

Günter Hörnig, Werner Berg und Meno Türk, Potsdam-Bornim

Emissionsminderung durch Ansäuern von Gülle

Salpeter- und Milchsäure im Vergleich

Eine umweltverträgliche Tierhaltung ist gekennzeichnet durch emissionsarme Verfahren der Entmistung, Lagerung und Ausbringung der Gülle. Mit dem Ansäuern der Gülle kommt es zur pH-Wert-Verschiebung und als Folge zu geringeren Schadgasemissionen. Stand bisher Ammoniak (NH₃) im Vordergrund der Betrachtung, richten sich neuere Untersuchungen auch auf Methan (CH₄) und Distickstoffmonoxid (N₂O). Im Vergleich zu Salpetersäure wurde Milchsäure eingesetzt. Dabei stellt sich die Güllebehandlung mit Milchsäure vorteilhafter dar. Neben der Erhöhung der Arbeitssicherheit wird eine beträchtliche Reduzierung der Emissionen von NH₃, CH₄ und N₂O erreicht.

Der pH-Wert ist neben dem Gesamtstickstoff- und Ammoniumgehalt sowie der Temperatur eine die Ammoniakemission stark beeinflussende Stoffkenngröße der Gülle. Er bestimmt das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak in einer Flüssigkeit. Vom natürlichen pH-Wert 6,8 bis 7,8 ausgehend, nimmt die Ammoniakfreisetzung mit sinkendem pH-Wert ab. Mittlerweile liegen eine Reihe von Untersuchungen zum Ansäuern von Gülle vor. So wurde Salpetersäure zur pH-Wertabsenkung in den Güllekanälen [1, 2] und in Kombination mit dem Überstauen der Spaltenböden [3] eingesetzt. Auch das Ansäuern unmittelbar vor der Applikation auf dem Feld, sowohl im separaten Silo [4] als auch im Tankwagen [5], ist untersucht worden. Bei pH-Werten $\leq 4,5$ wurden NH₃-Minderungsraten zwischen 35 % und 85 % erreicht. Allerdings war die Emission von Distickstoffmonoxid (Lachgas) um den Faktor 2 erhöht [3], und der Gesamtstickstoffgehalt hat sich fast verdoppelt. Das Ansäuern mit Schwefelsäure

führte zu 45 % geringerer NH₃-Emissionen nach der Ausbringung [6].

Starke mineralische Säuren sind hinsichtlich der Arbeitssicherheit problematisch. Deshalb gewinnt die Anwendung von organischen Säuren an Bedeutung. So wurde Schweinegülle mit Milchsäure [7] und mit Nebenprodukten der Essigsäureherstellung [8] behandelt. Zunehmend wird auch die Wirkung auf die Lachgas- und Methanverflüchtigung untersucht. Im folgenden wird über Arbeiten zum Ansäuern von Rindergülle mit Milch- und Salpetersäure mit anschließender Lagerung über 27 beziehungsweise 13 Wochen berichtet.

Wie wurde verglichen?

Rindergülle mit Trockenmassegehalten von 7,8 % und 8,0 % wurde mit 50 %iger Milchsäure und mit 50 %iger Salpetersäure auf Anfangs-pH-Werte (pH (A)) von 4,8, 4,3 und 3,8 angesäuert, vollständig durchmischt und in 75 kg und 50 kg fassenden Behältern eingelagert. Ein weiterer Behälter enthielt jeweils die Kontrollprobe. Die Lagerdauer betrug 190 Tage für die Milchsäure- und 92 Tage für die

Salpetersäureproben. Meßgrößen waren: der pH-Wert, die Gülletemperatur, Ammoniak-, Distickstoffmonoxid- und Methanemissionen sowie das Absetz- und Fließverhalten.

Die pH-Werte, Temperaturen und Gaskonzentrationen wurden wöchentlich gemessen. Die Schichtenbildung in den Behältern ist täglich registriert worden, die Fließkennwerte wurden vor der Ein- und nach der Auslagerung bestimmt.

