



Ansäuerung im Stall mit Schwefelsäure – erste Erfahrungen in der Schweiz

Thomas Kupper

► Hochschule für Agrar-, Forst- und Lebensmittelwissenschaften HAFL

Einleitung

Grundlegende Mechanismen Ammoniakemissionen

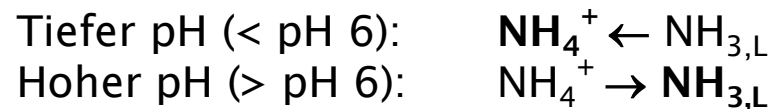
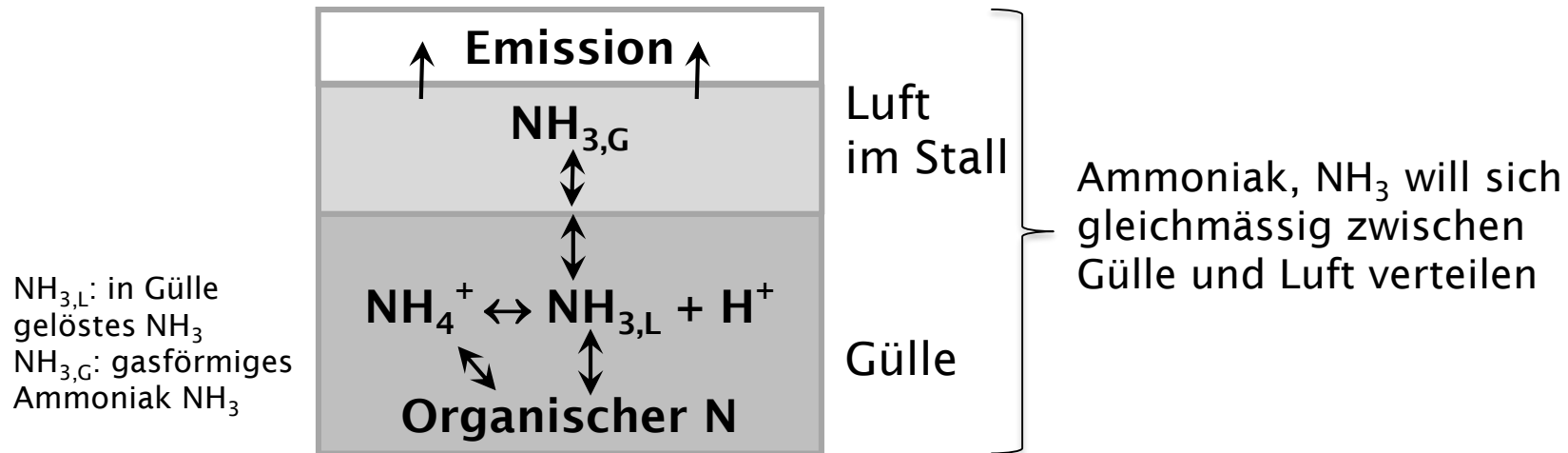
- ▶ N-Menge im landwirtschaftlichen Kreislauf
- ▶ Chemisch-physikalische Bedingungen für die Ammoniakfreisetzung (Wirkung von Urease, Temperatur, pH-Wert)
- ▶ Grösse der emittierenden Oberfläche
- ▶ Luftaustausch über der emittierenden Oberfläche
- ▶ Elimination oder Auffangen von Ammoniak (Abluftreinigung)

