minderung zwischen 50 und 75 % durch die Nutzung des FM in Biogasanlagen.

Auch die Tierernährung bietet Möglichkeiten zur Minderung der Methanemissionen. FLACHOWSKY & BRADE (2007) fordern eine stärkereiche Ration, die arm an Zellwandfasern ist, wobei natürlich eine wiederkäuergerechte Rationsgestaltung

unbedingt zu berücksichtigen ist. Auch der Einsatz von Grundfuttermitteln mit schnell fermentierbaren Zellwandbestandteilen wirkt sich positiv aus. Weiterhin empfehlen die Autoren verschiedene Fettquellen einzusetzen, damit die methanogenen Mikroorganismen in ihrer Anzahl gesenkt werden.

## 2.6 Flüssigmist-Belüftungsverfahren

In der Literatur werden kontinuierliche und intermittierende Belüftungsverfahren beschrieben, wobei die Luft durch den FM geleitet oder auch nur über die Oberfläche des FM geführt wird. Es sind Versuche im Labor und im großtechnischen Maßstab durchgeführt worden.

Bereits sehr früh schlagen JEFFREY et al. (1964) in den USA vor, FM von Schweinen im Stall mit Hilfe von Kompressoren zur Minderung von Schadgasen zu belüften. Nach LI (2000) hängt die dabei eintretende Schaumbildung stark von der Größe der Luftblasen im FM bei der Belüftung ab. Viele feine Blasen führen zu einer starken Schaumbildung, während es bei großen Blasen zu weniger Schaum kommt. Für einen guten Stofftransport der Edukte und Produkte der biochemischen Reaktionen des FM empfiehlt THAER (1978) Luftblasen mit kleinem Volumen zur Belüftung und damit einem großen Verhältnis Oberfläche/Volumen. Nach seinen Arbeiten findet die Diffusion des Ammoniaks vom FM in die Blasen viel schneller statt als die des Sauerstoffs von den Blasen in den FM. Danach ist die Ammoniakkonzentration im Gas der Blasen und im FM rasch im Gleichgewicht (Gleichung 2), was nicht für Sauerstoff gilt. DRIEMER & VAN DEN WEGHE (1997) haben den FM in einem Reaktor aus Duran Glas mit einem nutzbaren Volumen von 6 l belüftet. Zwischen dem Gasraum und dem FM ist eine poröse Silikonplatte zur Schaumzerstörung angebracht gewesen. SOMMER & HUSTED (1995 b) haben in Laborversuchen Silikonöl zur Schaumbekämpfung verwendet. Auch CUMBY (1987) und KARHUNEN (1988) haben Silikonöle in ihren Versuchen mit Erfolg eingesetzt. Sie raten allerdings vom betrieblichen Einsatz der Chemikalie wegen zu hoher Kosten und eines Restrisikos für die Düngequalität ab.

SMITH & EVANS (1982) haben in kontinuierlichen Belüftungsversuchen Behälter mit einem Volumen von 15 l eingesetzt. Die Belüftung ist durch ein Rührwerk mit Flügelrädern aus Polypropylen erfolgt. Der Gasdurchfluss hat von 0,1 über 1 bis 5 l min<sup>-1</sup> gereicht. ZHU et al. (2002) haben in Plexiglasbehältern kontinuierlich mit einem Luftdurchfluss von 0,129 l min<sup>-1</sup> je Liter FM belüftet. Auch OECHSNER (1991) hat den FM kontinuierlich mit Luft in

einer Versuchsanlage behandelt, die aus einem Behälter mit 550 l Nutzinhalt bestanden hat. Ein Tauchmotorbelüfter hat stündlich 0,87 bis 0,98 m<sup>3</sup> Luft pro Kubikmeter FM in den FM gebracht und so aerobe Bedingungen hergestellt.

LUO et al. (2001) haben zylindrische Behälter mit einem Volumen von 15 l in ihren Versuchen verwendet. Eine Luftpumpe hat den FM mit einem Durchfluss von 1 l min<sup>-1</sup> kontinuierlich und intermittierend belüftet. Im letzten Falle haben die Intervalle 2 h betragen.

In unterschiedlichen Belüftungsversuchen haben BÉLINE et al. (2004) ein großes FM-Volumen von 13,5 und 19,5 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> behandelt. Die Belüftung ist intermittierend in drei Varianten erfolgt, wobei die Intervalle von 20 min., über 1 - 2 h bis zu 20 h gereicht haben. In der ersten Variante ist ein untergetauchtes Rührwerk eingesetzt worden, in der zweiten ein Oberflächenbelüfter und in der dritten ein Kompressor mit Düsen zur Erzeugung von feinen Blasen. Zur Belüftung im Technikumsmaßstab haben BÉLINE & MARTINEZ (2002) eine Anlage aus einem 10 l -Glasreaktor, einem 5 l -Vorratstank und einem 5 l -Entleerungstank verwendet. Intermittierend hat die Belüftung mit 300 l h<sup>-1</sup> stattgefunden.

PAN & DRAPCHO (2001) haben für Belüftungsversuche gefilterten FM in 2 l-Behältern verwendet, den sie über Luftsteine und eine Druckpumpe belüftet haben. Dabei haben sie einen Sauerstoffgehalt von 7 mg l<sup>-1</sup> angestrebt. Im Rahmen seiner Dissertation hat BALSSSEN (1981) zwei Belüftungsanlagen für Technikumsversuche entwickelt. Zunächst ist es ein Rundbehälter mit 300 l -Fassungsvolumen und Klöpperboden gewesen. Über einen Hohlwellenmotor mit einer Leistung von 0,75 kW ist ein Laufrad angetrieben worden, das den FM umgewälzt und homogenisiert hat. Die zweite Anlage hat aus drei Rundbehältern mit je einer Kapazität von 500 l bestanden. In diese offenen Kunststoffbehälter ist je ein Umwälzbelüfter mit 90 W Leistung eingesetzt worden.

PAHL et al. (1997) haben den FM in einem 10 l -Behälter durch kontinuierliche Belüftung aktiviert. Danach sind davon 200 ml -Proben gezogen und in 3 l -Behälter gegeben worden. Im Gasraum über der FM-Oberfläche sind durch Zugabe von Stickstoff unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen eingestellt worden. BERG & HÖRNIG (1997) haben Tanks mit einem Fassungsvolumen von 75 kg FM genutzt, die nur während der Messungen geschlossen gewesen sind und sonst eine offene Oberfläche aufgewiesen haben. Die Belüftungsrate der FM-Oberfläche hat bei 1000 l h<sup>-1</sup> gelegen. Für die Belüftungsversuche mit Wirtschaftsdüngern hat das Institut der Universität für Bodenkultur Wien einen mobilen Emissionsraum mit der Grundfläche von 3 m x 9 m entwickelt, auf die

der Dünger als Festmisthaufen ausgebracht worden ist. Die Konzentrationen von Reaktionsprodukten sind abwechselnd in der Zu- und Abluft des Raumes bestimmt worden (AMON et al., 2006 a).

Die ersten Versuche im großtechnischen Maßstab mit 34 m<sup>3</sup> FM-Volumen hat SIMONS (1976) schon vor über 30 Jahren mit einem Oxydationsgraben in einem Milchviehstall in den USA durchgeführt. Durch einen Mixer ist der FM in den FM-Kanälen zirkuliert worden, wobei Sauerstoff eingebracht worden ist. Zur Lagerung in einer aeroben Lagune ist der FM umgepumpt worden. Auch HEMMERSBACH (1984) hat schon früh Belüftungsversuche in der Praxis durchgeführt. Über einen Rührer sind 25 m<sup>3</sup> FM in einem Getreidesilo intermittierend im 10 min -Intervall belüftet worden.

## 2.7 Emissionsfaktoren der Schadstoffe

### *Ammoniak*

In Tab. 4 sind die jährlichen Ammoniakemissionen für die verschiedenen Entstehungsorte angegeben. Nach heutigem Kenntnisstand betragen sie global zwischen 53,6 und 60,0 10<sup>6</sup> t Ammoniak. Davon stammen 75 bis 95 % direkt aus der Landwirtschaft, wobei der Anteil der Tierhaltung auf über 50 % geschätzt wird. Als weitere Quellen des globalen Anteils werden vorrangig die mineralische Stickstoffdüngung mit 14 % und Ausgasungen natürlicher Böden mit 5 % genannt (AMON et al., 1998; FUG, 2001; HARTUNG E., 2001 b). Die Ammoniakemissionen in Deutschland liegen nur bei ca. 2 % der globalen Emissionen. Davon beträgt der Anteil der Rinder- und Schweinehaltung 46 %, was dem globalen Verhältnis von 50 % nahe kommt.

Tab. 4: Ammoniakemissionen (AMON, 1998; DÄMMGEN, 2007; FUG, 2001; HARTUNG E., 2001 a)

Entstehungsort	NH <sub>3</sub> [10 <sup>6</sup> t a <sup>-1</sup> ]
Welt	53,6 -60
Tierhaltung global	ca. 32
Deutschland (BRD)	0,6 – 1,1
Rinderhaltung (BRD)	0,356
Schweinehaltung (BRD)	0,142

Die Ammoniakemissionen schwanken je nach Haltungsverfahren in der Tierproduktion stark. In Tab. 5 und 6 sind die Emissionen in der Schweinemast und Rinderhaltung nach KTBL (2006) aufgeführt. Bei der Schweinemast liegen der mittlere Wert und die Spanne



der Einzelwerte von den Emissionsfaktoren für Entmistungssysteme mit Festmist höher als für FM-Entmistung. Das gilt in geschlossenen, wärme gedämmten Ställen und Außenklimaställen. In der Rinderhaltung gibt es keine Unterschiede zwischen Fest- und Flüssigentmistung. Hier liegen bei Laufställen im Vergleich mit Anbindehaltung dreimal so hohe Werte vor.

Tab. 5: Ammoniakemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Schweinemast nach KTBL (2006)

Haltungsverfahren	Entmistung	NH <sub>3</sub> [kg TP <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	
		mittlerer Wert	Spanne
<b>Geschlossene, wärme gedämmte Ställe</b>			
Vollspalten	Flüssigmist	3	2-4
Teilspalten		3	2-5
Tiefstreu inkl. Kompoststall	Festmist	4	2-6
<b>Außenklimaställe</b>			
Kistenstall	Flüssigmist	2	-
	Festmist	2	-
Tiefstreu inkl. Kompoststall	Festmist	3-4	-

Tab. 6: Ammoniakemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Rinderhaltung nach KTBL (2006)

Haltungsverfahren	Entmistung	NH <sub>3</sub> [kg TP <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]
Anbindehaltung	Flüssigmist	4
	Festmist	4
<b>Laufställe</b>		
Liegeboxenlaufstall	Flüssigmist	12
	Festmist	12
Andere eingestreu- te Laufställe	Tiefstreu	12
	Tretmist	13

### Lachgas

Die Emissionen von Lachgas werden in Tab. 7 angegeben, wobei nach Entstehungsort differenziert ist. Global werden jährlich ca. 8 10<sup>6</sup> t Lachgas freigesetzt, der Anteil der landwirtschaftlichen Tierhaltung liegt bei 77,5 % (KROEZE et al., 1999). Nach SCHÖN et al. (1995) liegt der Beitrag von Deutschland an den globalen Emissionen zwischen 5 und 20 %. Davon spricht DÄMMGEN (2007) der Rinderhaltung 0,39 % zu und der Schweinehaltung 0,09 %.

Tab. 7: Lachgasemissionen (DÄMMGEN, 2007; KROEZE et al., 1999; SCHÖN et al., 1995)

Entstehungsort	N <sub>2</sub> O [10 <sup>6</sup> t a <sup>-1</sup> ]
Welt	8
Tierhaltung global	6,2
Deutschland (BRD)	0,4 - 1,74
Milchviehhaltung (BRD)	0,00670
Schweinehaltung (BRD)	0,00152

Auch hier schwanken die Lachgasemissionen mit dem jeweiligen Haltungsverfahren. Die Tab. 8 und 9 stellen sie für die Schweinemast und Rinderhaltung dar. Nach den genannten Autoren liegen in der Rinder- und Mastschweinehaltung die Lachgasemissionen in der strohlosen Haltung um Größenordnungen niedriger als im eingestreuten Stallsystem.

Tab. 8: Lachgasemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Schweinemast nach KTBL (2006)

Haltungsverfahren	N <sub>2</sub> O [kg TP <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	Autoren
Vollspaltenboden	0,02-0,15	HAHNE et al. (1999), KAISER (1999)
Strohlose Haltung	0,15-0,31	HOY et al. (1997), THELOSEN et al. (1993)
Teilspaltenboden	0,02-0,14	SNEATH et al. (1997), RATHMER (2002)
Tiefstreu/Kompost	0,59-3,73	GROENENSTEIN & VAN FAASSEN (1996), HOY (1997), KAISER (1999), THELOSEN et al. (1993)
Schrägmist	1,6-2,4	HESSE (1994)
Außenklima/strohlos	0,11-0,15	NIEBAUM (2001)
Außenklima/ Kompoststall	0,4-0,8	NIEBAUM (2001)

Tab.9: Lachgasemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Rinderhaltung nach KTBL (2006)

Haltungsverfahren	N <sub>2</sub> O [kgTP <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	Autoren
Anbindestall	0,06-0,52	AMON et al. (1998)
Boxenlaufstall	0,13-1,27	BROSE (2000)
Tretmiststall	0,88	AMON et al. (1998)

### Methan

Tab. 10 zeigt die Methanemissionen in Abhängigkeit von den Entstehungsorten. Nach UMWELTBUNDESAMT (2008) betragen sie global 347 10<sup>6</sup> t, wobei die Landwirtschaft daran in einem erheblichem Ausmaß beteiligt ist (STEINFELD et al., 2006). Der Anteil der Tierhaltung beläuft sich auf 39 % (AMON, 1998). Nach STEINFELD et al. (2006) liegen die verdauungsbedingten Emissionen in der Region Westeuropa bei 6,7 %. Vom Wirtschaftsdünger stammen 23 % (STEINFELD et al., 2006). Nach FUG (2001) werden in der BRD im Durchschnitt jährlich 6,6 10<sup>6</sup> t Methan freigesetzt, was ca. 2 % der globalen Emissionen entspricht. Davon spricht DÄMMGEN (2007) der Rinderhaltung einen Anteil von 17 % und der Schweinehaltung von 1,5 % zu.

Tab. 10: Methanemissionen (AMON, 1998; UMWELTBUNDESAMT, 2008; DÄMMGEN, 2007; FUG, 2001; STEINFELD et al., 2006)

Entstehungsort	CH <sub>4</sub> [10 <sup>6</sup> t a <sup>-1</sup> ]
Welt	347
Tierhaltung global	135
Deutschland (BRD)	6,6
Rinderhaltung (BRD)	1,14
Schweinehaltung (BRD)	0,10

Je nach Haltungssystem wird der Dünger im Stall oder außerhalb gelagert. In Tab. 11 und 12 sind die Emissionen in der Schweinemast und Rinderhaltung bei unterschiedlichen Haltungssystemen angegeben. Bei beiden Tierarten liegen die Einzelwerte für alle Aufstallungen in einer breiten Spanne. Da sich deren Streubereiche zum Teil überlappen, können optimale Haltungsverfahren nach diesen Werten nicht angegeben werden.

Tab. 11: Methanemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Schweinemast nach KTBL (2006)

Haltungsverfahren	CH <sub>4</sub> [kg TP <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	Autoren
Vollspaltenboden	1-5,8	HAHNE et al. (1999), GALLMANN (2003)
Teilspaltenboden	4-30	SNEATH et al. (1997), RATHMER (2002)
Tiefstreu/Kompost	1,6-18	MÜLLER (1993)
Außenklima/strohlos	0,7-3,3	NIEBAUM (2001), GALLMANN (2003)
Außenklima/Einstreu	0,8-2,8	RATHMER (2002)
Außenklima/ Kompoststall	4,7-7,6	NIEBAUM (2001)

Tab. 12: Methanemissionen der unterschiedlichen Haltungsverfahren bei der Rinderhaltung nach KTBL (2006)

Haltungsverfahren	CH <sub>4</sub> [kg TP <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	Autoren
Anbindehaltung	52,6-143,2	KINSMANN et al. (1995), AMON et al. (1998)
Boxenlaufstall	87,6-170,8	SNEATH et al. (1997), SEIPELT (1999), BROSE (2000), HILTHORST et al. (2004)
Tretmiststall	342,5	SEIPELT (1999)

## 2.8 Analysenverfahren

Zur Ermittlung von Massenströmen der umweltrelevanten Gase aus Tierställen müssen die Konzentration und der Abluftstrom bekannt sein. Die Messungen beider Größen sollten parallel zueinander erfolgen (AMON, 1998; BÜSCHER & FROSCH, 2001; BÜSCHER et al., 2001; HARTUNG E., 1995; JUNGBLUTH & BÜSCHER, 1996). Weiterhin fordern AMON (1998) und BÜSCHER et al. (2001) eine kontinuierliche Erfassung der beiden Parameter.

Zur Messung der Ammoniakkonzentration empfiehlt HARTUNG E. (1995) Geräte mit absorptionsspektroskopischen Messprinzip. Zur Erfassung der Konzentrationen von Ammoniak, Lachgas und Methan eignet sich ein hochauflösendes FTIR-Spektrometer (AMON et al., 2006 a). Auch IR-Gasanalytoren eignen sich hinsichtlich der Auflösung und Genauigkeit (AHLGRIMM & BREFORD, 1998; DRIEMER & VAN DEN WEGHE,

1997; HOY, 1995). BÜSCHER & FROSCH (2001) berichten Ähnliches über den photoakustischen Multigasmonitor der Firma Lumasense Technologies. Auch BRUNSCH (1997) bewertet diesen Gasmonitor zur Analyse der Stallluft positiv. MEISSNER & VAN DEN WEGHE (2003) haben zur Analyse von Abluft in Mastschweineeställen mit Vollspaltenböden die in Tab. 13 stehenden Geräte eingesetzt. Nach ihnen werden Geräte mit dem Messprinzip der UV- und IR-Absorption bevorzugt herangezogen. Eine Ausnahme stellen die Analysen des Gesamtkohlenstoffs und des Gesamtsauerstoffs dar. Der angegebene Messbereich für Ammoniak von 0 bis 30 ppm reicht nicht für die gestellte Aufgabe. Dagegen bei Lachgas und Methan genügt er voll.

Tab. 13: Geräte und Messprinzipien zur Gasanalyse nach MEISSNER & VAN DEN WEGHE (2003)

Parameter	Gerät/Messprinzip	Messbereich
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	Optas/ UV-Absorption	0 - 30 [ppm]
Lachgas (N <sub>2</sub> O)	FTIR 9100/ IR-Absorption	0 - 20 [ppm]
Stickoxide (NO <sub>x</sub> )	Optas/ UV-Absorption	0 - 10 [ppm]
Methan (CH <sub>4</sub> )	FTIR 9100/ IR-Absorption	0 - 500 [ppm]
Gesamtkohlenstoff (C <sub>ges.</sub> )	Flammenionisation	0 - 100 [ppm]
Kohlenmonoxid (CO)	FTIR 9100/ IR-Absorption	0 - 10 [ppm]
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	Multor 610/IR-Absorption	0 - 1 [Vol %]
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	Multor 610/Magnetomechanisch	18 - 22 [Vol %]
Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	Optas/ UV-Absorption	0 - 10 [ppm]

Zur Erfassung des Volumenstroms sollten ebenfalls kontinuierlich arbeitende Verfahren verwendet werden, um der jeweiligen Konzentration den entsprechenden Volumenstrom zuordnen zu können. Es stehen Methoden für eine direkte und indirekte Volumenstrombestimmung zur Verfügung. Aufgrund der guten Handhabung und der Möglichkeit, dynamisch veränderte Luftraten bei kritischer Prüfung der Randbedingungen exakt zu erfassen, bieten sich Messventilatoren zur direkten Bestimmung an. Es handelt sich dabei um groß dimensionierte Flügelradanemometer, deren Flügelraddurchmesser im Idealfall dem Kanaldurchmesser des Rundkamins entspricht. (BÜSCHER & FROSCH, 2001; BÜSCHER et al., 2001; HARTUNG E., 1995).

Zur Bestimmung der Ammoniakmenge haben DRIEMER & VAN DEN WEGHE (1997) mit einem nasschemischen Verfahren gearbeitet. Ammoniak ist in 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit bekannten Volumen aus der Abluft absorbiert und die nicht umgesetzte Säure zurücktitriert worden. Das gleiche Verfahren empfehlen auch GUIZIOU & BÉLINE (2005). OECHSNER (1991) hat eine sehr niedrige Konzentration von 0,02 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in zwei nacheinander geschalteten

Waschflaschen zur Absorption des Ammoniaks aus der Abluft eingesetzt, um durch Rücktitration mit Natronlauge die Emission zu bestimmen.

## **3 Material und Methode**

### **3.1 Technikum**

#### **3.1.1 Entwicklung einer Pilotanlage**

Die Ammoniak-, Lachgas- und Methanemissionen aus Schweineställen sollten durch Belüftung des FM und eine Abluftwäsche gemindert werden. Danach bestand die Aufgabe der Pilotanlage darin, die Betriebsverhältnisse im kleintechnischen Maßstab zu simulieren, um große Anlagen anwendungstechnisch zu entwickeln und verfahrenstechnische Fragen in Vorversuchen im Technikumsmaßstab zu beantworten. Aufwendige Betriebsversuche werden dadurch auf ein Minimum beschränkt und zielgerichtet geplant.

##### **3.1.1.1 Konstruktion eines Reaktionsbehälters**

In der Pilotanlage sollte die Abhängigkeit der biochemischen Reaktionen des FM von den Parametern möglichst nahe an den Betriebsverhältnissen untersucht werden. Die Tiefe des FM im Kanal des Stalles und seine Auswirkungen auf den Stofftransport von der gasförmigen zur flüssigen Phase und umgekehrt beim Belüften des heterogenen FM-Systems waren nachzustellen. Als Reaktionsbehälter wurde ein senkrecht stehendes Rohr aus Polyvinylchlorid (PVC) mit einer Länge von 1,5 m und einem Durchmesser von 16 cm gewählt (CLEMENS, 2006). Damit wurde die maximale FM-Tiefe im Kanal von 1,0 m nachgestellt und eine Schaumbildung beim Durchleiten des Gases beherrscht. Bei diesem Material wurden zusätzlich die Reaktionen der Methanbildner durch Licht nicht gestört, die auch im dunklen FM-Kanal eines Betriebes ablaufen.

##### *Vorversuch mit Glaszylinder*

Das Schaum- und Blasenbild während der Versuche wurde vorab mittels eines Glaszylinders in einem Vorversuch bei Raumtemperatur geprüft, der einen Durchmesser von 23,7 cm und eine Höhe von 59 cm besaß und mit ca. 22,0 l FM befüllt war. Luft wurde über 2 Ausströmsteine in den FM geleitet. Bei allen untersuchten Durchflusgeschwindigkeiten von 0,4 bis 5,0 l min<sup>-1</sup> bildete sich eine Schaumhöhe von 4,0 bis 4,5 cm. Gasblasen mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm waren über das gesamte FM-Volumen gleichmäßig verteilt, und es wurden keine großen Blasen an der Oberfläche beobachtet. Da danach keine Störungen in der Pilotanlage und später im Betrieb durch

Schaum und eine ungünstige Blasenbildung zu erwarten waren, war eine optische Kontrolle des FM während der Versuche nicht erforderlich.

### Reaktionsbehälter

Aus PVC wurden drei Reaktionsbehälter nach Abb. 3 und A 1 (technische Zeichnung) gefertigt.

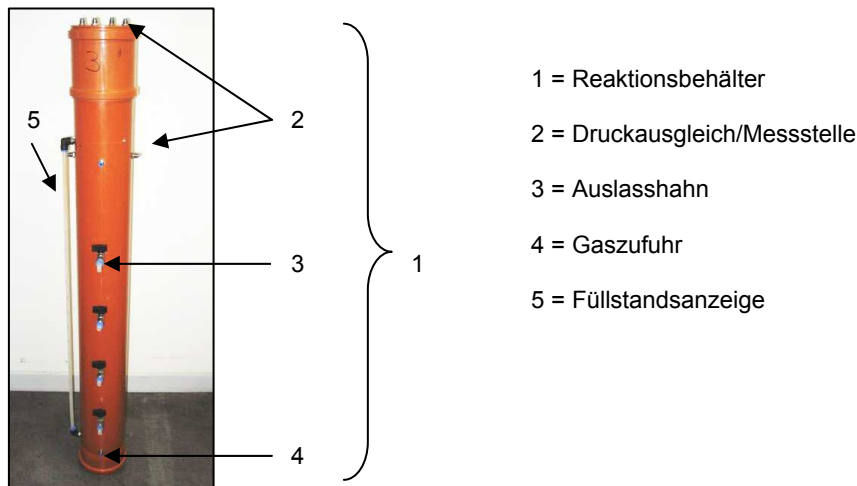


Abb. 3: Reaktionsbehälter der Pilotanlage (Frontansicht)

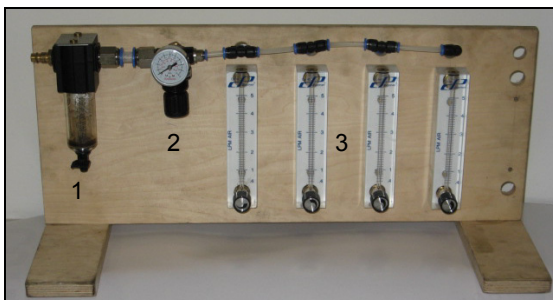
Ein 1,5 m langes PVC-Rohr mit einem Durchmesser von 16 cm wurde oben und unten mit handelsüblichen Deckeln aus dem gleichen Material verschlossen. Über die Ventile 10 und 11 erfolgte die Gaszufuhr 12 cm über dem Boden durch Ausströmsteine. Zum Auslassen des FM wurden vier Hähne im Abstand von 20 cm vorgesehen, wobei auf einer Höhe von 30 cm über dem Boden begonnen wurde. Zur Gasentnahme und zum Druckausgleich dienten die vier Ventile 6 bis 9, die 34 cm unter dem oberen Deckel - also 16 cm über der FM-Oberfläche - angebracht waren. Zur pH- und Temperaturmessung lag 30 cm unter dem oberen Deckel eine Bohrung, die nur während der Messung geöffnet und sonst mit einem Gummistopfen verschlossen war. Ein Edelstahlsieb mit zwei Lagen im Abstand von 8,0 cm befand sich 28 cm unter dem oberen Deckel. Damit wurden Spritzer des FM aus dem Ansaugkanal des Gasmonitors ferngehalten, die beim Zerplatzen der Gasblasen des Trägergases an der Oberfläche entstanden. Der obere Deckel wurde mit den weiteren vier Ventilen 1 bis 4 versehen, die der Gasentnahme und dem Druckausgleich dienten.



Wegen des großen Gasraumvolumens über dem FM konnten die acht Ventile 6 bis 9 und 1 bis 4 angebracht werden, die variabel zur Gasentnahme und zum Druckausgleich genutzt wurden. Durch die große räumliche Trennung beider Stellen wurde bei der Gasentnahme ausgeschlossen, dass durch den Druckausgleich Fremdluft in die Gasprobe gelangte und diese verdünnte. Zur besseren Standsicherheit wurde der Versuchsstand auf einer quadratischen 55 cm x 55 cm Bodenplatte montiert. Für die Versuche wurde der Reaktionsbehälter bis auf eine Höhe von 1,0 m mit FM befüllt, wofür 19,0 l erforderlich waren.

#### *Belüftungsapparatur für die Reaktionsbehälter*

Die Regelung des Gasdurchflusses erfolgte durch eine Apparatur (s. Abb. 4) mit einem Druckluftfilter, einem Druckminderer und vier Durchflussreglern. So wurden Feststoffpartikel und Wassertröpfchen aus der Luft entfernt. Der Kompressor Druck konnte von 10,0 bis 1,0 bar reguliert und der Luftdurchfluss für jeden Reaktionsbehälter separat von 2,5 bis 5000 ml min<sup>-1</sup> eingestellt werden. Die Steuerung der Messungen erfolgte je nach Versuch von Hand oder durch softwaregesteuerte Magnetventile.



- 1 = Druckluftfilter
- 2 = Druckminderer
- 3 = Durchflussregler

Abb. 4: Apparatur zur Regelung des Gasdurchflusses im Technikum

#### **3.1.1.2 Auswahl eines Analysenverfahrens**

In den Technikumsversuchen wurde der Multigasmonitor Innova 1312 von der Firma LumaSense Technologies an eines der Ventile 1 bis 4 des Reaktionsbehälters angeschlossen und die aus dem FM leicht austreibbaren Gase Ammoniak, Lachgas und Methan wurden in Vol. ppm analysiert, während das Trägergas den FM weiter durchströmte. Dazu saugte das Gerät nach einer Spülung der Leitung mit dem zu messenden Gas 400 ml Gas in 10 s an. Die Messintervalle betragen von 15 min bis 7,0 h.

Bei den niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten von 10 und 50 ml min<sup>-1</sup> wurde ein Probenbeutel an Ventil 7 des Reaktionsbehälters angeschlossen, bis ihn das Trägergas mit den Schadgasen gefüllt hatte. Danach wurde er abgenommen und mit dem Gasmonitor verbunden, der dann die Analyse der Inhaltsstoffe wie üblich durchführte.

Das Messprinzip des analytischen Verfahrens beruhte auf der IR-Spektroskopie. Durch Umsetzung der Lichtenergie in Wärme kommt es zu einer Druckerhöhung. Diese führt dazu, dass ein Schall entsteht, der anhand von Mikrofonen detektiert wird. Für jedes Gas existiert eine charakteristische Wellenlänge, so dass eine selektive Konzentrationsmessung in Gasgemischen möglich ist. Eine steigende Gaskonzentration bewirkt eine proportional steigende Lichtenergie. In Tab. 14 sind die technischen Daten des Gerätes aufgeführt, genaue Einzelheiten zum Messprinzip beschreibt HÖLSCHER (2006).

Tab. 14: Technische Daten des Multigasmonitors Innova 1312 der Fa. LumaSense Technologies

Technische Daten	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
<b>Messbereich [ppm]</b>	0,2 bis 2000	0,03 bis 300	0,4 bis 4000
<b>Nachweisgrenze [ppm]</b>	0,2	0,03	0,4
<b>Reproduzierbarkeit</b>	1 % des Messwertes		
<b>Bereichsdrift</b>	+/- 2,5 % des Messwertes je 3 Monate		
<b>Temperatureinfluss</b>	+/- 0,3 % des Messwertes je °C		
<b>Druckeinfluss</b>	- 0,01 % des Messwertes je mbar		
<b>Querempfindlichkeit</b>	Bei allen Gasen, die in einem bestimmten Bereich IR-Licht absorbieren		

Vor Beginn der Messungen war das Gerät für die Gase Ammoniak, Lachgas und Methan kalibriert worden, was für die gesamte Versuchszeit im Technikum und später noch im Betrieb nach Angaben des Geräteherstellers ausreichte.

### 3.1.1.3 Gasentnahme zur Analyse

#### *Gasentnahmestelle für den Monitor (Versuch 1-3)*

Bei Raumtemperatur wurde Luft durch die Reaktionsbehälter 1 bis 3 mit einem Durchsatz von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  geleitet, die mit je  $19,0 \text{ l FM}$  befüllt waren. Nach festgelegten Zeiten wurde die Gasführung im Raum über dem FM zur Vorbereitung und Durchführung der Gasanalyse verändert. Sie erfolgte in den drei Reaktionsbehältern unterschiedlich:

#### *Reaktionsbehälter 1 (R1): Messung mit dem Probenbeutel*

1. Die Ventile 1 bis 4 oben wurden geöffnet und 6 bis 9 unten geschlossen.
2. Vor der Messung wurde über die Ventile 6 bis 9 unten zusätzlich  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Luft zum Spülen des Gasraumes  $20 \text{ min.}$  durchgeleitet, um Konzentrationsgefälle einzelner Gase dort auszuschließen.
3. Das Spülgas wurde abgestellt und die Ventile 6 bis 9 unten geschlossen.

Nach  $20 \text{ min.}$  war das Gas im Gasraum von  $8,0 \text{ l}$  etwa zweimal ausgetauscht. Zur Messung wurde an das Ventil 6 ein Probenbeutel angeschlossen und alle übrigen Ventile geschlossen, so dass sich der Probenbeutel durch den entstehenden Überdruck füllte. Nach  $3 \text{ min.}$  wurde das Ventil 6 geschlossen, der gefüllte Probenbeutel abgenommen, die Ventile 1 bis 4 oben geöffnet und der Inhalt des Probenbeutels mit dem Gasmonitor analysiert.

#### *Reaktionsbehälter 2 (R2): Manuelle Messung*

- 1./2./3. wie bei der Messung mit dem Probenbeutel.

Auch hier begann der Messvorgang erst  $20 \text{ min}$  nach der Spülung, um Verdünnungsfehler sicher auszuschließen. Während der Messung waren die Ventile 6 bis 9 unten zum Druckausgleich geöffnet, 1 bis 3 oben verschlossen und an Ventil 4 fand die Gasprobenahme durch den Gasmonitor statt. Nach der Analyse wurden die Ventile von Hand oben geöffnet und unten geschlossen.

#### *Reaktionsbehälter 3 (R3): Online-Messung*

Die dritte Gasentnahme bot die Möglichkeit zur Online-Messung. Auch hier wurde die Gasprobe an Ventil 4 oben vom angeschlossenen Monitor entnommen, während die Ventile 1 bis 3 oben geschlossen und die Ventile 6 bis 9 unten geöffnet waren. Vor der Messung fand keine Spülung des Gasraumes und zur Messung keine Veränderung der Ventilstellungen statt, so dass über Softwaresteuerung und Magnetventile kontinuierlich gemessen werden konnte.

Die Versuche bei der Messung mit dem Probenbeutel und der manuellen Messung wurden zwei Tage ohne Gasraumspülungen weiter geführt.

Die Ergebnisse und Einzelheiten zu den Versuchsbedingungen sind in Abb. 20 und Tab. 17 aufgeführt. Zur Auswertung wird auf Kap. 3.3.1 hingewiesen.

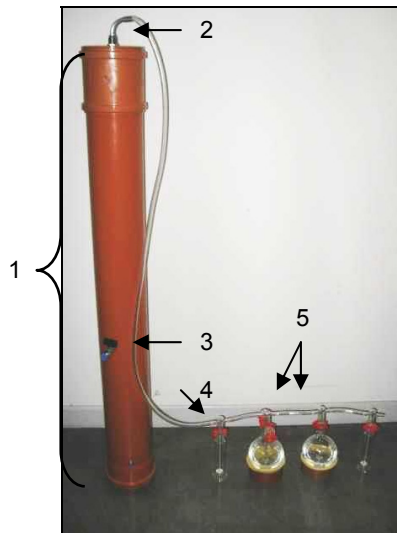
#### *Konzentrationsgradient*

Mit dem Gasmonitor wurde die Zusammensetzung des Gasmisches über dem FM in vier verschiedenen Höhen analysiert. Dazu wurde nach dem Ende von Versuch 2 und 3 weiter Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  durch R 2 geleitet, wobei die Ventile 5 bis 8 unten geschlossen und 1 bis 4 oben geöffnet waren. In Abständen von 20 min wurde in den Höhen 0, 10, 19 und 31 cm das Gas analysiert. Bei den Höhen 0 und 10 cm waren Ventil 2 bis 4 oben geschlossen und Ventil 6 bis 9 unten geöffnet. Bei der Höhe 19 und 31 cm war unten geschlossen und oben geöffnet. Der Versuch wurde analog dazu auch mit R 3 wiederholt. Der einzige Unterschied bestand in der Ventilstellung während der Belüftung. Hier war unten geöffnet und oben geschlossen. Die Ergebnisse an beiden Reaktionsbehältern sind in Tab. 18 zusammengefasst.

#### **3.1.1.4 Saurer Gaswäscher**

##### *Anlage*

Die im Betrieb unterflur abgesaugte Abluft sollte durch einen Gaswäscher mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geleitet werden, in der bevorzugt das im FM freigesetzte Ammoniak absorbiert wird. Zur Ermittlung der erforderlichen Säurekonzentration und -menge wurde ein weiterer Reaktionsbehälter für Technikumsversuche entwickelt und an eine Absorptionsanlage angeschlossen. Abb. 5 zeigt die Konstruktion der Gesamtanlage, die aus Reaktionsbehälter und Absorptionsanlage besteht.



1 = Reaktionsbehälter

2 = Gasauslass

3 = Auslasshahn

4 = Sicherheitsflasche

5 = Absorptionsflasche

Abb. 5: Saurer Gaswäscher zur Ammoniakabsorption im Technikum

Ein 1,5 m langes PVC-Rohr mit einem Durchmesser von 16 cm wurde oben und unten mit handelsüblichen Deckeln aus dem gleichen Material verschlossen. Über die Ventile 10 und 11 erfolgte die Gaszufuhr 12 cm über dem Boden durch Ausströmsteine. Im oberen Deckel gab es eine Bohrung mit dem Ventil 1, über die das Trägergas mit den ausgetriebenen Gasen nach draußen gelangte (Abb. A 2). Ventil 1 wurde mit einer aus der Chemie bekannten Apparatur zum Einleiten von Gasen verbunden, wie von WIELAND & SUCROW (1982) beschrieben. Sie bestand hier aus vier Gefäßen. Zur Absorption wurden zwei 1000 ccm -Drehalskolben mit verd. Säure eingesetzt, vor und nach denen je eine Sicherheitsflasche angeschlossen war.

#### *Bestimmung der im Versuch entwickelten Masse Ammoniak*

In drei Versuchsreihen wurden die Reaktionsbehältern R 3 und R 4 mit jeweils 19,0 l FM aus dem gleichen Fass befüllt und gleichzeitig unter gleichen Bedingungen mit  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Luft bei Raumtemperatur durchströmt. Das Ammoniak im Trägergas von R 3 wurde mit dem Gasmonitor analytisch erfasst und das von R 4 wurde in den beiden Drehalskolben mit je 600 ml 0,01 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert und anschließend nasschemisch durch Rücktitration der nicht umgesetzten Säure in einer Doppelbestimmung ermittelt. 20 ml Lösung wurden dazu mit 0,01 n NaOH gegen Methylrot titriert. Als Indikator wurden nach KÜSTER et al. (1962) und BILTZ & BILTZ (1960) 0,2 g Dimethylamino-azo-benzol-o-karbonsäure in einer Mischung aus 60 ml Ethanol und 40 ml deionisiertem Wasser aufgelöst.

Tab. 19 beinhaltet die Volumina der Laugen bis zum Umschlagspunkt, die daraus ermittelten Mole Ammoniak, die im Wäscher absorbiert wurden und die mit dem Gasmonitor gefundenen Mole Ammoniak.

### 3.1.1.5 Flüssigmist

#### *Probenahme*

Zum Zeitpunkt der Probenahme waren die FM-Kanäle des Stallabteils bis zu einer Tiefe von ca. 50 cm gefüllt (s. Kap. 3.2.1). Ein mobiler Spaltenmischer wurde durch den Spaltenboden insgesamt an drei Stellen der zwei Buchten auf der rechten Seite in den FM eingeführt und rührte ihn an jeder Stelle zweimal je 15 min. Damit war dem Augenschein nach ein homogenes System hergestellt. An der mittleren Position wurde eine 600 l -Probe unter kontinuierlichem Rühren mit einem 10 l -Eimer genommen und in zehn 60 l -HDPE-Fässer abgefüllt.

#### *Charakterisierung*

Die Tiere des Abteils waren mit einem Gewicht von ca. 30 kg aufgestallt und hatten zur Zeit der FM-Probenahme ein Gewicht von ca. 60 kg. Die Hauptkomponenten der Futtermischungen bestanden aus 20 % Gerste, 53 % Weizen und 20 % Sojaschrot. Die Tiere waren nicht mit Medikamenten behandelt worden, und der FM wurde im Frühjahr nicht mit Additiven versetzt, wie es zum Sommer hin immer geschah, wenn das Präparat Alzogur R mit einer Konzentration von  $3,0 \text{ l m}^{-3}$  zur Bekämpfung von Fliegen und Krankheitserregern im FM eingesetzt wurde. Die Basis des Produktes ist Cyanamid, das nach RUPERT et al. (1985) und ALZCHEM (2006) in diesem System innerhalb von drei Monaten unwirksam wird und sich zersetzt hat. Danach wurden die biochemischen Reaktionen des FM nicht durch Additive beeinflusst.

Mit einem Bohrmaschinenrührer fand nach der Probenahme in jedem Fass eine Homogenisierung für 5 min statt. Direkt danach wurde der pH im Fass gemessen und drei 250 ml -Proben zur Kennzahlbestimmung genommen. In Tab. 20 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Aus dem Fass 5 wurden nach dem Rühren 4,0 l entnommen, wovon zwei 50 ml -Proben gezogen, in einen 500 ml -Erlenmeyerkolben gegeben und mit 50 ml deionisiertem Wasser verdünnt wurden. Die erste Probe wurde mit 1n KOH und die zweite mit 1n HNO<sub>3</sub> titriert, wobei der pH nach der Zugabe von jeweils 0,5 ml Lauge bzw. Säure gemessen wurde. In Abb. 21 sind die Ergebnisse beider Titrations in einer Graphik zusammen aufgetragen, die in einer Doppelbestimmung bestätigt wurden.

