



alzchem
group

AGILE SCIENCE PURE RESULTS



alzchem
group



**SCHÄUMENDER GÜLLE UND
HOHEN METHANEMISSIONEN
SCHNELL UND EFFEKTIV
VORBEUGEN MIT EMINEX®**

Heiko Ludwig
0170/9139196

Heiko.Ludwig@alzchem.com

UNSERE GESCHICHTE

Innovativ seit 1908



Gründung der Bayerischen
Stickstoff-Werke AG in
München

Börsengang der
SKW Trostberg
AG

Gründung der
Alzchem-
Gruppe

Einbringung der
AlzChem in die
börsennotierte
AlzChem Group AG

Trotz Corona,
bestes finanzielles
Jahr für AlzChem –
und deshalb
krisensicher

1908 1978 1995 2001 2006 2014 2017 2019 2020 2021

Umfirmierung in
SKW Trostberg AG

Degussa-Hüls AG
und SKW Trostberg
AG werden neue
Degussa AG

Alzchem investiert
in eine Silzot SQ®
dedizierte
Produktions-
anlage

Inbetriebnahme
Investitionsprojekte
Creamino® und Nitrile

Umsatz und
EBITDA auf
Allzeithoch



ALZCHEM STANDORT CHIEMSEE

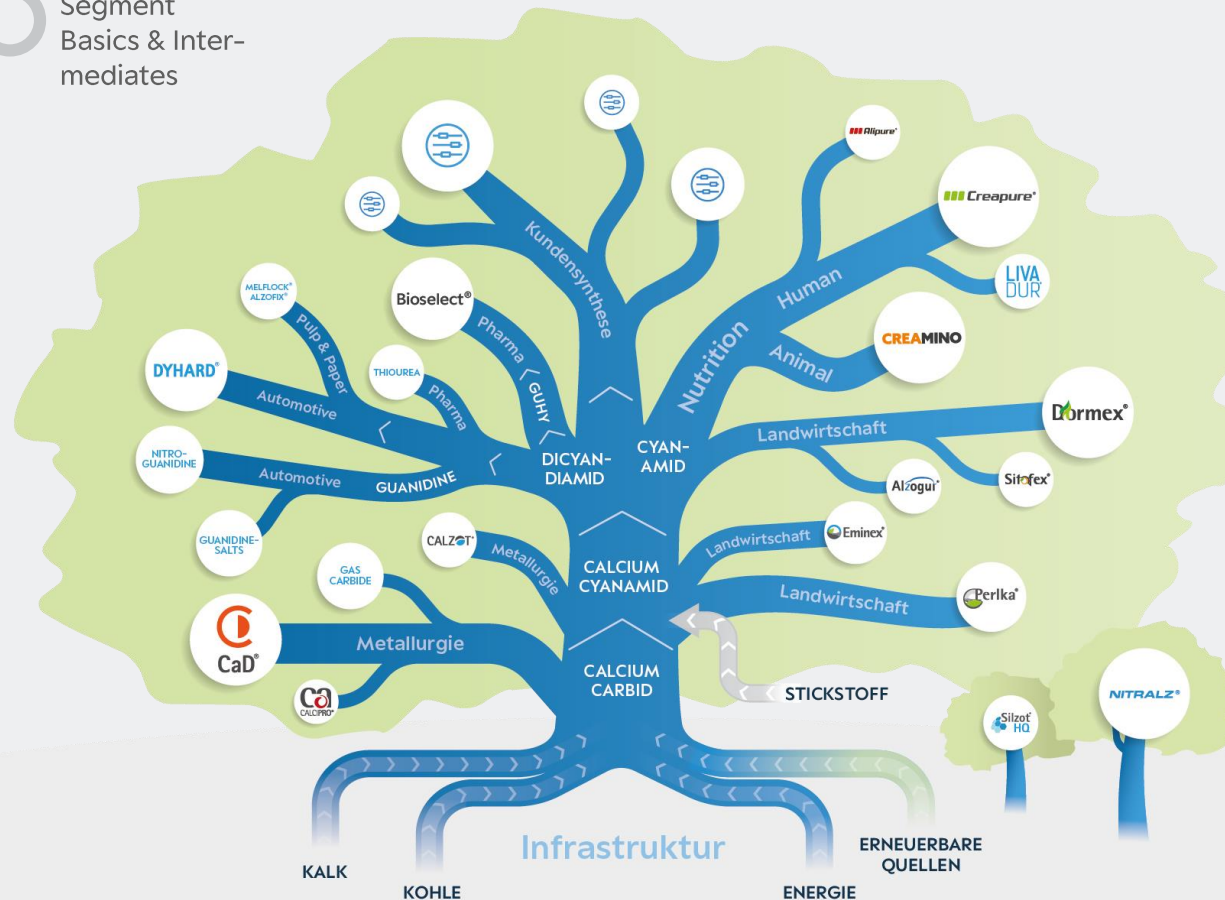


GESCHÄFTSMODELL

VERTIKAL INTEGRIERTE HERSTELLUNG VON CHEMIEPRODUKTEN AUF BASIS DER NCN-KETTE



- Segment Specialty Chemicals
- Segment Basics & Intermediates



DIE VERBUNDPRODUKTION

- Volle Kontrolle über Produktqualität und Spezifikationen
- Geringere Kosten
- Höhere finanzielle Planbarkeit
- Versorgungssicherheit
- Gut positioniert, um Nischenmärkte zu adressieren
- Skaleneffekte
- Geringer CO₂-Fußabdruck

MEGATRENDS ALS WACHSTUMSTREIBER



BEVÖLKERUNGS-
WACHSTUM



GESUNDES
ALTERN



KLIMA-
WANDEL



NACHHALTIGKEIT

LANDWIRTSCHAFT

Speziallösungen für die globale Agrarwirtschaft mit innovativen Anwendungen



Dormex[®]

Wachstumsregler zur Austriebsförderung bei Obstgehölzen



Perlka[®]

Spezialdünger mit Zusatzeffekten zur Gesunderhaltung von Boden & Pflanzen



Eminex[®]

Reduktion der Methanemissionen bei der Lagerung von Gülle



Sitofex[®]

Wachstumsregler zur Fruchtvergrößerung und Optimierung der Fruchtqualität



Alzogur[®]

Biozid für Hygiene im Schweinestall

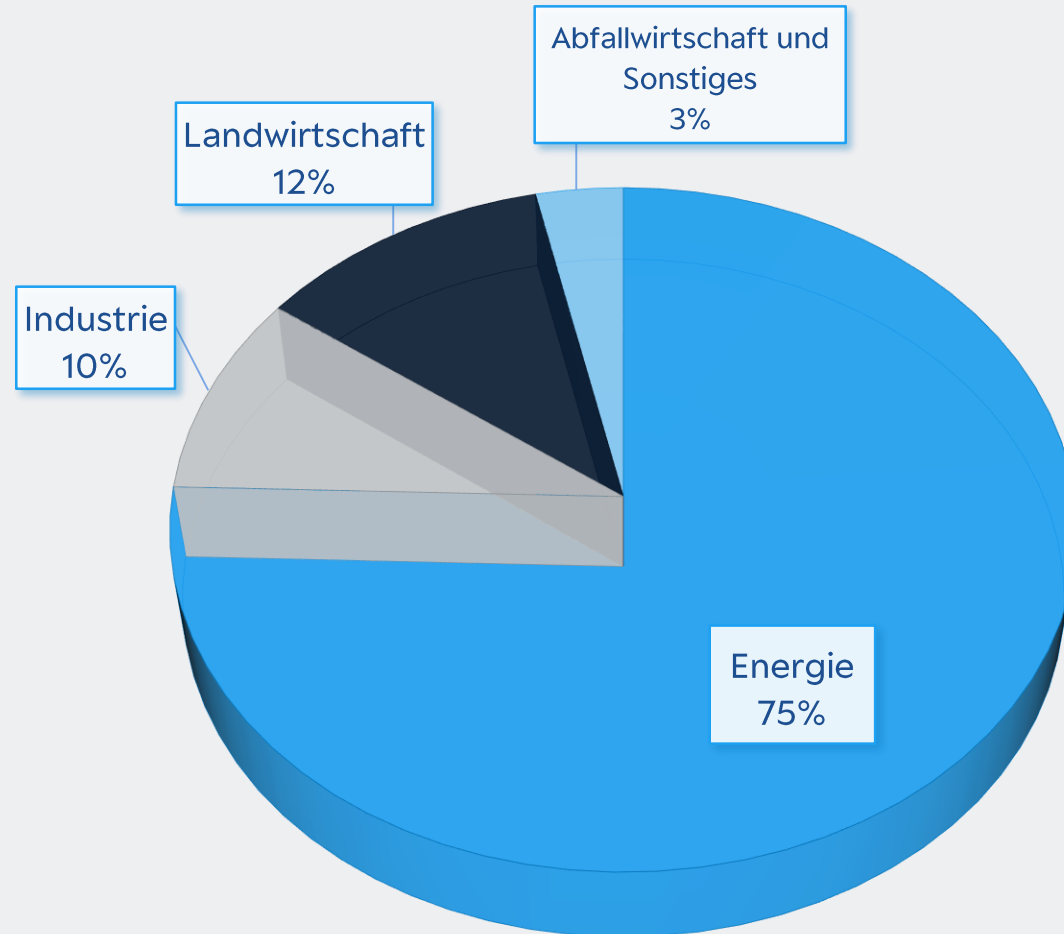


CREAMINO[®]

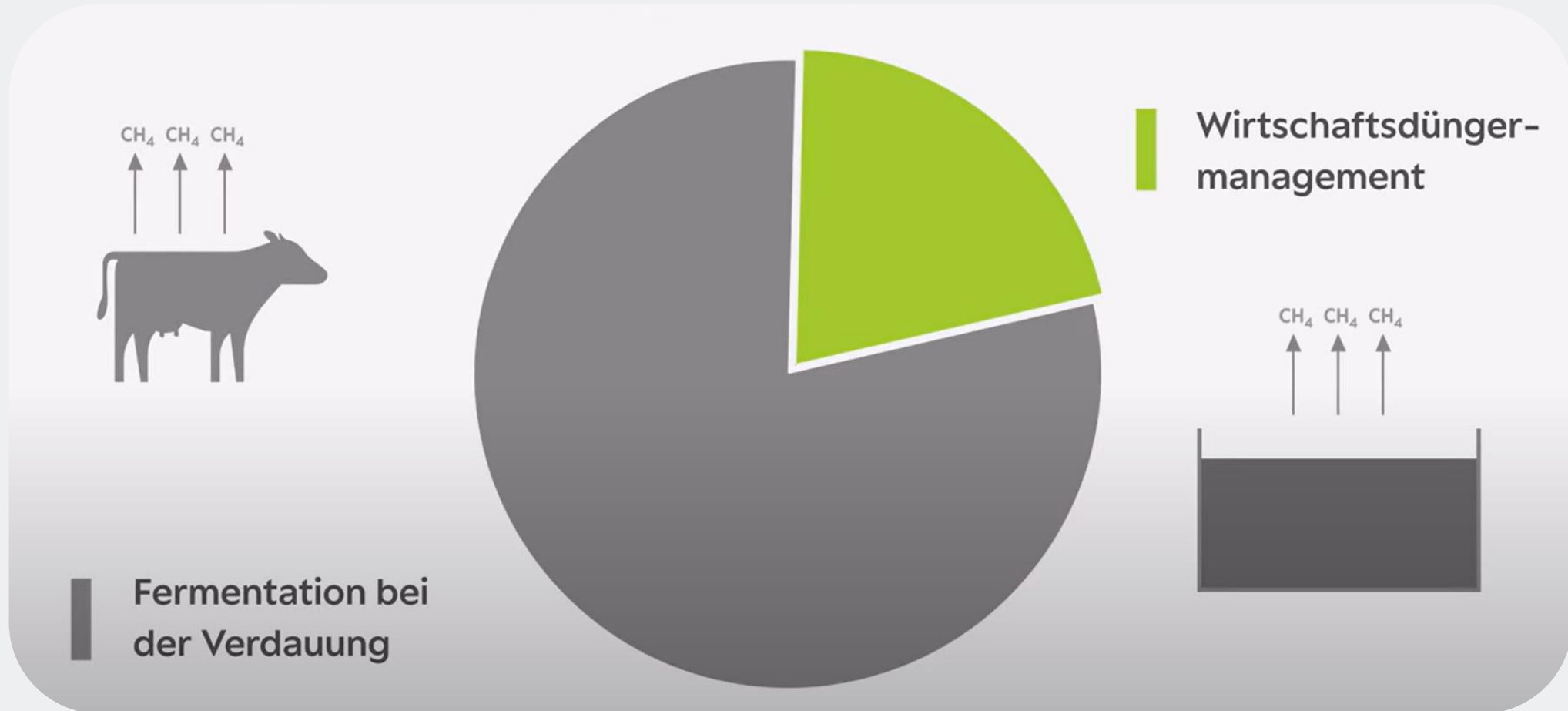
Futtermittelzusatzstoff für gesundes Nutztierwachstum