Je nach Anfangs-pH-Wert stiegen während der Lagerung die pH-Werte und damit die Emissionen an, so daß ein Nachsäuern erforderlich war. Dann wurde Milch- oder Salpetersäure oberflächlich aufgebracht, ohne die Säure unterzumischen. Das Homogenisieren der gesamten Probe erfolgte bei den Milchsäureproben nach zwölf und 21 Wochen und bei Salpetersäureproben nach sieben Wochen.

Die Behälter waren während der Lagerdauer offen. Sie wurden für die Dauer der Gaskonzentrationsmessung geschlossen und so belüftet, daß die Luft über der Gülleoberfläche einmal je Minute ausgetauscht wurde.

Milchsäure besser geeignet

Beim Ansäuern von Rindergülle zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen der Verwendung von Milch- und Salpetersäure. So ergab sich bei der Dosierung von Salpetersäure ein nahezu linearer Verlauf des pH-Wertes in Abhängigkeit von der zugeführten Säuremenge. 1,3 Vol.-% waren erforderlich, um einen pH-Wert von 4,5 zu erreichen (s. auch Bild 1 in [7]). Mit dem Einmischen war eine hef-

Prof. Dr. sc. techn. Günter Hörnig und Dr.-Ing. habil. Meno Türk sind wissenschaftliche Mitarbeiter der Abteilung Technik in der Tierhaltung, Dr.-Ing. Werner Berg ist wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Technikbewertung und Stoffströme am Institut für Agrartechnik Bornim e. V. (ATB), Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam-Bornim; e-mail: ghoernig@atb.uni-potsdam.de.

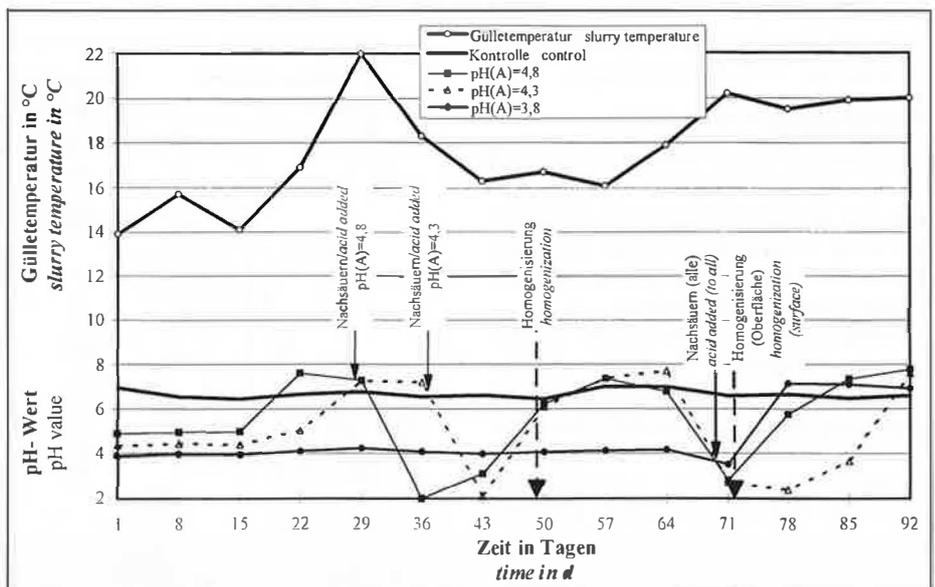


Bild 1: pH-Werte und Gülletemperatur nach dem Ansäuern mit Salpetersäure (Rindergülle; TM = 8,0 %)

Fig. 1: pH values and slurry temperature after acidification with nitric acid (cattle slurry; DM = 8.0 %)