### *Lagerung des FM*

Die Lagerung der mit FM gefüllten Fässer erfolgte schattig in einer geschlossenen Halle auf der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst bei Außentemperaturen, wobei der Deckel lose auf der Öffnung lag. Die Temperatur während der Lagerzeit erfasste die Wetterstation des Betriebes. Die Werte zeigt Abb.22.

#### **3.1.1.6 Reproduzierbarkeit**

Zwei Versuchsreihen wurden bei Raumtemperatur zur Überprüfung der Pilotanlage auf Reproduzierbarkeit durchgeführt. Die Befüllung aller drei Reaktionsbehälter mit je 19,0 l FM fand unter gleichen Bedingungen und mit Ausgangsmaterial aus einem Lagerfass statt. In der ersten Versuchsreihe wurden mit  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Luft aerobe Bedingungen eingestellt. Bei der zweiten Versuchsreihe erfolgte die Gaszufuhr durch  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Stickstoff, so dass anaerobe Bedingungen herrschten. In den Abb. 23 und 24 sind die Methankonzentrationen in beiden Trägergasen gegen die Zeit dargestellt.

#### **3.1.2 Reaktionen des Flüssigmistes**

##### **3.1.2.1 Reaktionen unter aeroben und anaeroben Bedingungen**

Die drei Reaktionsbehälter wurden mit je 19,0 l FM befüllt, der Gasmonitor wurde angeschlossen, durch den einen Reaktionsbehälter wurde Luft und durch die zwei anderen Stickstoff mit jeweils einem Durchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  bei Raumtemperatur geleitet. Das Messgerät erfasste online in festgelegten Zeiten die Konzentrationen der leicht austreibbaren Gase in den beiden Trägergasen. In Abb. 25-27 sind deren Konzentrationen gegen die Zeit graphisch aufgetragen. Die Tab. 21 und 22 zeigen die charakteristischen Kenngrößen dieser Kurven sowie die Bedingungen der Reaktionen (s. Kap. 3.3.1).

##### **3.1.2.2 Variation des Luftdurchsatzes**

Je 19,0 l FM wurden in die drei Reaktionsbehälter gefüllt, mit denen dann der Gasmonitor verbunden wurde. Der Luftdurchsatz erfolgte von 10 bis  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  bei Raumtemperatur in 7 Stufen. Bei den niedrigen Durchflüssen von 10 und  $50 \text{ ml min}^{-1}$  wurde die Gasentnahme mit dem Probenbeutel durchgeführt, der dazu seitlich direkt über der FM-Oberfläche an dem Ventil 7 angebracht und mit der durchströmenden Luft aufgefüllt wurde (s. Kap. 3.1.1.3). Bei den anderen höheren Durchflüssen erfolgte die Gasentnahme wie üblich online am oberen Deckel über das Ventil 4. Die Einzelheiten zu

den Versuchsbedingungen und den Ergebnissen beinhalten Tab. 23 und 24 sowie Abb. 28-31 (s. Kap. 3.3.1).

### **3.1.2.3 Variation des pH unter aeroben Bedingungen**

Vor der Befüllung der Reaktionsbehälter wurde der pH des FM in einem 60 l -Fass mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 3,5 und 4,5, mit konz.  $\text{HNO}_3$  auf 4,5 und mit konz. KOH auf 8,2 eingestellt. Weiterhin wurde auch unbehandelter FM mit pH 6,5 eingesetzt. Als Trägergas kam Luft mit einem Durchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  bei Raumtemperatur zur Anwendung. Die Konzentrationen an leicht austreibbaren Gasen im Trägergas wurden bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen. Neben Tab. 25 erläutern die Abb. 32-34 Einzelheiten zu den Versuchsbedingungen sowie den Ergebnissen (s. Kap. 3.3.1).

### **3.1.2.4 Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz**

Bei dem hohen Luftdurchsatz von  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  in Versuch 26 trat nach einem Tag eine starke Schaumentwicklung ein. Dennoch konnte der Versuch, wie geplant, zu Ende geführt werden. Nach Abschluss der Versuchszeit wurden 2 Tropfen mit dem Gewicht von 61 mg des Entschäumers Baysilon (100 %) auf den FM im Reaktionsbehälter gegeben, und der Versuch wurde zwei Tage fortgesetzt. Die Einzelheiten zu den Versuchsbedingungen und Ergebnissen sind in den Abb. 35-37 zu finden.

## **3.2 Praxisanlage**

### **3.2.1 Stall**

Die Arbeiten zum Umweltschutz bei der Tierhaltung bezogen sich auf den klimaregulierten Kammstall für 160 Mastschweine der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst der Universität Bonn. Dieser Warmstall mit Teilspaltenboden bestand aus vier Abteilen. Jedes Abteil war in vier Buchten unterteilt, die über einen mittig angelegten Futtergang erreichbar und in der Aufstallung gleich ausgestattet waren. Für die Versuche wurden zwei gleiche Abteile mit je  $53,9 \text{ m}^2$  und  $9,1 \text{ m}^2$  pro Bucht ausgewählt, wobei eines als Kontrollabteil und das andere als Versuchsabteil diente. In Abb. 6 ist der Grundriss der Stallanlage mit den ausgewählten Abteilen dargestellt.



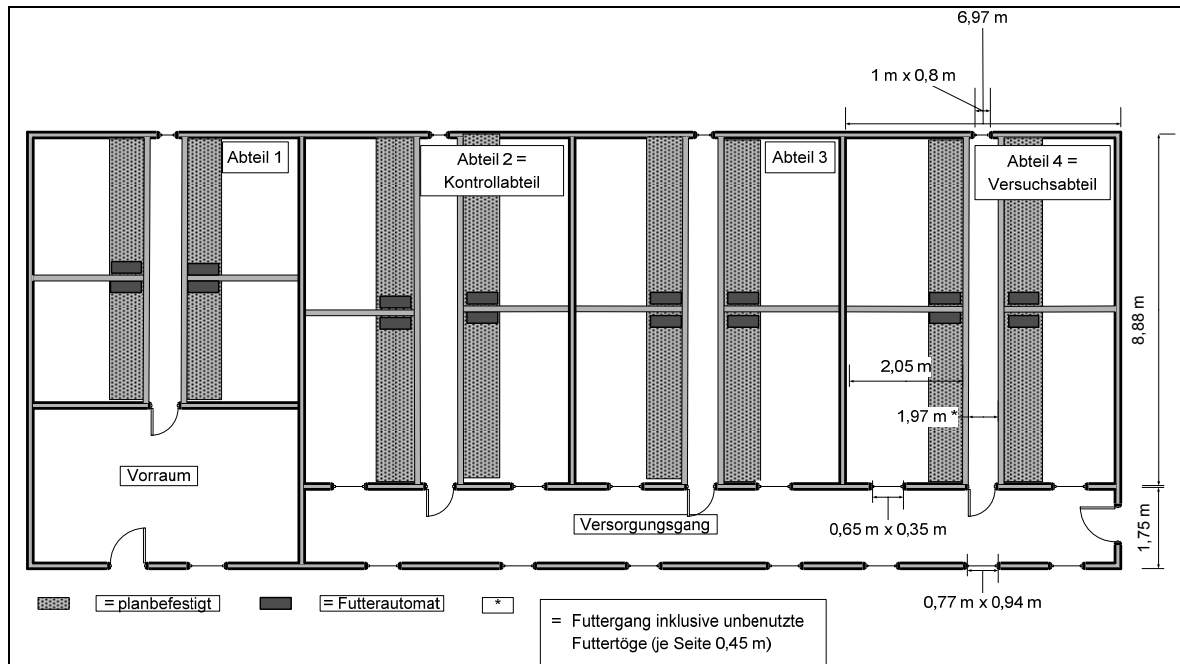


Abb. 6: Grundriss des Versuchsstalls an der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst

Sowohl die Buchten als auch der Futtergang waren unterkellert, wobei der FM-Keller durch zwei Mauern in drei Kanäle unterteilt war. Die drei Kanäle waren jedoch nicht vollständig räumlich voneinander getrennt, sondern über rechteckige Öffnungen (68 cm x 65 cm) in den Mauern miteinander verbunden, die die Stütze für die Bodenplatte des Futtergangs und den planbefestigten Abteilbereich darstellten. Die Tiefe der FM-Kanäle betrug 1,0 m. Nur im Bereich der FM-Entnahmeöffnungen lag sie zur besseren Leerung der FM-Kanäle bei 1,3 m über eine Fläche von 6,07 m x 1,5 m. Die Abb. 7 zeigt den Grundriss der FM-Kanäle.

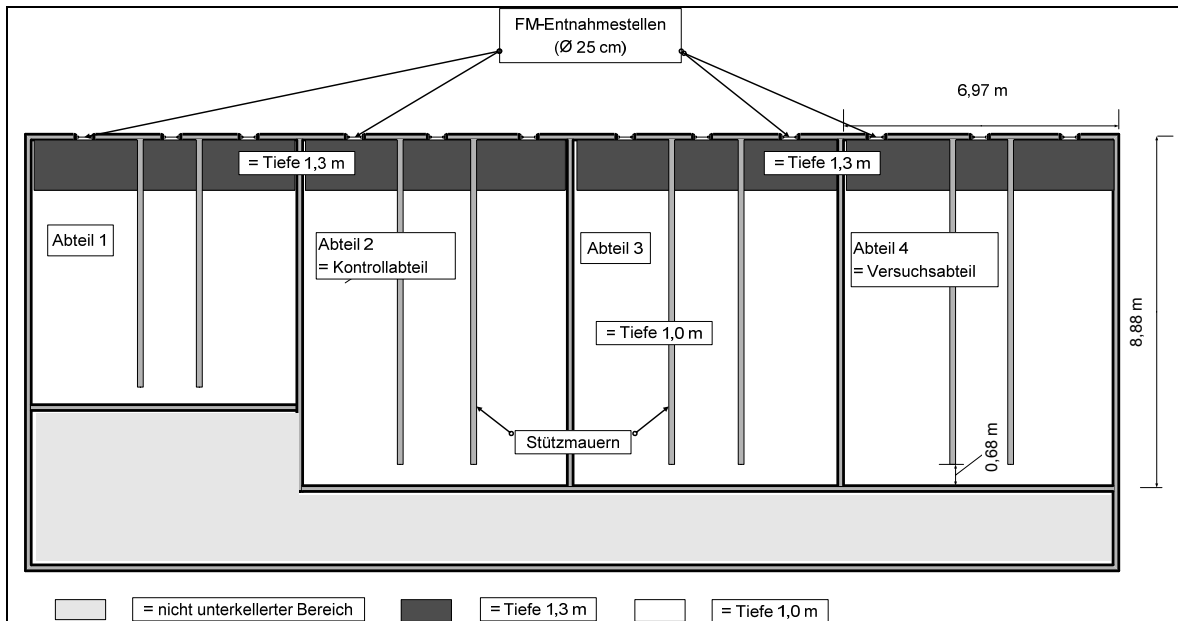


Abb. 7: Grundriss der FM-Kanäle

Die Zuluft wurde über eine stirnseitige Strahlöffnung in die Abteile eingebracht und die Abluft über eine dezentrale Oberflurabsaugung abgeführt. Das System verfügte über eine temperaturabhängige Schaltung, die mit der Heizung gekoppelt war. Die Solltemperatur im Abteil war in den ersten drei Wochen der Mast auf 293,15 K und später dann konstant auf 291,15 K eingestellt. Die Forschungsstation betrieb die Anlage mit der Winterluftrate von  $60 \text{ m}^3 \text{ Tier}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei einer Geschwindigkeit von  $3,0 \text{ m s}^{-1}$  und der Sommerluftrate von  $170 \text{ m}^3 \text{ Tier}^{-1} \text{ h}^{-1}$  bei einer Geschwindigkeit von  $5,0$  bis  $6,0 \text{ m s}^{-1}$ .

### 3.2.2 Versuchsaufbau im Stall

Die Abb. 8 und 9 zeigen im Querschnitt den Versuchsaufbau und die für die Massenstrombestimmung erforderliche Technik im Kontrollabteil und im Versuchsabteil. Die Belüftungs- und Abluftanlage sowie der Abluftwäscher werden nachfolgend im Detail vorgest

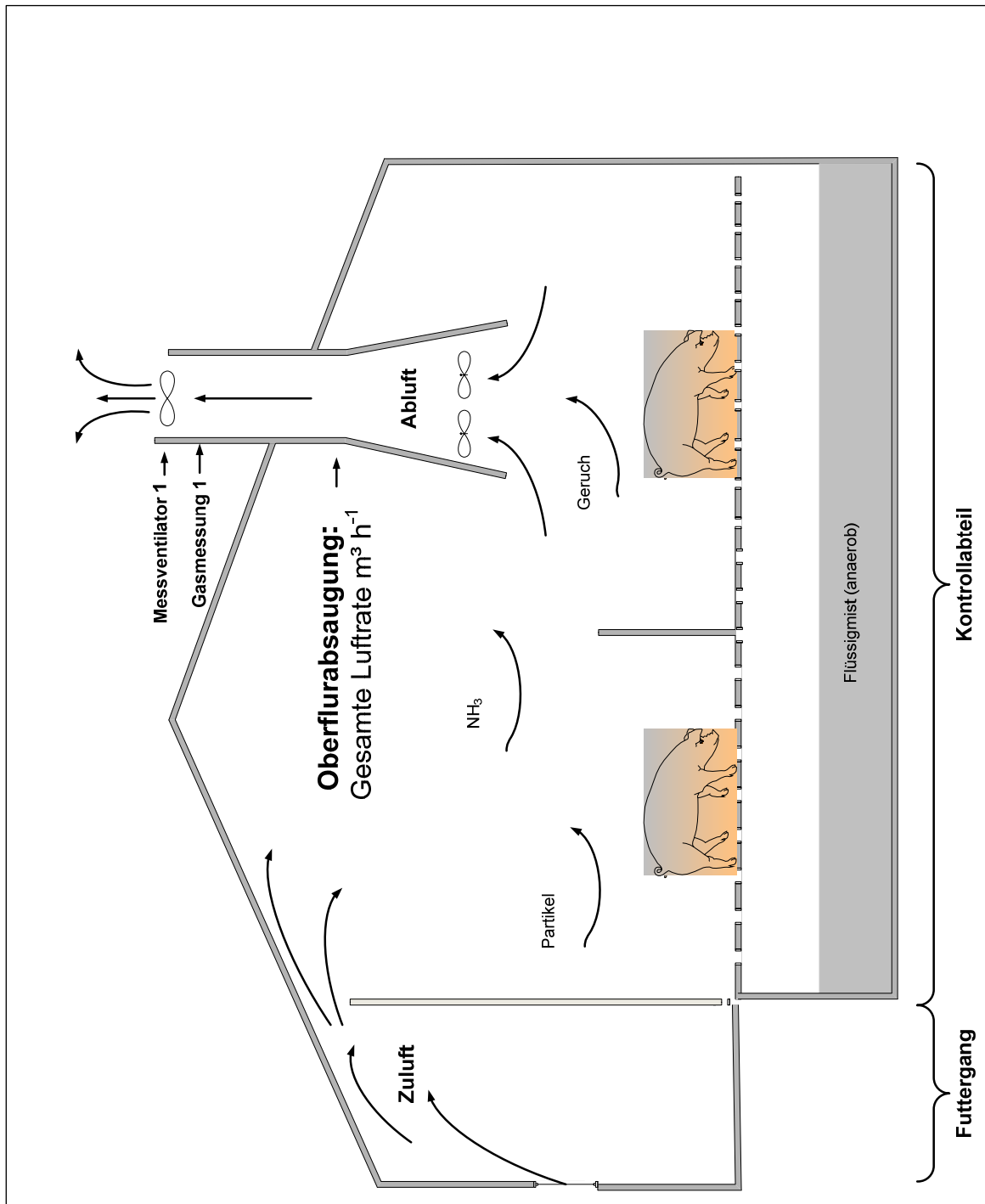


Abb. 8: Querschnitt des Kontrollabteils

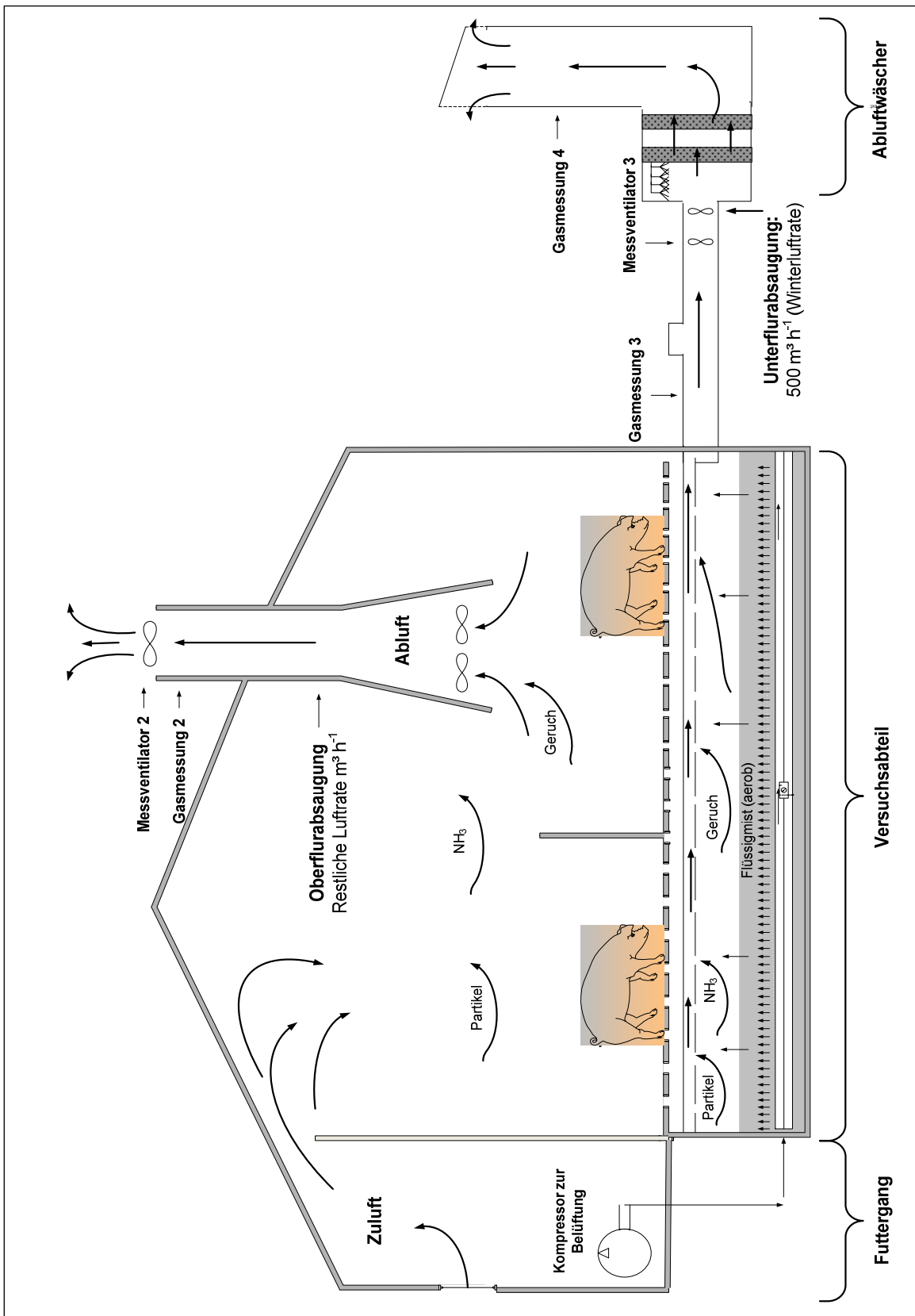


Abb. 9: Querschnitt des Versuchsabteils

### 3.2.3 Belüftungsanlage im Versuchsabteil

#### *Konstruktion*

Der FM-Kanal unter dem Futtergang war nur durch zwei kleine Öffnungen in der Größe 68 cm x 65 cm erreichbar, so dass bei der Installation einer Belüftungsanlage neben verfahrenstechnischen Schwierigkeiten auch Gesundheitsgefährdende auftreten würden. Eine alleinige Installation in den beiden äußeren Kanälen hätte hingegen zur Folge gehabt, dass der FM unter dem Futtergang eine anaerobe Zone dargestellt hätte. Daher wurden die Verbindungen dieses Kellerbereichs unter dem Futtergang zum mittleren Kanal mit V2A-Stahlblechen verschlossen. Diese Veränderungen wurden im Kontrollabteil und im Versuchsabteil vorgenommen, damit während der Versuche in beiden Abteilen die gleichen Bedingungen herrschten. Danach erfolgte die FM-Lagerung während der Versuche nur in den beiden äußeren Kanälen.

Zur Belüftung im Versuchsabteil wurden zwei gleiche Gitter nach Abb. 10 aus Bewässerungsschläuchen des Gartenbaus mit einem Durchmesser von 16 mm angefertigt. Jedes Gitter maß 1,7 m x 7,5 m und bestand aus einer rechteckigen Ringleitung aus PE-Schläuchen mit einem Durchmesser von 32 mm sowie 28 Querverstrebungen (s. Abb. 11) aus den Bewässerungsschläuchen im Abstand von 27 cm. Mit einer Fläche von 12,75 m<sup>2</sup> füllte ein Belüftungsgitter den Großteil eines FM-Kanals mit 18,20 m<sup>2</sup> aus, so dass aerobe Bedingungen in beiden FM-Kanälen gewährleistet waren.



Abb. 10: Belüftungsgitter der Praxisanlage



Abb. 11: Querverstrebung am Belüftungsgitter

In Vorversuchen in einem Wasserbecken im Technikum zeigten die Schläuche bei einem Luftdurchfluss von 2,0 l min<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> viele kleine Luftblasen, die gleichmäßig über die

gesamte untersuchte Schlauchlänge von 1,0 m verteilt waren. Diese Beobachtung und die Ergebnisse der FM-Reaktionen zur Variation des Pressluftdurchsatzes im Technikum legten die Anzahl der Querverstrebungen fest. Nach dem Zusammenbau des Gitters wurde es in weiteren Vorversuchen in dem Wasserbecken untersucht. Dabei wurde unter Variation des Luftdurchflusses gleichzeitig an der 1., 14. und 28. Querverstrebung der Innendruck gemessen. In Abb. 38 sind die Ergebnisse dargestellt.

### *Installation*

Über Ringschrauben im FM-Kanalboden und Verknotungen mit Seilen sowie deren Befestigung an der Seitenwand unter den Spalten an acht Stellen pro Gitter wurde verhindert, dass die Belüftungsgitter im FM auftrieben (s. Abb. 12). Zur zusätzlichen Stabilität und Fixierung am Boden wurden an den Längsseiten der Gitter V2A-Stahlstangen angebracht. Nach dieser Installation hätte das Gitter bei Bedarf während der Versuchszeit aus dem FM-Kanal geholt, repariert und wieder eingesetzt werden können, was allerdings nicht erforderlich war.



Abb.12: Installation der Belüftungsgitter im FM-Kanal des Versuchsabteils

### *Luftquelle*

Im Vergleich von Kolben- und Schraubenkompressoren arbeitet ein Schraubenkompressor wesentlich leiser. Um die Tiere des Versuchsabteils nicht durch einen erhöhten Lärmpegel unter Stress zu setzen und so ein verändertes Verhalten hervorzurufen, das die Emissionen erhöhen kann (NANNEN, 2007; PETERSEN, 1993), wurde ein Schraubenkompressor mit einer Leistung von 7,5 kW, einem Behälterinhalt von 500 l und einem max. Druck von 10,0 bar als Luftquelle gewählt. Er stand auf dem Versorgungsgang vor dem Versuchsabteil und belieferte von dort aus die beiden Belüftungsgitter kontinuierlich mit Druckluft. Durch einen Wasser- und Ölfilter fand die Abscheidung aller Partikel statt, die die feinen Poren des Ausströmschlauches verstopfen

bzw. die Umsetzungen im FM beeinflussen konnten. Die Regulation des Luftdurchflusses erfolgte über einen Druckminderer an dem Kompressor. Die hinter dem Kompressor installierten Turbinengaszähler mit einem Messbereich von 3,5 bis 100 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> zeigten den Durchfluss für den eingestellten Druck vor jedem Belüftungsgitter an.

### **3.2.4 Abluftanlage im Versuchsabteil**

#### **3.2.4.1 Unterflurabsaugung**

##### *Konstruktion*

Zur Gewährleistung des Tier- und Arbeitsschutzes wurden das Trägergas mit den ausgetriebenen Schadgasen gleichmäßig unter dem Spaltenboden abgesaugt, wozu KG-Rohre DN 100 aus PVC ausgewählt wurden. Die Kalkulationsgrundlage zur Auslegung der Unterflurabsaugung stellte nach der DIN 18910 die Winterluftrate in Höhe von ca. 500 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> für 40 Tiere sowie die Sollgeschwindigkeit von 4,0 m s<sup>-1</sup> im Abluftrohr dar. Für jedes Belüftungsgitter wurden zwei Rohre zur Absaugung eingebaut, von denen jedes eine Länge von 8,0 m und Bohrungen von 13 Löchern mit einem Durchmesser von 20 mm im Abstand von 60 cm besaß. Um jede gebohrte Öffnung wurden Tropf- und Abrisskanten aus Silikon gespritzt, so dass ein Mitreißen von Flüssigkeiten verhindert wurde.

In einem Vorversuch wurde die Absaugleistung an allen Bohrungen der Rohre bei der gewünschten Winterluftrate ermittelt. In Abb. 39 sind die Ergebnisse graphisch aufgetragen.

##### *Installation*

Über jedem FM-Kanal des Versuchsabteils wurden zwei Rohre unter dem Spaltenboden nebeneinander mittels Lochband an drei Stellen aufgehängt (s. Abb. 13) und über ein T-Stück miteinander verbunden. Die Verlängerung der T-Stücke wurde durch eine FM-Entnahmestelle nach draußen geführt (s. Abb. 14) und dort an den Ventilator angeschlossen. Der Ventilator mit einer Leistung von 2000 bis 7000 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> drückte die abgesaugte Luft in den Abluftwäscher (s. Abb. 15). Die gereinigte Abluft wurde nicht über den Oberflurabluftkamin geleitet, sondern sofort nach dem Wäscher in die Umgebung entlassen.



Abb. 13: Unterflurabsaugung über KG-Rohre im Versuchsabteil

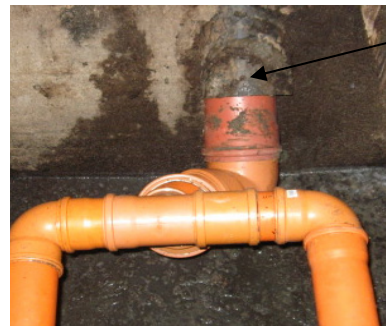


Abb. 14: Unterflurabsaugung durch eine FM-Entnahmestelle im Versuchsabteil



1 = FM-Entnahmestellen

2 = Messventilator

3 = Unterflurabsaugung zum Abluftwäscher im Außenbereich

Abb.15: Unterflurabsaugung im Außenbereich bis zum Wäscher

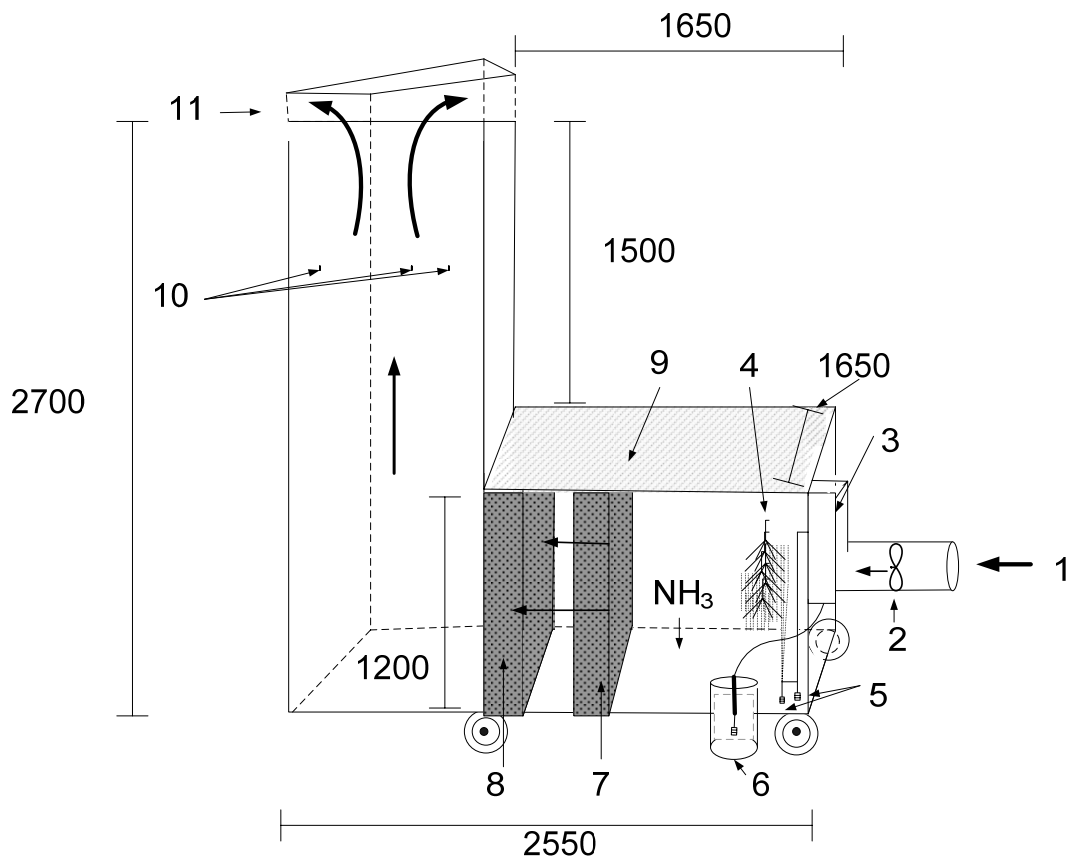
### 3.2.4.2 Abluftwäscher

#### *Konstruktion*

Um Ammoniak aus der unterflurabgesaugten Abluft zu entfernen, wurde auf Basis der KTBL-Kenndaten ein Abluftwäscher in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner Fa. Hölischer und Leuschner entwickelt, der durch Einsatz von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei fachgemäßem Betrieb Reinigungsleistungen zwischen 70 und 95 % verspricht (HÖLSCHER & BÜSCHER, 2005; HAHNE, 2006; SCHIER, 2004). Nach dem Kreuzstromverfahren wurde im Abluftwäscher die horizontal durchgedrückte Luft vertikal mit schwefelsaurem Wasser durch 7 Düsen besprüht. Nach Abb. 16 hatte der entwickelte Wäscher eine Gesamtlänge von 2,55 m und eine Gesamttiefe von 1,02 m. Über eine Länge von 1,65 m maß er eine Höhe von 1,2 m. So konnte in den Waschbereich noch gut über eine Plexiglasscheibe eingesehen und bei Störungen eingegriffen werden. Im hinteren Bereich lag die Höhe bei 2,7 m für eine Länge von 0,9 m. Die Messstelle zur Gasanalyse hinter



dem Wäscher konnte so über den Absorptionsbereich und hinter den Tropfenabscheider gelegt werden, so dass die Gefahr von mitgerissenen Aerosolen in der Probenluft weiter minimiert war. Die in Tab. 15 aufgeführten Parameter beschreiben die Dimensionen des Abluftwäschers und so auch seine Einsatzmöglichkeit. Die Kapazität des Abluftwäschers mit einer Filterflächenbelastung von  $4400 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  und einer Filtervolumenbelastung von  $7300 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  liegt deutlich über dem hier gewählten Volumenstrom von ca.  $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Hohe Absorptionsgrade des Ammoniaks sollten durch eine pH-gesteuerte Säurepumpe bei einem konstanten pH zwischen 1,0 und  $\leq 5,0$ , einer langen Verweilzeit des Gases mit der Säure und einer Vergrößerung der Austauschoberfläche durch Füllkörperelemente aus Plastik mit Wabenstruktur ( $1,2 \text{ m} \times 1,02 \text{ m} \times 0,20 \text{ m}$ ) erreicht werden.



- |                                      |                           |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 1 Abluftstrom                        | 6 Fass mit Säurekanister  |
| 2 Ventilator                         | 7 Füllkörperelement       |
| 3 Steuerungskasten                   | 8 Tröpfchenabscheider     |
| 4 Sprühdüse                          | 9 Plexiglasscheibe        |
| 5 pH-Elektrode und<br>Säuredosierung | 10 Messstellen            |
|                                      | 11 Austritt in die Umwelt |

Abb. 16: Funktionsprinzip und Bauelemente des in den Praxisversuchen verwendeten Abluftwäschers

Tab. 15: Dimensionskenndaten des entwickelten Abluftwäschers

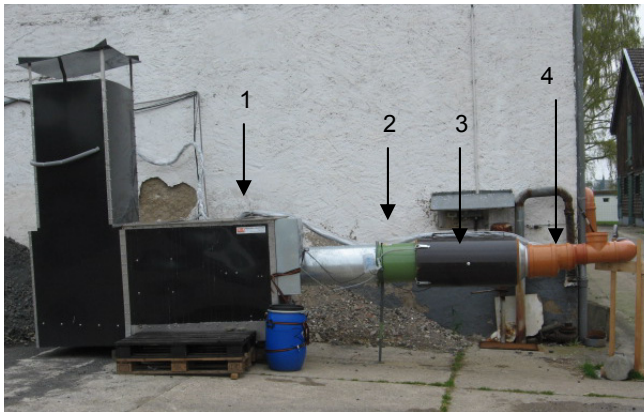
<b>Kenndaten</b>	<b>Einheit</b>	<b>Größe</b>
<b>Filterflächenbelastung</b>	[m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	4400
<b>Filtervolumenbelastung</b>	[m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> ]	7300
<b>Verweilzeit</b>	[s]	9,7
<b>Dicke der Füllkörperpackung</b>	[m]	0,20
<b>pH des Waschwassers</b>	-	3,0

Die schwefelsaure Waschflüssigkeit enthielt das entfernte Ammoniak als Ammoniumverbindung und konnte über einen Schlauch in handliche Behälter abgefüllt werden. Zur Füllstandsregelung im Wäscher war eine Frischwassereinspeisung mit Niveauregelung installiert.

Zu Beginn der Arbeiten erfolgte für alle eingesetzten Materialien eine Materialprüfung, um die Funktionstauglichkeit auch bei stärkerer Beanspruchung zu gewährleisten. Dazu wurden Prüfkörper aus den vier Werkstoffen vier Wochen in 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur getaucht. Ihre Masse wurde vor und nach dieser Behandlung mit einer Analysenwaage ermittelt und ihre Beständigkeit beurteilt. Die Ergebnisse dazu sind in Abb. 40 dargestellt.

#### *Installation*

Der Abluftwäscher wurde in der Nähe zum Versuchsabteil hinter dem Stall aufgestellt (s. Abb. 17) und über Reduziermuffen mit dem vorgeschalteten Ventilator von der Unterflurabsaugung verbunden. Der pH der Waschflüssigkeit wurde nach den Ergebnissen der Technikumsversuche konstant durch automatisches Zudosieren von Schwefelsäure auf 3,0 gehalten. Für einen Zeitraum von drei Monaten waren 66 l einer 25 % -igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nötig. Wie angeliefert, wurde die 25 % -ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem 10 l -Kanister eingesetzt, der aus Sicherheitsgründen in einem 60 l -Fass stand. Dieses Fass war am Wäscher befestigt.



- 1 = Abluftwäscher
- 2 = Ventilator
- 3 = Messventilator
- 4 = Unterflurabsaugung

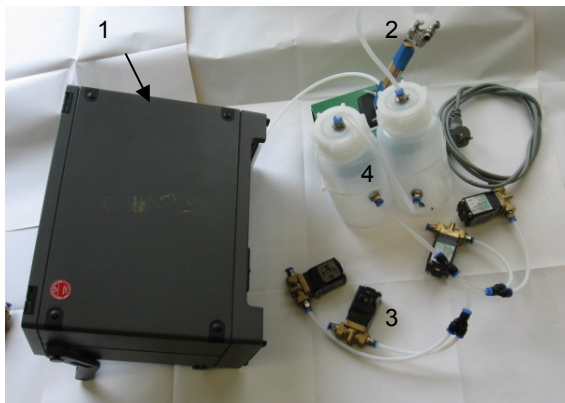
Abb. 17: Abluftwäscher zur Abluftreinigung hinter dem Versuchsabteil

### 3.2.5 Messungen

#### *Massenstrom*

Um die Emissionen der einzelnen Gase berechnen zu können, wurde neben ihren Konzentrationen in der Abluft auch der Luftvolumenstrom ermittelt.

Nach den Versuchen im Technikum wurde für die Praxisversuche im Betrieb zur Konzentrationsbestimmung der leicht austreibbaren Gase das gleiche Analysenverfahren ausgewählt. Es kam der Multigasmonitor Innova 1312 der Fa. LumaSense Technologies zum Einsatz, wobei hier die Messungen ausschließlich automatisch und online durchgeführt wurden. Über eine im Institut entwickelte Steuerungssoftware wurde mit Hilfe einer Relaiskarte das Ventil für den entsprechenden Messpunkt frei geschaltet. Je nach Versuchsvariante konnte an vier verschiedenen Punkten die Gasanalyse vorgenommen werden (s. Kap. 3.2.6). Im Bypass beförderte eine Labor-Membranpumpe die Probenluft in beheizten PTFE-Schläuchen bis zur Probeentnahmestelle, die aus zwei hintereinander geschalteten 1 l -Propylenflaschen bestand (s. Abb. 18). Da die Probenahme vor der Membranpumpe stattfand, war das Ansaugen von Falschluff ausgeschlossen.



1 = Multigasmonitor Innova 1312

2 = Pumpe

3 = Magnetventile

4 = Probenflaschen

Abb. 18: Gasprobenahme bei den Praxisversuchen

Wäre es zu Einzelausfällen von Kompressor oder Abluftwäscher oder aber auch zu einem kompletten Stromausfall gekommen, hätte das ein über die Relaiskarte gesteuertes Alarmsystem durch ein SMS gemeldet. Durch dieses System wären lange Fehlzeiten bei den Messungen unterbunden gewesen und gleichzeitig war der Tierschutz gewährleistet.

Da die Ventilatoren allerdings nicht auf einen konstanten Luftvolumenstrom eingestellt werden konnten, sondern entsprechend der Solltemperatur gesteuert wurden, übermittelten die Messventilatoren (s. Abb. 19) die Drehfrequenz des im Stall installierten Ventilators an den Datenlogger. Mit einer für jeden Messventilator spezifischen Regressionsfunktion erfolgte dann die Ermittlung des Luftvolumenstroms. So waren für die Messungen sowohl in der Oberflurabsaugung des Kontroll- und Versuchsabteils als auch in der Unterflurabsaugung über den Abluftwäscher je ein Messventilator eingesetzt.



Abb. 19: Messventilator an der Oberflurabsaugung beider Abteile zur Luftvolumenstrombestimmung

### *Konzentrationen im Abteilinnenraum*

Im Innenraum der beiden Abteile fanden im Tier- und im Arbeitsbereich Konzentrationsmessungen mit dem Gasmonitor statt, wobei pro Versuchsvariante (s. Kap. 3.2.6) in jedem Abteil und Bereich sechs Messwerte ermittelt wurden. Die Probenahme fand gleichmäßig verteilt in einer Höhe von 50 cm im Tierbereich und einer Höhe von 1,5 m im Arbeitsbereich statt. In Tab. 34 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

### *Temperatur, pH, Redoxpotential und Sauerstoffgehalt*

Während der Praxismessungen im Betrieb wurden bei jeder Versuchsvariante (s. Kap. 3.2.6) die Temperatur, der pH, das Redoxpotential und der Sauerstoffgehalt in beiden Abteilen mit den entsprechenden Elektroden gemessen, die mit dem Ahlborn Datenlogger 2890 verbunden waren. An drei Stellen pro FM-Kanal wurden in beiden Abteilen je drei Werte erfasst. Der Bestimmungsort aller Parameter lag immer an der Oberfläche des FM. Die Ergebnisse zeigt Tab. 35.

### *Energieverbrauch*

Um neben der Emissionsbetrachtung auch Aussagen über die Kosten der FM-Belüftung machen zu können, wurde während jeder Versuchsvariante (s. Kap. 3.2.6) der Energieverbrauch über Stromzähler bei Kompressor und Abluftwäscher ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 37 aufgeführt.

## **3.2.6 Inbetriebnahme**

Ein qualitativer Unterschied des FM für die Technikums- und Praxisversuche wurde ausgeschlossen. In jedem Abteil waren 40 Tiere mit gleichem Gewicht aufgestellt, die Futtermischungen wiesen keine Differenzen auf, es waren keine Medikamente zum Einsatz gekommen, und der FM war nicht mit Additiven versetzt. Einzelheiten sind in Kap. 3.1.1.5 aufgeführt.