Treibhausgas-Emissionen in der EU nach Sektoren (2020)

In der Landwirtschaft entsteht ein großer Anteil an Lachgas (N_2O) und Methan (CH_4)



Gesamt 2020:
3.298 Mio. Tonnen CO_2 -Äquivalenten





Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum
Bundesimmissionsschutzgesetz
(Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)

5.4.9.36 Anlagen der Nummer 9.36:
Anlagen zur Lagerung von Gülle oder Gärresten

MINDESTABSTAND

Bei Errichtung der Anlage ist die Kenngröße der zu erwartenden Geruchszusatzbelastung nach Anhang 7 zu ermitteln. Die so ermittelte Geruchszusatzbelastung darf auf keiner Beurteilungsfläche in der nächsten vorhandenen oder in einem Bebauungsplan festgesetzten Wohnbebauung den gebietstypischen Geruchsimmissionswert gemäß Tabelle 22 des Anhangs 7 überschreiten. Darüber hinaus ist bei der Ersterrichtung an einem Standort ein Abstand von 100 m zur nächsten vorhandenen oder in einem Bebauungsplan festgesetzten Wohnbebauung einzuhalten.

BAULICHE UND BETRIEBLICHE ANFORDERUNGEN

Folgende bauliche und betriebliche Maßnahmen sind anzuwenden:

a) Anlagen zum Lagern und Umschlagen von flüssigem Wirtschaftsdünger sind gemäß DIN 11622 (Ausgabe Januar 2006) und DIN EN 1992 Teil1-1 (Ausgabe April 2013) zu errichten. Kann in ihnen die Bildung von Methan durch Gärung eintreten, so sind die Anforderungen des Explosionsschutzes zu beachten.

b) Die Lagerung von flüssigen Gärresten nach der Verweilzeit im technisch dichten System und von Gülle soll in geschlossenen Behältern mit einer Abdeckung aus geeigneter Folie, mit fester Abdeckung oder mit Zeltdach erfolgen oder es sind gleichwertige Maßnahmen zur Emissionsminderung anzuwenden, die einen Emissionsminderungsgrad bezogen auf den offenen Behälter ohne Abdeckung von mindestens 90 Prozent der Emissionen an Geruchsstoffen und an Ammoniak erreichen. Das Einleiten von Gülle in Lagerbehälter hat als Unterspiegelbefüllung zu erfolgen. Die Lagerbehälter sind nach dem Homogenisieren unverzüglich zu schließen. Die notwendigen Öffnungen zum Einführen von Rührwerken sind so klein wie möglich zu halten.

– 348 –

ALTANLAGEN

Der Buchstabe b gilt mit der Maßgabe, dass bei Altanlagen ein Emissionsminderungsgrad bezogen auf den offenen Behälter ohne Abdeckung von mindestens 85 Prozent der Emissionen an Geruchsstoffen und an Ammoniak gewährleistet werden muss, zum Beispiel durch feste Abdeckung, Zeltdach, Granulat, Schwimmkörper oder Schwimmfolien. Künstliche Schwimmschichten sind nach etwaiger Zerstörung durch Aufrühren oder Ausbringungsarbeiten nach Abschluss der Arbeiten unverzüglich wieder funktionstüchtig herzustellen.



Aufbereitungshilfsmittel

Enthält Kalkstickstoff zur Verringerung von Methanemissionen bei der Lagerung flüssiger Wirtschaftsdünger

Nettogewicht: 600 kg

Hersteller: AlzChem Trostberg GmbH
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg
Deutschland

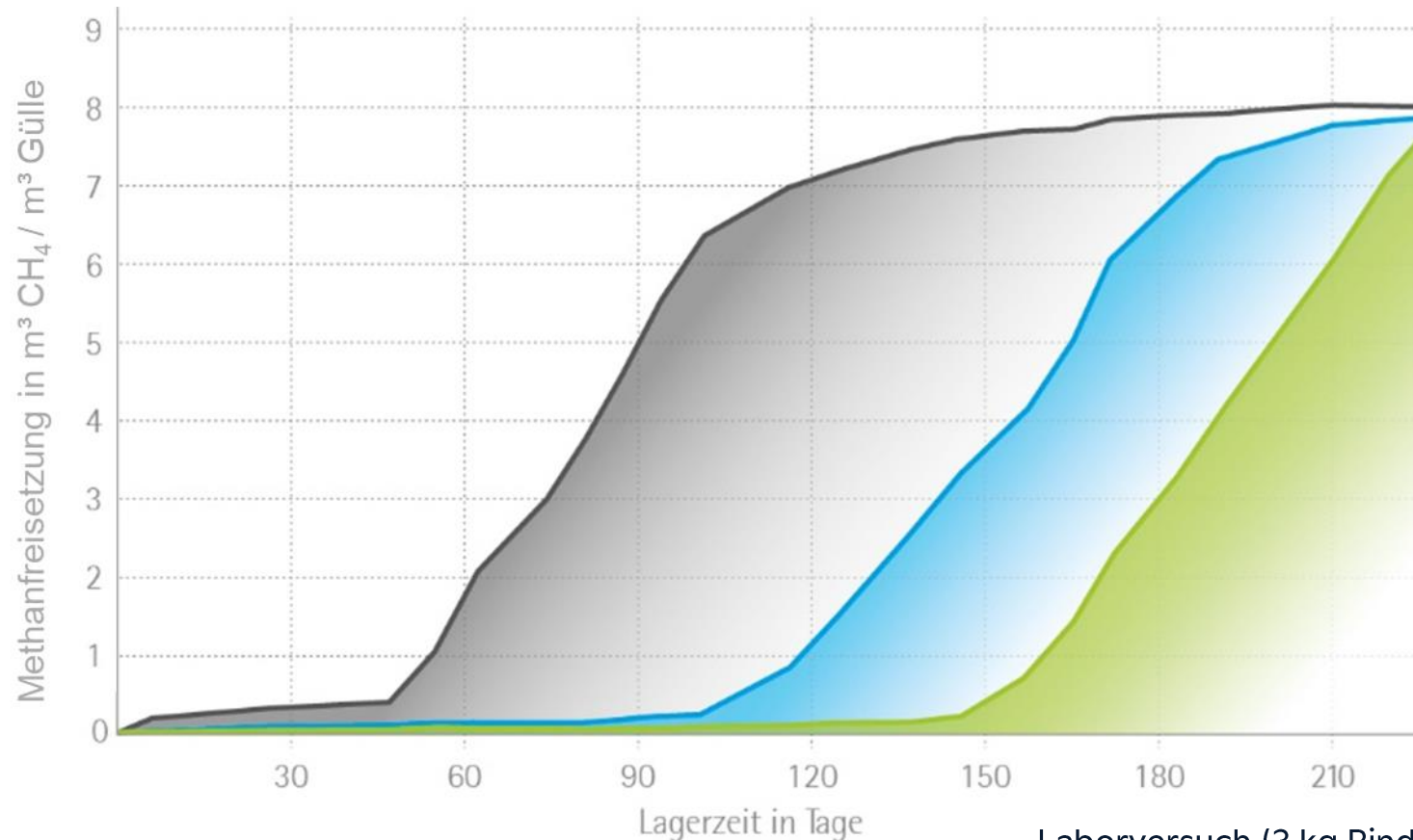
Spezifikation

Gesamt-N	18 %
Cyanamid-N	15,5 %
Nitrat-N	0,1%



Vermeidung von Methanemissionen während der Güllelagerung

Methanentwicklung während der Lagerung von Rindergülle



Rindergülle (unbehandelt)

Rindergülle + 1,3 kg/m³ Eminex[®]

Rindergülle + 2,2 kg/m³ Eminex[®]

Laborversuch (3 kg Rindergülle in 6 Liter PE-Behälter) bei Raumtemperatur



ATB | Max-Eyth-Allee 100 | 14469 Potsdam | Germany

AlzChem Trosberg GmbH
z. Hd. Herr Ebert

Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trosberg

Abteilung
Bioverfahrenstechnik

Dr. Christiane Herrmann

Tel.: +49 331 5906-231
Fax: +49 331 5906-849
cherrmann@atb-potsdam.de

Potsdam, den 05.05.2021

Versuchsbericht

zur Ermittlung der Wirkung von Kalkstickstoff-Zusätzen auf die Methanemissionen bei der Lagerung von Wirtschaftsdüngern unter anaeroben Bedingungen

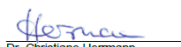
entsprechend dem Auftrag 20200311.1CH
Schlussbericht, Berichtszeitraum: 06/2020 bis 03/2021

Auftraggeber

AlzChem Trosberg GmbH

Bearbeiter

Frau Dr. Christiane Herrmann
Frau Dr. Susanne Theuerl
Herr Dipl.-Ing. (FH) Carsten Jost



Dr. Christiane Herrmann

Wissenschaftlerin
Abteilung Bioverfahrenstechnik

HBLFA
Raumberg-Gumpenstein
Landwirtschaft



AlzChem Trosberg GmbH

z. Hd. Hr. Stephan Winkler

Dr. Albert-Frank-Str. 32

D-83308 Trosberg

Tel.: +49 8621 86 2477

Stephan.winkler@alzchem.com

DI Andreas Zentner
Institut für Tier, Technik und Umwelt
Abt. InneWirtschaft
andreas.zentner@raumberg-gumpenstein.at
+43 3682 22451 – 383
Raumberg 38, 8952 Irnding-Donnersbachtal

Irnding-Donnersbachtal, 28. Juli 2021

Ergebnisbericht zur Gülleuntersuchung des Additives:

„Eminex“ (Kalkstickstoff-Granulat, Calciumcyanamid/Aufbereithilfsmittel für Gülle und Biogaseinste zur Methanreduktion)

Versuchsgülle

Grundlage ist die Gülle eines Milchviehbetriebes mit einzelnen Masteinheiten in der Nähe des Versuchsstandortes. Die Fütterung, Haltung und das Güllemanagement entsprechen der eines durchschnittlichen Betriebes (7.505 kg Milch) und es werden keine Hilfsstoffe in der Fütterung oder für die Gülleaufbereitung eingesetzt. Dieser flüssige Wirtschaftsdünger wird für verschiedene Versuchsansätze an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein herangezogen. Für nähere Details zum Betrieb liegt eine genaue Beschreibung vor.