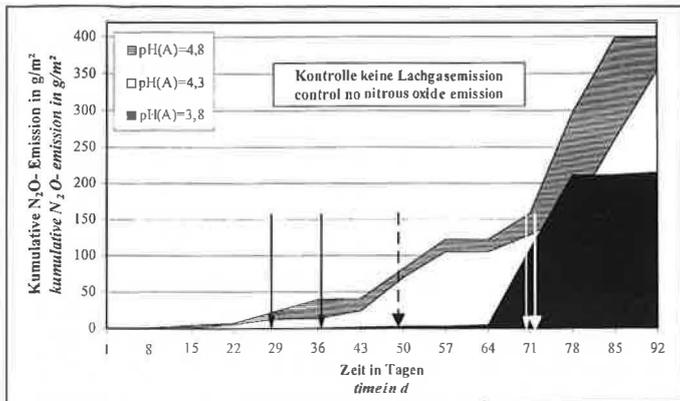


Bild 2: Lachgasemission nach dem Ansäuern mit Salpetersäure (Rindergülle; TM = 8,0 %)

Fig. 2: Nitrous oxide emissions after acidification with nitric acid (cattle slurry; DM = 8.0 %)

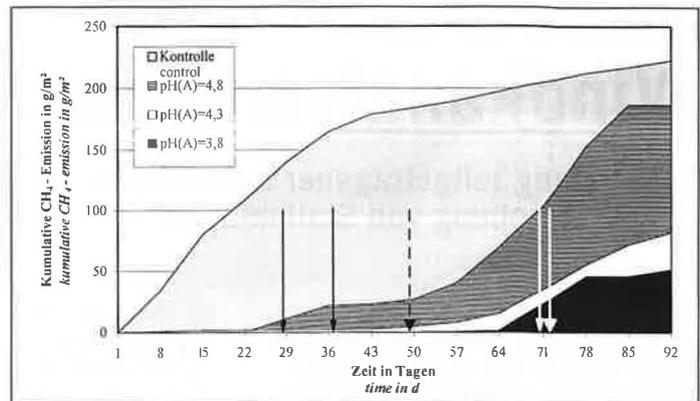


Bild 3: Methanemission nach dem Ansäuern mit Salpetersäure (TM = 8,0 %)

Fig. 3: Methane emissions after acidification with nitric acid (cattle slurry; DM = 8.0 %)

tige Schaumentwicklung und eine Verflüchtigung nitrosierender Gase verbunden.

Bei der Verwendung von Milchsäure zeigt Gülle ein höheres Puffervermögen, die Dosierkurve flacht mit sinkendem pH-Wert ab. Es waren 3,7 Vol.-% Milchsäure nötig, um die Gülle auf pH = 4,5 anzusäuern. Geringere TM-Gehalte der Gülle lassen eine Reduzierung des Säureaufwandes zu, höhere TM-Gehalte erfordern auch höhere Säuremengen. Die Schaumentwicklung war verglichen mit Salpetersäure bei weitem nicht so intensiv.

Der pH-Wert- und der Temperaturverlauf beeinflussen deutlich die NH_3 -Verflüchtigung. Beim Ansäuern von Rindergülle (TM = 7,8 %) mit Milchsäure verhielt sich der pH-Wert während der Lagerung genauso wie bei TM = 10,4 % [9]: Ein Anfangs-pH-Wert von etwa 4 gewährleistete einen stabilen Verlauf, ein Nachsäuern war erst kurz vor Lagerende notwendig. Anfangs-pH-Werte von 4,5 und 5 führten zu instabilen zeitlichen Verläufen ab der 10. beziehungsweise 17. Woche, wodurch ein Nachsäuern erforderlich wurde.

Bei der Anwendung von Salpetersäure wurde bei einem Anfangs-pH-Wert von etwa 4, ähnlich den Milchsäureproben, ein stabiler pH-Wertverlauf festgestellt (Bild 1). Dagegen begannen in den Proben mit pH (A) = 4,8 schon nach zwei und bei 4,3 nach drei Wochen der pH-Wert und damit auch die Emissionen anzusteigen, so daß nachgesäuert werden mußte. Die vollständige Homogenisierung am 49. Versuchstag wirkte sich nicht auf die Probe mit pH (A) = 3,8 aus. Die auf pH (A) = 4,3 und 4,8 angesäuerte Gülle reagierte dagegen mit einem Anstieg der pH-Werte.