Nach Installation der Versuchseinrichtungen wurde in das Kontroll- und Versuchsabteil so viel FM vom mittleren Abteil gepumpt, dass eine FM-Tiefe von ca. 30 cm erreicht wurde und die Belüftungsanlage im Versuchsabteil bedeckt war. Eine Überprüfung der FM-Tiefe zeigte im Kontrollabteil einen Wert von 25 cm und im Versuchsabteil einen von 38 cm. Diese Differenz wird bei der Auswertung der Versuchsergebnisse berücksichtigt.

Die Messungen der Schadgase in den Abluftströmen des Kontroll- und Versuchsabteils liefen kontinuierlich über einen Zeitraum von 6 Wochen durch. Nach festgelegten Zeiten

wurden Variationen in der Luftzufuhr des Versuchsabteils durchgeführt. Weiterhin wurde dem FM eine grenzflächenaktive Substanz zugesetzt. Diese Veränderungen schlugen sich in der Zusammensetzung der Abluft nieder und werden im Detail diskutiert. Während dieser Versuchszeit wurden bei jeder Variante die Konzentrationen im Abteilinnenraum gemessen und charakteristische Kennzahlen bestimmt (s. Kap. 3.2.4).

#### *Emissionen im Ist-Zustand des Betriebes*

Um in einem Vergleich die Wirkung der Belüftung feststellen zu können, erfolgte in beiden Abteilen zunächst die Ermittlung des Ist-Zustandes, wobei keine Luft im Versuchsabteil eingeleitet wurde. Dazu wurde über die PC-Steuerung die Abluftzusammensetzung in der Oberflurabsaugung des Kontrollabteils und danach in der des Versuchsabteils mit dem Gasmonitor analysiert. Das Messintervall für den Wechsel der Ventilschaltung betrug 15 min, so dass innerhalb einer Stunde für jede Messstelle zwei Werte vorlagen. Gleichzeitig wurde mit den Messventilatoren der Luftvolumenstrom erfasst. Die Messungen erfolgten kontinuierlich über einen Zeitraum von acht Tagen.

#### *Emissionen bei den Versuchen im Betrieb*

##### *Variante 1: geringe Luftzufuhr*

Sofort nach Ermittlung des Ist-Zustandes wurde der FM im Versuchsabteil mit  $160 \text{ l min}^{-1}$ , d.h.  $3,6 \text{ m}^3$  Luft pro  $\text{m}^3$  FM und Tag, über den Schraubenkompressor belüftet und der Abluftwäscher mit einer Unterflurabsaugung von  $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  dazugeschaltet. Im Kontrollabteil hingegen fand keine Veränderung statt. Über die PC-Steuerung wurde nun nacheinander die Abluft an vier verschiedenen Messpunkten analysiert. Es wurde wieder in der Oberflurabsaugung des Kontrollabteils begonnen und dann in der des Versuchsabteils fortgefahren. Danach erfolgte die Analyse in der Abluft von der Unterflurabsaugung vor und nach dem Wäscher. Das Messintervall für den Wechsel der Ventilschaltung betrug auch hier 15 min, so dass innerhalb einer Stunde für jede Messstelle ein Wert vorlag. Gleichzeitig erfassten die drei Messventilatoren den Luftvolumenstrom. Der Versuch lief unter diesen Bedingungen ohne Störungen kontinuierlich acht Tage.

##### *Variante 2: Hohe Luftzufuhr*

Im unmittelbaren Anschluss an die Variante mit geringer Luftzufuhr wurde die FM-Belüftung auf einen Durchfluss von  $320 \text{ l min}^{-1}$  verdoppelt, d.h.  $7,2 \text{ m}^3$  Luft pro  $\text{m}^3$  FM und Tag. Die Unterflurabsaugung, die Oberflurabsaugung in beiden Abteilen und die Erfassung des Luftvolumenstroms blieben unverändert. Auch die Softwaresteuerung zur Gasanalyse blieb in ihrer Einstellung gleich. Die Versuchsdauer betrug ohne Unterbrechung acht Tage.

### *Variante 3: Hohe Luftzufuhr und Zugabe einer grenzflächenaktiver Substanz*

Der Versuch von Variante 2 mit hoher Luftzufuhr wurde nach der Zugabe von 2,50 l einer 5 % -igen Lösung von Baysilon in Isopropanol weitere acht Tage fortgesetzt.

### *Variante 4: Intermittierende hohe Luftzufuhr*

Im direkten Anschluss an Variante 3 erfolgte die Luftzufuhr nicht mehr kontinuierlich, sondern intermittierend mit einem einstündigem Intervall. Auch unter diesen Bedingungen wurde acht Tage gemessen.

Die Abb. 44-47 und die Tab. 27-33 und 36 stellen die Ergebnisse der Versuche nach den vier Varianten dar.

## **3.3 Methodische Vorversuche**

### **3.3.1 Auswertung der Ergebnisse**

Die Versuche im Technikum und Betrieb lieferten Konzentrationen der drei leicht austreibbaren Gase Ammoniak, Lachgas und Methan in den Trägergasen Luft und Stickstoff bei jedem Messpunkt. Das führte zu einer großen Anzahl von Einzelwerten, die in graphischen Darstellungen als Kurvenverläufe dargestellt werden. Gemeinsam ist allen ein stetiger Kurvenverlauf, wobei im gewählten Zeitraum nach einem kurzen Anfangsbereich ein langer konstanter Abschnitt folgt. Danach wurden diese Kurven durch charakteristische Kenngrößen beschrieben. Es wurde der konstante Konzentrationsbereich  $c_{\text{konst.}}$  und die tägliche Massenemission in diesem Bereich  $m_{1d}$  angegeben. Ein typisches Beispiel für die gemessenen Kurven stellt Abb. 20 dar, in der die Lachgaskonzentration im Trägergas gegen die Zeit dargestellt ist, und Tab. 17, die die charakteristischen Kenngrößen  $c_{\text{konst.}}$  und  $m_{1d}$  der Kurvenverläufe von allen Gasen bei dieser Versuchsserie zeigt

### **3.3.2 Fehlerbetrachtung**

Aus den mittleren Fehlern der Einzelmessung wurden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz die Gesamtfehler für die Messungen im Technikum und im Betrieb berechnet.

### 3.3.3 Statistische Auswertung der Betriebsversuche

Die statistische Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software SPSS (Version 15.01).

Die Emissionen hängen vom Gesamtvolumen des FM und damit von der FM-Tiefe ab. Zur Bestimmung dieser Abhängigkeit wurde eine lineare Regressionsanalyse für jedes Gas durchgeführt. Der dabei ermittelte lineare Zusammenhang stellte die Grundlage zur Korrektur der Emissionswerte aus dem Kontrollabteil dar.

Um signifikante Unterschiede zwischen den Messergebnissen vom Kontroll- und Versuchsabteil bei den einzelnen Varianten zu ermitteln, erfolgte zunächst der Kolmogorov-Smirnov Test auf Normalverteilung. Da diese Voraussetzung bei allen Daten erfüllt war, wurde für den Vergleich von zwei Mittelwerten unabhängiger Stichproben der t-Test nach Student und der Levene-Test auf Varianzhomogenität durchgeführt. Die in Tab. 16 aufgeführten Symbole werden bei den Ergebnissen in Kap. 4.4 verwendet, um die Signifikanzen zu kennzeichnen.

Tab. 16: Symbole zur statistischen Auswertung

<b>Irrtumswahrscheinlichkeit</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Symbole</b>
$p > 0,05$	nicht signifikant	ns
$p \leq 0,05$	signifikant	*
$p \leq 0,01$	sehr signifikant	**
$p \leq 0,001$	höchst signifikant	***



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Pilotanlage

#### Konstruktion des Reaktionsbehälters

Nach Vorversuchen mit einem Glaszylinder wurden Störungen durch Schaumbildung beim Durchleiten eines Gases durch den FM im Technikum und im Betrieb ausgeschlossen. Weiterhin lieferten die Ausströmsteine ein gleichmäßiges Blasenbild über einen hinreichend weiten Bereich der Durchflussgeschwindigkeiten, setzten sich über alle Versuche hinweg nicht mit dem schlammigen FM zu und brauchten nicht gereinigt oder ausgewechselt zu werden. Mit der entwickelten Anlage konnten Strömungsgeschwindigkeiten von Luft und Flaschengasen in weiten Grenzen von 2,5 bis 5000 ml min<sup>-1</sup> eingestellt werden.

Die gewählte Geometrie des Reaktionsbehälters erlaubte eine Kontrolle der FM-Reaktionen hinsichtlich pH und Temperatur. Das Mitreißen von Spritzern in das Messgerät fand nicht statt, Schaum trat nicht in störendem Ausmaß auf, der FM konnte leicht eingefüllt und ausgelassen werden und die Gase konnten online aber auch manuell gesteuert analysiert werden.

#### Auswahl eines Analysenverfahrens

Das gewählte Analysenverfahren mit dem Gasmonitor bewährte sich bei allen späteren Gasanalysen der Arbeit, was auch die nasschemischen Verfahren mit dem Gaswäscher im Technikum bestätigten, über die später berichtet wird. Dabei stimmen die Ergebnisse der Analysen des Ammoniaks aus dem Gaswäscher mit denen des Gasmonitors überein, wie Versuch 8 in Tab. 19 belegt.

#### Gasentnahme zur Analyse

Das zu untersuchende Gasgemisch wurde an drei verschiedenen Stellen im Gasraum über dem FM bei Parallelversuchen in den drei Reaktionsbehältern entnommen. An der ersten Gasentnahmestelle im Reaktionsbehälter 1 (R1) kam ein Probenbeutel zum Einsatz, der vom durchströmenden Gas gefüllt wurde. An der zweiten im Reaktionsbehälter 2 (R2) saugte der Gasmonitor die zu untersuchende Gasmischung an, wobei manuell Ventile bedient wurden. An der dritten im Reaktionsbehälter 3 (R3) wurde eine automatische Online-Messung ohne Eingriffe von außen durchgeführt. Bei den ersten

beiden Entnahmestellen wurde mit und ohne Gasraumspülung vor der Gasentnahme gearbeitet.

In Abb. 20 sind am Beispiel für Lachgas die Konzentrationen gegen die Zeit an den drei verschiedenen Entnahmestellen mit und ohne Spülung graphisch aufgetragen. Alle Messwerte lassen sich durch eine Ausgleichskurve verbinden. Es lagen somit keine Unterschiede bei der Gasentnahme hinsichtlich der Konzentrationen von Lachgas im Trägergas vor. Auch die Spülungen des Gasraumes hatten keinen Einfluss auf die Messwerte. Die Ausgleichskurven für die Gase Ammoniak und Methan zeigen einen qualitativ gleichen Verlauf. Sie sind unter Abb. A 3 und A 4 im Anhang graphisch aufgeführt.

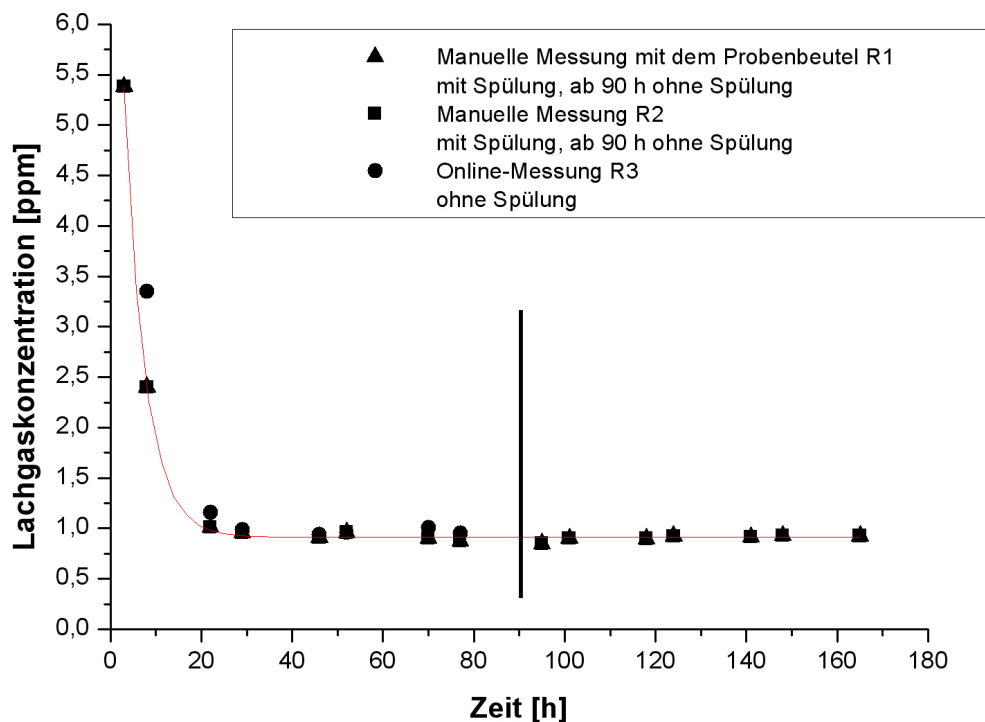


Abb. 20: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, verschiedene Verfahren der Gasentnahme für die Analyse mit dem Gasmonitor im Technikum

In Tab.17 sind die Temperaturen während der Versuche in den drei Reaktionsbehältern, der pH und die charakteristischen Kenngrößen  $c_{\text{konst.}}$  und  $m_{1d}$  der Kurven von allen Gasen wiedergegeben (s. Kap. 3.3). Die Einheitlichkeit der Werte bestätigt, dass zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Entnahmeverfahren keine Unterschiede bestehen, was auch die Variationskoeffizienten demonstrieren.

Tab. 17: Versuchsbedingungen der Zersetzungsreaktionen des FM und charakteristische Kenngrößen zur Festlegung des Verfahrens der Gasentnahme im Technikum

Versuche	T [K]	pH	Charakteristische Kenngrößen					
			c <sub>konst.</sub> [ppm]			m <sub>1d</sub> [mg]		
			NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
1	293,65 – 297,45	6,4 – 6,5	18,0	0,9	29,0	14,0	1,8	22,0
2	293,65 – 297,45	6,5 – 6,5	17,0	0,9	29,0	13,0	1,8	22,0
3	293,65 – 297,35	6,4 – 6,6	18,0	1,0	27,0	14,0	2,0	20,0
<b>Mittelwert</b>	293,65 – 297,45	6,4 – 6,6	17,7	0,93	28,3	13,7	1,9	21,3
<b>VK [%]</b>	0 – 0,2	0,3 – 0,5	2,6	5,4	3,3	3,4	4,8	4,4

### Konzentrationsgradient

In den Reaktionsbehältern R 2 und R 3 wurde nach den Versuchen 2 und 3 weiter Luft durchgeleitet und der Ansaugstutzen für den Gasmonitor in vier verschiedenen Höhen über dem FM fixiert. An diesen Stellen wurden die Konzentrationen der leicht austreibbaren Gase im Trägergas analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 18 aufgeführt. Nach den Variationskoeffizienten der Gaskonzentrationen lag kein Konzentrationsgradient im Gasraum über dem FM vor.

Tab. 18: Konzentrationsgradient im Gasraum der Reaktionsbehälter über dem FM

Versuch	Abstand [cm]	NH <sub>3</sub> [ppm]		N <sub>2</sub> O [ppm]		CH <sub>4</sub> [ppm]	
		Reaktionsbehälter		Reaktionsbehälter		Reaktionsbehälter	
		2	3	2	3	2	3
4	19	16,03	19,17	0,866	0,908	27,37	26,2
5	10	16,33	16,90	0,862	0,874	29,37	26,2
6	31	16,50	17,93	0,901	0,893	27,50	25,2
7	0	16,87	18,60	0,865	0,882	27,60	27,7
<b>Mittelwert</b>	-	16,43	18,15	0,874	0,889	27,96	26,3
<b>VK [%]</b>	-	2,1	5,4	2,06	1,7	3,4	3,9

Im Vergleich der drei verschiedenen Verfahren zur Gasentnahme für die Analyse zeigten sich keine Unterschiede der gemessenen Gaskonzentrationen, und ein Konzentrationsgradient der Gase im Gasraum über dem FM lag nicht vor. Für die weiteren Arbeiten eignete sich daher die Messung mit dem Probenbeutel sehr gut bei den Reaktionen im Technikum mit niedrigen Durchflüssen des Trägergases von 10 und 50 ml min<sup>-1</sup>. Für alle anderen Durchflüsse stellte die Online-Messung die optimale Lösung dar.

### Saurer Gaswäscher

In den beiden Reaktionsbehältern R 3 und R 4 wurden zur gleichen Zeit und unter gleichen Bedingungen Durchströmungsversuche mit Luft durchgeführt. Das Ammoniak im Trägergas von R 3 wurde mit dem Gasmonitor analytisch erfasst und das von R 4 wurde im Gaswäscher mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert (s. Abb. 5) und anschließend nasschemisch durch Rücktitration der nicht umgesetzten Säure bestimmt. In Tab. 19 sind die Ergebnisse von drei Versuchsreihen nach 4 d Reaktionszeit dargestellt.

Tab. 19: Analysenergebnisse vom Gaswäscher und Gasmonitor zur Bestimmung der Ammoniakentwicklung im Technikum

Versuch	Titration				Gasmonitor
	1. Absorptionsflasche		2. Absorptionsflasche		
	Verbrauch 0,01 n Säure [ml]	$\text{NH}_3$ [mmol]	Verbrauch 0,01 n Säure [ml]	$\text{NH}_3$ [mmol]	$\text{NH}_3$ [mmol]
8	18,6	5,6	0	0	5,6
9	12,7	3,8	0	0	7,5
10	6,9	2,1	0	0	3,6

Versuch 8 zeigt eine Übereinstimmung der Ergebnisse von den beiden analytischen Verfahren mit 5,6 mmol Ammoniak. Versuche 9 und 10 zeigen das nicht. Die niedrigeren Titrationswerte im Gaswäscher werden durch Undichtigkeiten der Anlage erklärt, bei denen Ammoniak entwichen ist. In allen Fällen wurde in der zweiten Absorptionsflasche kein Ammoniak gefunden, so dass die Absorption, wie erwartet, quantitativ in der ersten Absorptionsflasche stattfand. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Überprüfung des Trägergases auf Anwesenheit von Ammoniak nach der zweiten Sicherheitsflasche mit angefeuchtetem pH-Papier. Auch bei diesem Test war bei allen Versuchsreihen kein Ammoniakdurchbruch nachzuweisen.

Nach Versuch 8 wurden 5,6 mmol Ammoniak in 19,0 l FM innerhalb von 4 d entwickelt. Danach folgte für den Betriebsversuch, dass ca. 66 l einer 25 % -igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für eine Versuchszeit von 3 Monaten benötigt werden.

Die entwickelte Technikumsanlage aus Reaktionsbehälter und Absorptionsanlage war geeignet zur Abschätzung der erforderlichen Konzentration und Menge der Säure für den Betriebsversuch. Zur Bestimmung der insgesamt frei gewordenen Ammoniakmenge sind noch weitere Arbeiten erforderlich, die das Ergebnis des Versuchs 8 bestätigen.

## Flüssigmist

### Probenahme

Die Bearbeitung des FM unter dem Spaltenboden mit dem mobilen Spaltenmischer erzeugte ein homogenes System, aus dem dann eine 600 l -Probe für die Untersuchungen im Technikum gezogen und auf zehn 60 l -Fässer aufgeteilt wurde.

### Charakterisierung

In jedem 60 l -Fass wurde der pH gemessen und aus jedem Fass wurden drei Proben zur Bestimmung des TS-Gehaltes nach dem Standardverfahren genommen (BALSSSEN, 1981). Die Mittelwerte von je drei Einzelmessungen stehen in Tab. 20. Die Variationskoeffizienten lagen bei 3,2 % für den TS-Gehalt und bei 0,6 % für den pH. Danach lag eine repräsentative Probe für die Technikumsversuche vor.

Tab. 20: Kenngrößen der FM-Probe in den Lagerfässern

Fass Nr.	pH	TS-Gehalt [%]
1	6,2	8,5
2	6,2	9,0
3	6,2	9,2
4	6,2	9,4
5	6,3	9,3
6	6,2	9,5
7	6,1	9,5
8	6,2	9,6
9	6,1	9,5
10	6,1	9,6
<b>Mittelwert</b>	6,2	9,3
<b>VK [%]</b>	0,6	3,2

In Abb. 21 sind die Titrationskurven der 50 ml -FM-Proben mit 1 n KOH und 1 n HNO<sub>3</sub> aufgetragen, wobei der pH als Funktion des Volumens an zugesetztem Reagenz angegeben ist. In keinem Fall wurden Ausfällungen von Niederschlägen beobachtet. Eine Doppelbestimmung zeigte einen übereinstimmenden Kurvenverlauf mit drei charakteristischen Wendepunkten bei pH 10,9-11,0 und 7,3-7,4 sowie 2,7-2,8.

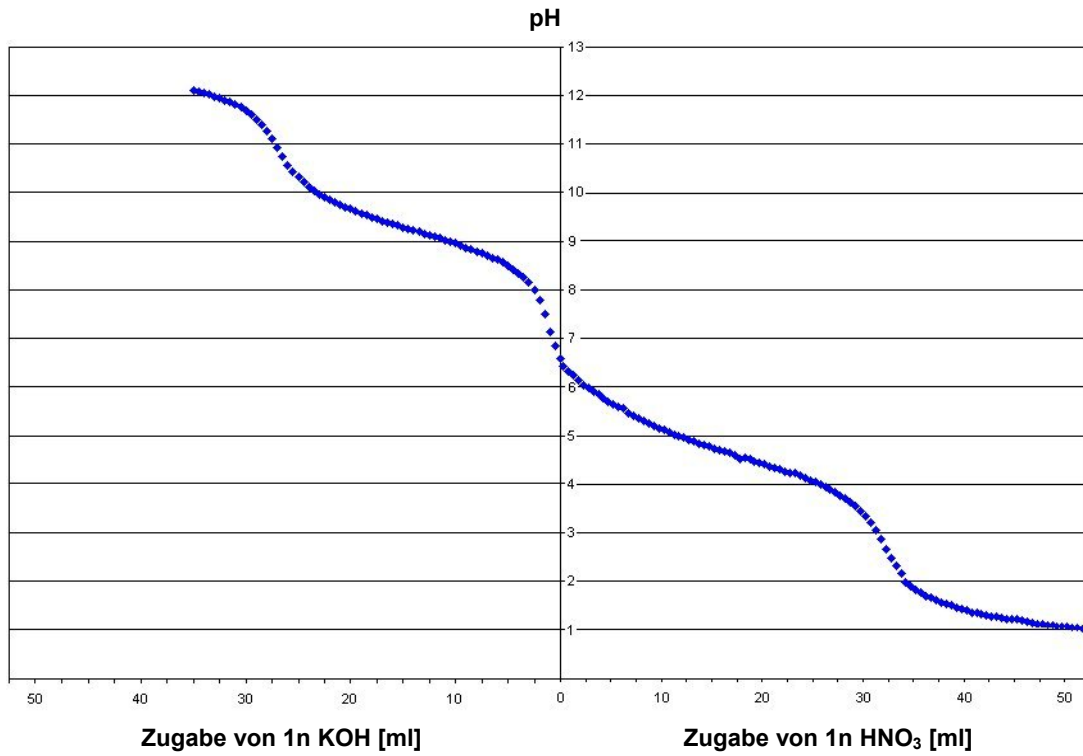


Abb.21: Titrationskurven des FM bei Zugabe von 1n KOH und 1 n HNO<sub>3</sub>

### Lagerung

Die Lagerzeit der FM-Probe für die Technikumsversuche betrug ca. vier Monate. Nach Abb. 22 lagen die Außentemperaturen während dieser Zeit bevorzugt in einem Schwankungsbereich von 285,15 bis 293,15 K.

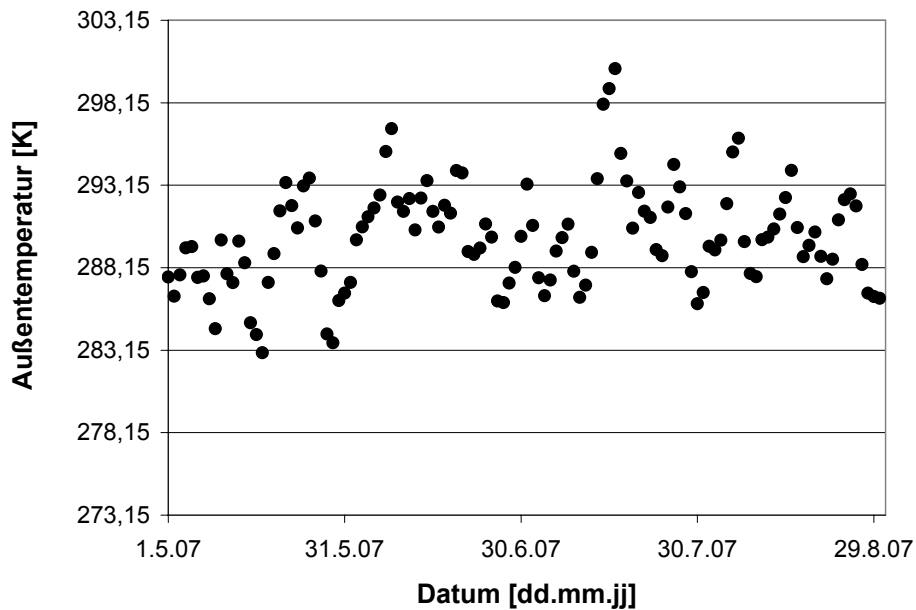


Abb. 22: Außentemperaturen während der Lagerzeit der FM-Probe

### Reproduzierbarkeit

In zwei voneinander unabhängigen Versuchsreihen mit jeweils allen drei Reaktionsbehältern wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in der Pilotanlage geprüft, wobei aerobe und anaerobe Bedingungen im FM durch Luft bzw. Stickstoff eingestellt wurden. In Abb. 23 sind am Beispiel Methan die Konzentrationen unter aeroben und in Abb. 24 unter anaeroben Bedingungen aufgetragen. Die Werte jedes Gases der drei Behälter lassen sich durch eine Ausgleichskurve beschreiben. Ihr mittlerer Variationskoeffizient im linearen Bereich betrug unter aeroben Bedingungen 10,7 % bei einem Mittelwert von 28,7 ppm für Methan und unter anaeroben Bedingungen 6,6 % bei einem Mittelwert von 207,5 ppm für Methan. Die entwickelte Pilotanlage lieferte somit reproduzierbare Ergebnisse und wurde in den folgenden Versuchen zur Untersuchung der Reaktionen des FM verwendet.

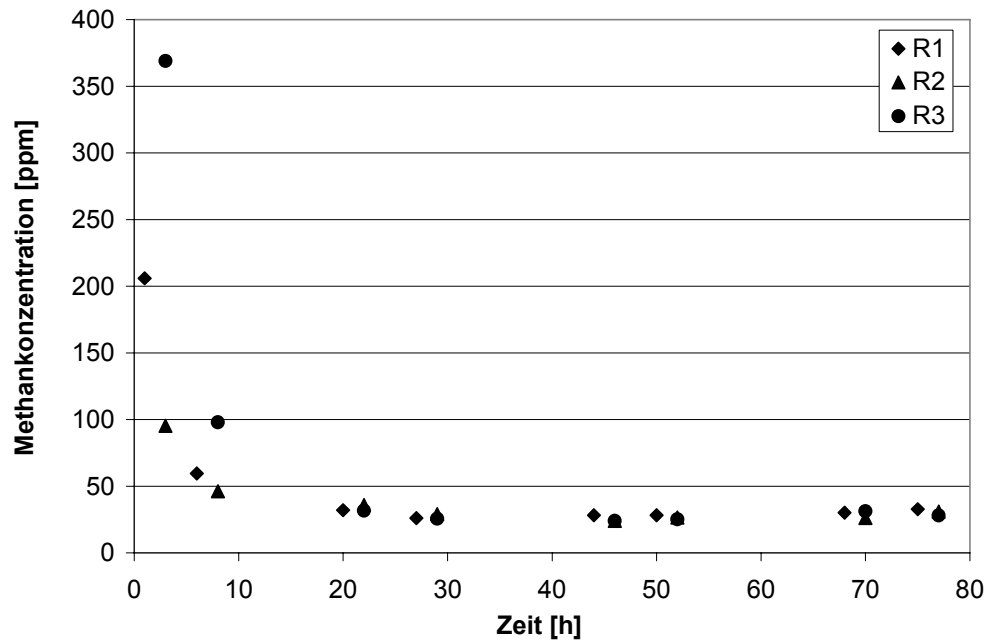


Abb. 23: Methankonzentration in der Abhängigkeit von der Zeit, Überprüfung der Pilotanlage auf Reproduzierbarkeit unter **aeroben** Bedingungen (Versuche 11-13)

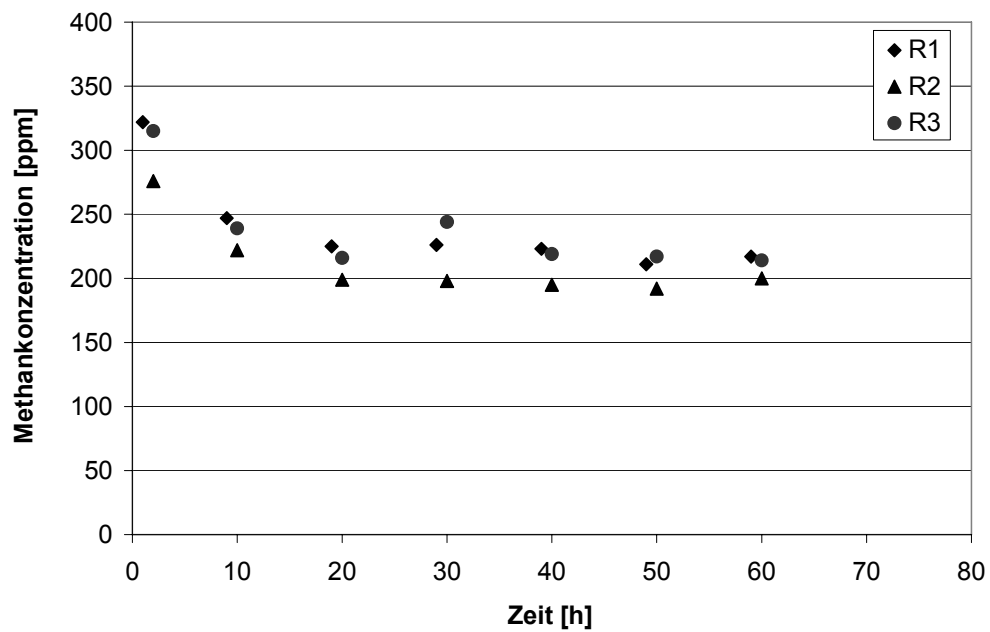


Abb. 24: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, Überprüfung der Pilotanlage auf Reproduzierbarkeit unter **anaeroben** Bedingungen (Versuche 14-16)



## 4.2 Variation der Reaktionsbedingungen im Technikum

### Aerobe und anaerobe Bedingungen

Die Gaszufuhr bei den drei gleichzeitig durchgeführten Versuchen mit den vorhandenen drei Reaktionsbehältern erfolgte mit konstantem Durchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  bei Raumtemperatur, wobei ein Reaktionsbehälter mit Luft und zwei mit Stickstoff betrieben wurden. Die Konzentrationen an Ammoniak, Lachgas und Methan in den beiden Trägergasen wurden mit dem Gasmonitor bestimmt und sind in Abb. 25-27 in Abhängigkeit von der Durchströmungszeit graphisch dargestellt. Die Temperatur lag bei allen drei Versuchen um  $295 \text{ K}$  und der pH geringfügig über  $6,0$  (s. Tab. 21). Die Versuche wurden jeweils nach Erreichen des konstanten Kurvenbereichs beendet.

Tab. 21: Versuchsbedingungen der Reaktionen des FM bei aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum

Versuche	Trägergas	T [K]	pH
17	Luft	291,35 – 296,65	6,0 – 6,1
18	Stickstoff	292,75 – 299,65	6,0 – 6,2
19	Stickstoff	294,65 – 296,65	6,0 – 6,2

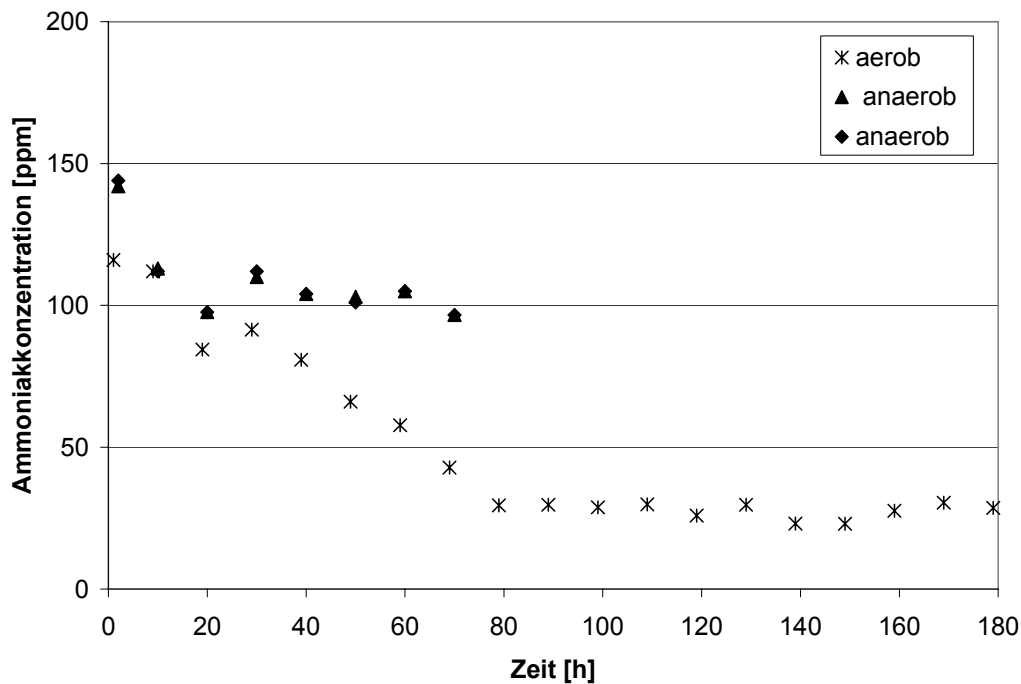


Abb. 25: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Durchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum

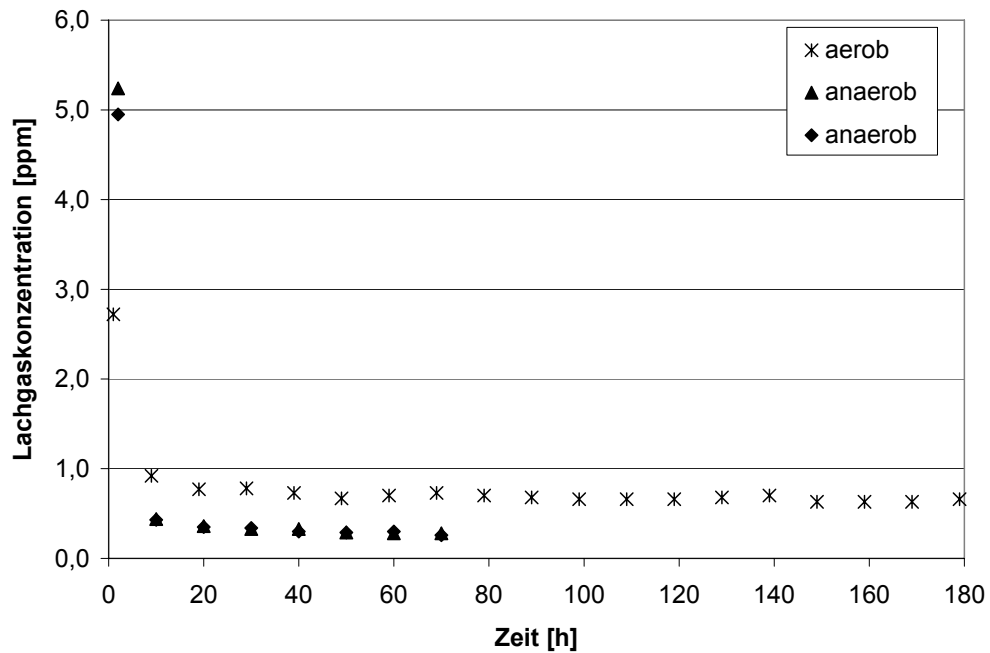


Abb. 26: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Durchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum

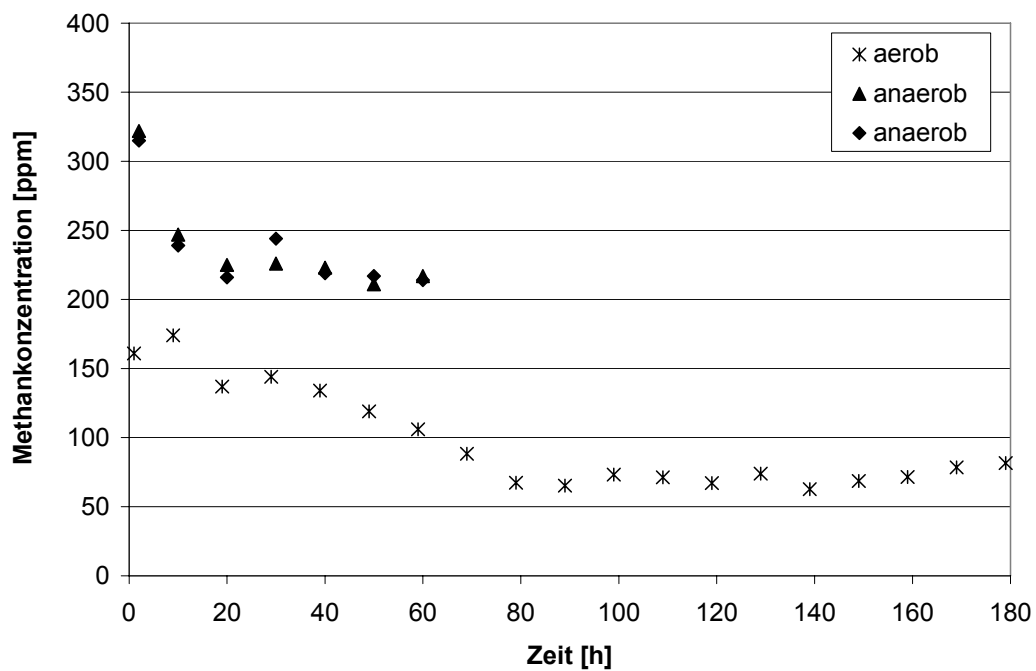


Abb. 27: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Durchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Technikum

Nach Abb. 25-27 fielen bei Ammoniak, Lachgas und Methan sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen Kurven mit qualitativ ähnlichem Verlauf an. Nach

einem Abfall von hohen Anfangswerten pendelten sich die Werte in einem konstanten Bereich ein.

Die charakteristischen Kenngrößen  $c_{\text{konst.}}$  und  $m_{1d}$  der Kurven von diesen vergleichenden Versuchen unter aeroben und anaeroben Bedingungen sind in Tab. 22 dargestellt (s. Kap. 3.3.1). Danach wurden an jedem Tag unter aeroben Bedingungen ca. 70 % weniger Ammoniak und Methan produziert als unter anaeroben Bedingungen. Die Produktionsrate des Lachgases hingegen stieg unter aeroben Bedingungen von 0,6 auf 1,4 mg d<sup>-1</sup> und lag somit ca. 130 % höher.

Tab. 22: Charakteristische Kenngrößen der aeroben und anaeroben Reaktionen des FM im Technikum

Versuche	Trärgas	Charakteristische Kenngrößen					
		$c_{\text{konst.}}$ [ppm]			$m_{1d}$ [mg]		
		NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
17	Luft	29	0,7	70	23	1,4	52
18	Stickstoff	103	0,3	212	82	0,6	159
19	Stickstoff	103	0,3	215	82	0,6	161

### Variation des Luftdurchsatzes

In sieben Versuchen erfolgte ein Luftdurchsatz von 10 über 50, 100, 400, 800, 1200 bis 4000 ml min<sup>-1</sup>. Nach den Ergebnissen der Versuche zum Festlegen der Entnahmeverfahren für die Analysenprobe wurde bei den Durchflüssen von 10 und 50 ml min<sup>-1</sup> mit dem Probenbeutel und bei den anderen Durchflüssen mit dem Online-Verfahren gemessen (s. Kap. 4.1). Die Temperaturen schwankten zwischen 291,35 und 299,65 K, und der mittlere pH-Anstieg lag bei 0,4. In Tab. 23 und 24 sind Einzelheiten zu den Versuchsbedingungen sowie die Ergebnisse in Form der charakteristischen Kenngrößen aufgeführt (s. Kap. 3.3.1).