Gülleanalysen

Die Rohgülle wurde im Labor der HBLFA Raumberg-Gumpenstein auf deren Tauglichkeit untersucht. In der Tabelle 1 sind die Analyseergebnisse (Februar 2021) ersichtlich. Die Werte entsprechen einer durchschnittlichen Rindergülle eines Milchviehbetriebes. Wichtig für die Emissionsuntersuchungen ist ein entsprechend hoher Wert an Ammoniumstickstoff-NH₄, um eine mögliche emissionsmindernde Wirkung gut darstellen zu können. Mit 2,21 g/kg NH₄-Stickstoff ist dies auf jeden Fall abgesichert.

Waste Management 161 (2023) 61–71



Contents lists available at ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman

Calcium cyanamide reduces methane and other trace gases during long-term storage of dairy cattle and fattening pig slurry

Felix Holtkamp^{a,*}, Joachim Clemens^b, Manfred Trimborn^c

^a Institute of Crop Science and Resource Conservation, University of Bonn, Karlheinz-Str. 10, 53115 Bonn, Germany
^b DP-Superberg GmbH, Emil-Kricher-Str. 14, 40869 Mönch, Germany
^c Institute of Agricultural Engineering, University of Bonn, Nollate 5, 53115 Bonn, Germany

ABSTRACT

Calcium cyanamide (CaCN₂) has been used in agriculture for more than a century as a nitrogen fertilizer with nitrification inhibiting and pest-controlling characteristics. However, in this study, a completely new application area was investigated, as CaCN₂ was used as a slurry additive to evaluate its effect on the emission of ammonia and greenhouse gases (GHG) consisting of methane, carbon dioxide, and nitrous oxide. Efficiently reducing these emissions is a key challenge facing the agriculture sector, as stored slurry is a major contributor to global GHG and ammonia emissions. Therefore, dairy cattle and fattening pig slurry was treated with either 200 mg kg⁻¹ or 500 mg kg⁻¹ cyanamide formulated in a low-stress CaCN₂ product (Eminex®). The slurry was stripped with nitrogen gas to remove dissolved gases and then stored for 26 weeks, during which gas volume and concentration were measured. Suppression of methane production by CaCN₂ began within 48 min after application and persisted until the storage end in all variants, except in the fattening pig slurry treated with 500 mg kg⁻¹, in which the effect faded after 12 weeks, indicating that the effect is reversible. Furthermore, total GHG emissions decreased by 99% for dairy cattle treated with 300 and 500 mg kg⁻¹ and by 81% and 99% for fattening pig, respectively. The underlying mechanism is related to CaCN₂-induced inhibition of microbial degradation of volatile fatty acids (VFA) and its conversion to methane during methanogenesis. This increases the VFA concentration in the slurry, lowering its pH and thereby reducing ammonia emissions.

1. Introduction

Since the pre-industrial era, the average methane (CH₄) concentration has increased by 162% from ~ 722 ppb to a level of ~ 1,595 ppb in 2021, making CH₄ after carbon dioxide (CO₂) the second largest contributor to anthropogenic global warming (Liu et al., 2022; United Nations, 2021). However, CH₄ is a far more aggressive greenhouse gas (GHG) than CO₂, as it contributes to the greenhouse effect about 29 times more (IPCC, 2014). Agriculture plays a crucial role in increasing atmospheric CH₄ levels, as 20% and therefore the largest share of global anthropogenic CH₄ emissions is attributable to ruminant fermentation and the storage of organic fertilizer such as slurry (United Nations, 2021). The potential for CH₄ formation to occur in high wherever organic material is stored under anaerobic conditions, such as in landfills, digesters, and slurry storage facilities (Amon et al., 2006; Czepiel et al., 1996; In 't Hof and Rajan, 2001). During this fermentation, organic material is degraded by microorganisms to VFA such as acetic and propionic acids, which are metabolized by methanogenic bacteria (which) resulting in the formation of CH₄ and CO₂ (Daly et al., 2011). Besides CH₄, agriculture releases other harmful gaseous emissions, of which the environmentally relevant ammonia (NH₃) is particularly

problematic, as agriculture alone accounts for 94% of total NH₃ emissions in Europe with slurry storage and spreading being the main sources (European Environment Agency et al., 2021). NH₃ is formed mainly via the urease-catalyzed hydrolysis of urea, but can also be formed by the decomposition of other organic compounds (Sigurdsson et al., 2018). These emissions have a wide range of negative characteristics, as they can harm the health of humans and animals, cause acidification of soils and eutrophication of aquatic ecosystems and can form particulate matter (PM_{2.5}) in the atmosphere (Drummond et al., 1960; Krupa, 2003; Yu et al., 2013).

Furthermore, during microbial degradation of NH₃, nitrous oxide (N₂O), a greenhouse gas, 205 times more potent than CO₂ can be produced, making NH₃ indirectly harmful to the climate (IPCC, 2014). Under aerobic conditions, ammonium (NH₄⁺) is oxidized via nitrification to nitrate (NO₃⁻) and nitrite (NO₂⁻), with N₂O being formed in an intermediate step. Once oxygen is depleted and anaerobic conditions prevail, microorganisms begin to methylate oxygen from oxygen-rich compounds such as NO₃⁻ and NO₂⁻ and reduce them to elemental nitrogen (N₂), producing N₂O and nitric oxide (NO) as intermediates in a process known as denitrification (Froese et al., 2012; Philipp and Nicks, 2015). In agriculture, N₂O emissions mainly occur during the

* Corresponding author.

Email address: holtkamp@uni-bonn.de (F. Holtkamp), j.clemens@ospesberg.com (J. Clemens), m.trimborn@uni-bonn.de (M. Trimborn).

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.02.018>

Received 17 November 2022; Received in revised form 19 February 2023; Accepted 15 February 2023

Available online 2 March 2023

0956-633X/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



On the safe side.

7. APPLICATION SCENARIO FOR EMINEX®

The typical application of the product granulated calcium cyanamide, with brand name Perika® in the chapters above, is the use as mineral fertilizer in agriculture. The principle is the transfer of atmospheric nitrogen into a compound usable for plants.

This technical process is associated with the use of fossil energy and resources. The process as well as the accompanying environmental burden on climate change are calculated and described above.

Interestingly, it was discovered, that granulated calcium cyanamide can have a positive effect on greenhouse gas emissions, when applied to storages of liquid manure/slurry. In this application the brand name Eminex® is used.

Principally it is known that the storage of liquid manure under anaerobic conditions lead to a significant amount of methane emissions. As methane is known to have an about 28 times higher effect on the global warming potential than carbon dioxide, it should be the interest of every farmer to avoid these methane emissions.

Unfortunately, the amendment of the fertilizer ordinance in Germany requires longer lock-up periods. This means, slurry needs to be stored at least three months or even up to six or nine months.

After first in-house experiments, an independent test series run by Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie (ATB) was commissioned to investigate the reductive effect of granulated calcium cyanamide/Eminex® on methane emissions from manure storage when applied to the slurry.

7.1 Data evaluation

Several studies on emissions from liquid manure storage are published. The type and amount of emissions depend on various boundary conditions. Aspects influencing the reactions are e.g. solid content/dry mass, pH level, oxygen availability, general composition/origin (cattle slurry, pig slurry), use conditions of tanks (string, filing), meteorological conditions (temperature, wind), formation of natural crusts, etc.

The focus of this investigation is set on the emergence of (bio-)methane. The publication 'Ammonia and greenhouse gas emissions from slurry storage – A review' from Thomas Kupper et al. [Review paper] summarizes the results of 120 papers documenting information on measurements at farm-, pilot- and laboratory-scale. This paper gives a comprehensive overview and shows the range of bio-methane emissions resulting from liquid manure storages.

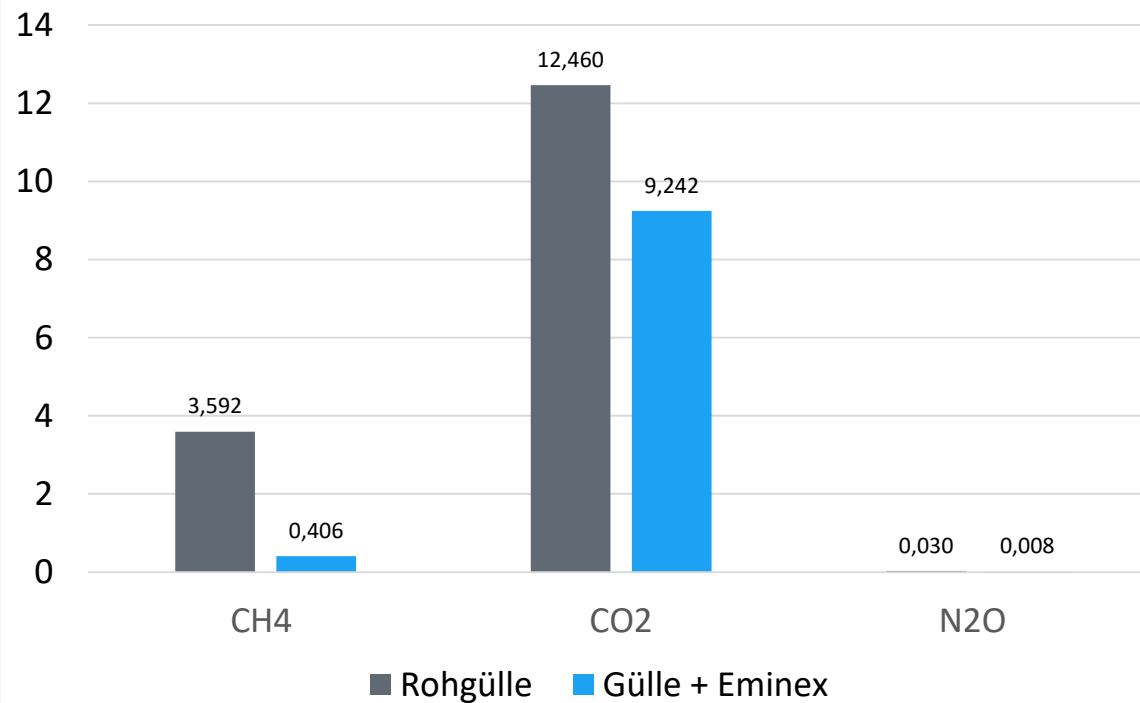
Güllelagerungs-Versuch von HBLFA Raumberg-Gumpenstein

- Offene Lagerung von Rindergülle über 3 Monate
- Lagertemperatur: 15 °C
- Güllemenge je Versuchsbehälter: 180 kg
- Versuchsvariationen:
 - 4 Behälter ohne Zuschlagstoff (unbehandelt)
 - 4 Behälter mit 3 kg/m³ Eminex[®] (behandelt)
 - 1 Behälter ohne Gülle (Kontrolle)
- Bewegung der Gülle: 2 x täglich für 15 min rühren