Einleitung

Grundlegende Mechanismen Ammoniakemissionen

► pH

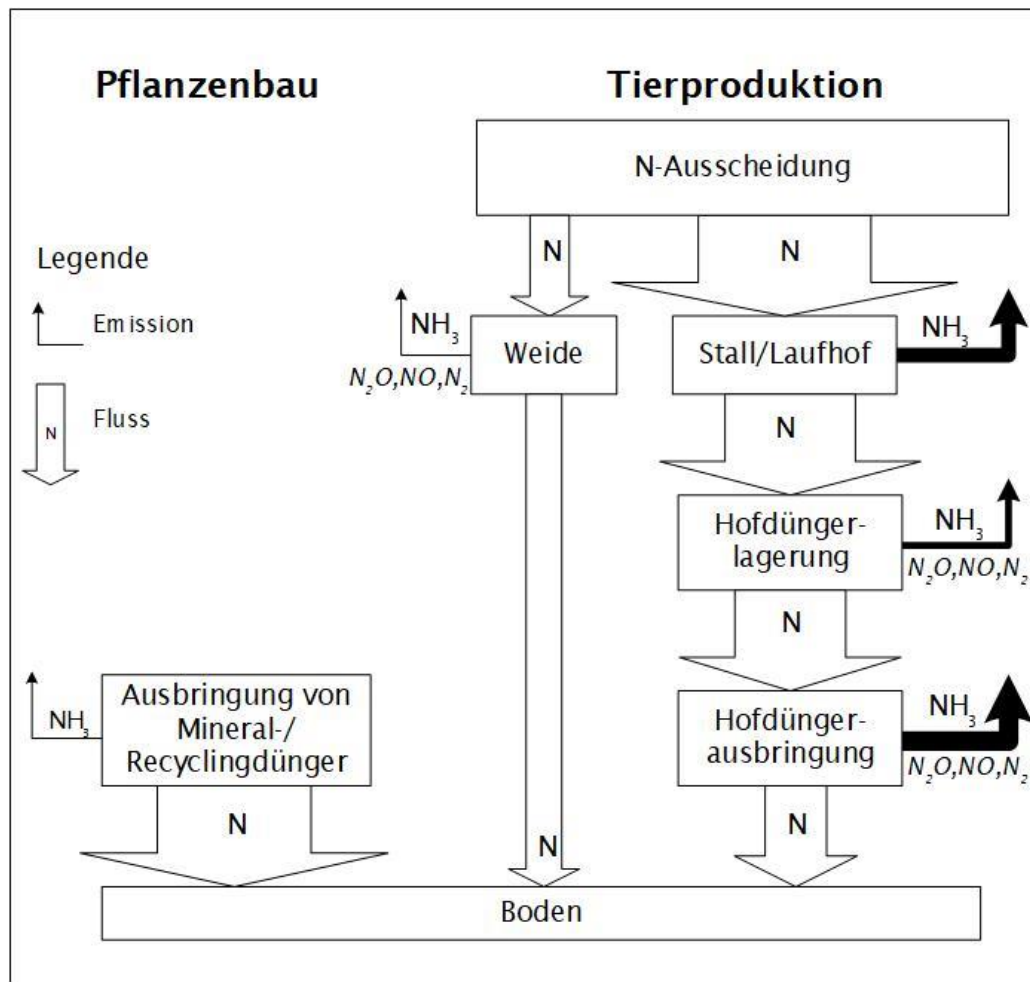
- Ansäuerung der Gülle (auf $< \text{pH } 6$) mittels Schwefelsäure



Ammonium NH_4^+ ist im Gegensatz zu Ammoniak NH_3 nicht flüchtig und entweicht nicht in die Luft

Einleitung

Ansäuerung Gülle im Stall: Emissionsreduktion über die ganze Hofdüngerkaskade



- ▶ Emissionsreduktion über die ganze Hofdüngerkaskade
- ▶ Emissionsreduktion total: ca. 50%
- ▶ Das ist besser im Vergleich zu den meisten anderen emissionsmindernden Techniken

Einleitung

Wissenslücken zu Ansäuerung von Gülle im Stall

- ▶ In Dänemark gibt es >100 Anlagen zur Ansäuerung von Gülle im Stall und damit viel Erfahrung
- ▶ Aber: Wissenslücken zu
 - ▶ Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S) im Stall wegen der Einbringung von Schwefel mit der Schwefelsäure
 - ▶ Auswirkungen auf den Boden und Einfluss auf Bestände von Naturwiesen wegen der Ausbringung von angesäuerter Gülle
- ▶ Daher wissenschaftliche Begleitung des ersten Betriebs mit Ansäuerung von Gülle im Stall in der Schweiz (A. Niederberger, Neuenkirch) durch die HAFL 2020-2025
 - ▶ Begleitung und Dokumentation der Anlage hinsichtlich Anlagenbetrieb, Arbeitssicherheit, Verwertung der angesäuerten Gülle
 - ▶ Auswirkungen der Ausbringung von angesäuerter Gülle auf Bodenorganismen (Regenwürmer, Bakterien, Pilze), chemische Bodenparameter (pH-Wert, Gehalt an Schwefel und Schwermetallen) und auf die Artenzusammensetzung von Naturwiesen