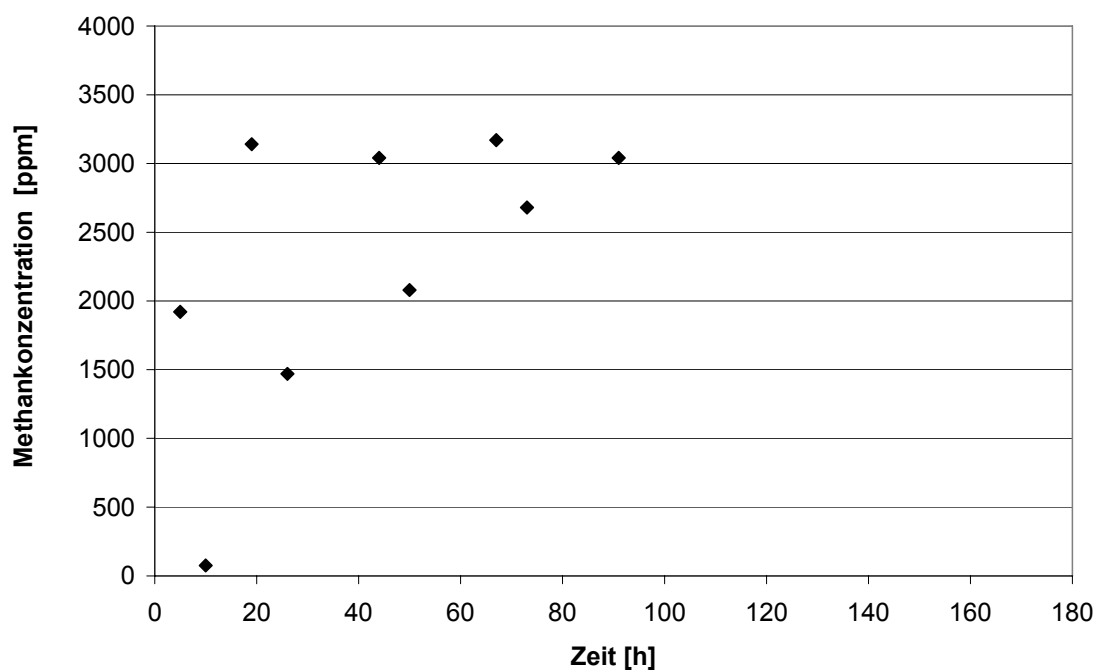
Tab.23: Versuchsbedingungen der Reaktionen des FM bei unterschiedlichen Luftdurchsätzen im Technikum

Versuche	Luftdurchsatz [ml min <sup>-1</sup> ]	T [K]	pH
20	10	295,45 – 299,65	6,3 – 6,5
21	50	291,95 – 296,05	6,3 – 7,0
22	100	291,85 – 296,05	6,3 – 7,1
23	400	291,35 – 296,65	6,0 – 6,1
24	800	291,35 – 296,65	6,0 – 6,1
25	1200	291,35 – 296,55	6,1 – 6,2
26	4000	295,25 – 298,85	7,0 – 7,6

Tab. 24: Charakteristische Kenngrößen der Reaktionen des FM bei unterschiedlichen Luftdurchsätzen im Technikum

Versuche	Luftdurchsatz [ml min <sup>-1</sup> ]	Charakteristische Kenngrößen					
		C <sub>konst.</sub> [ppm]			m <sub>1d</sub> [mg]		
		NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
20	10	-	-	-	-	-	-
21	50	17	6	410	1	0,8	19
22	100	14	4	180	1,4	1	17
23	400	31	0,8	112	12	0,8	42
24	800	29	0,7	70	23	1,4	52
25	1200	28	0,7	60	33	2,2	46
26	4000	78	0,5	22	310	5	82

Bei einem Durchsatz von 50 bis zu 4000 ml min<sup>-1</sup> sanken die Konzentrationen im konstanten Kurvenbereich von Lachgas und Methan im Trägergas, die täglichen Massenemissionen hingegen nahmen mit steigendem Durchfluss zu. Ammoniak verhielt sich anders. Hier stiegen mit zunehmendem Durchsatz nicht nur die Massenemissionen, sondern auch die Konzentrationen an. Die Analyse bei dem niedrigen Durchsatz von 10 ml min<sup>-1</sup> zeigte für alle drei Gase stark streuende Werte in hohen Konzentrationsbereichen. Diese Werte besitzen keinen stetigen Kurvenverlauf, was am Beispiel für Methan in Abb. 28 demonstriert ist. Die Kurven für Ammoniak und Lachgas sind unter Abb. A 5 und A 6 im Anhang aufgeführt.

Abb. 28: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 ml min<sup>-1</sup> Luftdurchfluss im Technikum

In Abb. 29-31 ist die tägliche Belastung in  $\text{mg d}^{-1}$  mit Ammoniak, Lachgas und Methan in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Luftdurchflüssen graphisch dargestellt. Nach Abb. 29 stiegen die Ammoniakemissionen bis zu einem Durchfluss von  $1200 \text{ ml min}^{-1}$  langsam linear an. Bei dem danach eingestellten Wert von  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  erfolgte eine sprunghafte Zunahme um mehr als 500 %. Die Lachgasemissionen in Abb. 30 nahmen wie Ammoniak mit steigendem Durchfluss zu. Im unteren Bereich von 50 bis  $400 \text{ ml min}^{-1}$  schwankten sie zwischen  $0,5$  und  $1,0 \text{ mg h}^{-1}$ . Die Methanemissionen in Abb. 31 verhielten sich ähnlich, mit steigendem Durchfluss nahmen die Emissionen zu, wobei die sprunghafte Zunahme bei  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  Luftdurchfluss nur knapp unter 100 % lag. Der minimale noch reproduzierbare Wert für die Emissionen von allen drei Gasen lag bei einem Durchfluss von  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Daraus folgte für einen Betriebsversuch ein Durchfluss von ca.  $160 \text{ l min}^{-1}$ , mit dem später auch gearbeitet wurde.

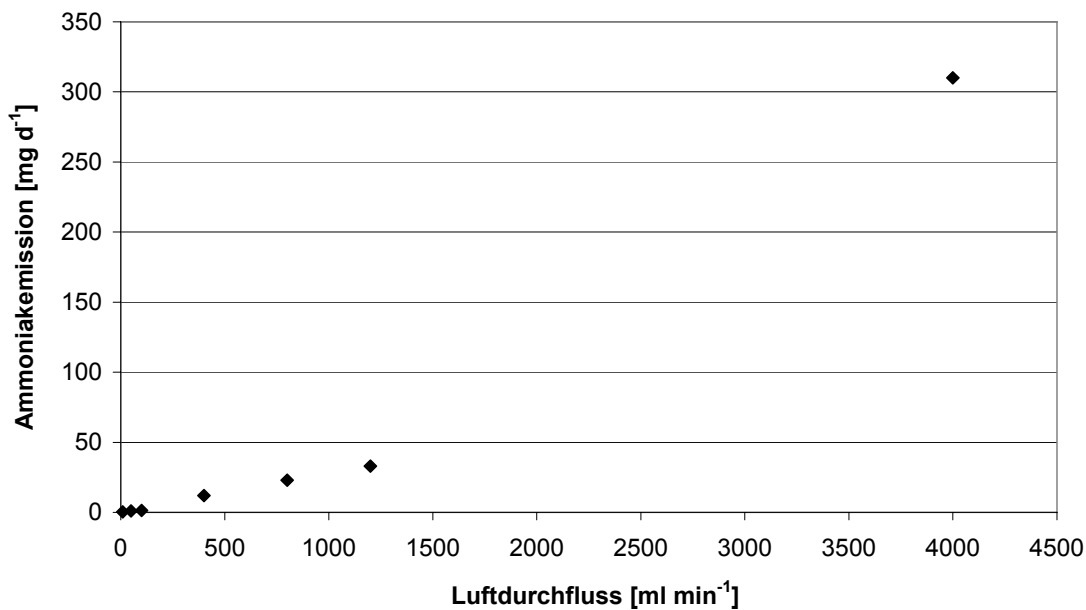


Abb. 29: Ammoniakemissionen bei verschiedenen Luftdurchflüssen im Technikum

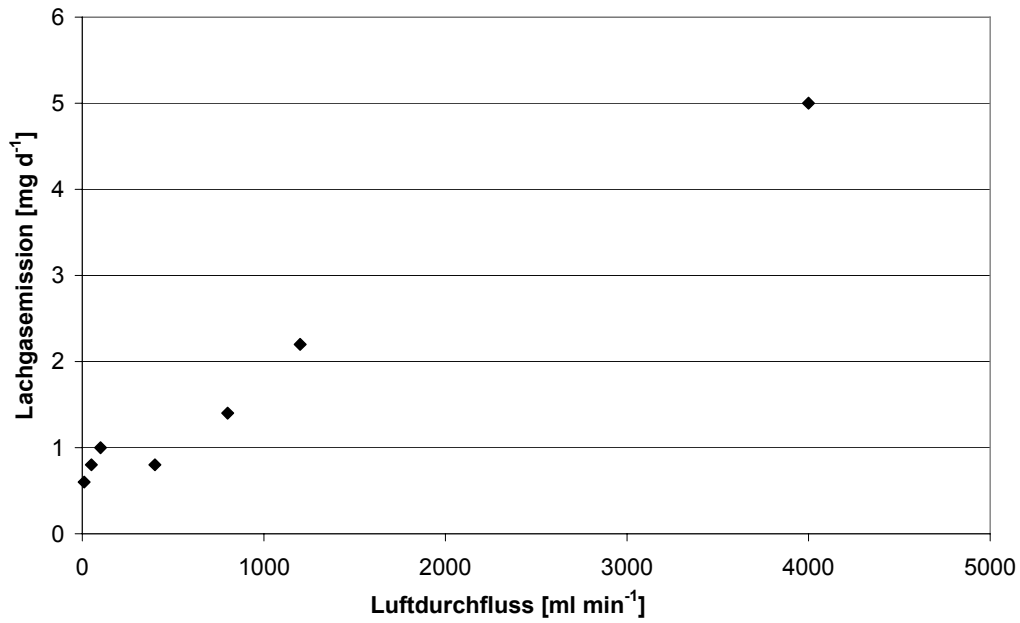


Abb. 30: Lachgasemissionen bei verschiedenen Luftdurchflüssen im Technikum

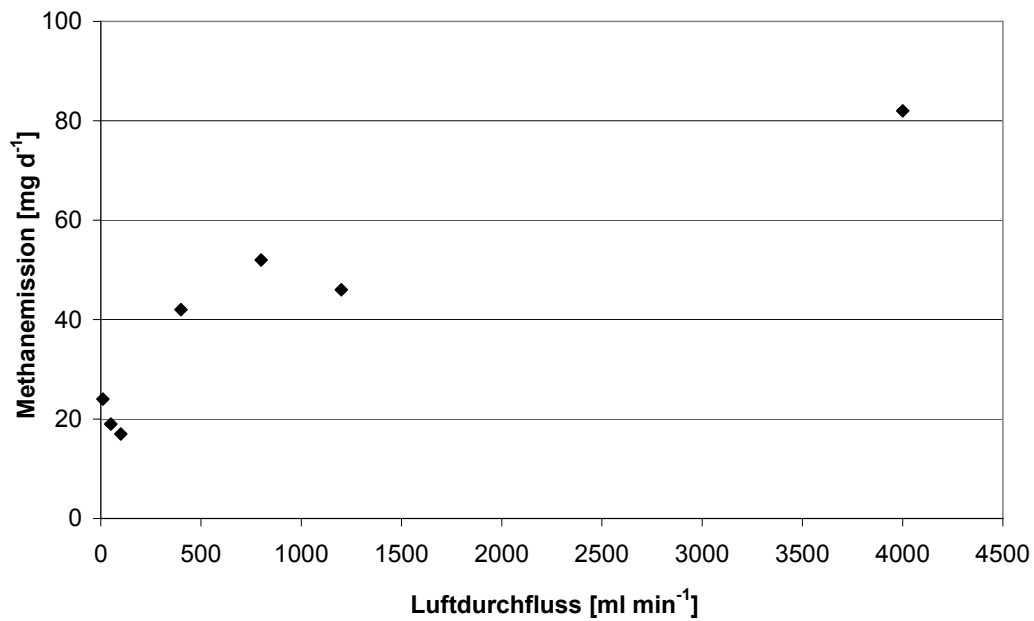


Abb. 31: Methanemissionen bei verschiedenen Luftdurchflüssen im Technikum

### Variation des pH unter aeroben Bedingungen

Der pH des FM wurde durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 3,5 und 4,5 und mit konz.  $\text{HNO}_3$  auf 4,5 sowie mit konz.  $\text{KOH}$  auf 8,2 eingestellt. Zum Vergleich wurde ein Versuch mit unverändertem FM durchgeführt, der pH 6,5 besaß. Bei allen Versuchen wurden Raumtemperatur und ein Trägergasstrom von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Luft gewählt. In Tab. 25 sind die Einzelheiten zu den Versuchsbedingungen dargestellt. Die Temperaturen lagen zwischen 292,6 und 299,1 K. Der pH stieg auch hier durch die Belüftung im Laufe der Zeit an. Im sauren Bereich nahm er nur geringfügig zu, im neutralen stieg er jedoch um 0,2 und im leicht alkalischen Bereich um 0,1 an.

Tab. 25: Versuchsbedingungen der Reaktionen des FM bei Variation des pH unter aeroben Bedingungen im Technikum

Versuche	T [K]	pH- Anstieg
27	293,15 – 299,15	3,6 – 3,6
28	293,15 – 298,65	4,5 – 4,5
29	292,65 – 296,15	4,4 – 4,5
30	292,65 – 296,15	6,6 – 7,7
31	292,65 – 296,15	8,2 – 8,3

In den Abb. 32 und 34 sind die Emissionen pro Tag ( $m_{1d}$ ) für Ammoniak, Lachgas und Methan bei unterschiedlichem pH für den konstanten Kurvenbereich dargestellt (s. Kap. 3.3.1). Zum Einstellen der sauren Bedingungen wurde konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der alkalischen Bedingungen konz.  $\text{KOH}$  verwendet. Nach Abb. 32 lagen die Ammoniakemissionen im untersuchten Bereich von pH 3,5 bis 6,5 in vergleichbarer Höhe bei ca.  $60 \text{ mg d}^{-1}$ . Bei Anhebung des pH auf 8,2 trat eine starke Steigerung auf ca.  $190 \text{ mg d}^{-1}$  ein. Die Lachgasemissionen lagen bei pH 3,5 mit  $1,0 \text{ mg d}^{-1}$  am niedrigsten. Mit Steigerung des pH stiegen auch die Emissionen, bis sie bei pH 6,5 dann  $1,6 \text{ mg d}^{-1}$  betragen. Eine weitere Anhebung des pH auf 8,2 bewirkte keine zusätzliche Steigerung der Emission. Im Unterschied dazu sanken die Methanemissionen nach Abb. 34 mit steigendem pH. Bei pH 3,5 lagen  $75 \text{ mg d}^{-1}$  Methanemission vor, die auf  $20 \text{ mg d}^{-1}$  bei pH 6,5 bis 8,2 abfielen.

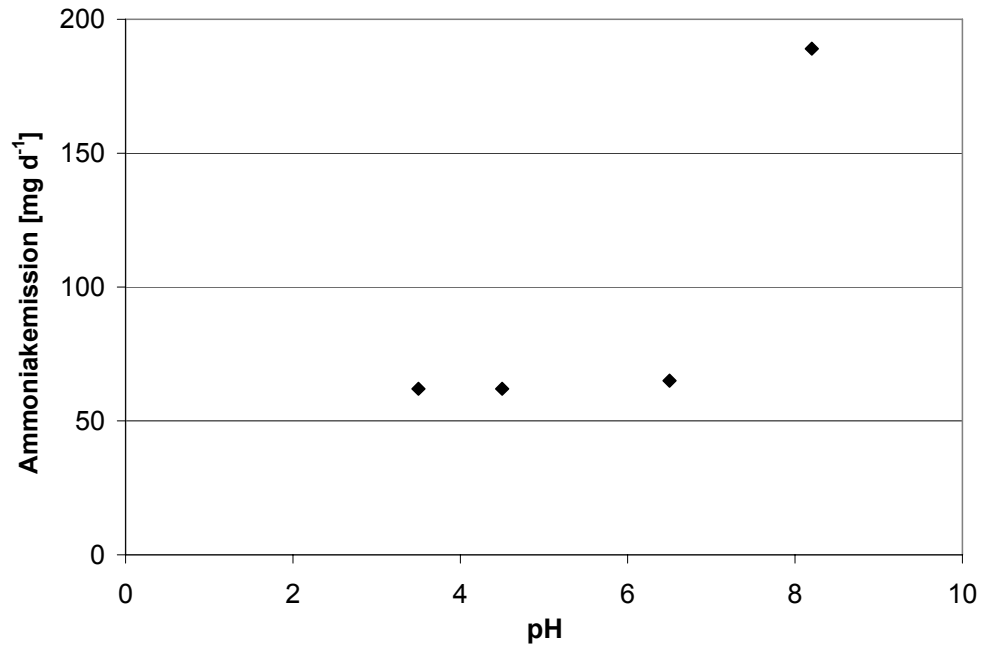


Abb. 32: Ammoniakemissionen bei unterschiedlichem pH im Technikum

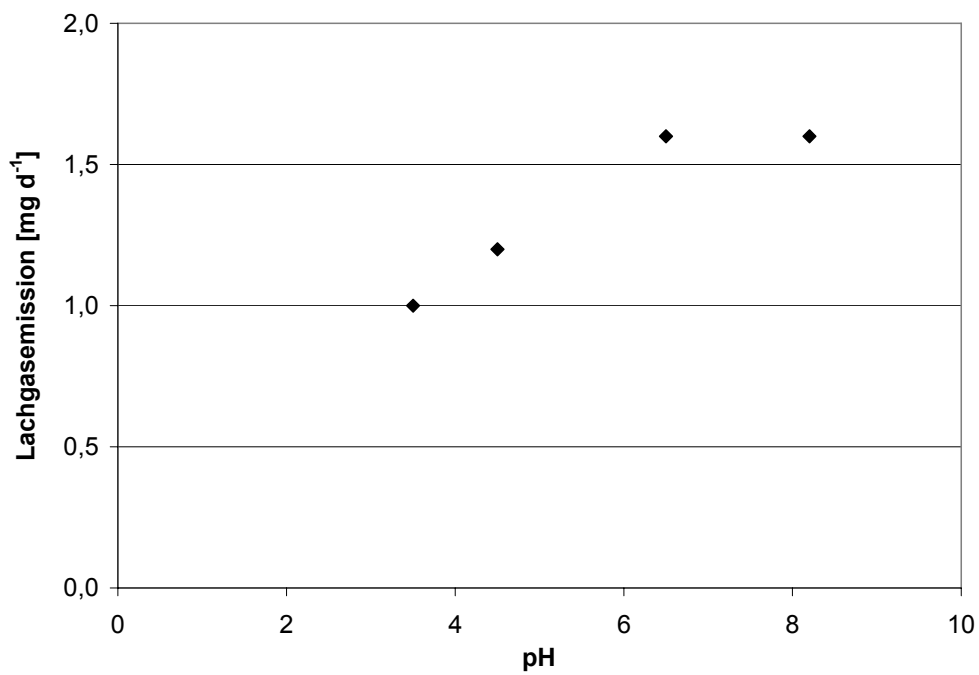


Abb. 33: Lachgasemissionen bei unterschiedlichem pH im Technikum



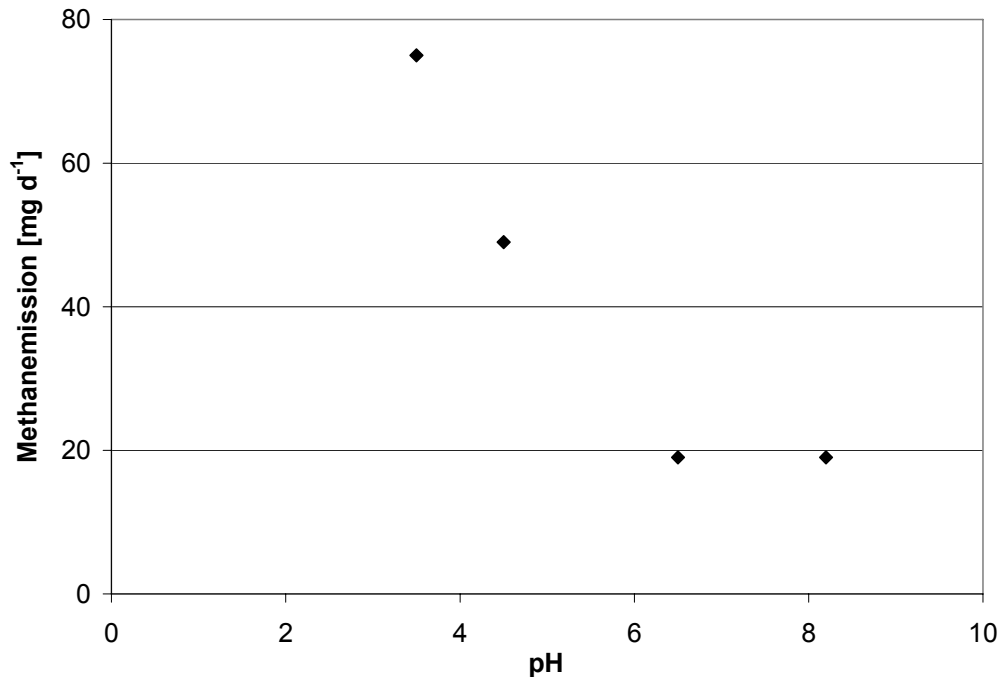


Abb. 34: Methanemissionen bei unterschiedlichem pH im Technikum

Der Versuch mit pH 4,5 wurde wiederholt, wobei konz.  $\text{HNO}_3$  statt konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt wurde. Bei beiden verwendeten Mineralsäuren zeigte sich hinsichtlich der Emissionen kein Unterschied.

Aus den Ergebnissen bei der Variation des pH folgt, dass ein pH des FM im neutralen bis schwach alkalischen Bereich zu wählen ist, um unter aeroben Verhältnissen minimale Emissionen an Treibhausgasen zu erzielen. Danach wurde in den Betriebsversuchen keine Veränderung des pH vorgenommen.

#### **Zusatz grenzflächenaktive Substanzen**

Bei Weiterführung des Versuches 26 mit einer Belüftung von  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  und der Zugabe des Silikonöls Baysilon zur Schaumbekämpfung, brach unmittelbar danach der Schaum vollständig zusammen. Weiterhin wurde die Konzentration der emittierten Gase Ammoniak und Methan verringert. Die Konzentrationen von Lachgas blieben dagegen unverändert. Einzelheiten zeigen Abb. 35-37.

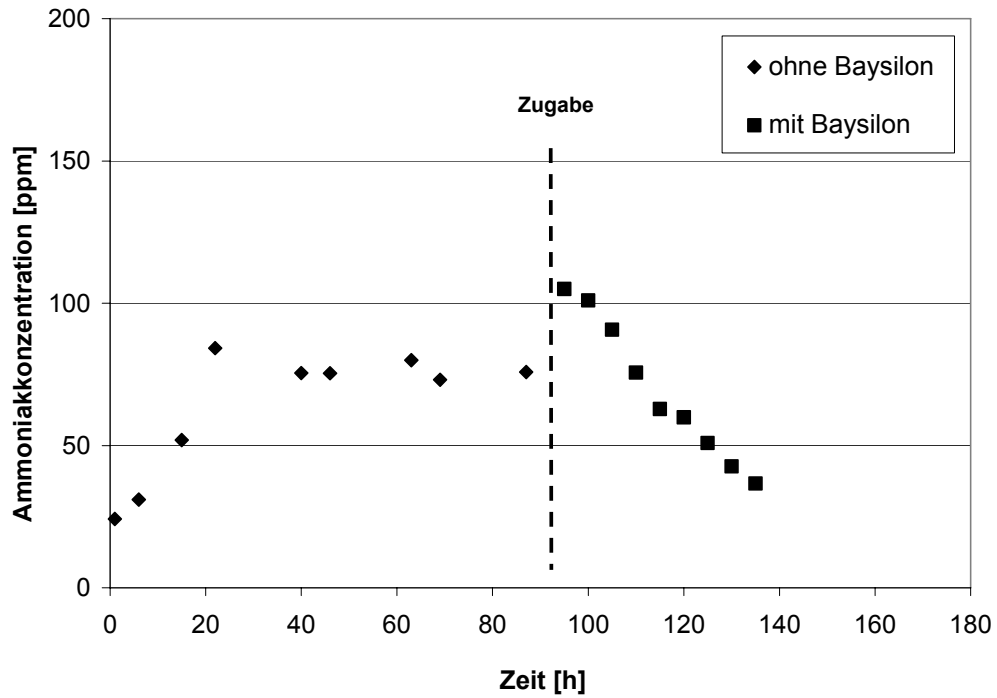


Abb.35: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Luftdurchfluss von  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  vor und nach Zugabe von Baysilon im Technikum

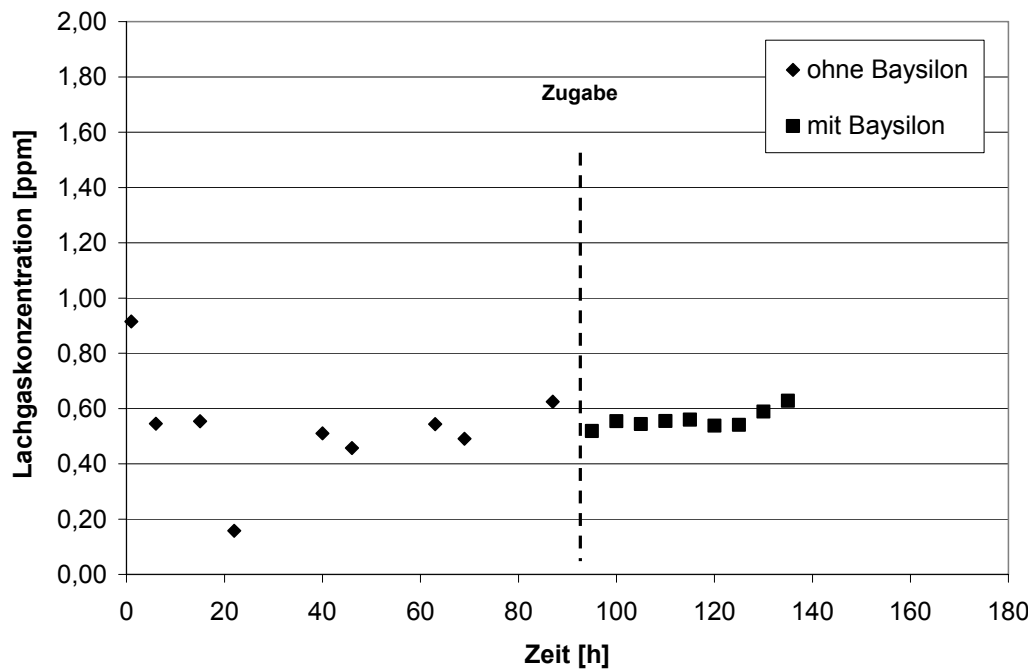


Abb. 36: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Luftdurchfluss von  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  vor und nach Zugabe von Baysilon im Technikum

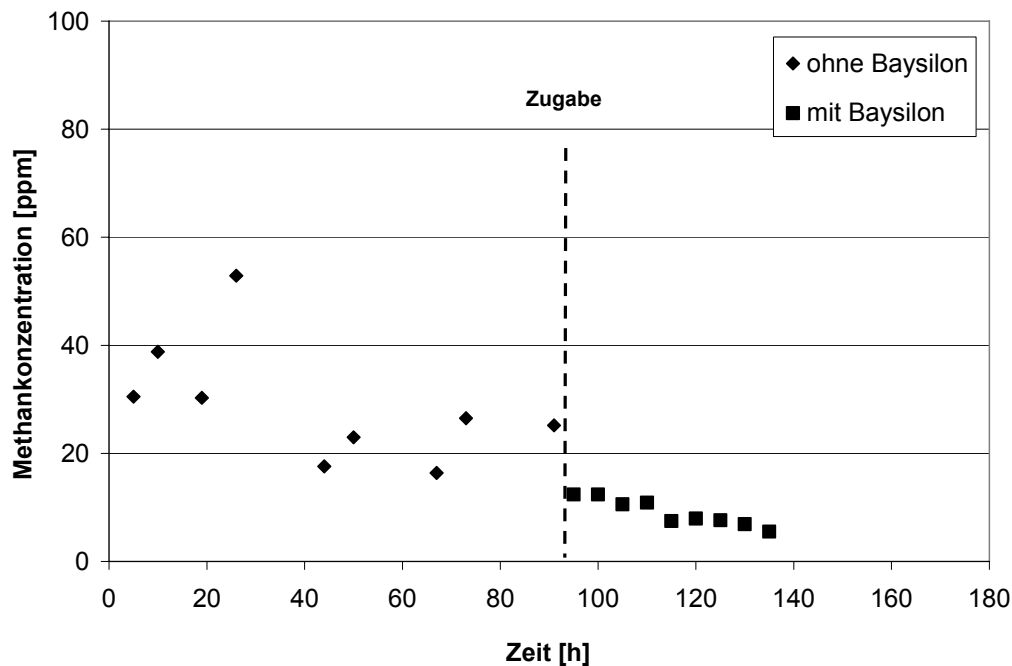


Abb. 37: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Luftdurchfluss von  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  vor und nach Zugabe von Baysilon im Technikum

### 4.3 Praxisanlage

Zwei Abteile des Maststalls der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst wurden für die Versuche umgebaut und waren dann für die Scale-Up-Arbeiten der Technikumsergebnisse geeignet. Der Umbau erfolgte mit den vier Modulen: Belüftungsanlage, Unterflurabsaugung, Abluftwäscher und Gasanalytik.

#### Konstruktion des Belüftungsgitters

In den Technikumsversuchen mit Luftdurchflüssen von  $10 \text{ ml min}^{-1}$  wurden sehr hohe Schadgasemissionen beobachtet, die auf Mischverhältnisse zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen zurückgeführt wurden (s. Abb. 28). Danach waren gleichmäßig aerobe Bedingungen im FM-Keller des Betriebes durch einen Umbau einzustellen. Die FM-Lagerung erfolgte nur noch in den beiden äußeren der drei Kanäle, und die Durchbrüche zum mittleren Kanal wurden mit V2A-Stahlblechen verschlossen. Auch im Kontrollabteil wurde diese Veränderung vorgenommen, damit in beiden Fällen gleiche Lagerbedingungen herrschten. Mit zwei flächenabdeckenden Belüftungsgittern von  $1,7 \text{ m} \times 7,5 \text{ m}$  im Versuchsabteil wurden anaerobe Zonen während der Belüftung ausgeschlossen. In den Gittern wurde die Luft über eine rechteckige Versorgungsleitung

in die 28 Querverstreben aus den Bewässerungsschläuchen geführt, über die sie in den FM austrat.

In einem Vorversuch wurde durch das Belüftungsgitter in einem Wasserbecken Luft geleitet. Dazu wurde mit Hilfe eines Druckminderers der angestrebte Luftdurchfluss eingestellt und der Druck an der 1., 14. und 28. Querverstreben bestimmt. Bei  $80 \text{ l min}^{-1}$  betrug der Eingangsdruck 0,5 bis 0,6 bar, wobei über das gesamte Gitter gleichmäßig aus allen Öffnungen Luft strömte. Abb. 38 zeigt den mittleren Druck an den Querverstreben im Gitter und die Spannweite des relativen Fehlers bei den jeweiligen Durchflüssen. Mit sinkendem Durchfluss nahmen der Druckmittelwert und die Fehlerspannweite ab. Danach war der Druckverlust von der ersten Querverstreben bis zur letzten bei den unterschiedlichen Durchflüssen zu vernachlässigen, und es lag eine homogene Verteilung der Luft vor.

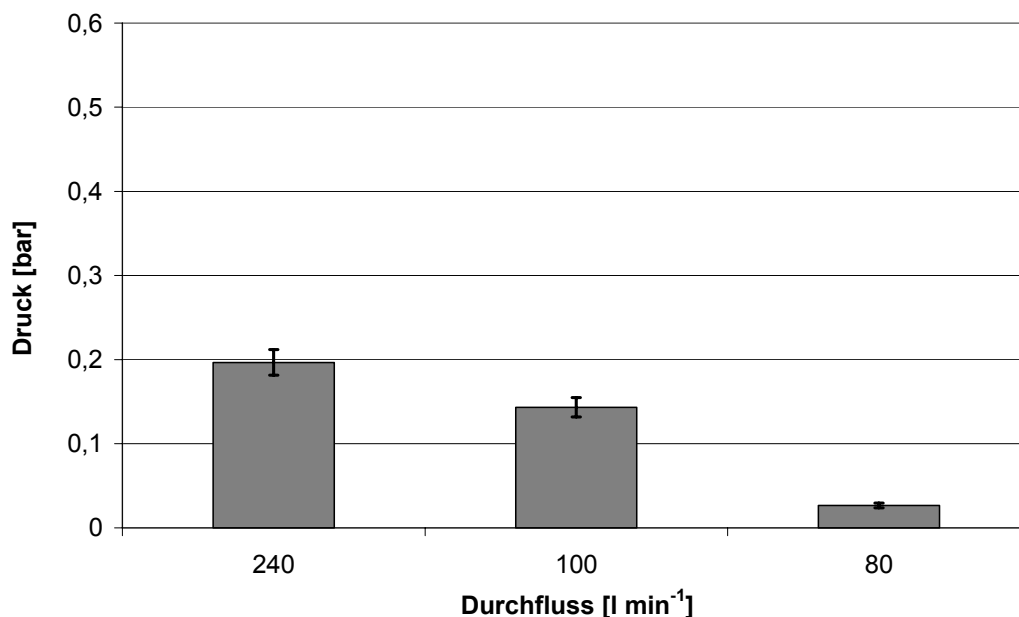


Abb. 38: Druckverluste innerhalb des Belüftungsgitters der Praxisanlage

Die gleichmäßige Verteilung der Luftblasen, wie sie im Vorversuch mit Wasser beobachtet wurde, zeigte sich auch im FM-Keller während der Versuche über den gesamten Zeitraum von ca. 6 Wochen. Die feinen Poren der Ausströmschläuche setzten sich nicht durch Partikel auf der Gasseite zu. Auch kam es nicht zu Verstopfungen mit schlammigen Anteilen des FM auf der Außenseite der Schläuche.

### Luftquelle

Bei voller Leistung des Schraubenkompressors wurde bei geschlossenen Türen im Stall kein größerer Geräuschpegel wahrgenommen. Die Schweine zeigten beim Ein- und Ausschalten des Gerätes kein verändertes Verhalten.

### Konstruktion der Unterflurabsaugung

Unter dem Spaltenboden über jedem Belüftungsgitter des Versuchsabteils im Betrieb wurden zwei miteinander verbundene KG-Rohre mit einer Länge von 8,0 m und einem Durchmesser von DN 100 zur Unterflurabsaugung montiert, die jeweils 13 Löcher mit je einem Durchmesser von 20 mm in einem Abstand von 60 cm aufwiesen. In einem Vorversuch wurde die mittlere Luftgeschwindigkeit über alle 13 Öffnungen mit unterschiedlichen Drehfrequenzen des Absaugventilators gemessen. Abb. 39 zeigt die Luftgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Drehfrequenz und deren Schwankungsbreiten zwischen den Öffnungen in Form des relativen Fehlers. Danach ging mit einer Erhöhung der Drehfrequenz auch eine Erhöhung der mittleren Luftgeschwindigkeit einher. Der relative Fehler lag mit 2 bis 8 % bei allen Frequenzen etwa im gleichen Bereich. Eine gleichmäßige Absaugleistung über das gesamte Abteil war somit gewährleistet.

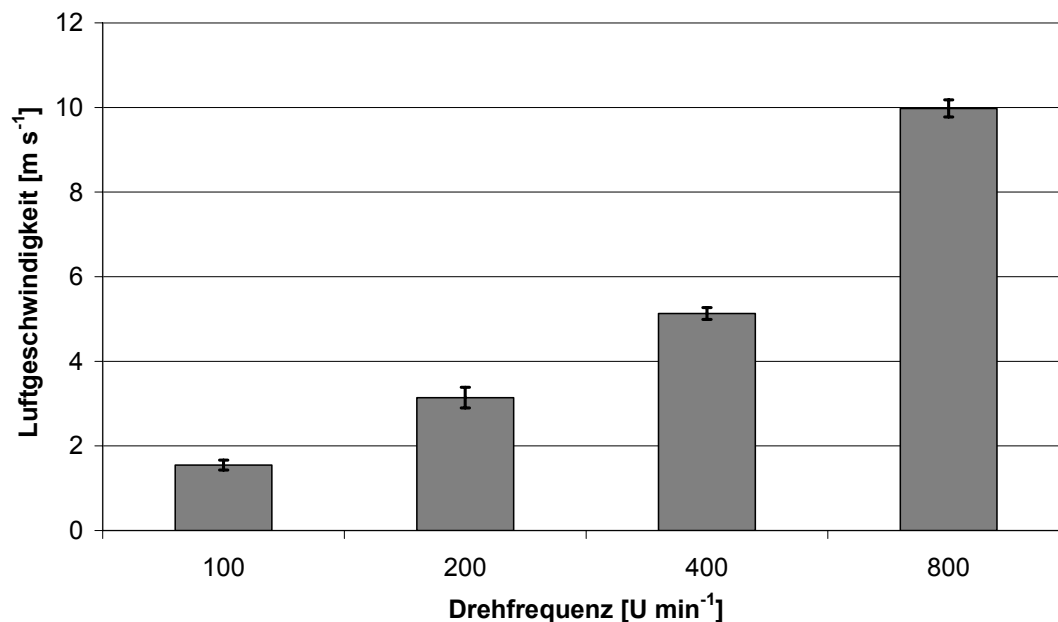


Abb. 39: Luftgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Drehfrequenz des Ventilators bei der Unterflurabsaugung und ihre Schwankungen in der Praxisanlage

### Konstruktion des Abluftwäschers

Die vier einzusetzenden Werkstoffe wurden in einer Materialprüfung in 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur über vier Wochen auf ihre Beständigkeit hin untersucht. In Abb. 40 ist die Masse der Prüfkörper vor und nach der schwefelsauren Behandlung graphisch dargestellt. Da bei allen Werkstoffen kein Massenverlust eintrat und auch keine anderen Veränderungen vorlagen, konnten die Materialien zum Bau des Abluftwäschers eingesetzt werden.

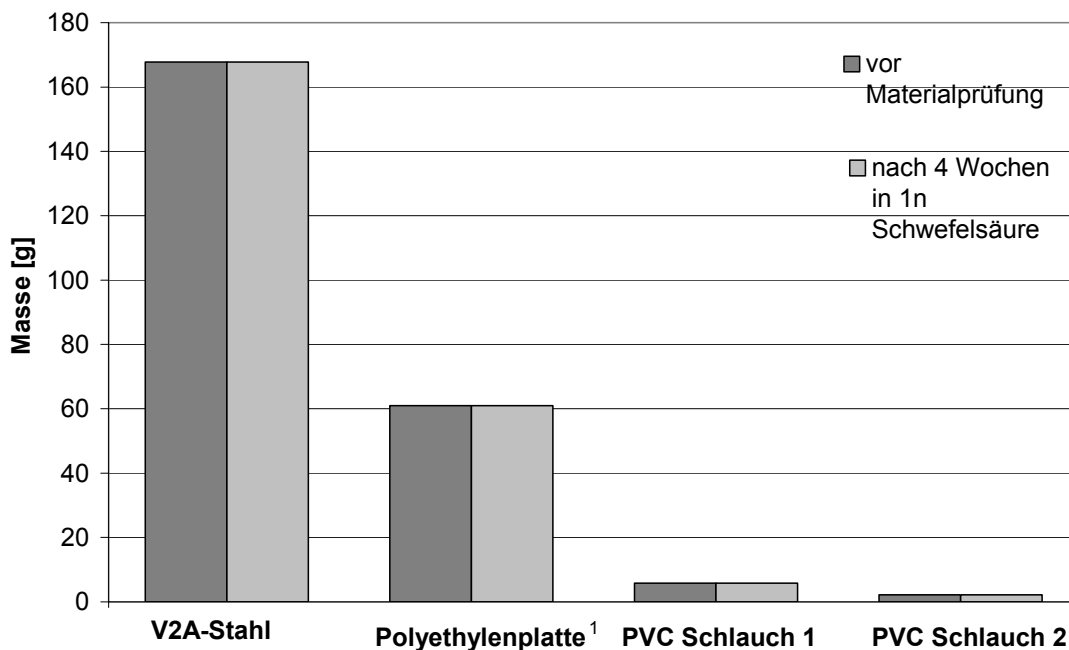


Abb. 40: Materialprüfung auf Massenveränderung und Beständigkeit für den Abluftwäscher in 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über einen Monat

Wie in der Literatur angegeben, wurde das Ammoniak aus dem Abluftstrom zu 80 bis 87 % entfernt (s. Tab. 36). Das Kreuzstromverfahren, die Füllkörperelemente mit Wabenstruktur und eine sehr niedrige Konzentration der Säure lieferten danach einen hinreichenden Reinigungsgrad. Weitere Einzelheiten zu der Ammoniakabsorption im Abluftwäscher stehen in Kap. 4.4.5.

### Gasanalytik

Der Multigasmonitor Innova 1312 der Fa. LumaSense Technologies, die Auswahl von PTFE-Schläuchen zur Probenahme, deren Beheizung, die Erfassung des Luftvolumenstroms mit Messventilatoren und das Design der Gesamtanlage bewährten sich bei den eigenen Untersuchungen.