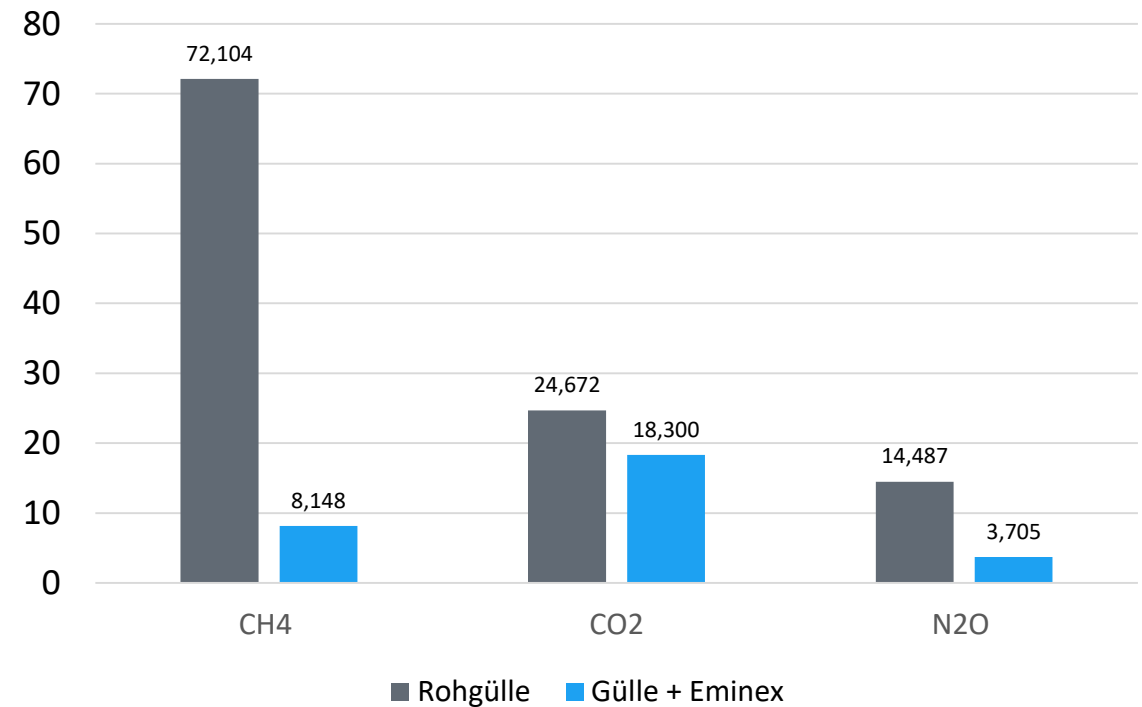


Source: HBLFA Raumberg-Gumpenstein

Gasfreisetzung in m³ je m³ Gülle



Gasfreisetzung in kg CO₂eq je m³ Gülle



Güllelagerungs-Versuch von HBLFA Raumberg-Gumpenstein

- Alle 3 Treibhausgase (CH_4 , CO_2 , N_2O) wurden durch die Eminex[®]-Behandlung signifikant reduziert!
- Gründe für Lachgasreduzierung:
 - Höchstes Lachgaspotenzial liegt in der Schwimmdecke -> Eminex[®] vermeidet Schwimmschichtbildung



Mit Eminex[®]



Ohne Eminex[®]

Warum wird bei der Güllelagerung Methan freigesetzt?

- In der Gülle sind unverdaute Futterreste wie Proteine, Fette und Kohlenhydrate enthalten.
- Diese werden in der Gülle in verschiedenen Stufen abgebaut
- Im letzten Schritt werden die Zwischenprodukte zu Methan und CO₂ abgebaut, die gasförmig in die Atmosphäre emittieren

Wie verhindert Eminex[®] die Freisetzung von Methan?

- Eminex[®] wird der Gülle zugesetzt und verzögert den Abbau der Zwischenprodukte zu Methan und CO₂



Zwischenprodukte
(Fettsäuren,
Alkohole)



Methan, Kohlenstoffdioxid
(CH₄, CO₂)

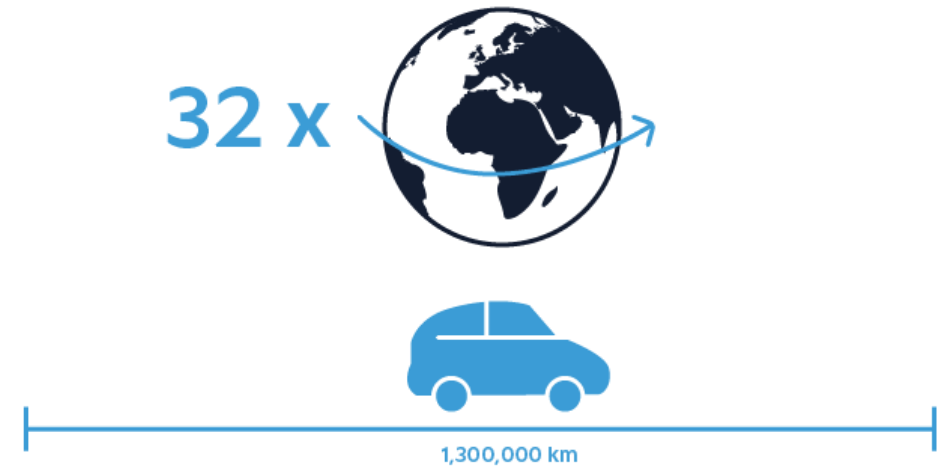
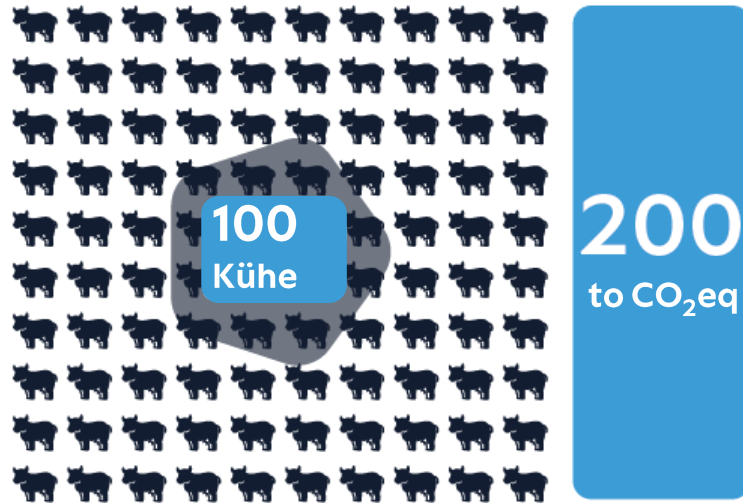


verzögert Abbau

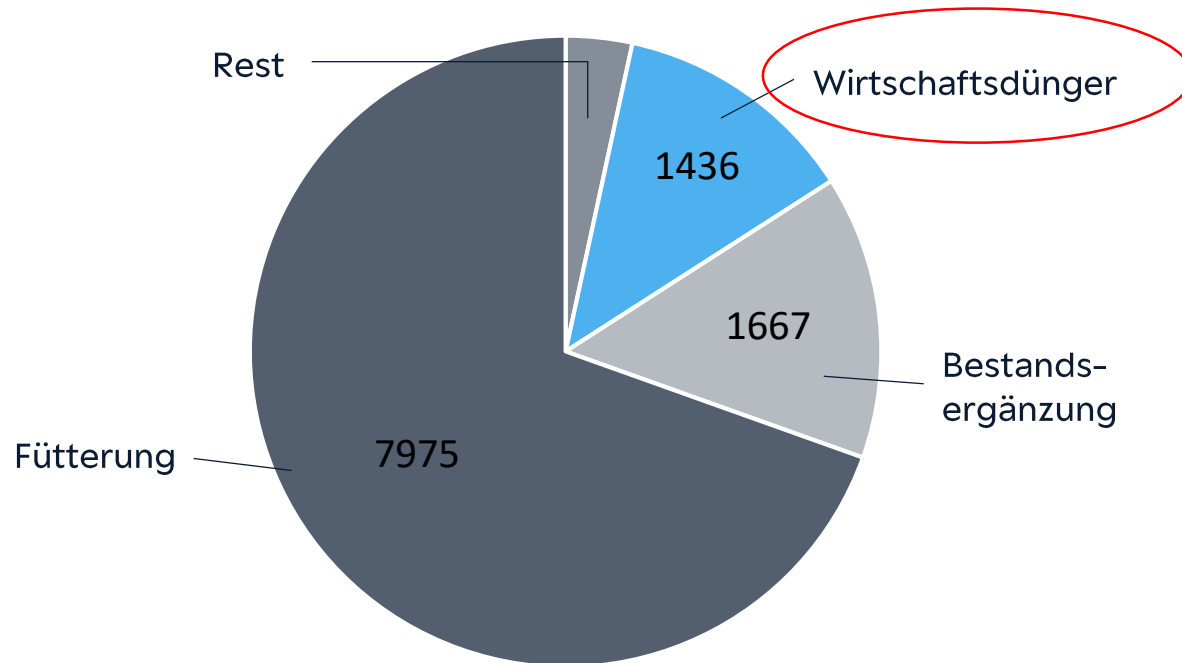
Hermann et al. 2022

Allgemeine Ableitungen zur Anwendung von Eminex[®] bei der Güllelagerung:

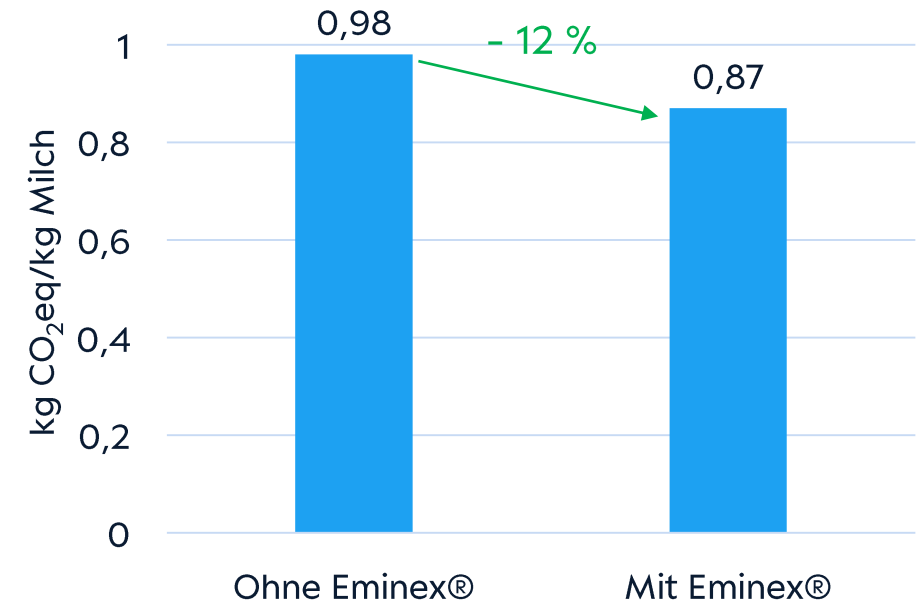
- Durch den Zusatz von Eminex[®] zur Güllelagerung werden die Emissionen klimaschädlicher Treibhausgase (insbesondere Methan) deutlich reduziert.
- Dies basiert auf eine Änderung der mikrobiologischen Zusammensetzung in der Gülle. Durch den Zusatz von Eminex[®] werden wie bei unbehandelter Gülle die Inhaltsstoffe abgebaut, verbleiben jedoch auf der Stufe der kurzkettigen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure. Die Mikroorganismen, welche die Essigsäure zu Methan verstoffwechseln – die sog. Methanosaeta-Bakterien – werden aber gehemmt, dadurch wird die starke und effiziente Reduzierung der Methanemissionen bei der Güllelagerung erreicht.
- Durch die Anreicherung der kurzkettigen Carbonsäuren wird der pH-Wert der Gülle leicht gesenkt, folglich bindet sich deutlich mehr Ammonium-Stickstoff (NH_4^+ -N) in der Gülle. Somit können in Summe auch die Stickstoffverluste während der Güllelagerung signifikant reduziert werden.
- Wenn weniger Methan (CH_4) und CO_2 emittiert wird, dann verbleiben mehr kohlenstoffhaltige (= „C-haltige“) Stoffe in der Gülle. Das bedeutet, dieser Kohlenstoff steht nach der Gülleapplikation dem Boden zur Verfügung und kann zum Humusaufbau beitragen.
- Bei zeitlich verzögerter Abgabe von Eminex[®]-behandelter Gülle in die Biogasanlage bleibt das volle Methanpotential erhalten. Eine Hemmung im Fermenter war bislang nach mehreren Wochen Lagerung der behandelten Gülle nicht zu beobachten.