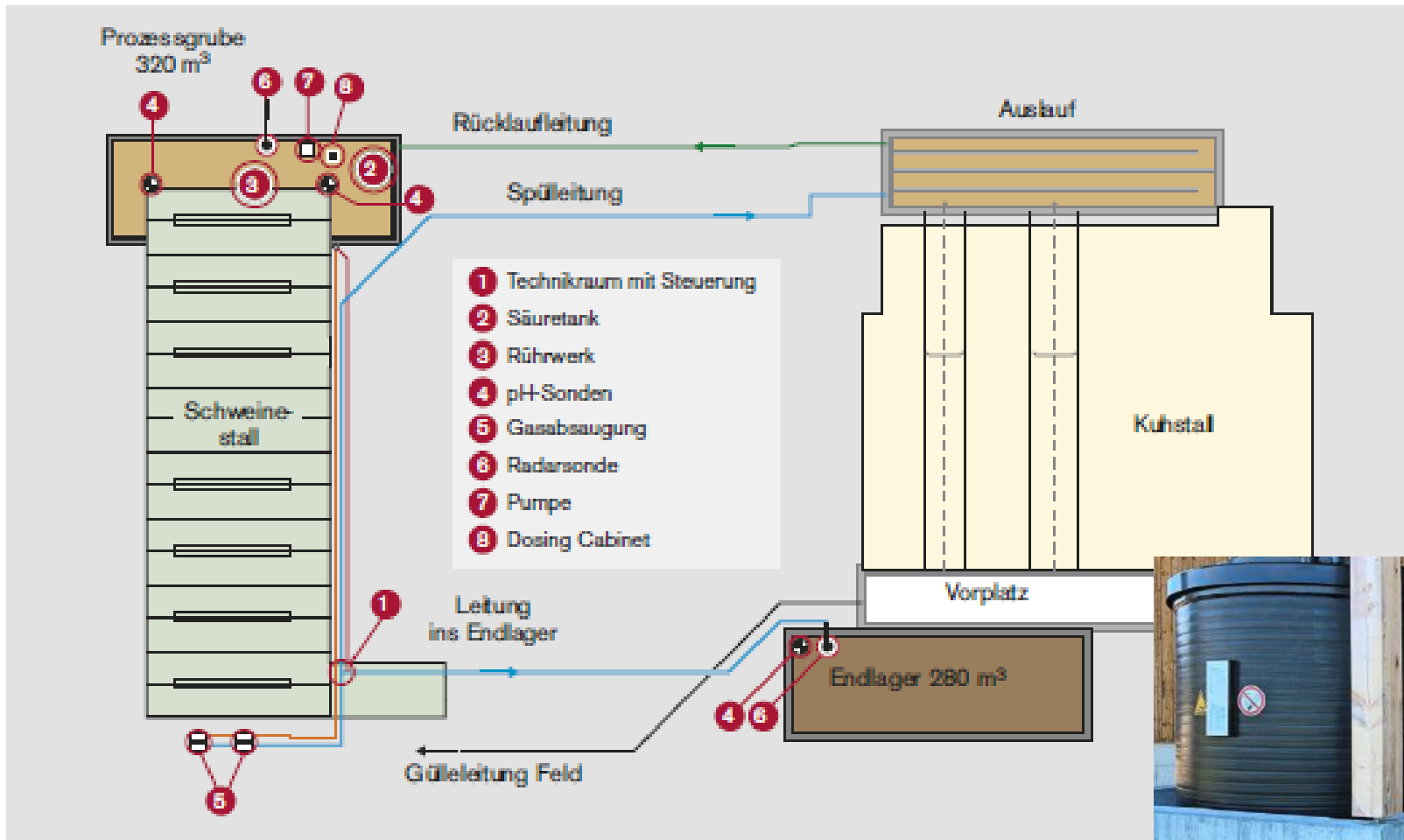
Einleitung

Wissenslücken zu Ansäuerung von Gülle im Stall

- ▶ In Dänemark gibt es >100 Anlagen zur Ansäuerung von Gülle im Stall und damit viel Erfahrung
- ▶ Aber: Wissenslücken zu
 - ▶ Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S) im Stall wegen der Einbringung von Schwefel mit der Schwefelsäure
 - ▶ Auswirkungen auf den Boden und Einfluss auf Bestände von Naturwiesen wegen der Ausbringung von angesäuerter Gülle
- ▶ Daher wissenschaftliche Begleitung des ersten Betriebs mit Ansäuerung von Gülle im Stall in der Schweiz (A. Niederberger, Neuenkirch) durch die HAFL 2020-2025
 - ▶ Begleitung und Dokumentation der Anlage hinsichtlich **Anlagenbetrieb, Arbeitssicherheit, Verwertung der angesäuerten Gülle**
 - ▶ Auswirkungen der Ausbringung von angesäuerter Gülle auf Bodenorganismen (Regenwürmer, Bakterien, Pilze), chemische Bodenparameter (pH-Wert, Gehalt an Schwefel und Schwermetallen) und auf die Artenzusammensetzung von Naturwiesen