## 4.4 Reaktionen des Flüssigmistes in der Betriebsanlage

Nach der Befüllung beider Abteile mit FM wurde im Kontrollabteil eine FM-Tiefe von 25 cm gemessen und im Versuchsabteil eine von 38 cm. Die in beiden Abteilen angestrebte gleiche Tiefe von 30 cm konnte aufgrund der betrieblichen Bedingungen nicht eingestellt werden. Deshalb war eine Korrektur der gemessenen Werte erforderlich.

### 4.4.1 Messwertkorrektur

Während des Betriebsversuches wurde zu festgelegten Zeiten die Tiefe des FM im Kanal gemessen und mit den Emissionen graphisch ausgewertet. Die in den Reaktionen entstandene Menge der Schadgase Ammoniak, Lachgas und Methan ist abhängig von der FM-Tiefe und damit vom FM-Volumen, wobei nach Abb. 41-43 ein linearer Zusammenhang für den untersuchten Bereich besteht, wie die Korrelationskoeffizienten von 0,94 bis 0,99 bestätigen. Die Signifikanzen zeigen an inwieweit, unabhängig von der Stichprobe, auch in der Grundgesamtheit ein Zusammenhang zwischen den beiden Parametern besteht (Tab. 26). Danach wurden die Emissionen in Abb. 44-46 mit der gemessenen FM-Tiefe korrigiert. Sie sind in den Tab. 27-29 wiedergegeben und stehen in der Beschreibung der Kurven für das Kontrollabteil in Klammern (s. Kap. 4.4.2).

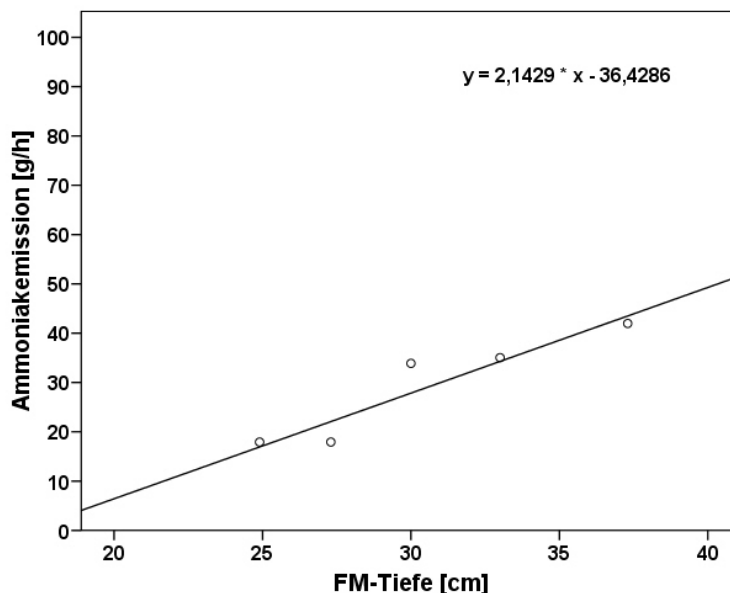


Abb. 41: Abhängigkeit der Ammoniakemissionen von der FM-Tiefe, im Kontrollabteil, unbelüftet

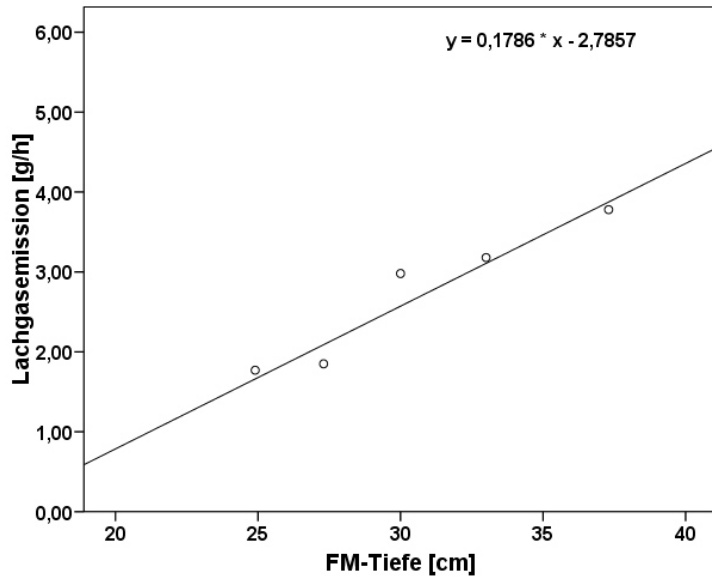


Abb. 42: Abhängigkeit der Lachgasemissionen von der FM-Tiefe im Kontrollabteil, unbelüftet

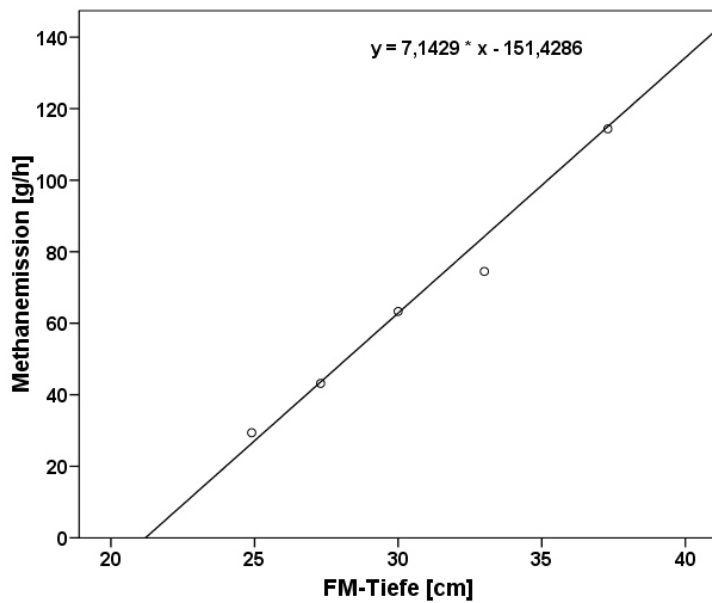


Abb. 43: Abhängigkeit der Methanemissionen von der FM-Tiefe, im Kontrollabteil, unbelüftet

Tab. 26: Kenndaten der linearen Regression von der FM-Tiefe und Emission  $\text{g h}^{-1}$  im Kontrollabteil

Gasemission [ $\text{g h}^{-1}$ ]	r	R <sup>2</sup>	Signifikanz
NH <sub>3</sub>	0,94	0,88	0,018*
N <sub>2</sub> O	0,96	0,92	0,009**
CH <sub>4</sub>	0,99	0,98	0,001***



#### 4.4.2 Emissionen

Im Versuchsabteil wurde der Ist-Zustand festgestellt und dann nacheinander folgende vier Varianten für einen Zeitraum von jeweils 8 d durchgeführt:

- Variante 1: Luftstrom  $160 \text{ l min}^{-1}$
- Variante 2: Luftstrom  $320 \text{ l min}^{-1}$
- Variante 3: Luftstrom  $320 \text{ l min}^{-1}$  + 5 % Baysilon in Isopropanol
- Variante 4: Luftstrom  $320 \text{ l min}^{-1}$  im 1 h -Intervall

Parallel dazu wurden im Kontrollabteil keine Veränderungen vorgenommen. In Abb. 44-46 sind die stündlichen Emissionen von Ammoniak, Lachgas und Methan sowohl für das Kontrollabteil als auch für das Versuchsabteil gegen die gesamte Versuchszeit dargestellt. Die Tab. 27-29 zeigen die Gesamtemissionen der Gase für einen Zeitraum von 6 d, wobei aus den gemessenen Werten für das Kontrollabteil die korrigierten Werte berechnet wurden. Zusätzlich ist das jeweilig belüftete FM-Volumen der einzelnen Varianten angegeben.

##### *Ammoniakemissionen*

In Abb. 44 und Tab. 27 und 28 sind die Ergebnisse der Ammoniakemissionen wiedergegeben. Im Ist-Zustand lagen die Emissionen des Versuchsabteils bei ca.  $20 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $3,1 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ . Im Kontrollabteil hingegen lagen die Werte auch bei ca.  $20 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $2,8 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $4,3 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ), insgesamt allerdings signifikant höher ( $p \leq 0,05$ ) (s. Tab. 28). Die Werte beziehen sich auf ein FM-Volumen von  $12 \text{ m}^3$ .

Wie in der Pilotanlage gefunden, lag mit Beginn der Belüftung ein stetiger Kurvenverlauf vor. Hohe Messwerte im Anfangsbereich fielen nach kurzer Zeit in einen konstanten Bereich ab, von dem die Emissionen über 6 d angegeben sind. In Variante 1 mit einer Belüftung von  $13 \text{ m}^3 \text{ FM}$  durch  $160 \text{ l min}^{-1}$  Luft kam es im Versuchsabteil zur verstärkten Austreibung von Ammoniak mit Werten von ca.  $30 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $4,0 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ . Die Emissionen im Kontrollabteil lagen weiterhin mit ca.  $20 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $3,0 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $4,6 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ) um 13 % höher, jedoch nicht signifikant ( $p > 0,05$ ).

Die Erhöhung des Luftdurchflusses auf  $320 \text{ l min}^{-1}$  für  $14 \text{ m}^3 \text{ FM}$  in Variante 2 führte im Versuchsabteil zu Emissionen von knapp  $50 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $7,0 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  im Durchschnitt. Zeitgleich fand hier im Kontrollabteil auch eine sprunghafte Erhöhung der stündlichen Ammoniakabgabe statt. Die Werte pendelten stark zwischen  $20 \text{ g h}^{-1}$  und  $45 \text{ g h}^{-1}$ . Der Durchschnittswert lag bei  $37 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $4,6 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $7,0 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ) und somit nicht signifikant ( $p > 0,05$ ).

Die Zugabe von Baysilon bei gleicher Luftzufuhr in Variante 3 beeinflusste die Ammoniakemissionen im Versuchsabteil geringfügig. Die Werte pendelten zwischen 50 und 60 g h<sup>-1</sup> und lagen im Schnitt bei 56 g h<sup>-1</sup> bzw. 8,2 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Auch im Kontrollabteil pendelten die Werte weiterhin stark. Sie lagen im Durchschnitt bei 37 g h<sup>-1</sup> bzw. 5,4 kg (6 d)<sup>-1</sup> (7,7 kg (6 d)<sup>-1</sup>) und somit 6 % niedriger als im Versuchsabteil. Auch hier zeichnet sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen ab ( $p > 0,05$ ). Als Bezug lag hier ein FM-Volumen von 15 m<sup>3</sup> vor.

Mit Umstellung auf einen Durchfluss im einstündigen Intervall mit 320 l min<sup>-1</sup> lagen die Durchschnittswerte im Versuchsabteil bei 58 g h<sup>-1</sup> bzw. 8,4 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Im Kontrollabteil kam es mit Emissionen von knapp 50 g h<sup>-1</sup> bzw. 7,5 kg (6 d)<sup>-1</sup> (10,5 kg (6 d)<sup>-1</sup>) zu einem signifikant höheren ( $p \leq 0,05$ ) Austrag um 20 %. Das FM-Volumen lag hier bei 16 m<sup>3</sup>.

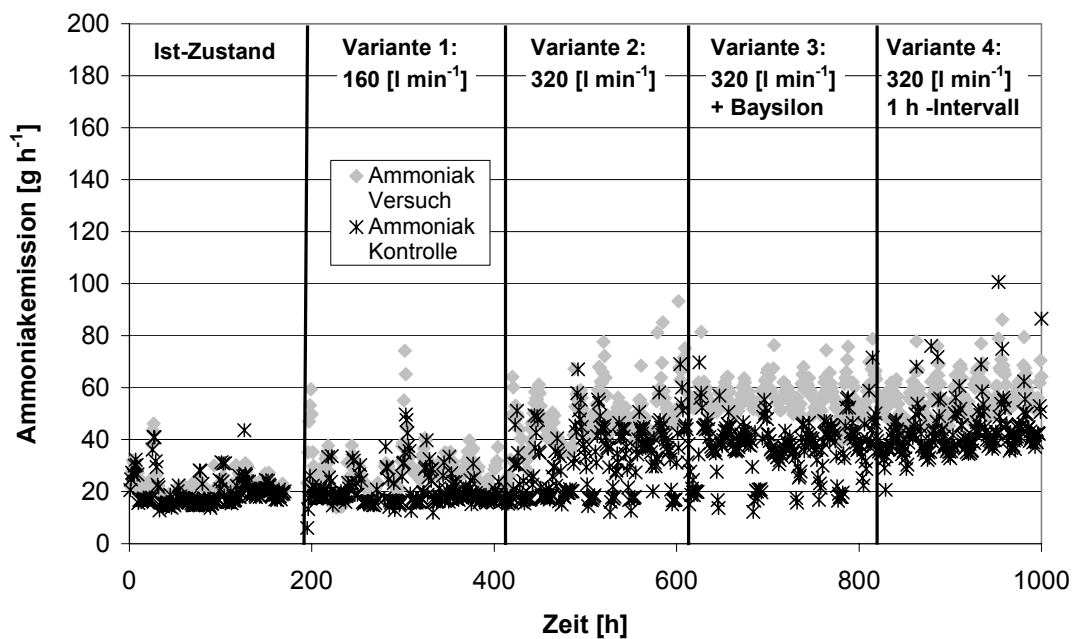


Abb. 44: Ammoniakemissionen in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Kontroll- und Versuchsabteil, Variantenvergleich des Versuchsabteils

Tab. 27: Vergleich der Gesamtemissionen von Ammoniak über 6 d zwischen Kontroll- und Versuchsabteil im Praxisversuch

Ammoniakemission [kg (6 d) <sup>-1</sup> ]	Ist-Zustand	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
$m_K$	2,8	3,0	4,6	5,4	7,5
$m_{K \text{ kor.}}$	4,3	4,6	7,0	7,7	10,5
$m_V$	3,1	4,0	7,0	8,2	8,4
<b>FM-Volumen [m<sup>3</sup>]</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>

$m_K$  = Masse Kontrollabteil über 6 [d];  $m_{K \text{ kor.}}$  = korrigierte Masse Kontrollabteil über 6 [d];  
 $m_V$  = Masse Versuchsabteil über 6 [d]

Tab. 28: Statistische Auswertung der Ammoniakemissionen über 6 d von Kontroll- und Versuchsabteil

NH <sub>3</sub>	Abteil	Mittelwert [g d <sup>-1</sup> ]	Variationskoeffizient [%]	Signifikanz (2-seitig)
Istzustand	Kontrolle	717	10	0,040*
	Versuch	554	14	
Variante 1	Kontrolle	756	8	0,691 <sup>ns</sup>
	Versuch	744	4	
Variante 2	Kontrolle	1111	16	0,522 <sup>ns</sup>
	Versuch	1169	11	
Variante 3	Kontrolle	1191	12	0,508 <sup>ns</sup>
	Versuch	1270	9	
Variante 4	Kontrolle	1446	4	0,032*
	Versuch	1295	3	

### Lachgasemissionen

In Abb. 45 und Tab. 29 und 30 sind die Ergebnisse der Lachgasemissionen aufgeführt. Im Ist-Zustand des Versuchsabteils lag der Massenstrom bei ca. 3 g h<sup>-1</sup> bzw. 0,44 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Im Kontrollabteil kam es mit ca. 2 g h<sup>-1</sup> bzw. 0,28 kg (6 d)<sup>-1</sup> (0,43 kg (6 d)<sup>-1</sup>) zu einer ähnlichen Emission. Es lag kein signifikanter Unterschied vor ( $p > 0,05$ ). Die Werte beziehen sich auf ein FM-Volumen von 12 m<sup>3</sup>.

Mit Belüftungsbeginn in Variante 1 kam es auch hier wie beim Ammoniak zu dem zweigeteilten Kurvenverlauf sowie zur verstärkten Austreibung des Schadgases im Versuchsabteil. Der durchschnittliche Massenstrom lag bei 4 g h<sup>-1</sup> bzw. 0,56 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Im Kontrollabteil fand keine große Veränderung statt, die Werte lagen mit 1,9 g h<sup>-1</sup> bzw. 0,28 kg (6 d)<sup>-1</sup> (0,42 kg (6 d)<sup>-1</sup>) relativ konstant und im Vergleich zum Versuchsabteil um 25 % signifikant niedriger ( $p \leq 0,001$ ). Das Bezugsvolumen lag bei 13 m<sup>3</sup> FM.

Mit Erhöhung des Durchflusses auf 320 l min<sup>-1</sup> für 14 m<sup>3</sup> FM im Versuchsabteil lagen die Emissionen bei 4,2 g h<sup>-1</sup> bzw. 0,61 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Zeitgleich wurden im Kontrollabteil Werte

von  $2,6 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $0,40 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $0,58 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ) erreicht, die mit 5 % unbedeutend niedriger lagen. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen liegt nicht vor ( $p > 0,05$ ).

Mit Zugabe von Baysilon in Variante 3 blieben die Emissionen des Versuchsabteils mit  $4,8 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $0,70 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  relativ konstant. Hingegen im Kontrollabteil lagen sie mit  $3,4 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $0,51 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $0,72 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ) um 3 % unbedeutend höher, was kein signifikanter Unterschied ist ( $p > 0,05$ ). Die Werte beziehen sich auf ein FM-Volumen von  $15 \text{ m}^3$ .

Mit Übergang zur Belüftung im einstündigen Intervall mit  $320 \text{ l min}^{-1}$  trat mit  $4,3 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $0,62 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  keine große Veränderung im Versuchsabteil ein. Im Kontrollabteil lagen die Emissionen mit Variante 4 durchschnittlich bei  $3,6 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $0,52 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $0,72 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ) und demnach 14 % signifikant höher ( $p \leq 0,001$ ). Der Bezugswert liegt hier bei  $16 \text{ m}^3 \text{ FM}$ .

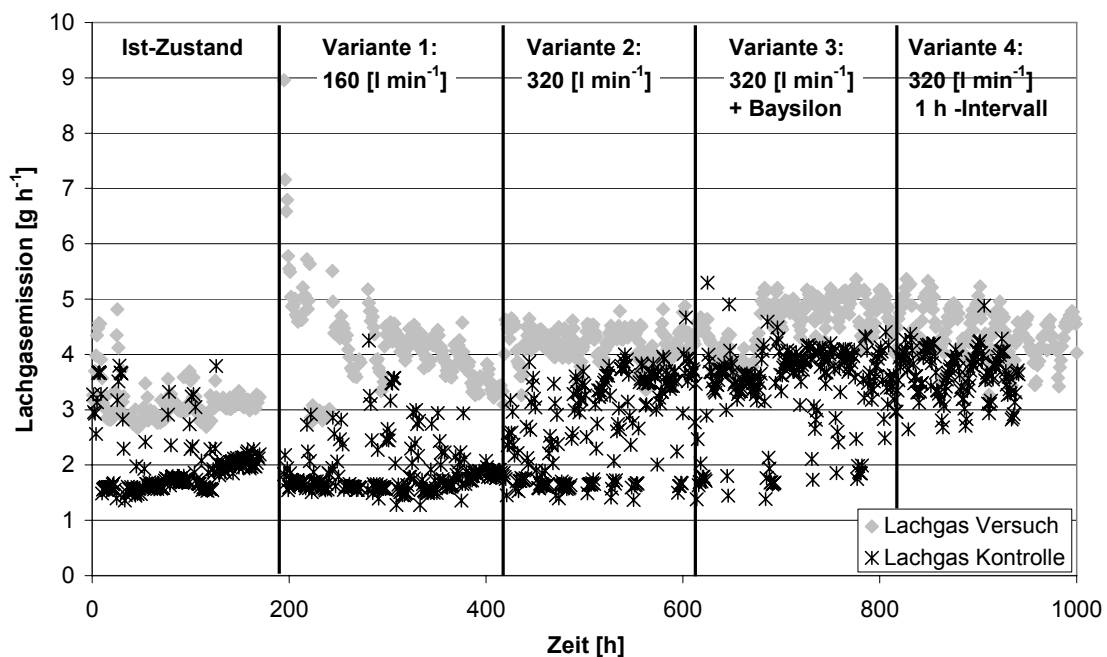


Abb. 45: Lachgasemissionen in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Kontroll- und Versuchsabteil, Variantenvergleich des Versuchsabteils

Tab. 29: Vergleich der Gesamtemissionen von Lachgas über 6 d zwischen Kontroll- und Versuchsabteil im Praxisversuch

Lachgas-emission [kg (6 d) <sup>-1</sup> ]	Ist-Zustand	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
$m_K$	0,28	0,28	0,40	0,51	0,52
$m_{K \text{ kor.}}$	0,43	0,42	0,58	0,72	0,72
$m_V$	0,44	0,56	0,61	0,70	0,62
FM-Volumen [m <sup>3</sup> ]	12	13	14	15	16

$m_K$  = Masse Kontrollabteil über 6 [d];  $m_{K \text{ kor.}}$  = korrigierte Masse Kontrollabteil über 6 [d];  
 $m_V$  = Masse Versuchsabteil über 6 [d]

Tab. 30: Statistische Auswertung der Lachgasemissionen über 6 d von Kontroll- und Versuchsabteil

N <sub>2</sub> O	Abteil	Mittelwert [g d <sup>-1</sup> ]	Variationskoeffizient [%]	Signifikanz (2-seitig)
Istzustand	Kontrolle	72	7	0,482 <sup>ns</sup>
	Versuch	74	4	
Variante 1	Kontrolle	69	7	0,000 <sup>***</sup>
	Versuch	96	8	
Variante 2	Kontrolle	95	18	0,283 <sup>ns</sup>
	Versuch	103	2	
Variante 3	Kontrolle	112	11	0,509 <sup>ns</sup>
	Versuch	100	6	
Variante 4	Kontrolle	118	3	0,000 <sup>***</sup>
	Versuch	104	5	

### Methanemissionen

Die Abb. 46 und Tab. 31 und 32 zeigen die Methanemissionen beider Abteile über den gesamten Versuchszeitraum. Die Anfangswerte im Versuchsabteil lagen bei 52 g h<sup>-1</sup> bzw. 7,5 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Im Kontrollabteil verhielten sich die Emissionen mit 25 g h<sup>-1</sup> bzw. 4,8 kg (6 d)<sup>-1</sup> (7,5 kg (6 d)<sup>-1</sup>) ähnlich. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Abteile liegt nicht vor ( $p > 0,05$ ) (s. Tab. 32). Im Ist-Zustand lag ein FM-Volumen von 12 m<sup>3</sup> vor.

Mit Beginn der Belüftung in Variante 1 kam es, wie bekannt, zunächst zur verstärkten Methanaustreibung. Danach pendelten sich konstante Emissionen von 53 g h<sup>-1</sup> bzw. 7,7 kg (6 d)<sup>-1</sup> im Durchschnitt ein. Zeitgleich lagen die Emissionen im Kontrollabteil bei 41 g h<sup>-1</sup> bzw. 6,6 kg (6 d)<sup>-1</sup> (9,3 kg (6 d)<sup>-1</sup>) und somit schon um 17 % signifikant höher ( $p \leq 0,001$ ). Die Werte beziehen sich auf ein FM-Volumen von 13 m<sup>3</sup> FM.

Die Erhöhung des Luftdurchflusses in Variante 2 auf 320 l min<sup>-1</sup> für 14 m<sup>3</sup> FM bewirkte eine Methanabgabe von durchschnittlich 40 g h<sup>-1</sup> bzw. 5,8 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Im Kontrollabteil

lagen die Werte mit  $58 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $8,6 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $12,7 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ) um 54 % signifikant höher, ( $p \leq 0,001$ ) (s. Tab. 32).

Die Zugabe von Baysilon bei konstanter Belüftung mit  $320 \text{ l min}^{-1}$  von  $15 \text{ m}^3 \text{ FM}$  führte zu Werten von  $48 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $7,0 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ . Im gleichen Zeitraum kam es im Kontrollabteil zu Werten von  $79 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $11,1 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $15,7 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ), die 55 % signifikant höher lagen ( $p \leq 0,001$ ).

In der vierten Variante bei  $320 \text{ l min}^{-1}$  von  $16 \text{ m}^3 \text{ FM}$  im einstündigen Intervall wurden im Versuchsabteil Emissionen von  $62 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $9,8 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  erreicht. Hingegen im Kontrollabteil kam es zu Werten von  $110 \text{ g h}^{-1}$  bzw.  $16,1 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  ( $22,5 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ ), was einer Minderung von 56 % entsprach. Auch hier lag ein signifikanter Unterschied vor ( $p \leq 0,001$ ) (s. Tab. 32).

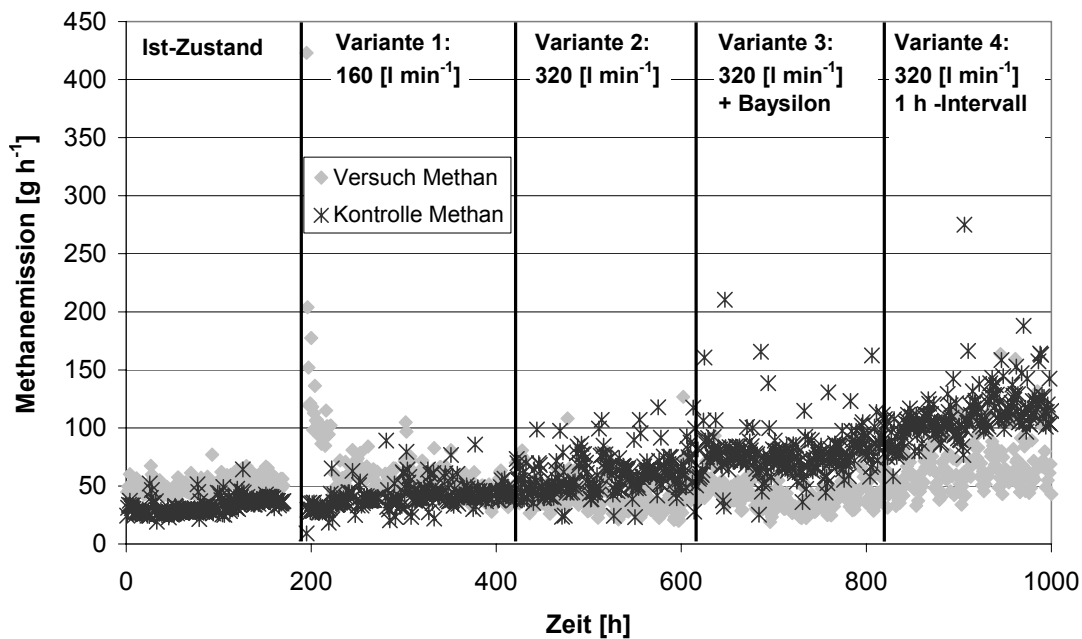


Abb. 46: Methanemissionen in Abhängigkeit von der Zeit aus dem Kontroll- und Versuchsabteil, Variantenvergleich des Versuchsabteils

Tab. 31: Vergleich der Gesamtemissionen von Methan über 6 d zwischen Kontroll- und Versuchsabteil im Praxisversuch

Methan-emission [kg (6 d) <sup>-1</sup> ]	Ist-Zustand	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
$m_K$	4,8	6,6	8,6	11,1	16,1
$m_{K \text{ kor.}}$	7,5	9,3	12,7	15,7	22,5
$m_V$	7,5	7,7	5,8	7,0	9,8
FM-Volumen [m <sup>3</sup> ]	12	13	14	15	16

$m_K$  = Masse Kontrollabteil über 6 [d];  $m_{K \text{ kor.}}$  = korrigierte Masse Kontrollabteil über 6 [d];  
 $m_V$  = Masse Versuchsabteil über 6 [d]

Tab. 32: Statistische Auswertung der Methanemissionen über 6 d von Kontroll- und Versuchsabteil

CH <sub>4</sub>	Abteil	Mittelwert [g d <sup>-1</sup> ]	Variationskoeffizient [%]	Signifikanz (2-seitig)
Istzustand	Kontrolle	1239	12	0,634 <sup>ns</sup>
	Versuch	1208	4	
Variante 1	Kontrolle	1540	3	0,000 <sup>***</sup>
	Versuch	1348	2	
Variante 2	Kontrolle	2083	7	0,000 <sup>***</sup>
	Versuch	1028	11	
Variante 3	Kontrolle	2432	11	0,000 <sup>***</sup>
	Versuch	1041	3	
Variante 4	Kontrolle	3678	8	0,000 <sup>***</sup>
	Versuch	1558	3	

### Zusammenfassung

Tab. 33 zeigt die Einsparpotentiale der einzelnen Varianten bei einem Vergleich beider Abteile miteinander. Danach wurde mit einer Belüftung von 160 l min<sup>-1</sup> die Ammoniakabgabe um 13 % und die Methanabgabe um 17 % erniedrigt, die Lachgasabgabe hingegen um 25 % erheblich gesteigert. Bei 320 l min<sup>-1</sup> Luftdurchfluss blieben die Ammoniakemissionen emissionsneutral, die Methanabgabe wurde schon um 54 % gesenkt und die Lachgasabgabe um 5 % gering erhöht. Die Zugabe von Baysilon bewirkte keine bedeutende Veränderung der Emissionen. Durch einen intermittierenden Durchfluss von 320 l min<sup>-1</sup> im 1 h -Intervall blieb die Methanminderung mit 56 % auf gleichem Niveau, und Lachgas sowie Ammoniak konnten zu 14 bzw. 20 % gemindert werden.

Tab. 33: Minderungspotential für die Emissionen in der Praxis durch eine Belüftung in verschiedenen Varianten

Variante	Emissionsminderungspotential		
	NH <sub>3</sub> [%]	N <sub>2</sub> O [%]	CH <sub>4</sub> [%]
160 l min <sup>-1</sup>	- 13	+ 25	- 17
320 l min <sup>-1</sup>	+/- 0	+ 5	- 54
320 l min <sup>-1</sup> und Baysilon 5 %	+ 6	- 3	- 55
320 l min <sup>-1</sup> im 1 h-Intervall	- 20	- 14	- 56

#### 4.4.3 Konzentration im Abteilinnenraum

Tab. 34 zeigt die Konzentrationen von Ammoniak im Abteilinnenraum sowohl im Tierbereich als auch im Arbeitsbereich des Menschen über die gesamte Versuchszeit (s. Kap. 4.4.2). Es wurden zwar alle drei emittierten Gase gemessen, diskutiert wird aber nur das für Mensch und Tier gesundheitsschädliche Ammoniak, um während des Versuches Risiken auszuschließen. Die beobachteten Werte besaßen einige starke Ausreißer, die zu großen Variationskoeffizienten führten. Nach dem zulässigen Höchstwert von 20 ppm des Arbeits- und Tierschutzgesetzes und den erfassten Mittelwerten im Abteilinnenraum ist nur Variante 1 zulässig. Die Varianten 2 und 4 lieferten zu hohe Werte.

Tab. 34: Mittelwerte und Abweichungen der Konzentration von Ammoniak im Abteilinnenraum bei den verschiedenen Varianten der Praxisversuche

	1. Variante		2. Variante		4. Variante	
	NH <sub>3</sub> [ppm]					
	Tier	Mensch	Tier	Mensch	Tier	Mensch
<b>Versuch</b>	16,4	10,9	27,9	13,1	26,2	30,9
	12,4	13,4	21,4	9,9	24,8	23,9
	10,5	10,2	19,2	10,2	21,4	22,8
	13,0	11,6	42,2	10,7	19,0	24,3
	10,2	8,6	20,5	11,3	29,7	46,0
	9,6	8,1	23,6	19,4	44,0	40,0
<b>Mittelwert</b>	<b>12,0</b>	<b>10,5</b>	<b>25,8</b>	<b>12,4</b>	<b>27,5</b>	<b>31,3</b>
<b>VK [%]</b>	<b>19,2</b>	<b>17,14</b>	<b>31,4</b>	<b>26,6</b>	<b>29,4</b>	<b>28,11</b>



#### 4.4.4 Charakteristische Kennzahlen

Die in Tab. 35 aufgeführten Kennzahlen dienen zur Charakterisierung der Reaktionen im FM und sollten Aufschluss darüber geben, inwieweit sich einer der Parameter als Steuergröße für den Prozess eignet.

Im Versuchsabteil kam es durch die Erhöhung des Luftdurchflusses zu einer Minderung des Redoxpotentials auf - 403 bis - 411 mV, die auch über die Zeit der 3. Variante hin andauerte. Durch den Wechsel zum intermittierenden Durchfluss erfolgte eine Steigerung auf - 463 mV. Mit der Belüftung kam es wie bei den Reaktionen im Technikum zu einer Steigerung des pH auf ca. 8,0 bis 9,0. Der Sauerstoffgehalt änderte sich erst ab einer Belüftung von  $320 \text{ l min}^{-1}$  und lag dann zwischen  $3,60$  und  $3,70 \text{ mg l}^{-1}$ . Bei einem Durchfluss von  $160 \text{ l min}^{-1}$  bzw. einem intermittierendem Durchfluss lag der Sauerstoffgehalt wie unter anaeroben Bedingungen bei  $0,00 \text{ mg l}^{-1}$ . Die Temperaturen schwankten während der Versuchszeit zwischen  $290,65$  und  $296,15 \text{ K}$ .

Sowohl für Redoxpotential, pH, Sauerstoffgehalt als auch für die Temperatur ließen sich im Kontrollabteil über den ganzen Versuchszeitraum relativ konstante Werte ermitteln. Das Redoxpotential pendelte zwischen - 431 und - 452 mV. Der pH lag relativ konstant bei 7,8. Die Temperaturen schwankten zwischen  $290,15$  und  $293,15 \text{ K}$  und der Sauerstoffgehalt lag konstant bei  $0,00 \text{ mg l}^{-1}$  (s. Tab. 35).

Tab. 35: Kennwerte zur Charakterisierung der verschiedenen Varianten der Praxisversuche

Kenndaten	Variante 1		Variante 2		Variante 3		Variante 4	
	Kontrolle	Versuch	Kontrolle	Versuch	Kontrolle	Versuch	Kontrolle	Versuch
Redoxpotential [mV]	- 452	- 475	- 442	- 403	- 436	- 411	- 431	- 463
pH	7,8	8,9	7,8	9,1	7,6	9,0	7,8	8,9
O <sub>2</sub> [mg l <sup>-1</sup> ]	0,00	0,00	0,00	3,59	0,00	3,70	0,00	0,00
T [K]	290,05	290,65	293,17	293,05	291,6	295,1	293,0	296,0

#### 4.4.5 Ammoniakabsorption im Abluftwäscher

Die Emissionen des Ammoniaks wurden vor und nach dem Abluftwäscher gegen die Zeit ermittelt und sind in Abb. 47 graphisch dargestellt. Mit Beginn der Belüftung von  $160 \text{ l min}^{-1}$  in Variante 1 stiegen vor dem Wäscher die Emissionen mit der Zeit an. Sie lagen im Durchschnitt bei ca.  $28 \text{ g h}^{-1}$  und fielen durch die Behandlung mit der

Schwefelsäure auf  $5,5 \text{ g h}^{-1}$  ab. Der Anfangsbereich dieser Variante mit den hohen Werten wird nicht beachtet, da der Ventilator nicht korrekt eingestellt war. Bei der zweiten Variante mit  $320 \text{ l min}^{-1}$  stellten sich vor dem Wäscher stark schwankende Werte ein, die durch eine nicht konstante Absaugung erklärt werden. Im Schnitt lagen sie bei  $51 \text{ g h}^{-1}$ . Auch die Emissionen nach der Wäsche waren mit  $6,3 \text{ g h}^{-1}$  geringfügig gestiegen, wiesen aber nur sehr schwache Schwankungen auf. Auch bei der dritten Variante pendelten die Emissionen vor dem Wäscher stark um  $40 \text{ g h}^{-1}$ . Im Durchschnitt lagen sie bei  $46 \text{ g h}^{-1}$ . Der gereinigte Massenstrom lag mit  $7,4 \text{ g h}^{-1}$  geringfügig über den Werten in Variante 2. Bei Variante 4 gab es gegenüber der vorhergehenden Versuchseinstellung keine Veränderung.

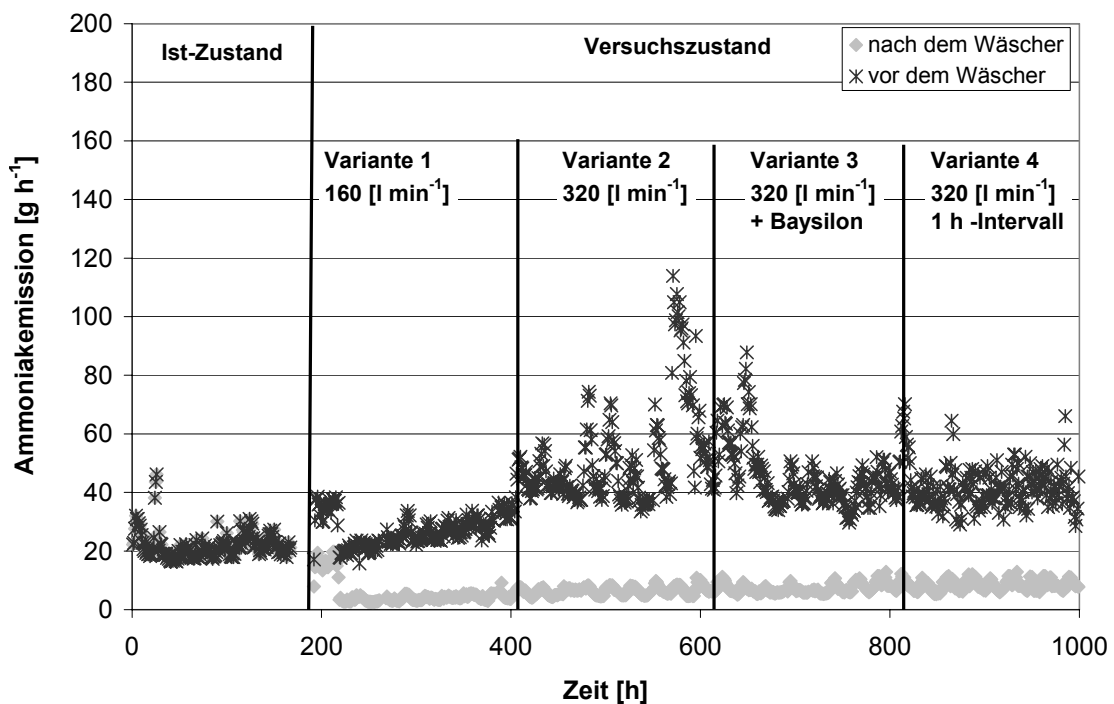


Abb. 47: Ammoniakemissionen vor und nach dem Abluftwäscher in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanten Abluftvolumenstrom von  $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

In Tab. 36 sind die angegebenen Durchschnittswerte der stündlichen Ammoniakemissionen vor und nach dem Abluftwäscher sowie die erreichte Reinigungsleistung des Abluftwäschers in Prozent für die einzelnen Varianten aufgeführt. Bei Variante 1 mit  $160 \text{ l min}^{-1}$  lag sie bei 80 % und bei einer Belüftung von  $320 \text{ l min}^{-1}$  nach Variante 2 und 4 zwischen 84 und 87 %.

Tab. 36: Reinigungsleistung des Abluftwäschers

Variante	NH <sub>3</sub> vor dem Abluftwäscher [g h <sup>-1</sup> ]	NH <sub>3</sub> nach dem Abluftwäscher [g h <sup>-1</sup> ]	Reinigungsleistung [%]
1	28	5,5	80
2	51	6,3	87
3	46	7,4	84
4	41	8,4	80

#### 4.4.6 Energiebilanz

In Tab. 37 ist der tägliche elektrische Verbrauch sowohl für den Kompressor als auch für den Abluftwäscher bezogen auf die unterschiedlichen Durchflüsse angegeben. Danach lag er bei einer konstanten Belüftung für den Kompressor unabhängig von dem Durchfluss bei 150,6 kWh d<sup>-1</sup>. Dagegen sank er bei einer intermittierenden Belüftung im 1 h -Intervall auf 74,3 kWh d<sup>-1</sup> knapp unter die Hälfte. Der Energieverbrauch des Abluftwäschers lag mit einem Abluftstrom von 500 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> bei allen Varianten unabhängig vom Belüftungsdurchfluss bei 4 kWh d<sup>-1</sup>. Danach entstanden bei einem aktuellen Preis von 19,58 ct (kWh)<sup>-1</sup> Energiekosten für Belüftung und Abluftwäsche bei kontinuierlichem Luftfluss in Höhe von ca. 11.049 € a<sup>-1</sup> und bei intermittierendem Luftfluss in Höhe von 5.596 € a<sup>-1</sup> für 40 Plätze, was bei einem Umtrieb von 2,6 im Jahr 54 € Tier<sup>-1</sup> entsprach.