Treibhausgasbewertung [kg CO₂eq je Kuh und Jahr]



CO₂ Fußabdruck je 1 kg Milch



Quelle: LfL Klima-Check: <https://www.stmelf.bayern.de/idb/milchkuhhaltung.html>

Schwimmschichtbildung – verursacht durch aufsteigende „Methan-Bläschen“

- Vermeidung einer Schwimmschichtbildung
- Konstantes Güllevolumen
- Homogenere Gülle
- Gleichmäßigere Nährstoffverteilung in der Gülle
- Besseres und gleichmäßigeres Fließverhalten



Mit Eminex®

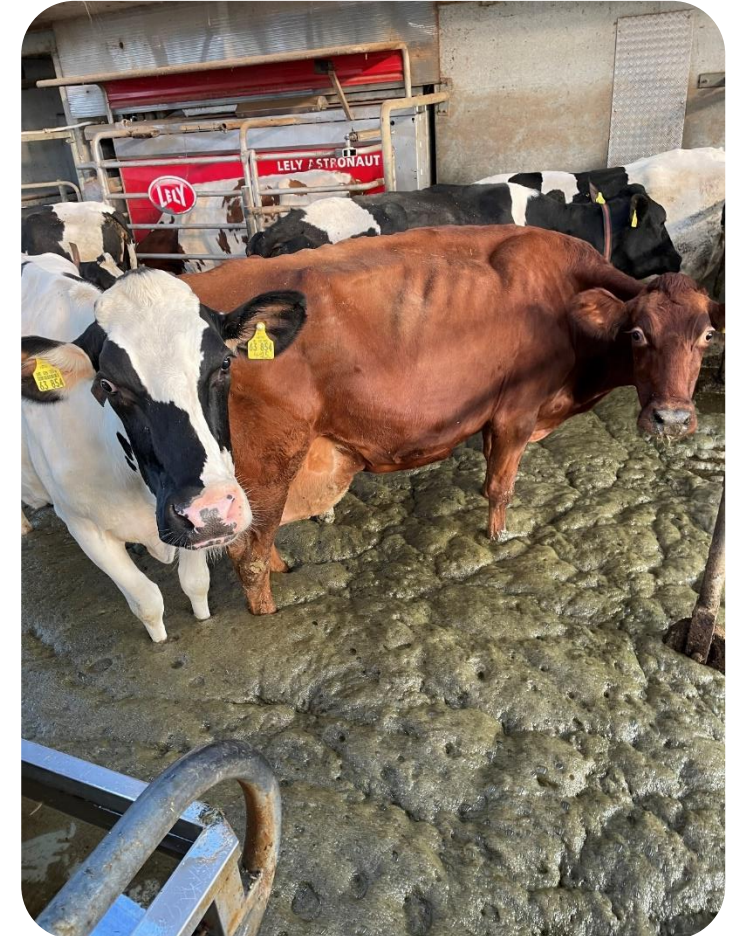


Ohne Eminex®

- Tritt häufig ganzjährig auf
- Größten Probleme während der Güllelagerung im Winter
- Güllelagervolumen geht verloren
- Stallluft und Tiergesundheit verschlechtert sich



- Ursache?
- Bekämpfung
 - Bisher - in der Regel nur eine Reduzierung der Symptome, nicht der Ursache!
(Öle , Schaumstopp)
 - Langfristige Schaumreduzierung durch die Anwendung von Eminex[®]



Klauengesundheit!

- lahme Kühe
- Infektionsrisiko für Krankheiten
- sinkende Futteraufnahme
- sinkende Milchleistung
- Schlechte Fruchtbarkeit



Bildquelle: Simon elite magazin)

Schwein

INTERVIEW

Verpuffungsgefahr durch Güllegase

Welche Brandgefahr geht von Güllegasen unter Spaltenböden aus? top agrar sprach mit dem Brandsachverständigen Anton Baumann.

Wie hängen der Großbrand im Schweinestall in Alt-Tellin im Jahr 2021 und die Explosion in einem Milchviehbetrieb in Texas, bei der im April 18.000 Rinder getötet wurden, zusammen?

Baumann: In beiden Fällen liegt der Verdacht sehr nahe, dass aufsteigende Güllegase zu einer Verpuffung und als Folge zu einem Brand geführt haben. Denn Güllegase enthalten ein hochentzündliches Gemisch aus Methan (CH₄), Schwefelwasserstoff (H₂S) und Ammoniak (NH₃).

Was spricht beim Brand in Alt-Tellin für diese Vermutung?

Baumann: Die Brandursache ist noch nicht eindeutig geklärt. Fest steht jedoch, dass sich das Feuer innerhalb von Minuten über die insgesamt 18 Ställe ausgebreitet hat. Die Feuerwehrkräfte konnten den Brand mit Wasser nicht löschen. Das legt den Verdacht nahe, dass ein elektrischer Zündfunke oder eine andere Ursache das Gas-/Luft-Gemisch entzündet hat. Denn brennende Gase lassen sich mit Wasser nicht löschen.

Welche Umstände haben die Ausbreitung des Feuers beschleunigt?

Baumann: Alle Güllekanäle unter den insgesamt 18 Ställen waren miteinander verbunden. Zudem lagerte im 1,1 m tiefen Güllekeller unter den Spalten genügend gärende Gülle. In einigen Ställen waren Kunststoffspaltenböden verlegt. Diese schmelzen bei Hitze und brennen dann wie Schwereöl. Die Brandbekämpfung hätte deshalb mit Schaum erfolgen müssen. Aufgrund des mangelhaften Brandschutzkonzepts waren die Einsatzkräfte darauf aber nicht vorbereitet.

Güllekeller unter den Spaltenböden gibt es in vielen Ställen. Warum kommt es nur punktuell zu Unfällen?

Baumann: Unfälle durch aufsteigende Güllegase gibt es viele, sowohl im Rinder- als auch im Schweinebereich. Das Ausmaß reicht vom Erstickten der

Tiere über Brände bis zu Explosionen. Ich halte das im wahrsten Sinne des Wortes für eine tickende Zeitbombe. Während Biogasanlagenbetreiber entsprechende Schulungen besuchen und Explosionsschutz zonen ausweisen müssen, wissen Tierhalter oft gar nicht, was unter den Spalten passiert.

Was genau passiert dort?

Baumann: Im Grunde wirkt ein Güllekeller wie eine Biogasanlage. Es entsteht Biogas, also ein Gemisch aus Methan, CO₂, Ammoniak und Schwefelwasserstoff – und das nicht erst bei Temperaturen über 40 °C, wie sie in heute üblichen Fermentern herrschen. Die sogenannte psychrophile Vergärung setzt bereits bei 10 °C ein. In beheizten Schweineställen und insbesondere im Sommer sind die Temperaturen im Güllekeller noch höher. Das erleichtert die Vergärung. Fällt im Schweinestall die Lüftung aus, können die Tiere bereits nach 30 Minuten an den toxischen Gasen erstickten.

Spätestens beim Aufräumen der Gülle wird es gefährlich. Auch für das Stallpersonal besteht Lebensgefahr!

Welche vorbeugenden Maßnahmen empfehlen Sie?

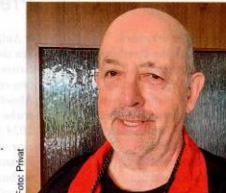
Baumann: Es ist hilfreich, die Gülle nicht mehr unter den Spalten zu lagern, sondern sie häufiger aus dem Stall zu pumpen, am besten in eine

„Sicherer ist es, die Gülle außerhalb des Stalles zu lagern.“

Biogasanlage, um Methanemissionen zu vermeiden. Stallkonzepte mit Kotharn-Trennung bzw. Stroheinstreu verringern die Gefahr ebenfalls. Wichtig ist, den Raum unter den Spalten zu be- und entlüften. Beim Aufräumen und Abpumpen der Gülle sollte die Lüftung auf voller Stufe laufen. Besonders gefährlich sind außerdem Schweiß- und Flexarbeiten im Stall. Vor diesen Arbeiten gilt es, die Gülle möglichst abzupumpen und den Spaltenbereich durch Platten oder ähnliches abzudecken.

Manche Tierhalter nutzen den Güllekeller als Lager für Gärreste. Andere separieren Gülle, verkaufen die Festphase an Biogasanlagen und pumpen die Flüssigphase zurück in den Güllekeller. Wie bewerten Sie das?

Baumann: Güllekeller als Lager für Gärreste zu nutzen, halte ich aufgrund der Gefahren und entstehenden Emissionen für einen großen Fehler. Das frühzeitige Separieren kann die Gasbildung in Güllekellern zwar deutlich reduzieren, aber nicht völlig verhindern. Die dünnflüssige Phase wird dadurch nicht steril und gärt munter weiter. Und die Ammoniakemissionen aus dem Harnanteil lassen sich dadurch gar nicht stoppen.



Zur Person

Anton-Rupert Baumann aus Wangen im Allgäu ist Feuerwehrfachberater, Schadensachverständiger und Prüfer für Biogasanlagen. Er war unter anderem als Gutachter nach dem Großbrand in Alt-Tellin tätig.

Anwendungsempfehlung schäumende Gülle

- Anwendung erfolgt i.d.R. zu Beginn der Güllelagerung im Herbst
- Zugabe von 2 kg Eminex® pro m³ vorhandener Gülle
- Um die Schaumbildung für die gesamte Winterlagerung zu unterdrücken ist eine einmalige Anwendung ausreichend
- Die frühzeitige Eminex® Anwendung reduziert die Aufwandmenge
- Wirkung tritt bereits während der Dosierung ein



Anwendungsempfehlung schäumende Gülle

- Die Aufwandmenge bezieht sich immer auf die zum Anwendungszeitpunkt in der Grube befindliche Güllemenge. Bitte die vorhandene Güllemenge exakt ermitteln.
- Die Eminex® Anwendung ist möglich sobald die Gülle gerührt werden kann
- Die Gülle im Kanal in Umlauf bringen, danach Eminex® langsam während dem Aufrühren in das Güllelager einbringen

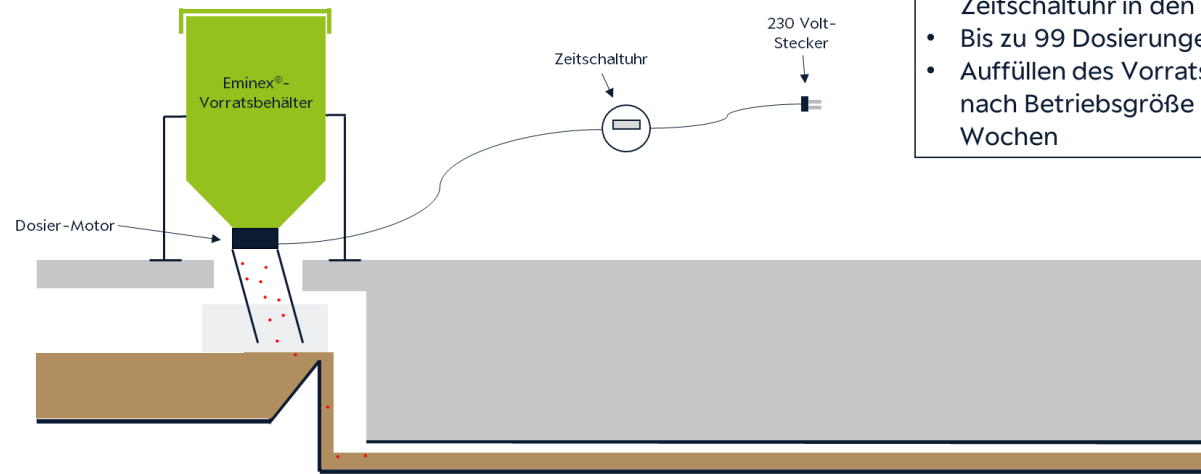
Ein big bag sollte über ca. 1/2 Stunde entleert werden