Einleitung

Anlage zur Ansäuerung von Gülle im Stall



Bildquelle: Mit Säure gegen Emissionen, LANDFREUND, 2/2022

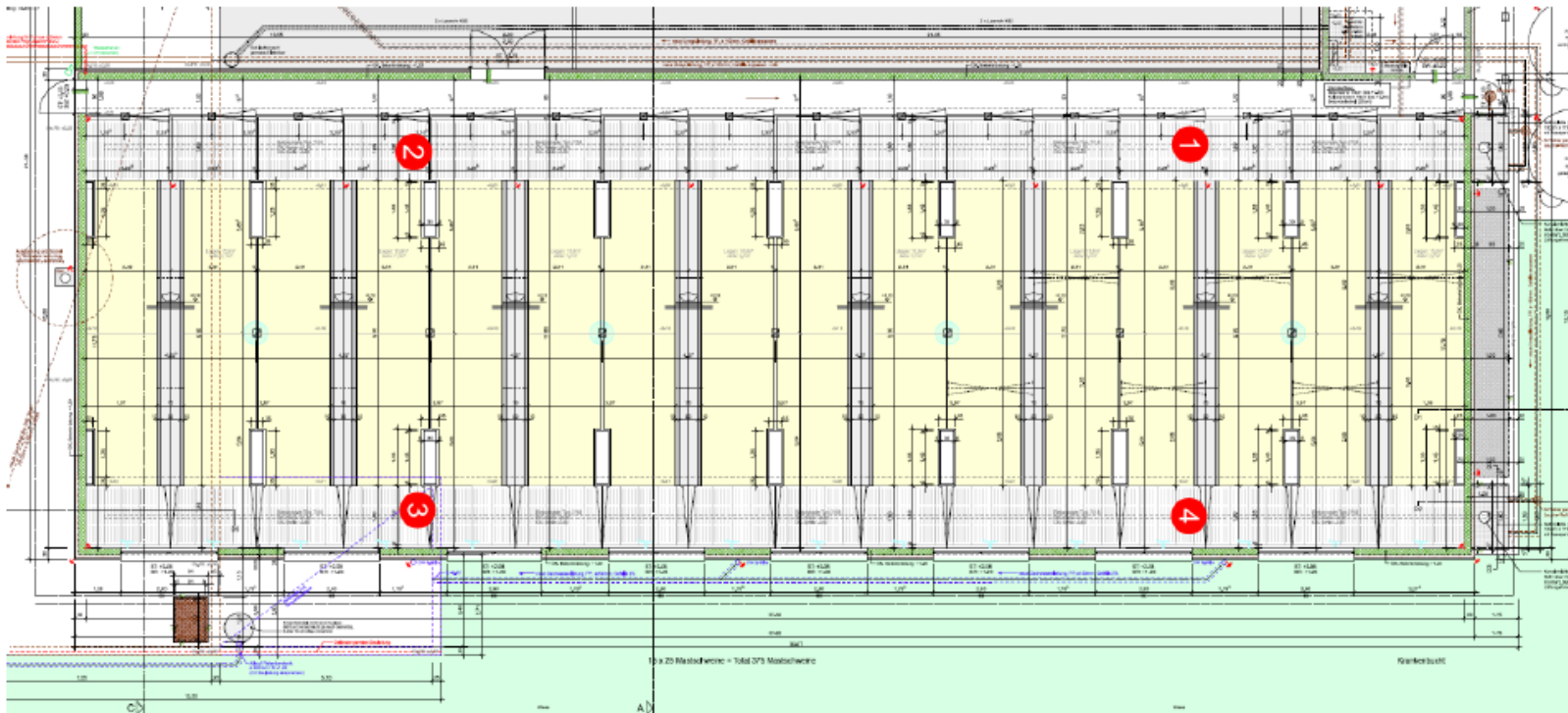
Einleitung

Anlage zur Ansäuerung von Gülle im Stall

- ▶ Zugabe von 96% Schwefelsäure (H_2SO_4) in den ausserhalb des Stalls gelegenen Prozesstank mit 320 m^3 Inhalt
- ▶ Spülen der Kanäle mit der auf pH 5.5 angesäuerten Gülle um 8h00 und 16h00 während rund 5 Minuten
- ▶ Säureverbrauch: $15.6 \text{ kg } 96\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ pro m^3 Gülle

Material und Methode

Messung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Stall



- ▶ Messungen durch Suva an 4 Stellen im Stall, 1 m über Güllekanälen
- ▶ 1 Messkampagne ohne Ansäuerung von Gülle, 3 Messkampagnen mit Ansäuerung von Gülle über jeweils 3 bis 8 Tage
- ▶ Elektrochemische Sensoren mit Messbereich 0.1 – 100 ppm H₂S

Resultate

Schwefelwasserstoffkonzentration im Stall

- ▶ Grenzwerte für H₂S:
 - ▶ kurzfristiger Maximalwert während der Entmistung gemäss BLV (2016) und Suva MAK-Wert: 5 ppm