Tab. 37: Energieverbrauch von Luftquelle und Abluftwäsche pro Tag

Durchfluss [l min <sup>-1</sup> ]	Verbrauch [kWh d <sup>-1</sup> ]	
	Kompressor	Wäscher
160	150,6	4
320	150,6	4
320 1 h- Intervall	74,3	4

## 4.5 Fehlerabschätzung

Die in der Pilotanlage und im Betrieb anfallenden Ergebnisse sind mit den unten aufgeführten Fehlern behaftet:

Multigasmonitor Innova 1312:	± 2,5	%
Messventilatoren + Datenlogger:	± 5,0	%
Turbinenradgaszähler:	± 5,8	%
Pumpe zur Probenahme:	± 5,0	%
Einwaage FM im Technikum:	± 1,0	%

Bei der Berechnung der Schadstoffkonzentrationen im Leitgas der Technikumsversuche und in der Abluft des Betriebes führt eine Fehlerfortpflanzung nach BILTZ & BILTZ (1960) zu den mittleren Fehlern:

Technikum:	2,7 %
Betrieb:	9,5 %

## 5 Diskussion

### 5.1 Beurteilung der entwickelten Versuchsanlage

#### Konstruktion eines Reaktionsbehälters

Der jetzige Stand der Technik in der Schweine- und Rinderhaltung ist durch anaerobe Bedingungen in ruhendem FM gekennzeichnet. Um die dabei auftretenden Emissionen zu minimieren, war es Ziel der eigenen Untersuchungen durch Einblasen von Luft unter dem Spaltenboden oder dem Lagerbehälter aerobe Bedingungen im FM einzustellen. Damit die Grenzwerte von Arbeits- und Tierschutz eingehalten werden, sollte die eingeblasene Luft über dem FM unterflur abgesaugt werden. Die Absaugleistung des Ventilators war so auszulegen, dass bei Bedarf auch größere Volumenströme transportiert werden konnten. Der Reaktionsbehälter sollte die beabsichtigten Betriebsversuche später simulieren, die schnelle Auswahl optimaler Parameter für den Betrieb erleichtern und Aussagen für den geplanten Umbau ermöglichen. In der Pilotanlage wurde ausschließlich die FM-Lagerung in einem Maststall für Schweine mit anschließender Abluftwäsche untersucht. Sie war so auszulegen, dass entsprechende Arbeiten auch mit dem FM anderer Tierarten durchgeführt werden konnten.

Da in den FM-Kanälen unter dem Spaltenboden eine maximale Höhe von 1,0 m möglich war, wurde ein senkrechtes Durchströmungsrohr aus PVC in der Länge von 1,5 m gewählt, um die maximale Tiefe des FM von 1,0 m zu simulieren und gleichzeitig ausreichend Volumen über der FM-Oberfläche für die Analysevorrichtungen zu haben. PVC ist chemisch sehr stabil und nicht lichtdurchlässig, womit Materialveränderungen durch den FM ausgeschlossen und die Lichtverhältnisse im dunklen FM-Kanal nachgestellt wurden.

Der große Gasraum über dem FM von 8,0 l stellte bei einer möglichen Schaumentwicklung, mit der nach DRIEMER & VAN DEN WEGHE (1997) gerechnet wurde, genügend Platz zur Verfügung. Weiterhin verhinderte er das Mitreißen von Flüssigkeitstropfen in das Messgerät, was durch zwei Siebe unterstützt wurde. Das Messgerät saugte 400 ml in 10 s zur Analyse an. Um Druckschwankungen zu vermeiden, wurde ein Ausgleich über Ventile geschaffen und so eine Verdünnung der Messprobe unterbunden. Die Ergebnisse von Versuchen zur Entnahme der Analysenprobe schließen ein Auftrennen der einzelnen Gase im großen Gasraum aus.

Über Öffnungen konnten Elektroden zur Messung des pH und der Temperatur an eine gewünschte Stelle im FM eingesetzt werden. Das Gas wurde über Ausströmsteine in feinen Blasen in den FM geleitet. Die Ausströmsteine werden üblicherweise in Aquarien zur Feinverteilung von Luft in Wasser eingesetzt. Sie bewährten sich auch hier in den Arbeiten mit dem heterogenen schlammigen FM. Über die gesamten Versuchszeiten kam es nicht zu einem Verschluss der Poren, sondern kleine Blasen perlten gleichmäßig verteilt durch den FM nach oben. Das ist wichtig, da im Verlaufe der biochemischen Reaktionen Sauerstoff aus den Luftblasen zu den Bakterien und/oder Enzymen diffundiert, dort adsorbiert wird und mit den Edukten vom FM reagiert. Die Produkte desorbieren und diffundieren zurück in die Luftblasen. Nach THAER (1978) ist für einen guten Stofftransport der Edukte und Produkte ein großes Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Blasen erforderlich.

Die vorgestellten Versuchsergebnisse zeigen die Eignung des entwickelten Reaktionsbehälters zur Einstellung von hohen und niedrigen Sauerstoffkonzentrationen im FM sowie von sauerstofffreiem FM, um verschiedene aerobe bzw. anaerobe Bedingungen zu erhalten. Analog zu BÉLINE & MARTINEZ (2002) wurden anaerobe Bedingungen durch Einleiten von Stickstoff aus einer Gasflasche eingestellt. Hohe aerobe Werte wurden durch große Luftdurchflüsse erreicht, wobei die Analyse der ausgetriebenen Schadgase im Trägergas online stattfand. Niedrige aerobe Werte wurden durch geringe Luftdurchflüsse erzielt, wobei der Probenbeutel zur manuellen Gasentnahme für die Analyse angewendet wurde. Störungen durch Schaum im Reaktionsbehälter und Mitreißen von Flüssigkeitsspritzern in den Gasmonitor traten als Folge der gewählten Abmessungen des Behälters nicht auf. Auch ein Befüllen und Entleeren des Behälters mit FM war relativ leicht durchführbar.

Die Verhältnisse der Pilotanlage konnten in den Betrieb übertragen werden, so dass die Parameter vorher im kleintechnischen Maßstab im Technikum untersucht wurden. Eine Simulation der Betriebsverhältnisse war möglich.

### **Analysenverfahren**

AHLGRIMM & BREFORD (1998) haben zu Methanemissionsmessungen in Schweineställen den Multigasmonitor 1302 mit dem Messprinzip der IR-Spektroskopie eingesetzt und berichten von einer zufriedenstellenden Auflösung und Genauigkeit des Verfahrens. Auch DRIEMER & VAN DEN WEGHE (1997) haben ein Gerät auf der Basis von IR-Spektroskopie für ähnliche Aufgabenstellungen erfolgreich herangezogen. Der Multigasmonitor Innova 1302 und 1312 der Firma LumaSense Technologies mit gleichem

Messprinzip hatte sich in früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe zur Analyse von Gasen im Stall und Labor bewährt (FROSCH & BÜSCHER, 2001), stand zur Verfügung und wurde in dieser Arbeit eingesetzt.

Zur Kontrolle des Analysenverfahrens mit dem Gasmonitor wurde die Ammoniakmenge in einem Parallelversuch in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert, durch Rücktitration der nicht umgesetzten Schwefelsäure nasschemisch analysiert und mit der im Gasmonitor gefundenen verglichen. Der einfache Weg zur Überprüfung des Gasmonitors über eine Stickstoffbilanz des FM vor und nach Durchleiten des Trägergases ist aufgrund der geringen Messgenauigkeit der Stickstoffanalyse ungeeignet. Bei dem Einsatz des Gaswäschers in der Pilotanlage sollte die Menge des nasschemisch gefundenen Ammoniaks mit der durch den Gasmonitor ermittelten übereinstimmen, was in einem Fall zutrifft (s. Tab. 19). Dieses Ergebnis beweist einerseits die fehlerfreie Lösung aller analytischen Fragen der Pilotanlage und andererseits auch die quantitative Absorption des Ammoniaks in der Säure. Mit dem nasschemischen Analyseverfahren und Ammoniak als Tracer wird die Einsatzfähigkeit des IR-Messprinzipes zur quantitativen Analyse des Gasgemisches, die korrekte Kalibrierung des Gerätes und die richtige Entnahmestelle sowie Gasführung im Reaktionsbehälter sehr wahrscheinlich gemacht. Die niedrigen Titrationswerte im Gaswäscher bei zwei anderen Versuchen werden durch Undichtigkeiten der Anlage erklärt.

### **Gasentnahme zur Analyse**

Der Gasraum über dem FM musste über Bohrungen geöffnet sein, damit das durchströmende Gas entweichen konnte und kein Druckanstieg stattfand. Weiterhin waren Bohrungen zur Probenahme für den Gasmonitor erforderlich und für den bei der Probenahme erforderlichen Druckausgleich, der mit Luft aus der Umgebung stattfand. Die Lage dieser Bohrungen musste so ausgewählt werden, dass die Strömungsverhältnisse im Gasraum zu keiner Auftrennung der Schadgase führten. Weiterhin durften keine Verdünnungen durch Umgebungsluft eintreten. Es musste eine repräsentative Probe bei niedrigen und hohen Gasgeschwindigkeiten sichergestellt werden.

### *Gasentnahmestelle*

Es wurde ein Durchströmungsversuch unter gleichen Bedingungen mit einem Luftdurchfluss von  $800 \text{ ml min}^{-1}$  in allen drei Reaktionsbehältern parallel durchgeführt, wobei in ausgewählten Fällen der Gasraum vor der Probenahme mit Luft gespült wurde. Unterschiede zwischen den Behältern bestanden bei der Probenahme für die Analyse. Bei R1 wurde ein Probenbeutel vom durchströmenden Gas aufgefüllt, dessen Inhalt

anschließend analysiert wurde. Bei R2 wurde der Gasmonitor unmittelbar angeschlossen, und der Druckausgleich erfolgte manuell. Bei R3 wurde eine Online-Messung ohne Eingriffe von außen durchgeführt.

Bei allen Gasen kann eine einzige Ausgleichskurve für alle Werte der verschiedenen Entnahmestellen und –techniken gelegt werden, wenn ihre Konzentration gegen die Zeit aufgetragen wird (s. Abb. 20). Danach verhinderten die gewählten Bohrungen Druckveränderungen und ermöglichten die Entnahme einer repräsentativen Probe. Bei den stattgefundenen Gasführungen im Raum über dem FM kam es nicht zur Verdünnung der analysierten Probe. Es konnten also alle drei Methoden in der entwickelten Pilotanlage ohne Zwischenspülung verwendet werden. Je nach den spezifischen Versuchsbedingungen wurden das Verfahren mit dem Probenbeutel oder die beiden Verfahren mit der Absaugung oben gewählt. Es konnte kontinuierlich online gemessen werden.

#### *Konzentrationsgradient*

Nach HOLLEMANN & WIBERG (1958) war in dem großen Gasraum der Pilotanlage über dem FM ein senkrechter Konzentrationsgradient des Ammoniaks zu erwarten.

Zur Überprüfung der These wurde in zwei Reaktionsbehältern der Strömungsversuch unter gleichen Bedingungen bei unterschiedlicher Gasführung durchgeführt. Die Analyse des 50 cm hohen Gasraumes über dem FM zeigt in beiden Fällen keine senkrechte Konzentrationsanreicherung einer Gaskomponente an, was die Abweichungen von den Mittelwerten sowie die Variationskoeffizienten bestätigen (s. Tab. 18). Danach verhinderten die Geometrie und Gasführung in der Pilotanlage in beiden Fällen auch eine Auftrennung der Gase.

#### **Saurer Gaswäscher**

Nach AMON et al. (2006 b) & SCHNEIDER (2006) wird bei Umstellung von anaerober zu aerober Lagerung des FM eine bevorzugte Bildung von Ammoniak und eine verminderte von Methan erwartet. Für die Umweltbilanz trägt besonders der geringere Methanmassenstrom positiv bei, da Ammoniak in einer sauren Gaswäsche entfernt werden kann und als Ammoniumverbindung einen Wertstoff darstellt. Das steht in Übereinstimmung mit der Empfehlung von HAHNE (2006), HÖLSCHER & BÜSCHER (2005) und SCHIER (2004), die einen schwefelsauren Abluftwäscher zur Entfernung von Ammoniak vorschlagen.



Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wurde in dem entwickelten Gaswäscher 0,01 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingesetzt, um den von HAHNE (2006) empfohlenen pH ≤ 5 zu erreichen. Das steht in Übereinstimmung mit dem von OECHSNER (1991) angewendeten Verfahren, bei dem er in zwei nacheinander geschalteten Waschflaschen 0,02 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingesetzt hat. Auch DRIEMER & VAN DEN WEGHE (1997) und GUIZIOU & BÉLINE (2005) haben eine niedrige Konzentration von 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Absorption des Ammoniaks aus dem Trägergas mit dem hohen Durchsatz von 5000 ml min<sup>-1</sup> eingesetzt.

In allen Absorptionsversuchen in der Pilotanlage wurden zwei Absorptionsflaschen nacheinander mit zwei Sicherheitsflaschen angewendet. Nach Tab. 19 fand nur in der ersten und nicht in der zweiten Absorptionsflasche ein Verbrauch von Säure statt. Danach war mit einer schnellen quantitativen Absorption von Ammoniak in sehr verdünnter Schwefelsäure aus der Abluft im Betrieb zu rechnen.

## **Flüssigmist**

### *Probenahme*

Zur Probenahme wurde der gesamte FM in den Kanälen mechanisch homogenisiert, so dass ein repräsentativer Durchschnitt aus flüssiger und fester Phase des FM im Technikum eingesetzt wurde. Im Unterschied dazu haben BÉLINE & MARTINEZ (2002) die Feststoffe durch ein Sieb abgetrennt und nur die flüssige Phase untersucht.

### *Charakterisierung*

Der FM in den zehn Lagerfässern wird mit den Kenngrößen pH und TS in Tab. 20 beschrieben, von denen der TS-Gehalt besonders wichtig ist. Die Ergebnisse zeigen die Gleichmäßigkeit der einzelnen Fraktionen, die daher für den gesamten FM in den Kanälen repräsentativ sind. Auch BALSSSEN (1981) nennt den TS-Gehalt als die entscheidende Größe zur Bewertung des FM. AHLGRIMM & BREFORD (1998) berichten, dass die Methanbildung stark von dem OTS-Gehalt abhängig ist, der wiederum durch den TS-Gehalt bestimmt ist.

Um pH-Einstellungen im Kap. 3.1.2.3 schnell und zielgerichtet mit Kalilauge und Salpetersäure vornehmen zu können, wurden im Vorversuch FM-Proben mit 1 n Lauge bzw. Säure titriert. Der aus beiden Titrationsen zusammengesetzte Kurvenverlauf in Abb. 21 ist durch drei Wendepunkte bei pH 10,9 bis 11,0 und 7,3 bis 7,4 sowie 2,7 bis 2,8 und starke Pufferbereiche zwischen pH 4,0 bis 6,0 und von pH 8,5 bis 10,0 charakterisiert. Der gefundene Kurvenverlauf kann nicht durch Angaben aus der Literatur erklärt werden. Weitere Arbeiten sind erforderlich.

Die gewünschte schnelle Einstellung eines pH war mit den vorliegenden Ergebnissen möglich. Für 50 ml FM waren nach dem beobachteten Kurvenverlauf 5 ml 1 n KOH zur Einstellung des pH 8,2 erforderlich. Für pH 4,5 wurden 12 ml 1 n HNO<sub>3</sub> und für pH 3,5 wurden 28 ml 1 n HNO<sub>3</sub> benötigt. Mit diesen Informationen wurden die äquimolaren Mengen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz. HNO<sub>3</sub> bzw. konz. KOH für die Versuche mit der pH-Variation berechnet.

### **Reproduzierbarkeit**

In zwei getrennten Versuchen wurden aerobe und anaerobe Bedingungen durch Einleiten von Luft bzw. Stickstoff eingestellt und das dabei ausgetriebene Methan wurde gegen die Zeit in Abb. 23 und 24 aufgetragen. Bei beiden Reaktionsbedingungen lag ein heterogenes System aus flüssigen, gasförmigen und festen Inhaltsstoffen vor, obwohl es vorher mechanisch homogenisiert worden war. Dennoch zeigen die geringen Abweichungen der Ausgleichskurven eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, was den Einsatz der gezogenen FM-Probe in der Pilotanlage ermöglichte und die Brauchbarkeit der Pilotanlage selbst beweist.

## **5.2 Diskussion der Technikumsergebnisse**

In der entwickelten Anlage wurden Durchströmungsversuche durch den FM unter Variation der Gasart, des Gasdurchflusses und des pH durchgeführt. Im Trägergas nach dem FM wurde die Konzentration an Ammoniak, Lachgas und Methan analysiert und gegen die Zeit aufgetragen. Die Mehrzahl der erhaltenen Kurven von allen Gasen sind stetig und weisen zwei Bereiche auf. Zu Beginn fällt die Emission von hohen Werten ab und bleibt dann über den Versuchszeitraum konstant. Die hohen Anfangsausgasungen in diesen Versuchen stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von AMON T. et al. (1992) und THAER (1978), nach denen Ammoniak beim Homogenisieren und Pumpen des FM zu Beginn sehr stark entweicht. WULF et al (2003) und MONTENY et al. (2006) beschreiben ähnliche Effekte für Lachgas und Methan.

Die hohen Anfangswerte der Schadgase können durch einen in der Flüssigkeit gelösten und an Feststoffen sowie Bakterien/Enzymen adsorbierten Anteil erklärt werden. Beim Durchleiten von Luft oder von Stickstoff werden diese Gase zum Anfang ausgetrieben. Der konstante Wert der Kurve wird nur durch die kontinuierliche Produktion der Gase festgelegt. Die gesamte Austreibung der Gase ist durch ein Wechselspiel von verschiedenen Geschwindigkeiten für die Diffusionen, Adsorptionen, Reaktionen und Desorptionen sowie den unterschiedlichen Lösungsgleichgewichten bestimmt. Eine

Zuordnung einzelner Effekte bei der Variation von Parametern zu diesen Vorgängen ist nicht möglich.

### **Reaktionen unter aeroben und anaeroben Bedingungen**

Die aeroben Bedingungen wurden in den Durchströmungsversuchen mit Luft und die anaeroben mit Stickstoff eingestellt. Die Emissionen von Ammoniak und Methan wurden durch aerobe Bedingungen stark herabgesetzt. Sie lagen 70 % unter denen bei anaeroben Bedingungen. Gleichzeitig lag allerdings die Emission von Lachgas um 130 % höher. Bei einem quantitativen Vergleich mit Literaturangaben lag in dieser Arbeit eine geringere Emission von Ammoniak und von Methan vor.

FROSCH (2004) schlägt eine Erklärung für die Bildung von Ammoniak unter aeroben Bedingungen vor. Nach ihm beeinflussen die aeroben Bedingungen positiv die Aktivität der Mikroorganismen, die Urease produzieren. Die dann erhöhte Ureasekonzentration führt zu einer schnelleren Verseifung des Harnstoffs und damit höheren Ammoniakkonzentration. In dieser Arbeit wurde unter ebenfalls aeroben Bedingungen deutlich weniger Ammoniak gebildet und emittiert als unter anaeroben. Das stimmt nicht mit den Angaben von FROSCH (2004) überein. LUO et al. (2001) haben bei einer Belüftungsrate des FM von  $1000 \text{ ml min}^{-1}$  einen pH-Anstieg von 6,5 auf 7,5 innerhalb des ersten Tages beobachtet, was eine Ammoniakentwicklung erklärt (s. Gleichung 3). Im Unterschied dazu trat bei den hier durchgeführten aeroben Versuchen mit  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Luft über einen Versuchszeitraum von 8 d eine sehr geringe pH-Erhöhung von nur 0,1 ein.

Der Abfall der Methankonzentration von ca. 220 auf 75 ppm beim Vergleich zwischen anaeroben und aeroben Bedingungen in Abb. 27 steht in Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur (AHLGRIMM & BREFORD, 1998; AMON, 1998; BENNDORF, 2001; HARTUNG E., 2001 a & b). AMON et al. (2006 b) und STEINFELD et al. (2006) haben eine andere Versuchsordnung als die hier beschriebene gewählt. Sie haben aerobe Bedingungen auch durch Durchleiten von Luft, anaerobe Bedingungen dagegen durch Nichtbehandeln des FM eingestellt. In ihren Versuchen sind unter aeroben Bedingungen die Methanemissionen um 40 % gesunken. Die Ammoniakemissionen dagegen sind um das Doppelte gestiegen, was nicht mit den Ergebnissen in dieser Arbeit übereinstimmt.

In der Diskussion um die Wirkung der Schadstoffe auf die Umwelt ist Ammoniak kein Optimierungskriterium, da es im Abluftwäscher entfernt wird. Wichtig ist für diesen Teilaspekt ein Vergleich der Emissionen von Methan und von Lachgas. Da in den Technikumsversuchen der Massenausstrag des Methans beim Umschalten auf aerobe

Bedingungen um  $107 \text{ mg d}^{-1}$  erniedrigt und der von Lachgas um  $0,8 \text{ mg d}^{-1}$  erhöht wurde, resultieren deshalb bei Berechnung des Treibhauspotentials auf einen 20-jährigen Zeithorizont mit einem 35-fach höheren Treibhauspotential für Methan und einem 310-fach höheren Treibhauspotential für Lachgas folgende Einzelbeiträge (IPCC, 2006):

Aerober Betrieb:  $2254 \text{ mg d}^{-1} \text{ CO}_2$  Äquivalente

Anaerober Betrieb:  $5751 \text{ mg d}^{-1} \text{ CO}_2$  Äquivalente

In der Gesamtbilanzierung folgt immer noch ein großer positiver Effekt von ca. 61 % für die Umwelt, der allerdings im Betrieb verifiziert werden musste.

### **Variation des Luftdurchsatzes**

Molekularer Sauerstoff kann in wässrigen Lösungen nicht in höheren Konzentrationen gespeichert werden. Um aerobe Bedingungen und keine negativen Auswirkungen auf aerobe Mikroorganismen durch mangelhafte Sauerstoffkonzentration sicherzustellen, empfiehlt SIMONS (1976), Sauerstoff kontinuierlich über die eingeleitete Luft dem FM zuzuführen.

Dieser Empfehlung wurde gefolgt, indem Luft unter Variation des Gasstromes durch den FM im Reaktionsbehälter geleitet wurde. Bei dieser Versuchsanordnung folgte die Emission an Schadstoffen aus deren Konzentration in der Luft und dem Durchsatz der Luft. Als Maßzahl dafür war die emittierte Gesamtmenge pro Tag in Tab. 24 heranzuziehen. Danach stieg die Emission von allen Schadgasen mit dem Luftdurchsatz. Zur Minimierung war ein möglichst geringer Volumenstrom zu wählen, der eben gerade ausreichte, eindeutig aerobe Bedingungen und keine Mischverhältnisse mit stark streuenden Werten im FM zu schaffen. Bei den in der Versuchsserie gewählten Werten war das bei  $100 \text{ ml min}^{-1}$  der Fall. Eine Übertragung dieses Wertes auf die Betriebsverhältnisse führte zu einem Durchsatz von ca.  $160 \text{ l min}^{-1}$ . Dieses Gasvolumen war gleichmäßig auf das FM-Volumen durch Dosiereinrichtungen zu verteilen. Nach SCHIER (2004) und THAER (1978) wird bei Mischverhältnissen von aeroben und anaeroben Bedingungen bevorzugt in Nebenreaktionen Lachgas gebildet, was nicht kontrollierbar ist. Nach BÉLINE & MARTINEZ (2002) und PETERSEN et al. (2005) wird Lachgas in aeroben Zonen durch die Nitrifizierung und in anaeroben Zonen durch die Denitrifizierung gebildet. SMITH & EVANS (1982) haben festgestellt, dass ein Wechsel zwischen Nitrifizierung und Denitrifizierung räumlich und auch zeitlich oder bei geringer Belüftungsrate stattfinden kann. Diese Publikationen erklären auch die stark streuenden Werte bei einem Luftdurchsatz von  $10 \text{ ml min}^{-1}$ .

Wie erwartet, fiel die Konzentration von Methan mit zunehmendem Luftdurchsatz von 410 ppm bei 50 ml min<sup>-1</sup> auf 22 ppm bei 4000 ml min<sup>-1</sup> aufgrund von Verdünnungseffekten. Das galt auch für Lachgas auf niedrigerem Niveau. Überraschend nahm die Konzentration des Ammoniaks von 17 ppm bei 50 ml min<sup>-1</sup> auf 78 ppm bei 4000 ml min<sup>-1</sup> zu. Die bei höherem Luftdurchsatz vorliegenden stärkeren Turbulenzen im System führten danach zu einem schnelleren Stoffaustausch, der im Falle des Ammoniaks den Verdünnungseffekt übertraf, was bei Methan und Lachgas nicht gegeben war.

### **Variation des pH unter aeroben Bedingungen**

In verschiedenen Durchströmungsversuchen mit Luft in der Pilotanlage wurde FM in saurem und alkalischem Medium eingesetzt (s. Kap. 3.1.2.3). Da in dieser Versuchsserie nur die Abhängigkeit der biochemischen Reaktionen des FM vom pH, also der Wasserstoffionenkonzentration, untersucht werden sollte, wurde Kalilauge zur pH-Einstellung gewählt. Die Kaliumsalze besitzen eine sehr gute Löslichkeit, was für eine geringere Neigung zur Niederschlagsbildung und Adsorption im FM spricht.

Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen wurde Schwefelsäure in den Technikumsversuchen eingesetzt, wobei zum Quervergleich mit Literaturangaben auch ein Versuch mit Salpetersäure durchgeführt wurde. Bei diesem Vergleich zeigten sich keine Unterschiede bei der Emission der Schadgase, was auch KROODSMA et al. (1994) und STEFFENS et al. (1990) berichten.

Bei den Versuchen zur pH-Variation in der Pilotanlage nahm nach Abb. 32 bis 34 die Emission von Ammoniak und Lachgas mit steigendem pH zu und die von Methan ab. Bei keinem Gas wurde sie weder im untersuchten sauren Bereich bis sogar pH 3,5 noch im entsprechenden alkalischen Bereich bis pH 8,2 vollständig bzw. wesentlich gemindert. Danach entfielen weitere Untersuchungen in der Pilotanlage mit der in der Literatur favorisierten Milchsäure, die als Verbindung zugegeben oder in situ aus Zucker erzeugt wird (BERG et al., 1998; BERG, 1997; CLEMENS et al., 2002 a; FROSCH & BÜSCHER, 2002; HÖRNIG et al., 1998; RICHTER & BERTHOLD, 1998).

Die gefundenen Ergebnisse bei der pH-Variation stehen im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur (BERG, 2002; BERG et al., 1998; BERG, 1997; CLEMENS et al., 2002 a; HÖRNIG et al., 1998; HÖRNIG et al., 1996 b; RICHTER & BERTHOLD, 1998), nach denen ab pH 4,5 bis 4,7 die Methan- und Ammoniakproduktion und ab pH 8 die Methanproduktion vollständig bzw. sehr stark inhibiert wird. Weiterhin hat BERG (2002) in

seinen Arbeiten bei pH 4,5 kein Lachgas gefunden, und er schlägt zur weiteren Emissionsminderung noch eine Abdeckung des FM vor. Die Literaturangaben gelten allerdings für anaerobe Bedingungen, auch wenn es die Autoren nicht ausdrücklich erwähnen, während die Versuche hier unter definierten aeroben Bedingungen durchgeführt wurden. Abweichend von den oben genannten Autoren nimmt die Ammoniakabgabe nach JENSEN (1974) und THAER (1978) mit steigendem pH zu. Der Geruch wird ab pH 8,2 bis 8,5 bedeutend. Die Befunde dieser beiden Autoren hinsichtlich der Ammoniakemissionen stimmen mit den berichteten Beobachtungen überein.

Da ein Absenken bzw. Anheben des pH durch Säure- oder Laugezugabe die Emissionen erhöht bzw. unverändert lässt, wurde der FM im Betriebsversuch so eingesetzt, wie er anfiel.

#### **Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz**

Der Durchströmungsversuch mit  $4000 \text{ ml min}^{-1}$  Luft in der Pilotanlage zeigte nach Zugabe von Baysilon, eines unverdünnten Silikonöles, keinerlei Schaumentwicklung mehr und eine deutliche Erniedrigung der Emissionen von Ammoniak und Methan, während die von Lachgas konstant blieben. Danach wirkte Baysilon nicht nur als wirkungsvoller Entschäumer bei der Belüftung von FM, wie SOMMER & HUSTED (1995 b) berichten, sondern zusätzlich auch als Inhibitor für die Freisetzung der genannten Schadgase. Dieses Produkt wurde für die Betriebsversuche bereitgestellt für den Fall, dass die Schaumbildung nicht mehr kontrollierbar ist. Weiterhin wurde es im Betrieb auf die Inhibitorwirkung untersucht. Da Baysilon eine grenzflächenaktive Substanz ist, scheint eine Überprüfung anderer wohldefinierter Substanzen dieser Verbindungsklasse auf inhibierende Wirkung sinnvoll.

### **5.3 Bewertung der Praxisergebnisse**

Der Schweinemaststall der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst stand für die Praxismessungen im Betrieb und Bewertung der Ergebnisse aus der Pilotanlage hinsichtlich der Praxistauglichkeit zur Verfügung. Nach den notwendigen Umbauten des Stalles und dem Aufbau der Versuchsanlage mit Belüftung des FM, Unterflurabsaugung und saurem Abluftwäscher wurden Messungen der Emissionen von Ammoniak, Lachgas und Methan aus einem Versuchs- und Kontrollabteil durchgeführt.

### **Versuchsaufbau im Betrieb**

In der Literatur werden aerobe Verfahren durch Belüften von FM unter nicht praxisüblichen Verhältnissen beschrieben. Es sind auch Arbeiten publiziert, die aufgrund fehlender Informationen nicht nachgearbeitet werden können. Bei diesem Stand des Wissens entfielen übertragbare Empfehlungen auf das Design der geplanten Anlagenmodule im Betrieb aus Publikationen.

Die vorliegenden FM-Kanäle wurden so umgebaut, dass unter dem Kontroll- und Versuchsabteil gleiche Bedingungen herrschten. „Totzonen“ wurden durch eingebaute V2A-Stahlbleche abgetrennt. Auf diese Weise herrschten im Kontrollabteil über das gesamte FM-Volumen gleiche anaerobe Bedingungen, und im Versuchsabteil lagen aerobe Bedingungen und keine Mischverhältnisse zwischen aerob/anaerob vor. Bei der späteren Interpretation der Ergebnisse in den Betriebsversuchen war nur noch die Tiefe des FM in beiden Zonen zu berücksichtigen.

### *Belüftungsanlage*

Der Aufbau des Belüftungsgitters aus einer Ringleitung mit großem Durchmesser und aus Belüftungsschläuchen mit kleinem Durchmesser, sowie die gewählten Maße dieser Bauelemente sorgten für geringe Druckschwankungen an den Querverstrebungen zu den Ausströmschläuchen. Damit waren feine Blasen in einem engen Verteilungsspektrum bei Strömungsgeschwindigkeiten von 80 und 160 l min<sup>-1</sup> gegeben, die das gesamte FM-Volumen gleichmäßig ausfüllten. Der Druck einer maximalen FM-Tiefe von 1,0 m liegt bei ca. 0,1 bar und damit deutlich niedriger als der Lufteingangsdruck von 0,5 bar bei einem Luftstrom von 80 l min<sup>-1</sup>. Eine Druckabnahme vom FM zur Luftseite hätte zu einem Ansaugen des FM geführt.

Die Zweckentfremdung der Belüftungsschläuche hatte sich bewährt. Sie sind zur lokal gesteuerten Tröpfchenbewässerung von Pflanzen im Gartenbau entwickelt worden, wobei über die Poren Wasser in Luft austritt. Hier dagegen wurde Luft durch die Poren in den FM geleitet. Bei der Feststellung des Ist-Zustandes wurde durch das Gitter keine Luft geleitet, dennoch trat keine Flüssigkeit aus dem FM durch die Poren in die Belüftungsschläuche ein. Weiterhin setzten sich die Poren während dieser Zeit nicht mit schlammigen Anteilen des FM zu. Das Belüftungsgitter konnte ohne besondere Maßnahmen wie kurzzeitige Druckerhöhung, Reinigung oder Reparaturen in Betrieb genommen werden.

### *Unterflurabsaugung*

Durch die Belüftung des FM kommt es ohne Absaugung zu verstärkten Ammoniakkonzentrationen im Stall, die zu einer Überschreitung des Grenzwertes führen. Nach der DFG (2008) liegt er bei 20 ppm für Stallluft. Weiterhin kommt es nach MEHLHORN (1979) ab 30 bis 49 ppm zu gesundheits- und leistungsbeeinträchtigenden Wirkungen. Daher wurde die eingeleitete Luft mit den ausgetriebenen Schadgasen durch eine gleichmäßige Unterflurabsaugung aus dem Stall entfernt. In Analogie zu Angaben aus der Literatur für eine Unterflurabsaugung (JUNGBLUTH et al., 2005) wurde mit einer breitflächigen Absaugung über zwei parallel liegende KG-Rohre und einer niedrigen Absauggeschwindigkeit gearbeitet. Weiterhin lag der Abstand zwischen der FM-Oberfläche und den KG-Rohren mit ca. 40 cm in der geforderten Größenordnung. Die gewählte Geometrie und das Anbringen von Tropf- und Abrisskanten um die Ansaugöffnungen verhinderten ein Mitreißen von Flüssigkeiten bis zum Ventilator. Bei einer Übertragung dieses Moduls auf andere Anlagen sind aber die dort herrschenden spezifischen Eigenschaften und Erfordernisse bei der Planung zu berücksichtigen.

In Vorversuchen wurde der Durchmesser der Absaugöffnungen und ihre Verteilung über die KG-Rohre variiert. Bei optimalem Verhältnis der Ansaugöffnungen zum Rohrquerschnitt nahm die Luftgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Drehfrequenz des Ventilators zu. Die niedrigen Schwankungsbreiten zwischen den einzelnen Öffnungen gewährleisteten eine gleichmäßige Absaugleistung der Schadgase.

In Betriebsversuchen wurde eine kontinuierliche und intermittierende Luftzufuhr im FM untersucht. Die intermittierende Belüftung lieferte die niedrigsten Emissionswerte von allen Schadgasen. Parallel dazu durchgeführte Analysen im Abteilinnenraum zeigten stark schwankende Ammoniakkonzentrationen in der Stallluft von Tier- und Arbeitsbereich, die auf ein nicht homogen verteiltes Ammoniak im Gasraum hinweisen. Die Mittelwerte im Gasraum lagen nur bei niedriger kontinuierlicher Belüftung im gesetzlichen Rahmen. Da bei der favorisierten intermittierenden Belüftung die Werte für den Arbeitsbereich bei 31,3 ppm und für das Tierbereich bei 27,5 ppm lagen, waren die Grenzwerte deutlich überschritten. Danach sind noch weitere Optimierungsarbeiten erforderlich.

### *Abluftwäscher*

Die Kombination der Kenndaten des Abluftwäschers, die Anwendung des Kreuzstromverfahrens mit niedrig konzentrierter  $H_2SO_4$  bei pH 3,0 und der Einsatz von Füllkörperelementen führten zu Reinigungsleistungen von 80 bis 87 %. Damit wurden die von HAHNE (2006), HÖLSCHER & BÜSCHER (2005) und SCHIER (2004) angegebenen



Werte voll erreicht. Der Einsatz des Tröpfchenabscheiders verhinderte wirkungsvoll das Mitreißen von Aerosolen in die Umgebung.

Die niedrige Säurekonzentration im Gaswäscher der Pilotanlage von 0,01 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde in Analogie zu Angaben in der Literatur gewählt (HAHNE, 2006; OECHSNER, 1991; DRIEMER & VAN DEN WEGHE, 1997; GUIZOU & BÉLINE, 2005). Sie bewährte sich in den Versuchen im Technikum und wurde deshalb auch im Betrieb eingesetzt. Die erzielten Reinigungsleistungen im Abluftwäscher beweisen danach eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse des Technikums auf den Betrieb. Die Verhältnisse im großen Maßstab wurden gut simuliert.

### *Analytik*

Zur Messung der Konzentration wurde der in den Technikumsversuchen bewährte Multigasmonitor Innova 1312 erfolgreich eingesetzt. Die Probenahme erfolgte über eine Membranpumpe, die die Gasproben durch beheizte PTFE-Schläuche hinter dem Probenahmebereich ansaugte. Dadurch konnten Abweichungen durch Verdünnung der Probe mit Umgebungsluft, Entstehung von Kondensat, Lösung von Ammoniak im Kondensat und Diffusion durch die Schlauchwand in die Umwelt verhindert werden (FROSCH & BÜSCHER, 2001). Zur Erfassung des Volumenstroms sollten ebenfalls kontinuierlich arbeitende Verfahren verwendet werden, um der jeweiligen Konzentration den entsprechenden Volumenstrom zuordnen zu können. Nach AHLGRIMM & BREFORD (1998), BÜSCHER & FROSCH (2001), BÜSCHER et al. (2001) und HARTUNG E. (1995) bieten sich aufgrund der guten Handhabung und der Möglichkeit dynamisch veränderte Luftraten exakt zu erfassen, Messventilatoren an. Sie wurden mit Erfolg eingesetzt.

### **Versuche im Betrieb**

Die Emissionen von allen Schadgasen nahmen im Kontrollabteil gegen die Zeit zu. Bei Ammoniak stieg der Wert von 4,29 auf 10,49 kg (6 d)<sup>-1</sup>, bei Lachgas von 0,43 auf 0,72 kg (6 d)<sup>-1</sup> und bei Methan von 7,45 auf 22,54 kg (6 d)<sup>-1</sup>. Eine Zunahme mit der Zeit war zu erwarten, da die FM-Tiefe und damit das gesamte FM-Volumen von 12 auf 16 m<sup>3</sup> zunahmen und die Tiere älter wurden. Nach SCHNEIDER & MENKE (1982) steigen die verdauungs-bedingten Emissionen der Tiere im Laufe der Mastzeit linear auf 5 l d<sup>-1</sup> an. Der beobachtete Anstieg der Kurven in dieser Arbeit kann allerdings nicht nur auf die Summe der beiden, in der Literatur beschriebenen, Effekte zurückgeführt werden. Die noch fehlenden Anteile sind mit anderen Veränderungen des Systems zu erklären, wie z.B. steigende Mikrobenaktivität.

### *Ist-Zustand*

Während die wöchentliche Emission des Ammoniaks im Versuchsabteil mit  $3,1 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  signifikant ( $p \leq 0,05$ ) niedriger als die Emissionen des Kontrollabteils mit  $4,3 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  lagen, stimmten sie beim Lachgas mit  $0,44$  bzw.  $0,43 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  und beim Methan mit  $7,5$  bzw.  $7,5 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  für Betriebsverhältnisse sehr gut überein. Für das unterschiedliche Verhalten des Ammoniaks liegen keine plausiblen Gründe vor.

### *Variante 1*

Auch bei dem Betriebsversuch in Variante 1 zeigten die Emissionskurven aller drei Schadstoffe qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie im Technikum. Mit Beginn der Belüftung wurden hohe Werte gefunden, die dann schnell in konstante Werte übergingen. Quantitativ wurden im Versuchsabteil für Ammoniak im gesamten Zeitraum  $4,0 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  und im Kontrollabteil  $4,6 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  emittiert. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von AMON et al. (2006 b), THAER (1978) und LUO et al. (2001), die in Laborversuchen eine höhere Emission von Ammoniak bei Luftzufuhr beobachtet haben. Die entsprechenden Werte in dieser Arbeit für Lachgas betragen  $0,56$  bzw.  $0,42 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  und für Methan  $7,7$  bzw.  $9,3 \text{ kg (6 d)}^{-1}$ . Danach wurden die Emissionen an Ammoniak um  $0,6 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  bzw.  $13 \%$  ( $p > 0,05$ ) und Methan um  $1,6 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  bzw.  $17 \%$  ( $p \leq 0,001$ ) erniedrigt und die für Lachgas um  $0,14 \text{ kg (6 d)}^{-1}$  bzw.  $25 \%$  signifikant ( $p \leq 0,001$ ) erhöht. Das Lachgas ist bei dieser Diskussion trotz der niedrigen Werte nicht zu vernachlässigen, da es ein sehr hohes Treibhauspotential besitzt. Eine Bilanzierung zeigt, dass durch die Belüftung im Versuchsabteil das Treibhauspotential nur geringfügig von 456 auf 443  $\text{kg CO}_2$ -Äquivalenten erniedrigt wurde.

### *Variante 2*

Eine Erhöhung des Luftdurchflusses in Variante 2 erhöhte die schon vorher vorhandene geringe Schaumdecke beträchtlich bis kurz vor die Absaugung, was nach LI (2000) zu erwarten war. Sie führte aber bei keinem Schadgas zu der Emissionskurve mit den zwei Bereichen. Die im FM gelösten bzw. adsorbierten Schadgase waren danach schon beim Einleiten von Luft mit der geringen Strömungsgeschwindigkeit in Variante 1 vollständig ausgetrieben. Die Emissionen an Ammoniak und Lachgas im Versuchsabteil erhöhten sich im Vergleich zum Kontrollabteil nicht signifikant. Im Unterschied dazu berichtet THAER (1978) von einer stärkeren Ammoniakentwicklung bei steigendem Luftdurchsatz.

Die erhöhten Lachgasemissionen bei Variante 2 wie auch die bei Variante 1 mit dem halben Luftdurchsatz stehen im Gegensatz zu Beobachtungen von AMON et al. (2006 b) und PAHL et al. (1997), nach denen beim Belüften eine geringere Emission dieses

Schadgases im Vergleich zu unbehandeltem FM stattfindet. Nach diesen Autoren wird die Erniedrigung durch Einstellen eines geeigneten Redoxpotentials und pH gesteuert, was nicht mit den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen übereinstimmt.