- Die Dosierung erfolgt **immer** hinter dem Rührwerk, in Fließrichtung der Gülle

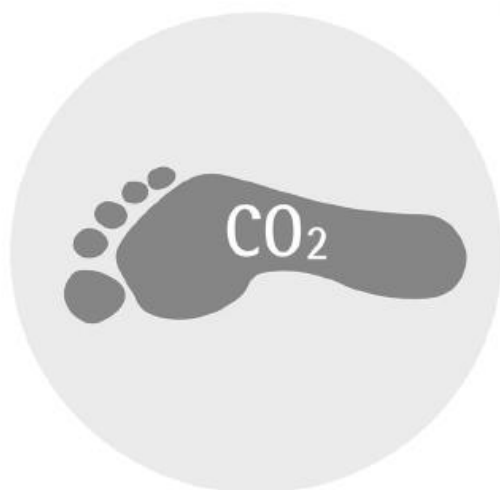


- Achtung: Die Tiere dürfen nicht mit Eminex[®] in Kontakt kommen, evtl. Reste von den Spalten spülen
- Einsatz von Vidbags / Dosierhilfen erleichtert die Anwendung
- Keine direkte Eminex[®] Anwendung in Biogasanlagen
- Eminex[®] behandelte Gülle kann nach entsprechender Wartezeit in Biogasanlagen eingesetzt werden





- Automatisierte Dosierung via Zeitschaltuhr in den Güllekanal
- Bis zu 99 Dosierungen pro Tag
- Auffüllen des Vorratsbehälters je nach Betriebsgröße alle 2-3 Wochen



- Verhinderung der Schaumbildung
- Verbesserung der Stallluft
- Vermeidung der Schwimmschicht
- Homogene Gülle
Weniger Aufrühren
- Gleichmäßige Nährstoffverteilung
- Aktivierung des Bodenlebens
- TA Luft



AGILE SCIENCE
PURE RESULTS

alzchem
group



Vielen Dank ,

Für Ihre Aufmerksamkeit

Heiko Ludwig

www.alzchem.com

alzchem
group



EMINEX
IBC-LAGERVERSUCHE
KELLERLAGERUNG

Stephan Winkler
04.01.2024

INHALT

1. **Ziel, Versuchsaufbau**
2. **Versuchsdurchführung**
3. **Bisherige Erkenntnisse**
 - **Sauerstoffzehrung**
 - **Methanfreisetzung**
 - **CO₂-Freisetzung**
 - **CO₂ eq. der Treibhausgase**

Diese Ergebnisse stammen in Teilen aus dem durch das BMEL geförderten Forschungsprojektes mit dem Akronym „EMERGE“ aus dem Verbundvorhaben in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e. V. (ATB).

Nähre Infos unter

[Minderung von Methanemissionen bei der Gülle- und Gärrestlagerung mit Kalkstickstoff \(fnr.de\)](https://fnr.de)

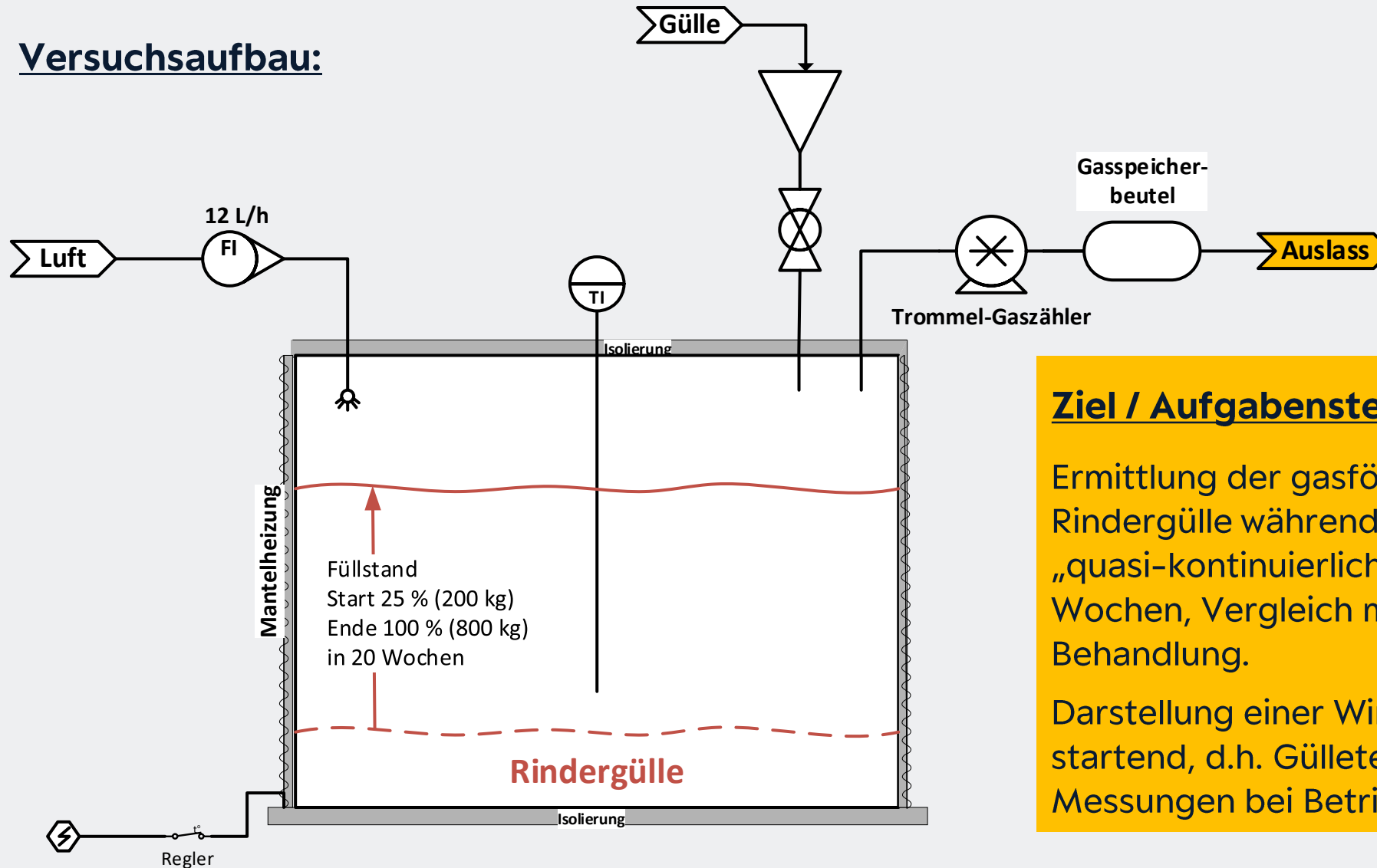
Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Versuchsaufbau:



Ziel / Aufgabenstellung:

Ermittlung der gasförmigen Emissionen von Rindergülle während einer Kellerlagerung mit „quasi-kontinuierlicher“ Befüllung über 20 Wochen, Vergleich mit und ohne Eminex®-Behandlung.

Darstellung einer Winterlagerung ab Oktober startend, d.h. Gülletemperatur in Anlehnung zu Messungen bei Betrieben mit Kellerlagerung.

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Versuchsdurchführung (1):

- In je einem 1000 Liter IBC wurden 200 kg frische Milchviehgülle vorgelegt.
- Dies entspricht einem Füllgrad von 25 %, ab welchem sich auch in den Ställen mit Kellerlagerung eine Eminex®-Behandlung durchführen lässt.
- 100 % Füllgrad entsprechen dann 800 kg Rindergülle im IBC (nicht 1000 kg, da auch in der Praxis im Güllekeller keine Befüllung bis an die Spalten anzustreben ist).
- Versuchsvariationen:
 - Ohne Behandlung (Kontrolle)
 - Zugabe und einrühren von 0,4 kg Eminex® zum Start der Lagerung (entspricht 2 kg Eminex®/m³ Rindergülle)
- Anschließend erfolgt eine „quasi-kontinuierliche“ Zugabe von frischer, unbehandelter Rindergülle in beide IBCs:
 - 3 x 10 kg je Woche (Mo, Mi, Fr) in jeden IBC
 - Die zugegebene Rindergülle ist absolut „frisch“ und wird wöchentlich aus einem Milchviehstall entnommen.
- Durch diese Vorgehensweise befüllen sich die IBCs mit je 30 kg Rindergülle pro Woche, d.h. nach 20 Wochen Befüllzeit befinden sich 800 kg Gülle in jedem IBC, entspricht 100 % Füllgrad.
- Die Gülletemperatur im IBC (permanente Messung mittig im IBC) wird dabei der „Winterlagerung“ entsprechend geregelt, erreicht durch Boden- und Deckelisolierung sowie einem elektrischen Heizmantel um den IBC.

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Versuchsdurchführung (2):

- Beide IBCs sind fest verschlossen, sodass kein Gas unkontrolliert entweichen kann.
- In jedem IBC wird kontinuierlich 12 Liter Luft pro Stunde (entspricht 288 Liter pro Tag) in den Gasraum über der Gülleoberfläche eingeleitet. Eine eingebaute Keramikfritte sorgt für eine gute Verteilung der eingeleiteten Luft.
- Zu Beginn der Lagerung wird der Gasraum im IBC durch die eingeleitete Luft ca. alle 3 Tage verdrängt, am Ende der Befüllung dann etwa 1 x pro Tag.
- Auf der gegenüberliegenden Seite der Lufteinleitung am IBC wird die abströmende Luft über einen Gasvolumenzähler (Trommel-Gaszähler) und Gasspeicherbeutel abgeleitet.
- Über den Gasvolumenzähler wird das Volumen der abgeleiteten Luftmenge erfasst, aufsummiert und protokolliert.
- Weiterhin wird die Gaszusammensetzung der abgeleiteten Luft analysiert. Hierzu wird der Gasspeicherbeutel, welcher permanent mit der abgeleiteten Luft durchströmt ist, 3 x pro Woche (Mo, Mi, Fr) entnommen und der Gasinhalt auf die Zusammensetzung analysiert.
- Durch die permanente Protokollierung von abströmender Luftmenge, Temperatur, Luftdruck und Gaszusammensetzung lassen sich die kumulierten Mengen jeder Gaskomponente darstellen.