 - ▶ Mittelwert einer 15-minütigen Messung (=Kurzzeitgrenzwert Suva): 10 ppm
- ▶ Nachweisbare H₂S-Konzentrationen ausschliesslich während der Spülvorgänge
- ▶ Ausserhalb Spülvorgänge: immer <0.1 ppm H₂S
- ▶ Max. 15 Min. Mittelwert: 4.8 ppm H₂S mit Gülleansäuerung
- ▶ Max. 15 Min. Mittelwert: 20.2 ppm H₂S ohne Gülleansäuerung
 - Kurzzeitgrenzwert mit Gülleansäuerung nie überschritten
- ▶ Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen
 - ▶ mit Gülleansäuerung: 0.14 ppm H₂S
 - ▶ ohne Gülleansäuerung: 1.44 ppm H₂S

BLV. 2016. Fachinformation Tierschutz Stallklimawerte und ihre Messung in Schweinehaltungen. Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen BLV.

Resultate

Schwefelwasserstoffkonzentration im Stall

Verfahren	Betrieb A. Niederberger	Overmeyer et al. (2023)	Pedersen, Albrechtsen (2012)	Riis (2016) Standort a	Riis (2016) Standort b
	Konzentration H ₂ S in ppm				
Mit Ansäuerung	0.14	0.02	0.14	0.32	0.06
Ohne Ansäuerung	1.44	0.3	0.44	0.76	0.53