Nach STEINFELD et al. (2006) liegen geringere Methanemissionen durch FM-Belüftung vor. Das bestätigt diese Arbeit durch eine Minderung von 12,7 auf 5,8 kg (6 d)<sup>-1</sup> bzw. von 54 % ( $p \leq 0,001$ ).

Danach wurde das Treibhauspotential deutlich um 232 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente erniedrigt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen in der Pilotanlage bei Variation des Luftdurchflusses zeigt die Übereinstimmung bei den Ammoniak- und Lachgasemissionen. Auch dort nahm die Ammoniak- und Lachgasemission in Abb. 29 und 30 bei der Verdopplung des entsprechenden Luftdurchflusses sehr gering zu. Bei den Methanemissionen in Abb. 31 dagegen kann dieser Bereich wegen eines fehlenden Messwertes nicht beurteilt werden.

### *Variante 3*

Beim Zusatz einer alkoholischen Lösung von Baysilon auf den FM im Kanal unter dem Spaltenboden brach der Schaum sofort zusammen, tauchte allerdings nach drei Tagen in voller Höhe wieder auf. Die Emissionswerte dagegen zeigen keine Veränderungen zur Variante 2 ohne Entschäumer. Bei einem Vergleich dieser Befunde mit den Ergebnissen von der Pilotanlage zeigt die grenzflächenaktive Substanz nicht die erwarteten Effekte hinsichtlich Schaum und Emission.

Die unterschiedliche Formulierung der Wirksubstanz bei der Anwendung im Technikum und Betrieb ist in weiteren Arbeiten auf ihre Wirkung hinsichtlich Schaumdämpfung und Emissionsminderung zu überprüfen. In der Pilotanlage wurden wenige Milligramm konz. Silikonöl ohne Verdünnung auf den FM gegeben, die sich während der gesamten Versuchszeit als unlösliches Öl auf der Oberfläche befanden. Im Betrieb wurde zur besseren Verteilung des Silikonöls auf die große FM-Oberfläche eine entsprechende Menge des Entschäumers als 5 %-ige Lösung in Isopropanol angewendet.

Weiterhin sind zusätzliche Arbeiten unter gleichen Reaktionsbedingungen für Systeme mit und ohne Silikonöl im Betrieb erforderlich. Die Emissionen ohne Entschäumer in Variante 2 wurden nämlich mit denen mit Entschäumer in Variante 3 verglichen, wobei acht Tage zwischen beiden Versuchen lagen und eine Veränderung des FM-Systems in

dieser Zeit nicht beachtet wurde, was bei der Vielzahl von Parallel- und Folgereaktionen im FM auch nicht möglich ist.

SOMMER & HUSTED (1995 b) empfehlen nach ihren Arbeiten den Einsatz von Silikonölen als Schaumhemmer. Im Gegensatz dazu raten CUMBY (1987) und KARHUNEN (1988) von einem betrieblichen Einsatz dieser Produkte wegen hoher Kosten und nicht geklärter Folgewirkung als Dünger auf dem Acker ab. In ihrem Fall hat die große Anwendungsmenge von 20 bis 40 g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> die Unwirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie die Umweltbedenken begründet. Sie stehen im Widerspruch zu den Erfahrungen in der hier entwickelten Pilotanlage, wonach der Bedarf um Größenordnungen niedriger liegen sollte.

#### *Variante 4*

In Fortsetzung dieses Versuches wurde die Luft mit 320 l min<sup>-1</sup> in 1 h -Intervallen intermittierend zugeführt. Unter diesen Bedingungen wurden die günstigsten Emissionswerte beobachtet. Alle Schadgase wurden deutlich herabgesetzt. Ammoniak wurde von 10,5 kg (6 d)<sup>-1</sup> im Kontrollabteil auf 8,4 kg (6 d)<sup>-1</sup> bzw. 20 % ( $p \leq 0,05$ ) im Versuchsabteil erniedrigt. Bei Lachgas wurden die Werte von 0,72 auf 0,62 kg (6 d)<sup>-1</sup> bzw. 14 % ( $p \leq 0,001$ ) herabgesetzt. Auch AMON et al. (2006 b) und OSADA et al. (1995) bestätigen die Vorteile einer intermittierenden Arbeitsweise für die Lachgasemissionen. Die Methanabgabe in dieser Arbeit wurde von 22,5 auf 9,8 kg (6 d)<sup>-1</sup> bzw. 56 % ( $p \leq 0,001$ ) erniedrigt. Auch OSADA et al. (1995) haben bei einer intermittierenden Belüftung eine deutlich niedrigere Lachgasemission als bei einer kontinuierlichen gefunden, was hier bei einem Vergleich von den Varianten 1, 2 und 3 bestätigt wird. Die gefundene Methanminderung von 56 % liegt deutlich günstiger als die von ca. 40 %, über die AMON et al. (2006 b) in ihren Untersuchungen berichten. Eine Bilanzierung in der vorliegenden Arbeit lieferte danach eine Minderung um 476 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente.

#### *Messungen*

Bei allen Varianten im Kontroll- und Versuchsabteil wurden Redoxpotentiale über – 400 mV gemessen und teilweise entschieden höher. Mit Ausnahme der Variante 4 mit intermittierender Luftzufuhr nahm die Konzentration an Sauerstoff im FM mit steigender Luftzufuhr zu, die Methanbildung und das Redoxpotential ab. Das steht in Übereinstimmung mit Publikationen von AHLGRIMM & BREFORD (1998), AMON (1998), BENNDORF (2001) und HARTUNG E. (2001 a & b) nach denen eine wichtige Voraussetzung zur Methanbildung die Abwesenheit von Sauerstoff und ein Redoxpotential von – 300 mV ist.

Beide Parameter sind dennoch nicht als Steuergrößen geeignet, da die Sauerstoffkonzentration und das Redoxpotential bei Variante 4 nicht in die Reihe passen.

#### *Energieverbrauch*

Bei einem jährlichen Umtrieb von 2,6 lagen die Energiekosten für eine kontinuierliche Belüftung und Abluftwäsche bei 106 € pro Tier und die für eine intermittierende Belüftung und Abluftwäsche betragen 54 € pro Tier, wobei ein Preis von 19,58 ct (kWh)<sup>-1</sup> angenommen wurde. Danach wurden die variablen Kosten durch eine intermittierende Arbeitsweise um ca. die Hälfte gesenkt. Eine Optimierung des Prozesses bei der Luftzufuhr lässt eine weitere Reduktion erwarten. Für eine Kosten-Analyse des Verfahrens sind neben den variablen auch die fixen Kosten für die Anschaffung zu berücksichtigen, die erst beim Vorliegen einer Bauzeichnung abgeschätzt werden können. Solange durch die Minderung des Treibhauspotentials kein wirtschaftlicher Nutzen für die Landwirte erzielt wird, ist auch eine Kosten-Nutzen-Betrachtung hier nicht möglich.

### **5.4 Übertragbarkeit für das Scale Up und Praxistauglichkeit**

Ziel der Versuche im Technikum war die Simulation der Betriebsbedingungen, um die Auswahl der optimalen Parameter im Betrieb zu erleichtern und Aussagen für den geplanten Umbau treffen zu können.

Für die Gasanalytik hat sich der Multigasmonitor Innova 1312 der Firma LumaSense Technologies in den Technikums- und Praxisversuchen bewährt.

Die Eignung des entwickelten Reaktionsbehälters zur Simulation der Betriebsbedingungen und zur Einstellung von hohen und niedrigen Sauerstoffkonzentrationen im FM sowie von sauerstofffreiem FM zeigen die Ergebnisse der Technikumsversuche. So kam es unter aeroben Bedingungen zu 70 % niedrigeren Ammoniak- und Methanemissionen, jedoch zu 130 % höheren Lachgasemissionen im Vergleich zu anaeroben Bedingungen. Weiterhin wurde bei Variation des Luftdurchflusses deutlich, dass mit steigendem Durchfluss auch die Emissionen steigen.

Die Kurven der ausgetriebenen Schadgase in den Technikumsversuchen weisen fast alle einen Kurvenverlauf mit zwei Bereichen auf. Mit Beginn der Belüftung wurden hohe Werte gefunden, die dann schnell in konstante Werte einlaufen. Auch in der Praxis zeigen die Kurven aller Schadstoffe diesen Verlauf mit Beginn der Belüftung in Variante 1.

Die Technikumsversuche zur Variation des Luftdurchflusses zeigen, dass zur Minimierung der Emissionen ein möglichst geringer Volumenstrom zu wählen ist. Mischverhältnisse mit stark streuenden Werten wie bei einem Durchfluss von  $10 \text{ ml min}^{-1}$  dürfen allerdings nicht entstehen. Bei denen in der Versuchsserie gewählten Werten lag dieser bei  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , dessen Übertragung auf die Betriebsverhältnisse führte zu ca.  $160 \text{ l min}^{-1}$ . Bei diesem Durchfluss lagen die Emissionen in der Praxis an Ammoniak um 13 % und an Methan um 17 % niedriger. Die Lachgasemissionen stiegen hingegen um 25 %. Eine Verdopplung des Durchflusses bewirkte sogar eine Minderung von 54 % Methan. Ammoniak wurde nicht gemindert und Lachgas wurde um 5 % geringfügig gesteigert. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen in der Pilotanlage bei Variation des Luftdurchflusses zeigt gleiche Tendenzen bei den Ammoniak- und Lachgasemissionen. Für Methan kann keine Aussage getroffen werden, da hier ein Wert zur Beurteilung fehlt.

Mit Erhöhung des Durchflusses kam es in der Pilotanlage zur Schaumentwicklung, die auch bei den Betriebsversuchen auftrat. Der Zusatz von Baysilon zur Schaumbekämpfung zeigte im Technikum den sofortigen Zusammenbruch des Schaums und geminderte Emissionen. Auch im Betrieb brach der Schaum nach Ausbringung einer alkoholischen Lösung des Produktes sofort zusammen. Sein erneutes Auftauchen wird durch die unterschiedliche Formulierung der Wirksubstanz bei beiden Versuchen erklärt, was weiter untersucht werden sollte. Analoge Überlegungen gelten auch für die Emissionsminderung.

In den Absorptionsversuchen mit  $0,01 \text{ n H}_2\text{SO}_4$  der Pilotanlage fand die Ammoniakentfernung quantitativ in der ersten Absorptionsflasche statt. In Übereinstimmung damit wurde Ammoniak in stark verdünnter Schwefelsäure schnell weitgehend vollständig aus der Abluft im Betrieb absorbiert. Eine Reinigungsleistung des Abluftwäschers bis 87 % in den Praxisversuchen bestätigt das.

### **Praxistauglichkeit**

Während eine FM-Belüftung in der Literatur bisher nur auf Laborebene durchgeführt worden ist, wurde in dieser Arbeit ein praxistaugliches Verfahren in modularere Bauweise entwickelt, mit dem die Methan- und Lachgasemissionen von gelagertem FM in Schweineställen deutlich gemindert werden. Alle entwickelten Module haben sich in einem Langzeitversuch bewährt und können so eingesetzt werden, wie sie in der Arbeit beschrieben sind. Allerdings müssen sie je nach Bausituation angepasst werden und sollten einen genügenden Spielraum hinsichtlich der Betriebseinstellungen aufweisen.

Durch intermittierende Belüftung mit ca.  $10 \text{ l min}^{-1} \text{ m}^{-3}$  FM über Gittersysteme aus Speziälschläuchen im FM wurden die Emissionen um mehr als 46 % gesenkt. Die Angaben der Literatur von 40 % werden damit sogar noch übertroffen. In einer neu entwickelten Pilotanlage wurden die Parameter pH, Luftstrom und Gasart vorher im kleinen Maßstab getestet. Aufgrund dieser Technikumsergebnisse wurde in Abhängigkeit vom Volumen des FM der für die Praxis benötigte Luftvolumenstrom kalkuliert.

Das Bauprinzip der Gitter kann problemlos in der Praxis eingesetzt werden, wobei die Gitter auf die entsprechende Fläche des FM-Kanals auszulegen sind. Wichtig ist, dass sie am Boden gegen Auftrieb fixiert sind und die Leitungen zur Luftzuführung beim Bau berücksichtigt werden. Die Luftproduktion sollte durch ein oder mehrere leistungsstarke Geräte erfolgen. Aufgrund der erheblichen Geräusch- und Wärmeproduktion sollten sie aber nicht in unmittelbarer Nähe zu den Tieren positioniert sein. Die Kapazität der Belüftung sollte so ausgelegt sein, dass ausreichend Spielraum hinsichtlich des Durchflusses und der Intervalle gegeben ist. Besonders die Belüftungsintervalle sowie die Leistungsstärke der Kompressoren entscheiden maßgeblich über den Energieverbrauch.

Die Unterflurabsaugung sollte als Zentralabsaugung mit anschließender Abluftwäsche direkt beim Bau des Stalles Berücksichtigung finden. Eine Verbesserung der Stallluft wird damit sehr wahrscheinlich gemacht. Weiterhin liegen die Kosten einer nachträglich installierten Unterflurabsaugung um Größenordnungen höher.

Die entwickelte Pilotanlage erweitert den vorhandenen Kenntnisstand. Sie lieferte reproduzierbare Ergebnisse und erwies sich als gute Basis, um die Parameter des Prozesses in kleinem Maßstab zu untersuchen. Veränderungen für die Praxis können so schon vorab auf ihre Tauglichkeit hin überprüft werden.

## 5.5 Ausblick

Die Umweltbelastung mit den Schadgasen Ammoniak, Lachgas und Methan aus dem FM von Nutztierhaltungsanlagen kann durch Einleiten von Luft in den FM, eine Unterflurabsaugung und eine nachfolgende saure Wäsche der Abluft nahezu halbiert werden. Die Machbarkeit dieses Verfahrens ist nach technischen Gesichtspunkten sichergestellt. Seine Einführung in den Markt erscheint möglich, wenn ein höherer Fleischpreis akzeptiert wird bzw. die Politik diese Maßnahme zum Umweltschutz fördert.

Zusätzliche Arbeiten zu diesem Thema erscheinen sinnvoll, um die Kosten zu senken und die Effizienz des Verfahrens zu erhöhen, damit die Chancen für eine Markteinführung weiter steigen. Die intermittierende Belüftung ist das Verfahren der Wahl, da es bei den geringsten Kosten die beste Effizienz aufweist. Mit der nun verfügbaren Pilotanlage können Variationen zur Optimierung der Kosteneffizienz durchgeführt werden. Die Ergebnisse können dann anschließend in einem Langzeitversuch im praktischen Betrieb verifiziert werden. Auch für diese Arbeit stellen die vorhandenen Anlagenteile zum Belüften, Absaugen, Abluftwaschen und Analysieren die Grundlage dar. Bei diesen Versuchen gilt es dann auch eventuelle negative Auswirkungen des hohen Verbrauchs an Prozessenergie auf das Treibhauspotential zu berücksichtigen.

Der Betriebsversuch mit der intermittierenden Luftzufuhr lieferte nicht akzeptable Ammoniakkonzentrationen im Abteilinnenraum für den Tier- und Arbeitsbereich des Menschen. Hier ist bei Scale-Up Versuchen im Betrieb zusätzlich zu den oben erwähnten Optimierungen eine deutliche Verbesserung anzustreben. Das Verhältnis von Belüftung zur Absaugung und das Design der Absaugvorrichtung sind weiter zu entwickeln.

Wenn weiterführende Arbeiten zur Formulierung von Silikonöl die in der Pilotanlage gefundenen emissionsmindernden Aktivitäten dieser Substanz im Betrieb bestätigen, erscheint ein Screening von anderen wohldefinierten, grenzflächenaktiven Substanzen auf diese Eigenschaften hin in der Pilotanlage sinnvoll.

Eine mögliche wirtschaftlich interessante Anwendung der im Abluftwäscher anfallenden Ammoniumsulfatlösung liegt bei der Herstellung von flüssigen Düngern für den Gartenbau. Die gewünschte Zusammensetzung ist durch Zugabe der noch fehlenden Inhaltsstoffe einzustellen. In diesem Fall sollte statt der Schwefelsäure Salpetersäure oder Phosphorsäure bzw. eine Mischung dieser Säuren eingesetzt werden. Carbamid, Kalilauge und wasserlösliche Spurenelemente werden hinzugegeben.



Die Übertragbarkeit des optimierten Verfahrens auf andere Tierarten und Stallsysteme scheint möglich, muss aber im Detail überprüft werden. Nach Vorversuchen in der Pilotanlage des Technikums können diese Ergebnisse in Betriebsanlagen angewendet werden. Dazu kann die vorhandene Pilotanlage ohne Veränderungen übernommen werden, und die Umbauten im Schweinestall sind analog auf die zu untersuchenden Anlagen anzupassen.

## 6 Zusammenfassung

Die Emissionen an Treibhausgasen müssen in Deutschland mit Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls um 21 % gesenkt werden, was einer Minderung von 53 % Methan und 30 % Lachgas entspricht. Die Landwirtschaft ist zweitgrößter Emittent dieser Gase auch durch die Lagerung und Ausbringung von FM. Nach aktuellen Entwicklungen findet zusätzlich eine Ausweitung der Tierhaltung statt und somit auch eine Steigerung der Emissionen.

Ziel der Arbeit war es ein Verfahren zu entwickeln, dass durch Belüftung von Schweine-FM die Ammoniak-, Lachgas- und Methanemissionen deutlich mindert. Eine Unterflurabsaugung sollte die Bedingungen für Mensch und Tier im Stall verbessern, und die mit Ammoniak angereicherte Abluft sollte durch einen sauren Abluftwäscher geleitet und davon befreit werden. Weiterhin sollte das Konzept in anderen FM-basierten Tierhaltungsanlagen kostengünstig nachrüstbar sein.

Danach wurde zunächst eine Pilotanlage entwickelt, die reproduzierbare Ergebnisse lieferte und sich zur Einstellung von niedrigen und hohen Sauerstoffkonzentrationen im FM eignete. Die Verhältnisse der Pilotanlage konnten auf den Betrieb übertragen werden, so dass die Parameter vorher im kleinen Maßstab im Technikum untersucht wurden. Eine Simulation der Betriebsverhältnisse war somit möglich. Der Vorteil der Belüftung wurde nachgewiesen, indem die Emissionen unter anaeroben und aeroben Bedingungen analysiert und miteinander verglichen wurden. Zur Minimierung der Methan- und Lachgasemissionen war ein möglichst geringer Volumenstrom zu wählen, der eben gerade ausreicht, eindeutig aerobe Bedingungen und keine Mischverhältnisse mit stark streuenden Werten im FM zu schaffen. Denn je höher der Luftdurchfluss durch den FM, desto stärker war die Austreibung an Ammoniak und der Massenausstrag aller Gase.

Für den Betrieb wurden Anlagen zur Belüftung, Absaugung, Abluftreinigung und Analyse der Gaszusammensetzungen in modularer Bauweise entwickelt. Das Design der Module bewährte sich in einem Langzeitversuch in einem Abteil des klimaregulierten Kammstalles für 160 Mastschweine der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst der Universität Bonn. Die einzelnen Bauelemente können auf andere Ställe für Schweine mit FM übertragen werden, wobei sie vorher an die spezifischen Situationen des neuen Betriebes

anzupassen sind. Das gilt auch für Ställe von anderen Tieren in denen ein FM mit vergleichbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften vorliegt.

Bei stündlich intermittierender Belüftung kam es im Betrieb mit einem Luftvolumenstrom von  $7,2 \text{ m}^3$  pro  $\text{m}^3$  FM und Tag zu einer Minderung von 14 % für Lachgas und von 56 % für Methan. Das Treibhauspotential für die FM-Lagerung in Deutschland würde von 10,592 auf  $5,728 \cdot 10^6$  t  $\text{CO}_2$ -Äquivalente und somit um 46 % gesenkt. Die Parameter Sauerstoffkonzentration und Redoxpotential waren als Steuergröße jedoch nicht geeignet.

Zusätzlicher Vorteil des neu entwickelten Verfahrens ist die Austreibung von Ammoniak und anschließende Bindung im Abluftwäscher. Die Anwendung des Kreuzstromverfahrens mit schwach konzentrierter Schwefelsäure bei pH 3,0 und der Einsatz von Füllkörperelementen führten zu Reinigungsleistungen von durchschnittlich 80 bis 87 % im Abluftwäscher.

Wird die gesamte Abluft zentral über eine Unterflurabsaugung abgeführt, sind durch die Minderung der Schadstoffe auch verbesserte Bedingungen für Mensch und Tier im Stall zu erwarten. Weiterhin wird so die gesamte Abluft im sauren Wäscher behandelt und die Ammoniakemissionen sinken weiter.

Die Energiekosten einer intermittierenden Belüftung und Abluftwäsche lagen bei 54 € pro Mastschwein, wobei ein aktueller Strompreis von  $19,58 \text{ ct (kWh)}^{-1}$  angenommen wurde. Für die Gesamtkosten des Verfahrens sind neben den variablen auch die fixen Kosten für die Anschaffung zu berücksichtigen, die erst bei Vorliegen einer konkreten Bausituation präzise quantifiziert werden können.

Das entwickelte Verfahren ist fertig zur Markteinführung. Ein Interesse in der Praxis dürfte allerdings wegen der hohen Kosten erst bei stark veränderten Rahmenbedingungen zu erwarten sein, für die Entscheidungen in der Umweltpolitik erforderlich sind.

## 7 Literaturverzeichnis

- AHLGRIMM H.-J. & BREFORD J. (1998)  
Methanemissionen aus der Schweinemast  
Landbauforschung Völkenrode, 1, 26-34.
- ALLEMAN J.E. (1984)  
Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems  
Wat. Sci. Tech., 17, 409-419.
- ALZCHEM (2006)  
Alzogur-Gülle in Biogasanlagen einsetzen?  
Alzogur - Stallhygiene von Anfang an, 11.
- AMON B., AMON T. & CLEMENS J. (2006 a)  
Ammoniak- und Lachgasemissionen während der Lagerung und nach der  
Ausbringung von Biogasgülle  
KTBL – Tagung „Emissionen der Tierhaltung – Messung, Beurteilung und  
Minderung von Gasen, Stäuben und Keimen“  
5.-7. Dezember Kloster Banz, Bad Staffelstein.
- AMON B., KRYVORUCHKO V., AMON T. & ZECHMEISTER-BOLTENSTERN S. (2006 b)  
Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application  
of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment  
Agriculture, Ecosystems and Environment, 112, 153-162.
- AMON B. (1998)  
NH<sub>3</sub>-, N<sub>2</sub>O- und CH<sub>4</sub>-Emissionen aus der Festmistabdehnung für Milchvieh Stall  
– Lagerung – Ausbringung  
Dissertation, Wien.
- AMON B., AMON T. & BOXBERGER J. (1998)  
Untersuchungen der Ammoniakemissionen in der Landwirtschaft Österreichs zur  
Ermittlung der Reduktionspotentiale und Reduktionsmöglichkeiten  
Institut für Land-, Umwelt- und Energietechnik der Universität für Bodenkultur, VDI  
331, Wien.
- AMON T., GRONAUER A., STANZEL H. & BOXBERGER J. (1992)  
Verfahrenstechnik der Lagerung und Aufbereitung von Flüssigmist  
Neue Techniken zum umweltgerechten und wirtschaftlichen Einsatz von  
mineralischen und organischen Düngern – Lösungsansätze – Folgen  
Landtechnik Schrift, 2, 55-63.
- BALSSSEN E. (1981)  
Separierung und Belüftung von Schweineflüssigmist  
Dissertation, VDI 61, Kiel.
- BEER K., KORIATH H. & PODLESACK W. (1990)  
Organische und mineralische Düngung  
Deutscher Landwirtschaftsverlag, 85 ff..

- BÉLINE F, DAUMER M.L. & GUIZIOU F. (2004)  
Biological Aerobic Treatment of pig slurry in France: Nutrients removal efficiency and separation performances  
Transactions of the ASAE, 47, 857-864.
- BÉLINE F. & MARTINEZ J. (2002)  
Nitrogen transformations during biological aerobic treatment of pig slurry: effect of intermittent aeration on nitrous oxide emissions  
Bioresource Technology, 83/3, 225-228.
- BÉLINE F., MARTINEZ J., MAROL C. & GUIRAUD G. (2001)  
Application of the <sup>15</sup>N techniques to determine the contributions of nitrifications and denitrifications to the flux of nitrous oxide from aerated pig slurry  
Wat. Res., 35, 2774-2778.
- BENNDORF R. (2001)  
Klimarelevante Wirkungen von Lachgas und Methan  
Emissionen der Tierhaltung, KTBL Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- BERG T. (2008)  
Persönliche Mitteilung, unveröffentlicht.
- BERG W., BRUNSCH R. & PAZSICZKI I. (2006)  
Greenhouse gas emissions from covered slurry compared with uncovered during storage  
Agriculture, Ecosystems & Environment, 112, 129-134.
- BERG W. (2002)  
Emissionsminderung durch pH-Wert senkende Gülleabdeckung ?  
Landtechnik, 57, 274-275.
- BERG W., HÖRNIG G. & TÜRK M. (1998)  
Güllebehandlung mit Milchsäure  
Landtechnik, 53, 378-379.
- BERG W. & HÖRNIG G. (1997)  
Emission Reduction of Slurry by Acidification – Investigations and Assessment  
Proceedings of the International Symposium on Ammonia and Odour Control,  
459 - 466.
- BERG W. (1997 a)  
Emissionsminderung in der Tierhaltung durch den Einsatz von  
Fermentationsprodukten  
Institut für Agrartechnik Bornim, Forschungsbericht.
- BERG W. (1997 b)  
Minderung von Emissionen aus der Tierhaltung  
Landtechnik, 52, 262-263.
- BILTZ H. & BILTZ W. (1960)  
Ausführung quantitativer Analysen  
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 122.

- BOCK E., KOOPS H. & HARMS H. (1989)  
Nitrifying Bacteria  
Wis. Science Tech. Publishers, 42, 81-96.
- BOCK E., WILDERER P.A. & FREITAG A. (1988)  
Growth of Nirobacter in the absence of dissolved oxygen  
Wat. Res., 22, 245-250.
- BORNMAN J.F., EVERT R.F., MIERZWA R.J. & BORNMAN C.H. (1986)  
Fine structural effects of UV radiation on leaf tissue of Beta vulgaris Worrest  
Stratospheric ozone reduction, solar ultraviolet radiation and plant life NATO ASI  
series G 8  
Springer Verlag, Heidelberg.
- BOURSIER H., BÉLINE F. & PAUL E. (2005)  
Piggery wastewater characterisation for biological nitrogen removal process design  
Bioresource Technology, 96, 351-358.
- BOXBERGER J., EICHHORN K. & SEUFERT H. (1994)  
Stallmist fest und flüssig – Entmisten, Lagern, Ausbringen  
2. Auflage, Beton-Verlag, Düsseldorf.
- BROSE G. (2000)  
Emission von klimarelevanten Gasen, Ammoniak und Geruch aus einem  
Milchviehstall mit Schwerkraftlüftung  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 362, Dissertation Hohenheim.
- BRUNSCH R. (1997)  
Methodical Aspects Relating the Results of Multigas monitoring and Multipoint  
sampling  
Proceedings of the International Symposium on Ammonia and Odour Control,  
185-191.
- BURGSTALLER G., BIEDERMANN G., HUBER M., PAHMEYER L. & RATSCHOW J.-P.  
(1999)  
Handbuch Schweineerzeugung  
DLG-Verlag, Frankfurt am Main, 223.
- BÜSCHER W. & FROSCH W. (2001)  
Erfahrungen mit Messventilatoren zur Luftvolumenstrombestimmung  
Landtechnik, 56, 96-97.
- BÜSCHER W., NESER S. & GRONAUER A. (2001)  
Messmethoden zur Luftvolumenstromermittlung in zwangsbelüfteten Ställen  
Messmethoden für die Ammoniakemissionen, KTBL Schrift 401  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- BÜSCHER W., HARTUNG E. & LAIS S. (1996)  
Ammoniakemissionen aus Schweineställen senken  
Landtechnik, 51, 160-161.
- BÜSCHER W. (1995)  
Ammoniakfreisetzung aus zwangsbelüfteten Stallanlagen mit Flüssigentmischung –  
Ansätze zu deren Reduzierung –  
Agrartechnische Berichte, VDI 27, Habilitation, Hohenheim.

- CANH T.T., AARNINK A.J.A., MROZ Z., JONGBLOED A.W., SCHRAMA J.W. & VERSTEGEN M.W.A. (1998)  
Influence of electrolyte balance and acidifying calcium salts in the diet of growing-finishing pigs on urinary pH, slurry pH and ammonia volatilisation from slurry  
Livestock Production Science, 56, 1-13.
- CHRISTEN H.R. (1971)  
Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie  
3. Auflage, Verlag Sauerländer Aarau, Salle Verlag, Frankfurt am Main, 390-391.
- CLEMENS J. (2008)  
Treibhausgasemissionen aus Flüssigmist und Biogasgülle  
23. Wissenschaftliche Fachtagung, 29.01.2008 der Universität Bonn, Lehr- und Forschungsschwerpunkt „Umwelt- und Standortgerechte Landwirtschaft“.
- CLEMENS J. (2006)  
Persönliche Mitteilung, unveröffentlicht.
- CLEMENS J., BERGMANN S. & VANDRÉ R. (2002 a)  
Reduced Ammonia Emissions from Slurry after Self-Acidification with Organic Supplements  
Environmental Technology, 29, 429-435.
- CLEMENS J., WOLTER M., WULF S. & AHLGRIMM H.-J. (2002 b)  
Methan- und Lachgasemissionen bei der Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdüngern  
Emissionen der Tierhaltung – Grundlagen, Wirkungen, Minderungsmaßnahmen, KTBL-Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- CRUTZEN P.J. (1981)  
Atmospheric chemical processes for the oxides of nitrogen including nitrous oxide  
Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide  
Wiley Verlag, New York.
- CRUTZEN P.J., ASSELMANN J. & SEILER W. (1986)  
Methane Production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna and flora  
Tellus, 38 B, 3-4, 271-284.
- CUMBY T.R. (1987)  
A Review of Slurry Aeration, 2. Mixing and Foam Control, 157-173.
- DÄMMGEN U. (2007)  
Calculations of Emissions from German Agriculture – National Emission Inventory Report (NIR) 2007 for 2005, Tabellen  
Landbauforschung Völkensrode FAL Agricultural Research, Sonderheft 304 A.
- DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (DFG) (2008)  
MAK- und BAT-Werte Liste 2001, Senatskommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 37  
WILEY Verlag, Weinheim.

- DOIG P.A. & WILLOUGHBY R.A. (1971)  
Response of swine to atmospheric ammonia and organic dust  
J. Amer. Vet. Med. Assoc., 159, 1353-1361.
- DRIEMER J. & VAN DEN WEGHE H. (1997)  
Nitrous Oxide Emissions During Nitrification and Denitrification of Pig Manure  
Proceedings of the International Symposium on Ammonia and Odour Control  
389-396.
- EDER B. & SCHULZ H. (2006)  
Biogas Praxis  
Ökobuch Verlag, Staufen.
- ENQUETE-KOMMISSION (EK) (1994)  
Schutz der grünen Erde  
Dritter Bericht der Enquete-Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“ des  
12. Deutschen Bundestages  
Economica Verlag, Bonn.
- FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE (FNR) (2006)  
Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung  
FNR, Gülzow.
- FLACHOWSKY G. & BRADE W. (2007)  
Potenziale zur Reduzierung der Methan-Emissionen bei Wiederkäuern  
Züchtungskunde, 79, 417-465.
- FORDHAM A.W. & SCHWERTMANN U. (1977)  
Composition and reactions of liquid manure (Gülle), with particular reference to  
phosphate: III. pH-buffering capacity and organic components  
Journal of Environmental Quality, 6/2, 140-144.
- FROSCH W. (2004)  
Experimentelle Untersuchungen zum Einsatz von Flüssigmist-Additiven zur  
Emissionsminderung umweltrelevanter Gase und Verbesserung der  
Fließeigenschaften des Flüssigmistes – dargestellt am Beispiel der Ferkelaufzucht –  
Habilitation, Halle.
- FROSCH W. & BÜSCHER W. (2001)  
Einsatz chemischer Flüssigmist-Additive zur Emissionsminderung  
Emissionen der Tierhaltung und Beste Verfügbare Techniken zur  
Emissionsminderung, KTBL-Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- FROSCH W. & BÜSCHER W. (2002)  
Flüssigmist-Additive zur Minderung von Ammoniak- und Methanemissionen  
Landtechnik, 57, 168-169.
- FUG (2001)  
Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“ – Ammoniak und Ammonium für Mensch  
und Umwelt  
<http://www.umwelt-misterium.bayern.de>.



- GALLMANN E. (2003)  
Vergleich von zwei Haltungssystemen für Mastschweine mit unterschiedlichen Lüftungsprinzipien – Stallklima und Emissionen  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 404, Dissertation, Hohenheim.
- GREPMEIER M. (2002)  
Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzygeregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Fettbettanteil  
Dissertation, München
- GROENENSTEIN C.M. & VAN FAASSEN H.G. (1996)  
Volatilization of ammonia, nitrous oxide and nitric oxide in deep-litter systems for fattening pigs  
J. Agric. Research, 65, 269-274.
- GUIZIOU F. & BÉLINE F. (2005)  
In situ measurement of ammonia and greenhouse gas emissions from broiler houses in France  
Bioresource Technology, 96, 203-207.
- HAIDER K. & HEINEMEYER O. (1990)  
Klimaveränderungen und Landbewirtschaftung (Teil 1) Distickstoffoxid – N<sub>2</sub>O  
Landbauforschung Völkenrode, 117 (Sonderheft), 47-56.
- HAHN J. & JUNGE C. (1977)  
Atmospheric nitrous oxide, A critical Revue  
Zeitschrift für Naturforschung, Teil A, H.32a, 190-214.
- HAHNE J. (2006)  
Abluftreinigung für Tierhaltungsanlagen, KTBL-Schrift 451  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- HAHNE J., HESSE D. & VORLOP K.D. (1999)  
Spurengasemissionen aus der Mastschweinehaltung  
Landtechnik, 54, 180-181.
- HARTUNG E. (2001a)  
Methan- und Lachgas-Emissionen der Rinder-, Schweine- und Geflügelhaltung  
Emissionen der Tierhaltung und Beste Verfügbare Techniken zur Emissionsminderung, KTBL-Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- HARTUNG E. (2001b)  
Ammoniak-Emissionen der Rinderhaltung und Minderungsmaßnahmen  
Emissionen der Tierhaltung und Beste Verfügbare Techniken zur Emissionsminderung, KTBL-Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- HARTUNG E. & MONTENY G.-J. (2000)  
Emission von Methan und Lachgas aus der Tierhaltung  
Agrartechnische Forschung, 6, 62-69.
- HARTUNG E. & BÜSCHER W. (1995)  
Factors influencing the transition from slurry  
Landtechnik, 50, 164-165.

- HARTUNG E. (1995)  
Entwicklung einer Messmethode und Grundlagenuntersuchung zur Ammoniakfreisetzung aus Flüssigmist  
Forschungsbericht Agrartechnik, Dissertation, Hohenheim.
- HARTUNG J. (1990)  
Wirkungen von Ammoniak auf Nutztiere  
Ammoniak in der Umwelt, Kreisläufe, Wirkungen und Minderungen  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- HEMMERSBACH W.A. (1984)  
Wärmeleistung und Prozeßwärmenutzung bei der aeroben Aufbereitung von Schweineflüssigmist  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 89, Dissertation, Bonn.
- HENDRIKS H. (1993)  
Reduzierung von Ammoniak-Emissionen  
Landtechnik, 51, 340-341.
- HENNIG H., WIEßENFELS M. & FRANZ H. (1976)  
Grundlagen der Chemie für Mediziner  
Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 137.
- HESSE D. (1994)  
Comparison of different old and new fattening pig husbandries with focus on environmental and animal welfare  
XII World Congress on Agricultural Engineering, CIGR, Mailand, 559-566.
- HEYER J. (1994)  
Studienprogramm Landwirtschaft  
Enquete-Kommission Schutz der Erdatmosphäre des Deutschen Bundestages  
Economis Verlag, Bonn, Kap. C, 1-91.
- HILTHORST M.A., HUIS IN'T VELD J.W.H. & MONETNY G.J. (2004)  
Methane Emissions from Housing Systems for Dairy Cows  
Green House Gas Emissions, Mitigation Options and Strategies  
Kongressband 10.-12.02.2004, 243-244.
- HOEKSMAN P., VERDOES N. & MONTENY G.J. (1993)  
Two options for manure treatment to reduce ammonia emission from pig housing  
Proceedings of the first International Symposium on nitrogen flow in pig production and environmental consequences  
Wageningen, 08.06.-11.06.1993.
- HOLLEMAN A.F. & WIBERG E. (1958)  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie  
101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin.
- HOLM-MÜLLER K. (2008)  
Einbeziehung der Landwirtschaft in den Europäischen Emissionshandel für Klimagase – Auswirkungen auf Wohlfahrt und landwirtschaftliches Einkommen  
23. Wissenschaftliche Fachtagung, 29.01.2008 der Universität Bonn, Lehr- und Forschungsschwerpunkt „Umwelt- und Standortgerechte Landwirtschaft“.

- HÖLSCHER R. (2006)  
Nachrüstlösungen zur Emissionsminderung dezentral entlüfteter Stallungen zur Schweinemast  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 446, Dissertation, Bonn.
- HÖLSCHER R. & BÜSCHER W. (2005)  
Nachrüstlösungen zur Abluftreinigung bei dezentraler Ablufführung in Altställen für die Schweinemast  
7. Tagung Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung 2005  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- HÖRNIG G., BERG W. & TÜRK M. (1998)  
Emissionsminderung durch Ansäuern von Gülle  
Landtechnik, 53, 146-147.
- HÖRNIG G., BERG W. & TÜRK M. (1996 a)  
Effect of feed and slurry additives on ammonia emission and slurry properties  
Abstract 96 E – 028 zur AgEng 1996 in Madrid.
- HÖRNIG G., BERG W., TÜRK M. & MÉSZÁROS G. (1996 b)  
Reduction of harmful gas emissions and improvement of slurry properties by use of feed and slurry additives  
Workshop on animal waste management, Gödöllő, Hungary.
- HOUGHTON J.T., JENKINS G.J. & EPHRAUMS J.J. (Hrsg.) (1990)  
The IPCC Scientific Assessment, Cambridge University Press, Cambridge.
- HOY S., MÜLLER K. & WILLIG R. (1997)  
Ammoniak- und Lachgasemissionen – Auswirkungen verschiedener Tiefstreuhaltungssysteme für Mastschweine  
Landtechnik, 52, 1, 40-41.
- HOY S. (1997)  
Die Kompoststallhaltung von Mastschweinen - Schlussfolgerungen aus dem Vergleich von sieben Systemen  
Tiergerechte Haltungssysteme für landwirtschaftliche Nutztiere, IGN-Tagungsband, FAT-Schriftenreihe, 45, 73-83.
- HOY S. (1995)  
Multigasmonitoring – Ergebnisse aus der Schweine- und Hähnchenmast  
Landtechnik, 5, 270-271.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (2006)  
2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories  
Volume 4  
<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol4.htm>.
- JEFFREY E.A., BLACKMAN W.C. & RICKETTS R.L. (1964)  
Aerobic and anaerobic digestion characteristics of livestock wastes  
Engineering Experiment Station Series, Nr. 57, University of Missouri, Rolla, Mo.
- JENSEN B.B. (1996)  
Methanogenesis in monogastric animals  
Environmental Monitoring and Assessment, 42, 99-112.

- JENSEN F.-H. (1974)  
Geruchsminderung durch Umwälzbelüftung, KTBL-Schrift 186  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- JUNGBLUTH T., BÜSCHER W. & KRAUSE M. (2005)  
Technik in der Tierhaltung  
Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 245.
- JUNGBLUTH T. & BÜSCHER W. (1996)  
Reduction of Ammonia Emissions from Piggeries  
ASAE Paper No. 964091  
ASAE Annual International Meeting, Phoenix, Arizona.
- KAISER S. (1999)  
Analyse und Bewertung eines Zweiraumkompoststalls für Mastschweine unter besonderer Berücksichtigung der gasförmigen Stoffströme  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 334, Dissertation, Göttingen.
- KARHUNEN J. (1988)  
Heat Through Composting of Liquid Manure  
State Research Institute of Engineering in Agriculture and Forestry, Finland.
- KEMME P.A., JONGBLOED A.W., DELLAERT B.M. & KROL-KRAMER F. (1993)  
The use of a *Yucca schidigera* extract as „urease inhibitor” in pig slurry  
Proceedings of the First International Symposium on nitrogen flow in pig production and environmental consequences  
Wageningen, 08.06.-11-06.1993.
- KINSMANN R., SAUER F.D., JACKSON H.A. & WOLYNETZ M.S. (1995)  
Methane and Carbon Dioxide Emissions from Dairy Cows in Full Lactation Monitored over a Six-Month Period  
Journal of Dairy Cows, 78, 2760-2766.
- KIRCHGEßNER M. (1997)  
Tierernährung  
10. Auflage, DLG-Verlag, Frankfurt am Main, 121.
- KRAUSE K.-H. & LINKE S. (2001)  
Einfluss der Luftrate auf Temperatur und Schadgaskonzentration  
Landtechnik, 56, 114.
- KRAUSE K.-H. & JANSEN J. (1987)  
Stallinterne Beeinflussung der Gesamtemissionen aus Tierhaltungen  
Grundlagen Landtechnik, 37, 2313-2320.
- KROEZE C., MOSIER A. & BOUWMAN L. (1999)  
Closing the global N<sub>2</sub>O budget: a retrospective analysis 1500-1994  
Global Biogeochemical Cycles, 13 (1), 1-8.
- KROODSMA W. & OGINK N.W.M. (1997)  
Volatile Emissions from cubicle houses and its reduction by immersion of the slats with acidified slurry. Ammonia and odour control from animal production facilities.  
Proceedings of the International Symposium, Vinkeloord, The Netherlands, 6.-10.10., 475-483.