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

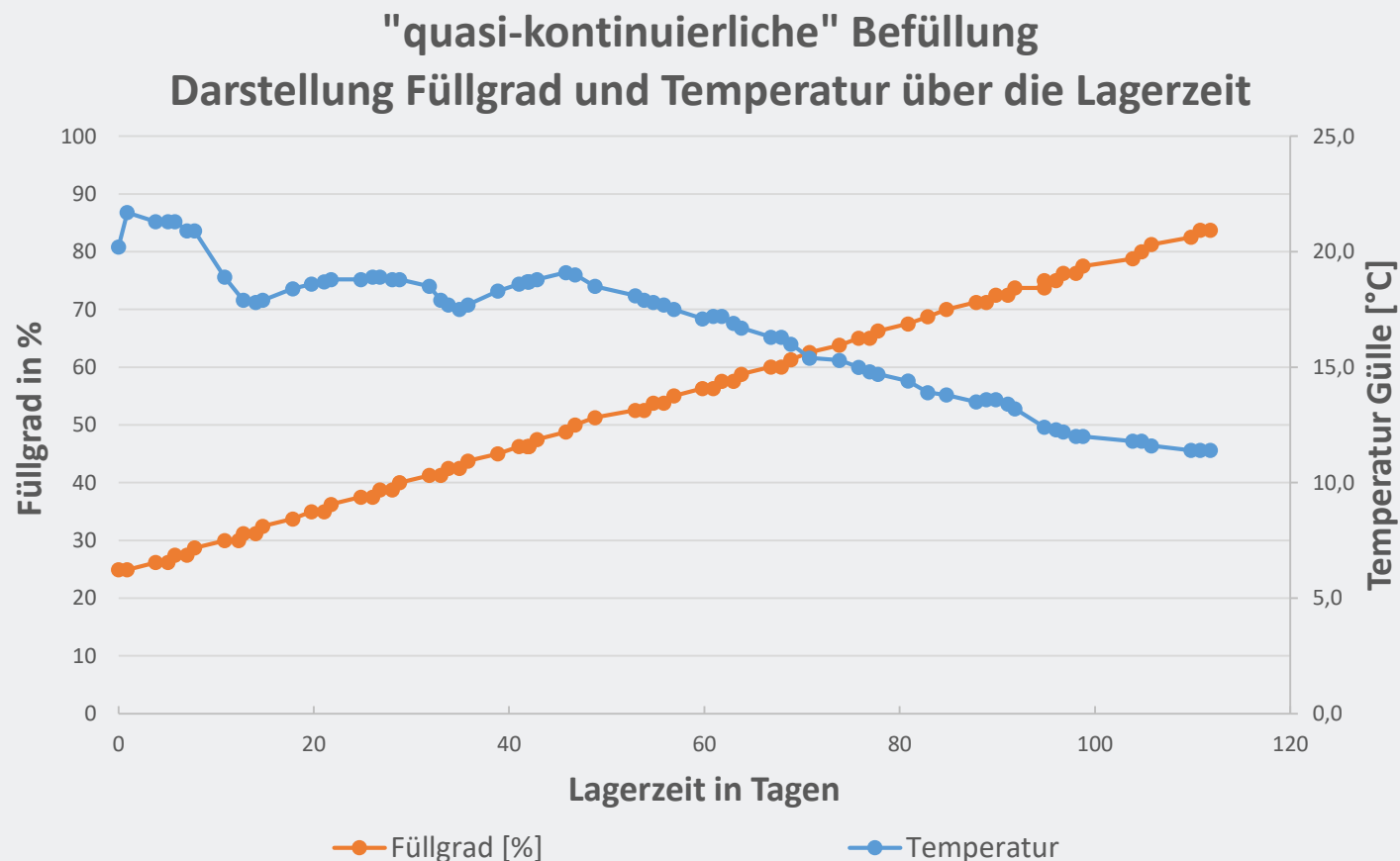
Füllstand und Temperatur:

Füllstand:

Zum Start der Lagerung wurden 200 kg frische Rindergülle im IBC vorgelegt (= 25 % Füllgrad). Anschließend wurden jede Woche 3 x 10 kg (Mo, Mi, Fr) frische Rindergülle zugegeben. Hier dargestellt nach 110 Tagen Lagerung befinden sich 670 kg im IBC, was einen Füllgrad von 84 % entspricht. Nach 140 Tagen Lagerung werden dann 800 kg (= 100 % Füllgrad) im IBC erreicht.

Temperatur:

Parallel wird die Gülletemperatur im IBC anhand von Referenzbetrieben mit Güllekellerlagerung eingestellt. Dargestellt wird der Zeitraum von Mitte Oktober bis Anfang März, was einer klassischen Winterlagerung entspricht.



EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

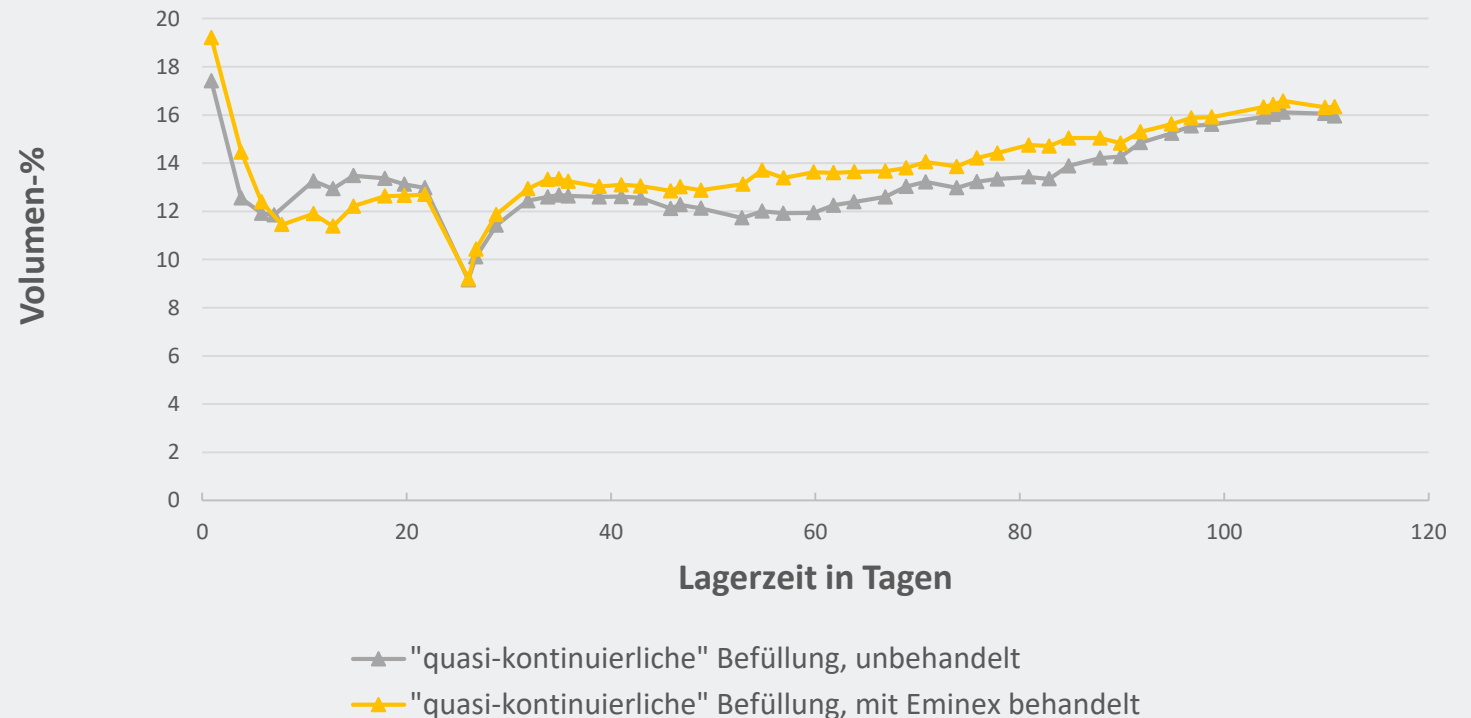
Bisherige Erkenntnisse – Sauerstoffzehrung (1):

Die Zusammensetzung der Umgebungsluft, welche auch in den Gasraum der IBCs eingeleitet wird, ist wie folgt:

- Stickstoff: 78 Vol.-%
- Sauerstoff: 21 Vol.-%
- Argon: 0,93 Vol.-%
- CO₂: 0,04 Vol.-%

Im Vergleich dazu rechts die Darstellung des Sauerstoffgehaltes der abströmenden Luft nach 110 Tagen Lagerung.

Sauerstoffgehalt der abströmenden Luft aus den IBCs



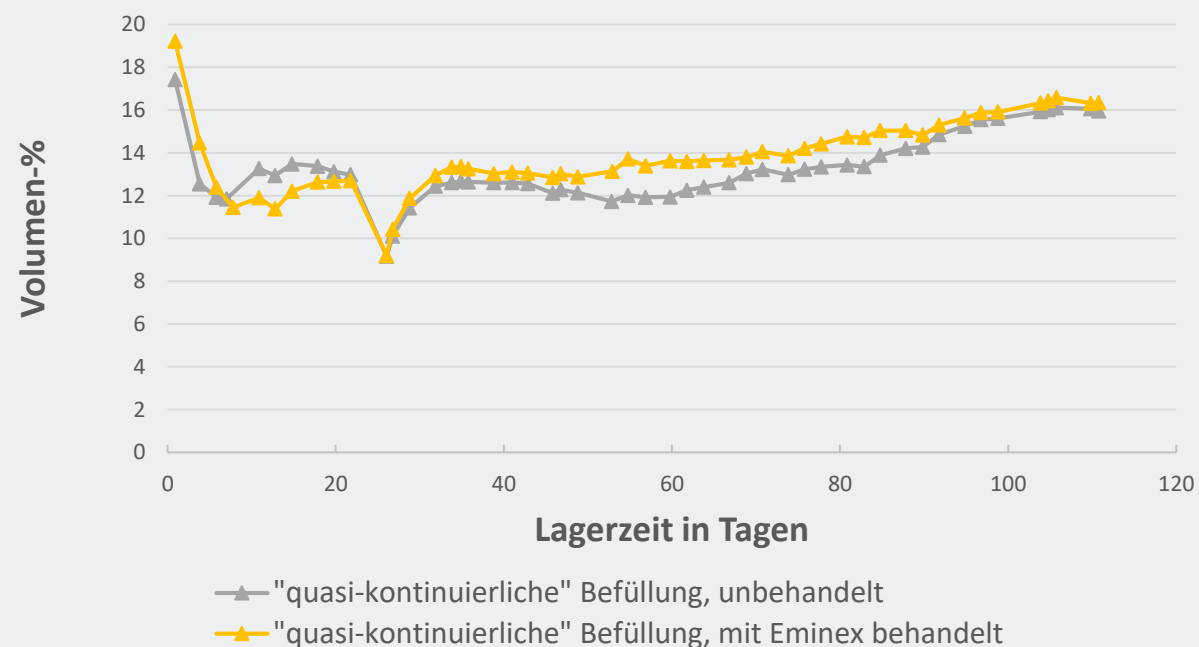
EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Bisherige Erkenntnisse – Sauerstoffzehrung (2):

Die Graphik zeigt eindrucksvoll, dass die lagernde und ruhende Rindergülle der Umgebungsluft sehr viel Sauerstoff entzieht. Der Grund hierfür sind aerob arbeitende Mikroorganismen, welche auf der Gülleoberfläche (Schwimmschicht) angesiedelt sind und für ihren Stoffwechselprozess Sauerstoff benötigen. Unter anderem werden hier stickstoffhaltige Verbindungen (z.B. Ammoniak (NH_3)) zu Lachgas (N_2O) oder Stickoxiden (NO_x) oder kohlenstoffhaltige Verbindungen wie Methan (CH_4) zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) umgewandelt.

Zudem ist auf die hohe gesundheitliche Gefährdung der abströmenden Luft aufgrund des niedrigen Sauerstoffgehaltes hinzuweisen!