Die Ammoniakemissionen folgten in ihrem Verlauf dem pH-Wert und der Temperatur. Bei Anwendung von Milchsäure wurde erwartungsgemäß eine um so

höhere Emissionsminderung erreicht, je niedriger der Anfangs-pH-Wert eingestellt war: etwa 70 % bei pH (A) = 4,8, gut 80 % bei pH (A) = 4,3 und mehr als 90 % bei pH (A) = 3,8. Da das Ansäuern die mikrobiologischen Aktivitäten hemmt oder ganz unterbindet, war auch eine starke Reduzierung der Methanemission feststellbar. Nur bei Gülletemperaturen von $\geq 18^\circ\text{C}$ und pH-Werten über 6,5 wurden geringe Methankonzentrationen gemessen [9]. Lachgasemissionen aus mit Milchsäure angesäuertem Gülle konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei Behandlung der Rindergülle mit Salpetersäure stellte sich das Emissionsgeschehen für NH_3 ähnlich der bei der Milchsäureanwendung, für CH_4 und N_2O dagegen völlig anders dar. Die Ammoniakemission betrug für die auf pH (A) = 3,8 angesäuerte Gülle nur noch 10 bis 15 %, bezogen auf die Kontrolle.

Lachgas emittierte dagegen aus der mit Salpetersäure behandelten Gülle in erheblichem Maße (Bild 2). Die Denitrifikationsvorgänge wurden nicht ausreichend unterdrückt oder durch Nachsäuern und Durchmischen wieder angeregt. Während für die Kontrolle die N_2O -Emission nahezu Null betrug, emittierten aus den angesäuerten Proben während der Versuchsdauer von 92 Tagen 200 bis 400 g $\text{N}_2\text{O}/\text{m}^2$ Gülleoberfläche. Das Ansäuern von Gülle mit Salpetersäure kann daher nicht empfohlen werden.

Schließlich wurden auch beachtliche Methanemissionen gemessen (Bild 3). Insbesondere nach Mischvorgängen und dem Nachsäuern traten vor allem bei den angesäuerten Proben erhöhte CH_4 -Emissionen auf. Kumulativ waren es 50 bis 180 g CH_4 je m^2 Gülleoberfläche im Zeitraum von 92 Tagen.

Das Ansäuern von Rindergülle beeinflußt auch das Fließverhalten. Mit Milchsäure angesäuerte Gülle zeigte nach der

Lagerung eine höhere Viskosität und damit eine geringere Fließfähigkeit [9]. Dagegen konnte für mit Salpetersäure behandelte Rindergülle eine signifikante Viskositätsminderung als Folge struktureller Veränderungen nachgewiesen werden.

Fazit

Um eine wirksame Emissionsminderung zu erreichen, muß bei Anwendung von Salpetersäure die Gülle auf einen pH-Wert um 4 angesäuert werden. Beim Ansäuern mit Milchsäure reicht ein pH-Wert von 4,5 aus. Dann ist auch ein stabiler zeitlicher pH-Wert-Verlauf gesichert. Das Ansäuern mit Salpetersäure erfordert nur etwa ein Drittel der Säuremenge, die man bei Milchsäure benötigt. Jedoch kommt zu den Nachteilen der Salpetersäure hinsichtlich der Arbeitssicherheit hinzu, daß selbst bei pH-Werten um 4 zusätzliche Lachgas- und Methanemissionen auftreten. Diese lassen sich jedoch bei Verwendung von Milchsäure wirksam unterbinden.

So ist das Ansäuern mit Milchsäure eine empfehlenswerte Maßnahme zur Emissionsminderung, während vom Einsatz von Salpetersäure abgeraten werden muß.

Literaturhinweise sind vom Verlag unter LT 98307 erhältlich.

Schlüsselwörter

Emissionsminderung, Ansäuern von Gülle, Milchsäure, Salpetersäure

Keywords

Emission reduction, acidification of slurry, lactic acid, nitric acid