- KROODSMA W., WILLERS H.C., HUIS J.W.H. & OGINK N.W.M. (1994)  
Reduction of ammonia emission from cubicle houses for cattle by slurry acidification  
International Conference on Agricultural Engineering (Ag Eng 94), Report 94-C-028,  
Milano, 29.08.-01.09.1994.
- KUNZ H.G. (1996)  
Güllezusatzstoffe – mehr als fauler Zauber  
Top Agrar, 25, 64-66.
- KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT  
(KTBL) (2006)  
Nationaler Bewertungsrahmen Tierhaltungsverfahren, KTBL-Schrift 446  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- KÜSTER, THIEL & FISCHBECK (1962)  
Logarithmische Rechentafel  
Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 149.
- LEINKER M., REINHARDT-HANISCH A., HARTUNG E. & VON BORELL E. (2005)  
Senkung von Ammoniakemissionen mit Hilfe von Ureaseinhibitoren  
Landtechnik, 60, 342-343.
- LI H.-Q. (2000)  
Schaumentwicklung in kommunalen Kläranlagen  
Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA), 179, 17.
- LOEHR R.C. (1977)  
Pollution Control for Agriculture  
Academic Press, New York.
- LOLL U. (1978)  
Einfluss der Behandlungstemperatur auf Sauerstoffzufuhr, Abbau und Stabilisierung  
bei der Flüssigmistfermentation  
Grundlagen Landtechnik, 28, 60-69.
- LOLL U. (1974)  
Stabilisierung hochkonzentrierter organischer Abwässer und Abwasserschlämme  
durch aerob-thermophile Abbauprozesse  
Dissertation, Darmstadt, gwf-wasser/abwasser, 115, 191-198.
- LORIMOR J.C. & KOHL K. (1998)  
Liquid swine manure nutrients  
Iowa State University Management/Economics.
- LUO A., ZHU J. & NDEGMA P.M. (2001)  
Phosphorus transformations in swine manure during continuous and intermittent  
aeration processes  
Transactions of the ASAE, 44 (4), 967-972.
- MANNEBECK H. & OLDENBURG J. (1991)  
Comparison of the effects of different systems on ammonia emissions  
Odour and ammonia emissions from livestock farming (March 1991), 42-49  
Elsevier Applied Science, London and New York.

- MEHLHORN G. (1979)  
Lehrbuch der Tierhygiene (Teil1)  
G.-Fischer Verlag, Jena, 55-123.
- MEISSNER P. & VAN DEN WEGHE H. (2003)  
Methanemissionen  
Landtechnik, 58, 322-323.
- MÖLLER D. (2003)  
Luft – Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht  
Walter de Gruyter Verlag, Berlin.
- MONTENY G. J., BANNINK A. & CHADWICK D. (2006)  
Greenhouse gas abatement strategies for animal husbandry  
Agriculture, Ecosystems & Environment, 112, 163-170.
- MONTENY G. J. (2002)  
Quantify ammonia emissions from buildings, stores and land application, Livestock  
Farming and the Environment  
Sonderheft 226 der Landbauforschung Völkenrode, 11-14.
- MONTENY G. J. & ERISMAN J.W. (1998)  
Ammonia emission from dairy cow buildings: a review of measurement techniques,  
influencing factors and possibilities for reduction  
Netherlands Journal of Agricultural Science, 46, 225-247.
- MONTENY G. J. (1992)  
Stand der Forschung zur Minderung der NH<sub>3</sub>-Emissionen und Aussichten für die  
Zukunft, KTBL Arbeitspapier  
KTBL-Verlag, Darmstadt, 174, 35-45.
- MROZ Z., MOESER A.J., VREMAN K., VAN DIEPEN J.T.M., VAN KEMPEN T.,  
CANH T.T. & JONGBLOED A.W. (2000)  
Effects of dietary carbohydrates and buffering capacity on nutrient digestibility and  
manure characteristics in finishing pigs  
J. Anim. Sci., 78, 3096-3106.
- MÜLLER H.-J., KREHL H., MÖLLER B. & STOLLBERG U. (1997)  
Emissionsminderung durch Güllebehandlung  
ATB-Jahresbericht 1997, 79.
- MÜLLER H.-J. (1993)  
Messung von Geruchsstoff- und Schadgasemissionen aus Tierhaltungen  
Technik und Verfahren in der Tierhaltung, Bornimer Agrartechnische Berichte,  
122-147.
- NANNEN C. (2007)  
Staubemissionen aus Schweineställen – Bestimmung von Einflussfaktoren auf die  
Partikelfreisetzung und deren Zusammensetzung  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 461, Dissertation, Bonn.

- NEFTEL A., BLATTER A. & STADELMANN F.X. (1990)  
Ammoniak in der bodennahen Luftschicht von landwirtschaftlichen Produktionsbetrieben. Schlussbericht des nationalen Forschungsprogramms 14+ „Waldschäden und Luftverschmutzung in der Schweiz“, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, Liebefeld – Bern.
- NIEBAUM A. (2001)  
Quantifizierung gasförmiger Emissionen aus quer gelüfteten Außenklimaställen für Mastschweine mit Hilfe der Tracergas-Technik  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 370, Dissertation, Göttingen.
- OECHSNER H. (1991)  
Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Entseuchung von Flüssigmist durch aerob-thermophile Stabilisierung  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 203, Dissertation, Hohenheim.
- OSADA T., KURODA K. & YONOGA M. (1995)  
Reducing nitrous oxide gas emissions from fill- and –draw type activated sludge process  
Wat. Res., 29, 1607-1608.
- OTTOW J.C.G. & BENCKISER G. (1994)  
Effect of ecological conditions on total denitrification on N<sub>2</sub>O release from soil  
Nova Acta Leopoldina 288, 251-262.
- OTTOW J.C.G. (1992)  
Denitrifikation eine kalkulierbare Größe in der Stickstoffbilanz von Böden?  
Wasser & Boden, 9, 578-581.
- PADUCH M. (2007)  
Emissionen mindern  
Biogas Journal, 1, 22-24.
- PAHL O., BURTON C.H. & BIDDLESTONE A.J. (1997)  
N<sub>2</sub>O Emission from Redox Controlled Aerobic Treatment of Pig Slurry  
Proceedings of the International Symposium on Ammonia and Odour Control 93-99.
- PAN P.-T. & DRAPCHO C.M. (2001)  
Biological Anoxic/Aerobic Treatment of Swine Waste for Reduction of Organic Carbon, Nitrogen and Odour  
Transactions of the ASAE, 44/6, 1789-1796.
- PAPEN H. & SEILER W. (1994)  
Treibhauseffekt – Der Beitrag der Landwirtschaft  
Praxis der Naturwissenschaften Biologie, 8/43, 17-21.
- PETERSEN S.O., AMON B. & GATTINGER A. (2005)  
Methane oxidation in slurry storage surface crusts  
Journal of Environmental Quality, 34, 455-461
- PETERSEN S. O. (1993)  
Time based variation in airborne dust in respect to animal activity  
Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium “ Livestock Environment IV” in Coventry, 6.-9. Juli, England, 718-725.

- POTH M. & FOCHT D.D. (1985)  
<sup>15</sup>N-Kinetic analysis of N<sub>2</sub>O production by *Nitrosomonas europaea*: An examination of nitrifier denitrification  
Appl. Environ. Microbiol., 52, 957-959.
- RATHMER B. (2002)  
Vergleich klima- und umweltrelevanter Emissionen aus Haltungssystemen für Mast-schweine  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 386, Dissertation, München.
- REMY H. (1965)  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie  
12. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.
- RICHTER K. & BERTHOLD C. (1998)  
Biotechnological Conversion of Sugar and Starchy Crops into Lactic Acid  
J. agric. Engng. Res., 71, 171-191.
- ROBERTSEN K. (1995)  
Nitrous oxide emission from soil: on extrapolation from soil environmental factors  
Linköping studies in Arts and Science 122, 1-47.
- ROBERTSEN C.A. & KUENEN G. (1991)  
Physiology of nitrifying and denitrifying bacteria  
Microbial production and consumption of greenhouse gases: Methane, nitrogenoxides and halomethanes  
Am. Soc. Microbiol., Washington D.C., 189-199.
- RUPPERT W., STICHLMAIR M., BAUCHHENS J., BLENDL H.M., HAISCH A., HAMMER K., HEGE U., JULI R., MELIAN L., NÜRNBERGER W., RIEDER J., RINTELEN P., RUTZMOSE K., WEBER W., WURZINGER A. & ZEISIG H. (1985)  
Daten und Informationen zum Gülleinsatz in der Landwirtschaft  
Bayerisches Landwirtschaftliches Jahrbuch, Sonderheft, 62. Jahrgang, 8, 975-986.
- RÜPRICH W., OECHSNER H. & BOXBERGER J. (1992)  
Lagern und Behandeln von Flüssigmist  
DLG-Merkblatt 286, DLG-Verlag, Frankfurt am Main.
- SCHIER F. (2004)  
Verfahrenstechnische Bewertung mehrstufiger Abluftreinigungssysteme in der Mastschweinehaltung und deren Zertifizierbarkeit  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 428, Dissertation, Bonn.
- SCHNEIDER T. (2006)  
Private Mitteilung, unveröffentlicht.
- SCHNEIDER W. & MENKE K.H. (1982)  
Untersuchungen über den energetischen Futterwert von Melasseschnitzeln in Rationen für Schweine  
Z. Tierphysiologie, Tierernährung & Futtermittelkunde, 48, 233-240.
- SCHÖN M., ANGERER G., HILLENBRAND T., KALB H., PAOLI M. & REICHERT J. (1995)  
Anthropogene N<sub>2</sub>O- und CH<sub>4</sub>-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland  
Forschungsbericht 10401108/02, Umweltbundesamt, Berlin.



- SCHUMACHER I. & VANDRÉ R. (2003)  
Quantifizierung der Emission während der Lagerung und Bestimmung der Emissionsreduktion durch Abdeckung  
Untersuchung der Emission direkt und indirekt klimawirksamer Spurengase (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>) während der Lagerung und nach der Ausbringung von Kofermentationsrückständen sowie Entwicklung von Verminderungsstrategien, Abschlussbericht  
Bonner Agrikulturchemische Reihe, Band 16.
- SCHÜRER E. (2000)  
Verdünnung der Gülle  
Landtechnik, 55, 126-127.
- SCHÜTZE G., GREGOR H.-D. & SPRANGER T. (2001)  
Umweltwirkungen von Luftverunreinigungen durch Stickstoffverbindungen  
Emissionen der Tierhaltung und Beste Verfügbare Techniken zur Emissionsminderung, KTBL-Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- SCHWEITZER (1984)  
Technische Lösungen zum Homogenisieren, Ausbringen und Verteilen von Gülle  
Gülle im landwirtschaftlichen Betrieb, ALB Bericht 39, 28.
- SEILER W. & CONRAD R. (1981)  
Mikrobielle Bildung von N<sub>2</sub>O (Distickstoffoxid) aus Mineraldüngern – ein Umweltproblem?  
Forum Mikrobiologie, 6, 322-328.
- SEIPELT F. (1999)  
Quantifizierung und Bewertung gasförmiger Emissionen aus frei gelüfteten Milchviehställen mit Trauf-First-Lüftung  
Dissertation, Göttingen.
- SENSI A. (2002)  
Landwirtschaft und Klimawandel  
[http://europa.eu.int/agriculture/envir/report/de/clima\\_de/report.htm](http://europa.eu.int/agriculture/envir/report/de/clima_de/report.htm).
- SIEBER E., FROSCH W. & BÜSCHER W. (2003)  
Ammoniakfreisetzung verschiedener Stallbodentypen in der Schweinemast  
Landtechnik, 58, 200-201.
- SIMONS D. (1976)  
Der Oxydationsgraben zur Aufbereitung von Flüssigmist - Grundlagen und Anwendung -  
Forschungsbericht Agrartechnik, VDI 17, Dissertation, Bonn.
- SISSON W.B. (1986)  
Effects of UV-B radiation on photosynthesis  
Worrest R.C. & Caldwell M.M. (Hrsg.): Stratospheric ozone reduction, solar ultraviolet radiation and plant life NATO ASI series G 8  
Springer Verlag, Heidelberg.

- SMITH M.P.W. & EVANS M.R. (1982)  
The effects of low dissolved oxygen tension during the aerobic treatment of piggery slurry in complete mixed reactors  
J. Appl. Bacteriol., 53, 117-126.
- SNEATH R.W., PHILLIPS V.R., DEMMERS T.G.M., BURGESS L.R., SHORT J.L. & WELCH S.K. (1997)  
Long term measurements of greenhouse gas emissions from UK livestock buildings  
Livestock environment V, Proceedings of the fifth international Symposium, Bloomington, Minnesota, 146-153.
- SOMMER S.G. & HUSTED S. (1995 a)  
A simple model of pH in slurry  
Journal of Agricultural Science, 124, 447-453.
- SOMMER S.G. & HUSTED S. (1995 b)  
The chemical buffer system in raw and digested animal slurry  
Journal of Agricultural Science, 124, 45-53.
- STEFFENS G., KLASINK A. & LORENZ F. (1990)  
Ammoniakfreisetzung aus Flüssigmistlagerbehältern und nach Gülleausbringung bei unterschiedlichen Güllezusätzen  
Ammoniak in der Umwelt, Kreisläufe, Wirkungen und Minderungen  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- STEINFELD H., GERBER P., WASSENAAR T., CASTEL V., ROSALES M. & DE HAAN C. (2006)  
Livestock's long shadow. Environmental issues and options  
Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)  
[http://www.virtualcentre.org/enlibrary/key\\_pub/longshad/A0701E00.pdf](http://www.virtualcentre.org/enlibrary/key_pub/longshad/A0701E00.pdf).
- STEVENS R.J., LAUGHLIN R.J. & FROST J.P. (1989)  
Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries  
Journal of Agricultural Science, 113, 389-395.
- STROMBAUGH D.P., TEAGUE H.S. & ROLLER W.L. (1969)  
Effect of atmospheric ammonia on the pig  
J. Anim. Sci., 28, 844-847.
- STUMM W. & MORGAN J.J. (1981)  
Aquatic Chemistry  
2<sup>nd</sup> Edn.  
John Wiley & Sons, New York.
- THAER R. (1978)  
Probleme der aeroben Behandlung von Flüssigmist in flüssiger Phase  
Grundlagen Landtechnik, 28, 36-47.
- THELOSEN J.G.M., HEITLAGER B.P. & VOERMANS J.A.M. (1993)  
Nitrogen balances of two deep litter systems for finishing pigs  
Proceedings of the first international symposium on nitrogen flow in pig production and environmental consequences  
Pudoc Scientific Publishers, Wageningen, 318-323.

- TIERSCHUTZ-NUTZTIERHALTUNGSVERORDNUNG (TierSchuNuV) (2006)  
zum Schutz von Schweinen bei Stallhaltung (Schweinehaltungsverordnung) vom 19.  
Dezember 1972 (BGBl. I S. 2509) in der Fassung der Bekanntmachung vom 21.  
Dezember 1994 (BGBl. S. 3930), zuletzt geändert durch Art 4a der Verordnung vom  
18. April 2000 (BGBl. S. 531), außer Kraft gesetzt.
- TREBST A. & AVRON M. (1977)  
Encyclopedia of plant physiology new series vol. 5: Photosynthesis  
Springer Verlag, Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT (2008)  
Charakteristika und Emissionen der Treibhausgase  
<http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodent=2346>.
- UMWELTBUNDESAMT (2000)  
Umwelt  
Sonderteil, 11, 2-5.
- VAN DER EERDEN L.J., VAN DOBBEN H.F., DUECK Th. & BERDOWSKI J.M. (1990)  
Effects of atmospheric ammonia and ammonium on vegetation  
Ammoniak in der Umwelt, Kreisläufe, Wirkungen und Minderungen  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- VAN DER EERDEN L.J. (1982)  
Toxicity of ammonia to plants  
Agric. Environment, 7, 223-235.
- VAN DEN WEGHE H. (2001)  
Emissionen der Schweinehaltung und Minderungsmaßnahmen  
Emissionen in der Tierhaltung und Beste Verfügbare Techniken zur  
Emissionsminderung, KTBL Schrift 406  
KTBL-Verlag, Darmstadt.
- VANDRÉ R. & CLEMENS J. (1997)  
Studies on the relationship between slurry, pH, volatilization processes and the  
influence of acidifying additives  
Nutrient Cycling in Agroecosystems, 47, 157-165.
- VDI-RICHTLINIE 3471 (1986)  
Emissionsminderung Tierhaltung – Schweine  
VDI-Verlag, Düsseldorf.
- VETTER H. & KLASINK A. (1978)  
Einfluss starker Wirtschaftsdüngergaben auf Boden, Wasser und Pflanzen  
Landw. Forschung, 28, 249-268.
- VOLLHARDT K.P.C. & SCHORE N.E (2000)  
Organische Chemie  
3. Auflage, Wiley-Verlag, Weinheim, 287.
- VON SCHULTHESS R., WILD D. & GUJER W. (1994)  
Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen  
concentration  
Wat. Sci. Tech., 30, 123-132.

- WALTER W. & FRANCKE W. (1998)  
Lehrbuch der organischen Chemie 23. Auflage  
S. Hirzel Verlag Stuttgart , Leipzig.
- WEGENER J., LÜCKE W. & HEINZEMANN J. (2006)  
Analyse und Bewertung landwirtschaftlicher Treibhausgas-Emissionen  
Agricultural Engineering Research, 12, 103-114.
- WIELAND T. & SUCROW W. (1982)  
Die Praxis des organischen Chemikers  
43. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 24.
- WULF S., MAETING M., BRENNER A. & CLEMENS J. (2003)  
Einfluss von Substrateigenschaften und Applikationstechnik auf die Emissionen von  
NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> nach Ausbringung von Kofermentationsrückständen  
Untersuchung der Emission direkt und indirekt klimawirksamer Spurengase (NH<sub>3</sub>,  
N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>) während der Lagerung und nach der Ausbringung von  
Kofermentationsrückständen sowie Entwicklung von Verminderungsstrategien,  
Abschlussbericht  
Bonner Agrikulturchemische Reihe, Band 16.
- ZHENG H., HANAKI K. & MATUSO T. (1994)  
Production of nitrous oxide gas during nitrification of wastewater  
Wat. Sci. Tech., Vol. 30/6, 133-141.
- ZHU J., NDEGWA P.M. & LUO A. (2002)  
Bacterial responses to temperature during aeration of pig slurry  
J. Environ. Sci. Health, 37, 265-275.
- ZMP (2008)  
<http://www.zmp.de/agrarmarkt/branchen/weltmarkt/grafikW3DnavanchorW261110291.asp>.

## 8 Anhang

### 8.1 Bezogene Chemikalien

Es werden die verwendeten Chemikalien, deren Lieferfirmen sowie die Angaben der Firmen zu den Substanzen gebracht.

<b>Chemikalien</b>	<b>Hersteller</b>
Baysilon, 100 %	Bayer AG, Leverkusen
Dest. Wasser	Phönix GmbH, Sundern
Ethanol, mit Toluol vergällt	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Kalilauge, 1 n	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Methylrot: Zur Herstellung der Indikatorlösung werden 0,2 g Dimethylamino-azo-benzol-o-karbonsäure in einer Lösung aus 60 ml Ethanol und 40 ml dest. Wasser aufgelöst (BILTZ & BILTZ, 1960).	Merck
Natronlauge 1 n	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
pH-Papier	Fisherbrand, Novodirect, Kehl/Rhein
Salpetersäure 1 n	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Salpetersäure 65 %	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Schwefelsäure 1 n	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Schwefelsäure 25 %	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Schwefelsäure 96 %	Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe
Stickstoff, Stickstoff 4.6, verdichtet 2.2	Praxair, Düsseldorf

## 8.2 Geräte

<b>Gerät</b>	<b>Geräteangaben</b>	<b>Hersteller</b>
Analysenwaage		Sartorius
Ausströmsteine		Drohse Aquaristik KG
Ausströmschlauch	Ø 16 mm	Fa. Meyer, Willich
Bohrmaschine		Bosch
Bohrmaschinenrührer	h: 60,5 cm, Ø Röhrelement: 110 mm Höhe: Röhrelement: 110 mm	Eigene Herstellung
Chemowäscher	bis 7000 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , voraussichtl. Reinigungsleistung 70-90 %	Hölscher & Leuschner
Datenlogger	Typ 2890	Fa. Ahlborn, Holzkirchen
Druckminderer	0-10 bar	Conrad, Hirschau
Durchflussregler	400-5000 ml min <sup>-1</sup>	Cole Parmer, Novodirect, Kehl/Rhein
Durchflussregler	2,5 – 200 ml min <sup>-1</sup>	Aalborg, Novodirect, Kehl/Rhein
Druckluftfilter	30 l s <sup>-1</sup> , 40 µm Porengröße 0-10 bar	Conrad, Hirschau
Edelstahlsiebe		FEMA-Salzgitter, Münster
Elektroden	Redoxpotential, Sauerstoffgehalt	Fa. Ahlborn, Holzkirchen
Fass	Kunststoffdeckelfass, HDPE, 60 l	Wedthoff, Köln-Brühl
Kompressor	7,5 kW, max. 10 bar	Fa. März, Sank Augustin
Magnetventile	2/2 Wege-Magnetventil	Conrad, Hirschau
Messventilator		Möller, Diepholz
Multigasanalysator	Innova 1312	LumaSense Instruments
pH-Meter	pH 330 i	WTW
Probenbeutel	Nalophan 225 Kaliber, 20 µm, farblos	Kalle GmbH
Pumpe	0,012 kW	KNF Miniport Neuberger
Relaiskarte		Eigene Produktion, Institutsgerät
Ringleitung des Belüftungsgitters	PE, Ø 32 mm	Fa. Meyer, Willich
Schalt- /Alarmmodul GSM Schlauch	GX 106 PTFE, 4 mm x 1 mm	Fa. Conrad, Hirschau Gummi Eich, Bonn

Schlauchheizung		Conrad, Hirschau
V2A-Bleche	950 mm x 900 mm, gewinkelt	Fa. Hecker, Bonn
Stromzähler		Enermet, Duisburg
Turbinenradgaszähler	G 65	Fa. Pipersberg, Remscheid
Unterflurabsaugung	KG Rohre, DN 100, DN 200 und Verbindungsstücke	Fa. Reichert, Bonn
Verbindungsstücke	32 mm: 90 °C, T-Stücke, Reduziermuffen 1 x $\frac{3}{4}$ , Anschlussstücke 16 x $\frac{3}{4}$	Fa. Meyer, Willich

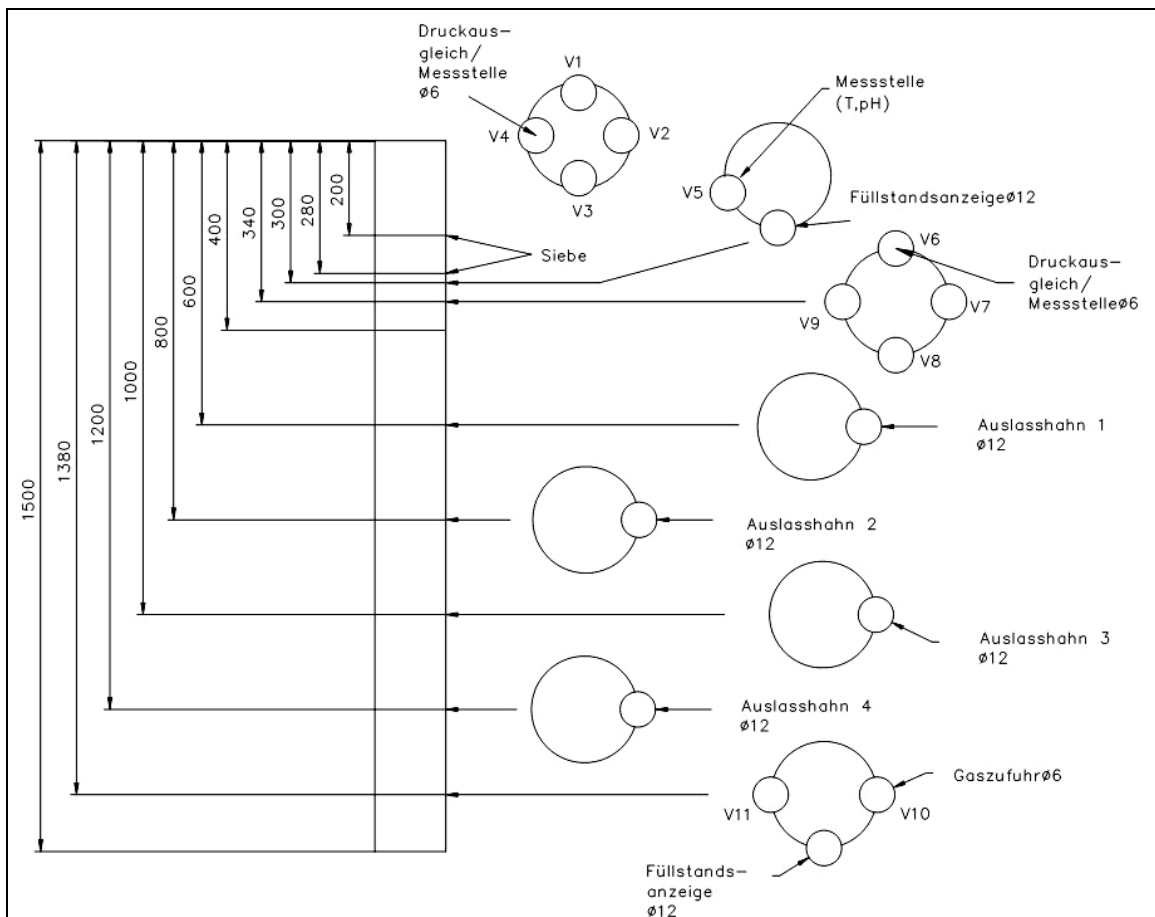


Abb. A 1: Reaktionsbehälter der Pilotanlage nach BERG T. (2008)

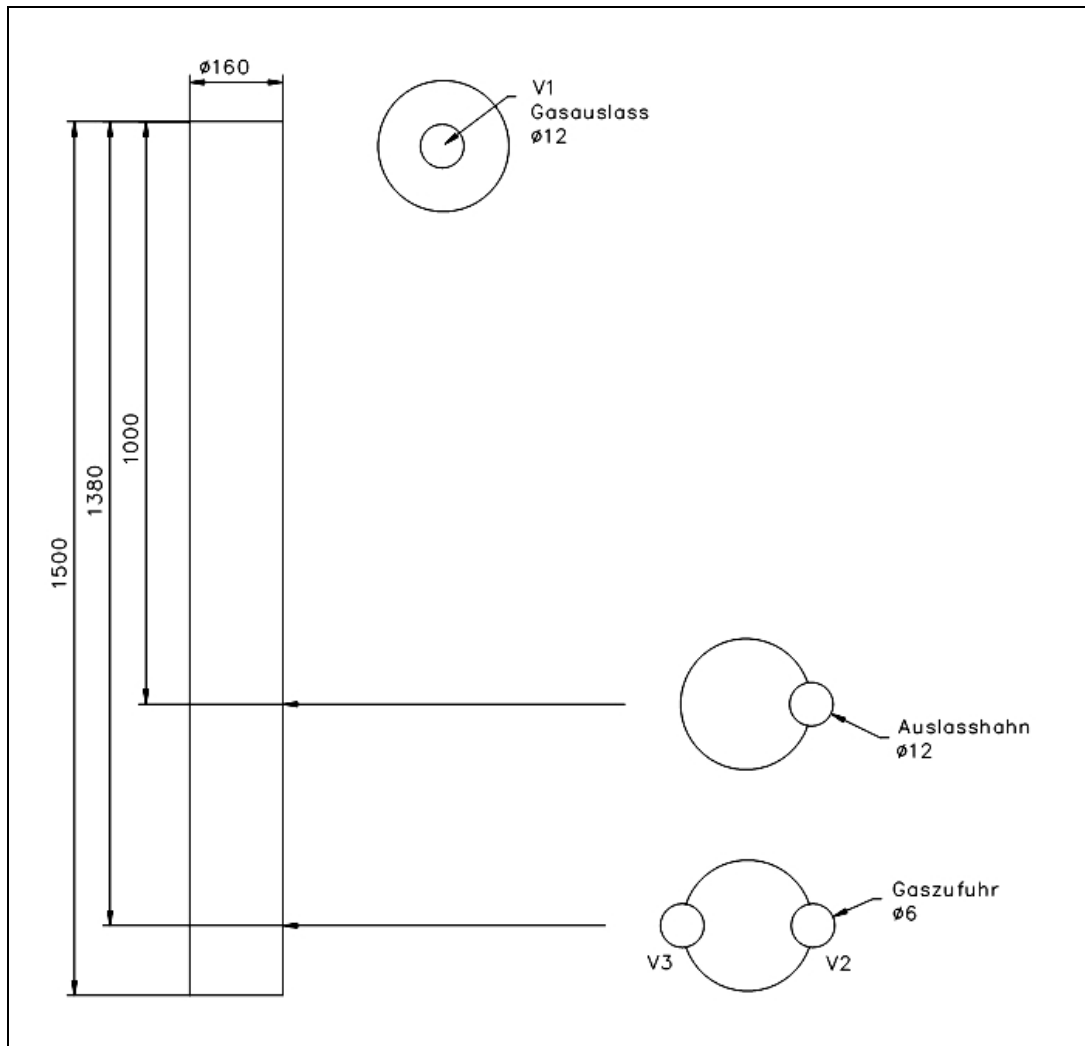


Abb. A 2: Reaktionsbehälter des Gaswäschers in der Pilotanlage nach BERG T. (2008)



### 8.3 Messergebnisse

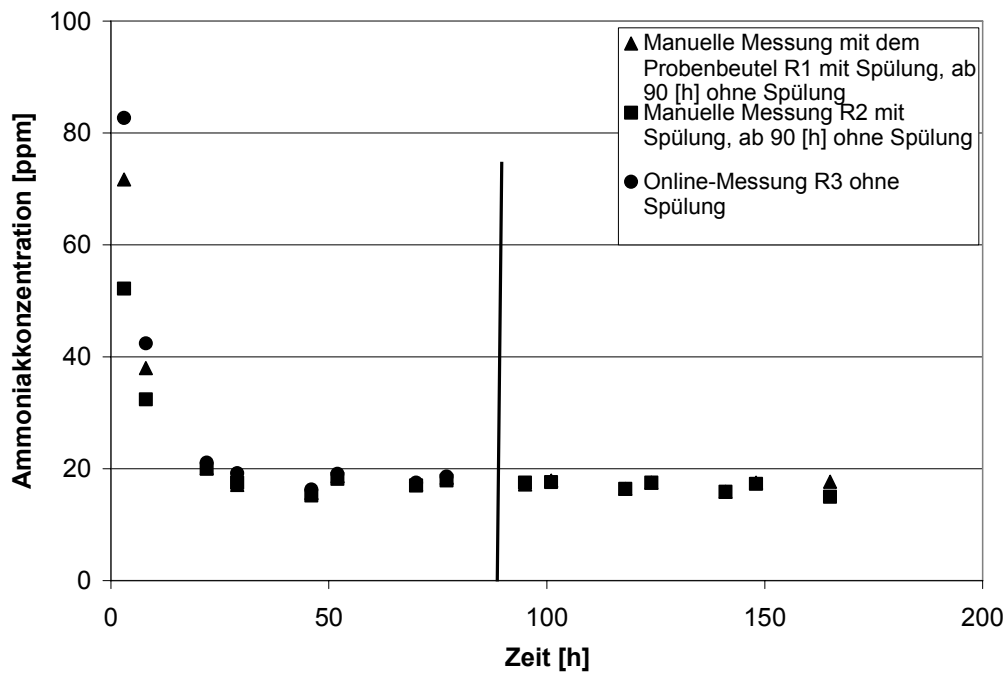


Abb. A 3: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, verschiedene Verfahren der Gasentnahme für die Analyse mit dem Gasmonitor im Technikum

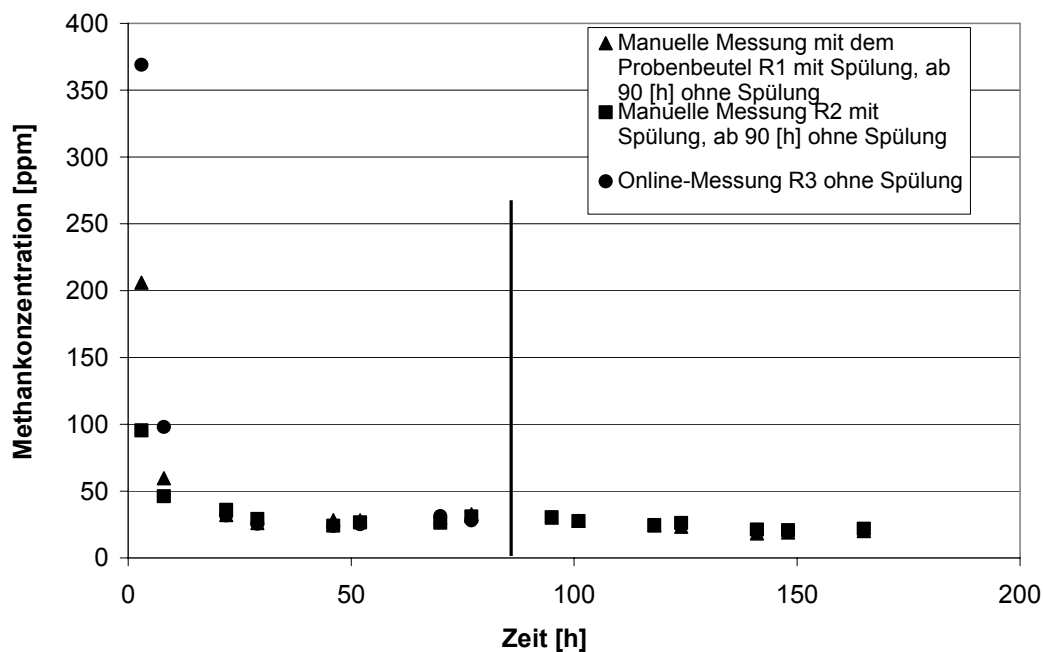


Abb. A 4: Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit, verschiedene Verfahren der Gasentnahme für die Analyse mit dem Gasmonitor im Technikum

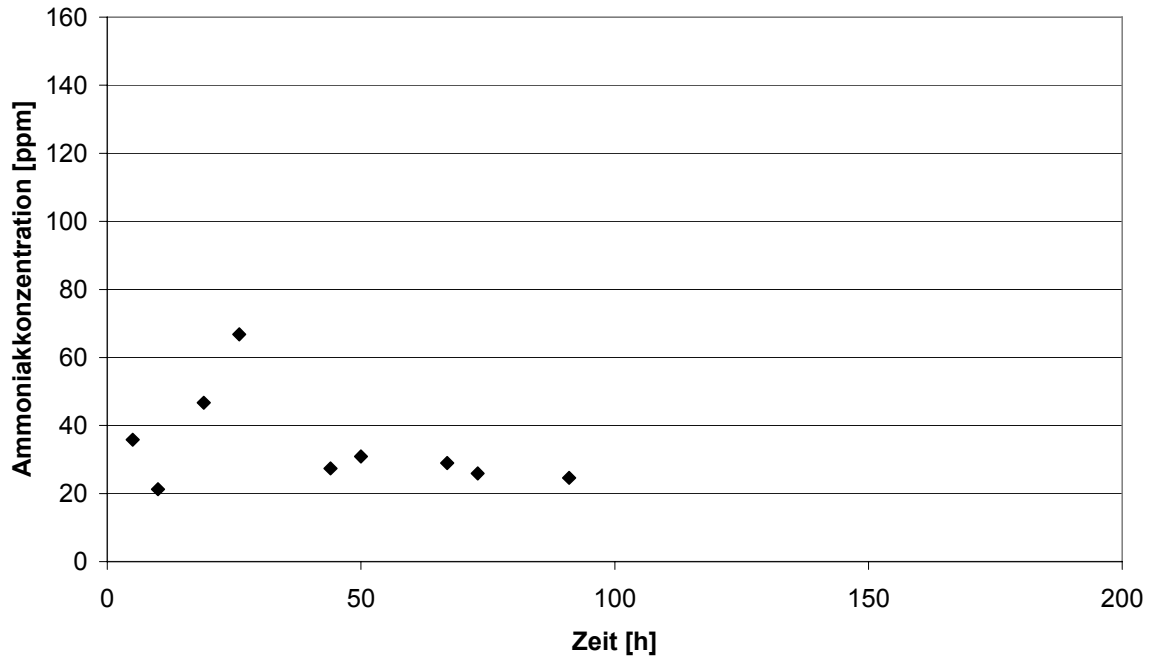


Abb. A 5: Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei  $10 \text{ ml min}^{-1}$  Luftdurchfluss im Technikum

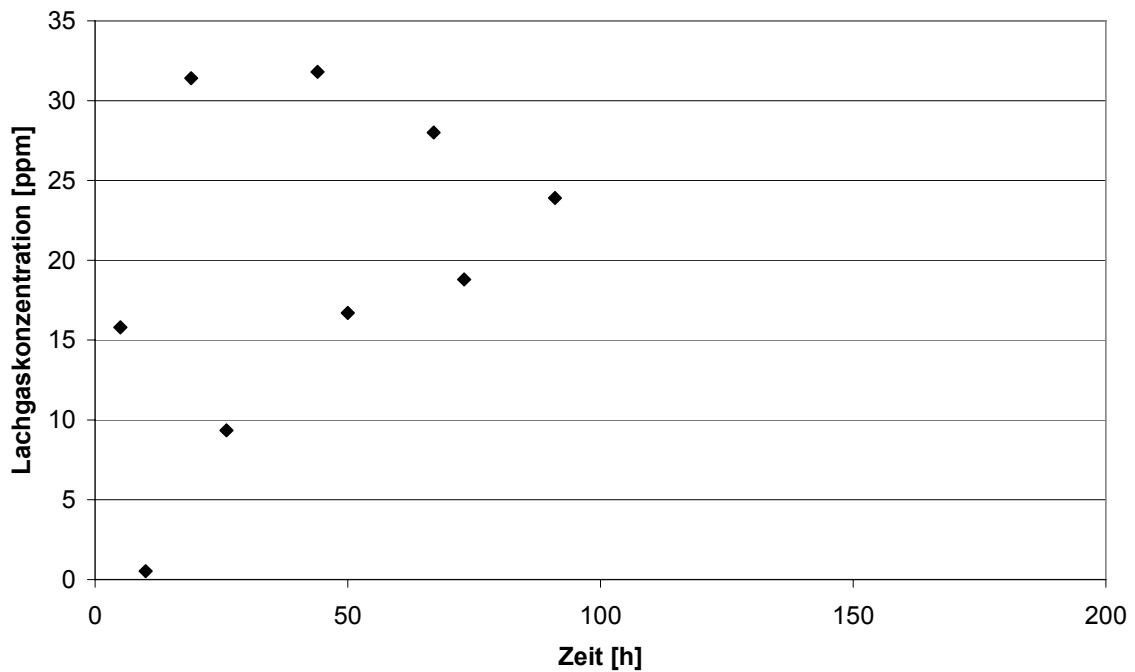


Abb. A 6: Lachgaskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei  $10 \text{ ml min}^{-1}$  Luftdurchfluss im Technikum

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit von September 2006 bis Oktober 2008 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Büscher am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik in der tierischen Erzeugung der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt worden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Büscher für die Überlassung des Themas, für seine stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie die Freiheiten bei der Durchführung der Arbeiten.

Herrn Privatdozent Dr. J. Clemens danke ich für die Anregungen während der Arbeit und die Übernahme des Korreferates.

Die Entwicklung der Versuchsanlagen und Untersuchungen erforderten vielfach die tatkräftige Unterstützung der Mitarbeiter der Werkstatt, des Institutes für Landtechnik und der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst, für die ich mich ganz herzlich bedanke. Für die Gewährleistung hervorragender Versuchsbedingungen bedanke ich mich ganz besonders bei Herrn Berchthold, Herrn Berg, Herrn Buschen, Herrn Düerkop, Herrn Dr. Griese, Herrn Dr. Jüngst, Herrn Lodomez, Herrn Petriwski und Herrn Rosenthal.

Bei der Firma Hölscher und Leuschner, insbesondere bei Dr. R. Hölscher, bedanke ich mich für die stetige Unterstützung und Übernahme von Konstruktion und Bau des Abluftwäschers.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich bei meiner Arbeit stets unermüdlich gefördert und unterstützt haben.

Diese Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen möglich. Dafür sei an dieser Stelle gedankt.