- ▶ Ursachen für tiefere H₂S Konzentrationen mit Gülleansäuerung:
 - ➔ verminderte Aktivität von Sulfat reduzierende Bakterien bei einem pH von 5.5 (Eriksen et al., 2012)
- ▶ Mittlerer über 8 Monate gemessener pH-Wert im Prozesstank: rund 5.5
- ▶ Achtung: Voraussetzung für sicheren Betrieb, d.h. tiefe H₂S Konzentrationen im Stall, ist Ansäuerung von Gülle in Prozesstank ausserhalb des Stalls

Quellen:

- Eriksen, J., Andersen, A.J., Poulsen, H.V., Adamsen, A.P.S., Petersen, S.O. 2012. Sulfur turnover and emissions during storage of cattle slurry: effects of acidification and sulfur addition. J. Environ. Qual. 41(5): 1633-1641.
- Overmeyer, V., Trimborn, M., Clemens, J., Hölscher, R., Büscher, W. 2023. Acidification of slurry to reduce ammonia and methane emissions: Deployment of a retrofittable system in fattening pig barns. J. Environ. Manage. 331: 117263.
- Pedersen, P., Albrechtsen, K. 2012. JH Forsuringsanlæg i slagtesvinestald med drænet gulv. (Meddelse No. 932). Copenhagen, DK: Videncenter for Svineproduktion.
- Riis, A.L. 2016. VERA Test report Technology: JH Forsuring NH₄+ Jørgen Hyldgaard Staldservice A/S. Charlottenlund, DK: Danish Agriculture & Food Council Pig Research Centre.

Resultate

Verwertung der angesäuerten Gülle

- ▶ Wegen der Zugabe von Schwefelsäure (15.6 kg 96% H₂SO₄ pro m³ Gülle) ist der Schwefelgehalt in der Gülle stark erhöht
→ Anstieg von ca. 0.3 g auf ca. 1.6 g Schwefel pro Liter Gülle
- ▶ Schwefelentzug durch Ackerkulturen: <20-35 kg S pro ha und Jahr (Ausnahme: Raps 80 kg S pro ha und Jahr)
- ▶ Letztes Jahr brachte der Betrieb rund 100 kg S pro ha und Jahr aus (ca. 300 m³ Gülle werden an einen anderen Betrieb abgegeben)
- ▶ Zur Deckung eines mittleren Schwefelbedarfs (30 kg S pro ha und Jahr) müsste die vom Betrieb produzierte Güllemenge mit ca. 3200 kg Schwefel auf rund 100 ha verteilt werden
- ▶ Dies ist aktuell eine Herausforderung
- ▶ Abnahmebetriebe
 - ▶ sehen angesäuerte Gülle (noch) nicht als Ersatz für schwefelhaltige Mineraldünger
 - ▶ sind skeptisch wegen tiefem pH-Wert der Gülle

Resultate

Verwertung der angesäuerten Gülle

- ▶ Überschüssiger Schwefel im Boden wird als Sulfat ausgewaschen (analog Nitrat)
- ▶ Auswaschung von Sulfat ist im Grundsatz wenig problematisch: nach Bikarbonat ist Sulfat in Süßwasser das zweithäufigste Anion
- ▶ Aber: Auswaschung von Sulfat
 - ▶ ist Ressourcenverschwendung (Verschwendung von Schwefel)
 - ▶ bedeutet Risiko von Negativschlagzeilen für die Landwirtschaft
- ▶ Daher: Ansäuerung von Gülle im Stall bringt zusätzlichen Aufwand für die Gülleverwertung für Wegfuhr von Gülle oder Tausch mit Nachbarbetrieben; dies zumindest bei Betrieben mit wenig Ackerbau

Ausblick

- ▶ Die Risiken der angesäuerten Gülle werden allgemein wahrscheinlich eher überschätzt
→ pH-Wert angesäuerte Gülle zum Zeitpunkt der Ausbringung: 5.5-6.5
- ▶ Vergleichswerte für pH:
 - ▶ Bier: 4.5-5.0
 - ▶ Kaffee: 5.0
 - ▶ Regenwasser: 5.6
 - ▶ Milch: 6.5
- ▶ Gravierende negative Auswirkungen auf den Boden und auf Naturwiesen sind eher unwahrscheinlich
→ besser abgesicherte Aussagen sind jedoch erst nach Abschluss der Untersuchungen der HAFL 2025 möglich
- ▶ Dennoch:
 - ▶ Die Eigenschaften der Gülle verändern sich mit der Ansäuerung; entsprechend muss die Anwendung angepasst werden
 - ▶ Mengenbegrenzung entsprechend Schwefelbedarf der Kulturen
 - ▶ Häufigeres Aufkalken der Böden

Ausblick

- ▶ Schwefelverbrauch mit Mineraldüngern: rund 3000 t Schwefel
- ▶ Dies entspricht rund 9000 t Schwefelsäure
- ▶ Damit liessen sich ca. 600'000 t Gülle mittels Ansäuerung im Stall ansäuern; das entspricht der Güllemenge von rund 300 Betrieben mit 50 Milchkühen oder 600 Schweinen
(zum Vergleich: gesamte Güllemenge Schweiz: rund 30'000'000 t Gülle)

Ausblick

- ▶ Stand aktuell:
 - ▶ 2 Ställe mit Ansäuerung von Gülle sind in Betrieb
 - ▶ Einige weitere sind in Planung
- ▶ Wichtig:
 - ▶ Diese Betriebe müssen von Agriss/Suva hinsichtlich Arbeitssicherheit (Bildung von Schwefelwasserstoff, bauliche Massnahmen und Arbeitsschutz im Umgang mit konzentrierter Säure) geprüft werden
 - ▶ Der Betrieb selber darf nie Reparaturarbeiten an der Anlage zur Ansäuerung durchführen; Servicevertrag für Reparatur und Unterhalt der Anlage durch den Anlagenbauer erforderlich
 - ➔ Die Zusammenarbeit klappt hier gut; die betroffenen Stellen stimmen sich gegenseitig ab
 - ▶ Das Potential von Anlagen zur Ansäuerung im Stall ist limitiert durch die in der Schwefelsäure enthaltene Schwefelmenge, die den Schwefelbedarf des landw. Pflanzenbaus nicht übersteigen darf
 - ▶ Schwefelsäure zur Ansäuerung von Gülle und eingesetzt in Chemowäschern sollte schwefelhaltige Mineraldünger vollständig ersetzen
 - ▶ Eventuell findet man in Zukunft Alternativen zur Schwefelsäure. Damit wäre eine grössere Verbreitung der Ansäuerung von Gülle möglich

Wichtigste Punkte

- ▶ Ansäuerung von Gülle im Stall ist eine sehr wirksame Technik zur Reduktion von Ammoniakemissionen
- ▶ Ein Risiko zur erhöhten Bildung von Schwefelwasserstoff im Stall besteht nicht bei korrektem Bau und Betrieb der Anlage
- ▶ Wichtig ist die Arbeitssicherheit: Servicevertrag für Reparatur und Unterhalt der Anlage durch den Anlagenbauer erforderlich
- ▶ Korrekte Anwendung der angesäuerten Gülle (Begrenzung der Ausbringmenge nach Schwefelbedarf der Kulturen) ist eine Herausforderung
- ▶ Ansäuerung von Gülle im Stall wird ein Element von vielen sein, das zur Reduktion von Ammoniakemissionen beiträgt
→ dies unter der Voraussetzung, dass die laufenden Untersuchungen der Auswirkungen von angesäuerter Gülle auf den Boden und die Bestände von Naturwiesen keine negativen Auswirkungen zeigen

Verdankungen

- ▶ Finanzierung, BLW, IAWA und UWE Luzern
- ▶ Zusammenarbeit bei der wissenschaftlichen Begleitung: Alois Niederberger, Neuenkirch
- ▶ Messungen Schwefelwasserstoff im Stall: Mathias Juch, Patrick Thali, Suva; Thomas Bachmann, Agriss
- ▶ Lieferung von Daten: Urs Waltenspül, Arnold & Partner AG, Thomas Steinsberger, Serafin Martig, Versuchsstation Nährstoffflüsse Sursee