Sauerstoffgehalt der abströmenden Luft aus den IBCs

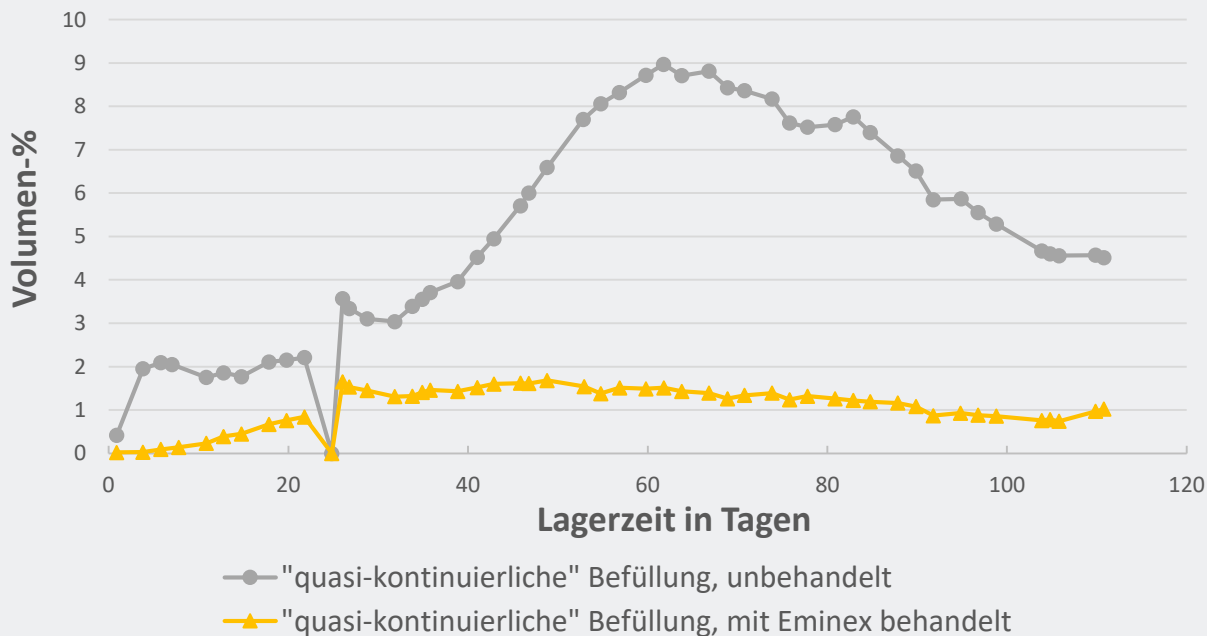


EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

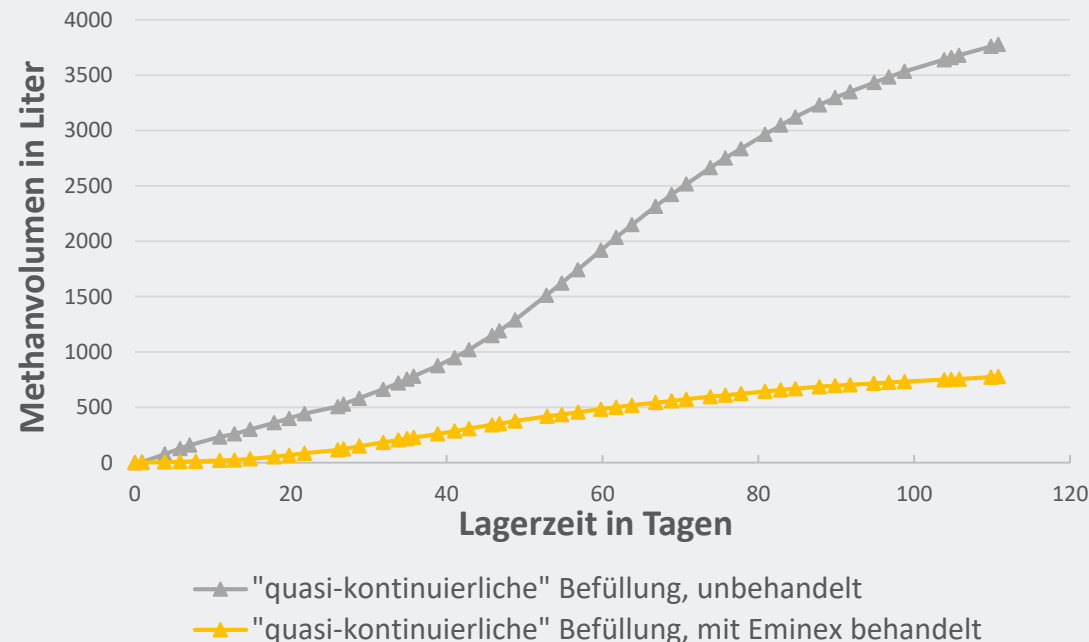
Bisherige Erkenntnisse – Reduzierung der Methanfreisetzung:

Der Haupteffekt von Eminex®, die effiziente Reduzierung der Methanfreisetzung (CH₄) aus der Güllelagerung, ist mit diesem Versuchsdesign sehr schön zu belegen.

Methangehalt der abströmenden Luft aus den IBCs



"quasi-kontinuierliche" Befüllung - kumulierte CH₄-Freisetzung, bezogen auf 1000 kg Gülle



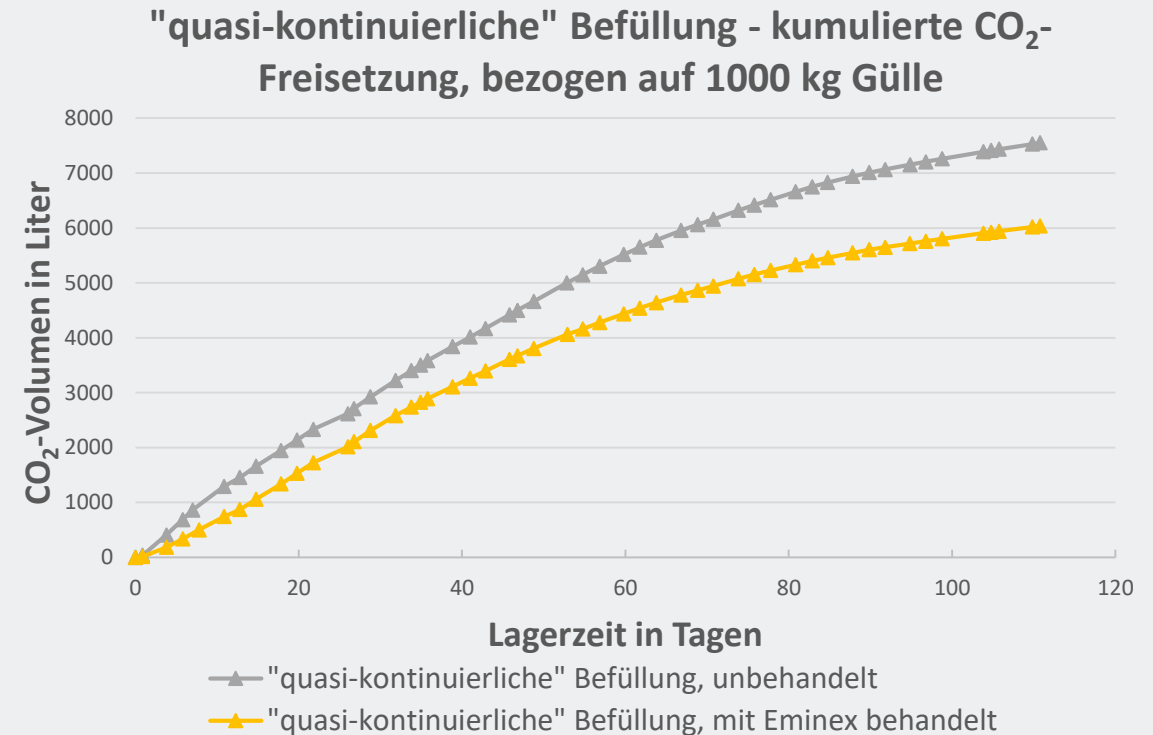
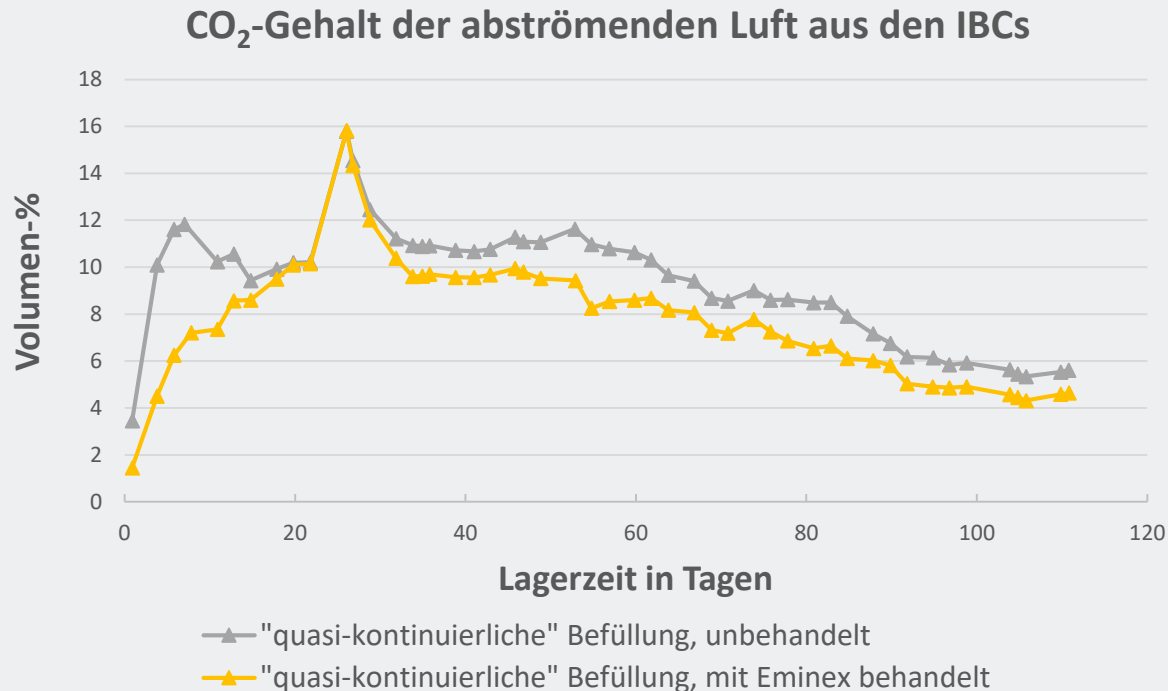
Methangehalt der abströmenden Luft aus dem IBC.

Kumulierte CH₄-Menge nach 110 Tagen Lagerung – Grad der CH₄-Reduzierung = 79 %.

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Bisherige Erkenntnisse – Reduzierung der CO₂-Freisetzung:

Ein weiterer Effekt von Eminex[®] ist die Reduzierung der CO₂-Freisetzung aus der Güllelagerung, was mit diesem Versuch ebenso zu belegen ist.



CO₂-Gehalt der abströmenden Luft aus dem IBC.

Kumulierte CO₂-Menge nach 110 Tagen Lagerung – Grad der CO₂-Reduzierung = 20 %.

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Bisherige Erkenntnisse – Reduzierung der CO₂ eq. der Treibhausgase:

Die wesentlichen Treibhausgase aus der Güllelagerung sind Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und Kohlenstoffdioxid (CO₂).

Dabei sind die Gase unterschiedlich stark klimawirksam und werden daher mit Faktoren hinterlegt, sog. GWP₁₀₀-Faktoren:

CO₂: Faktor 1

CH₄: Faktor 28

N₂O: Faktor 298

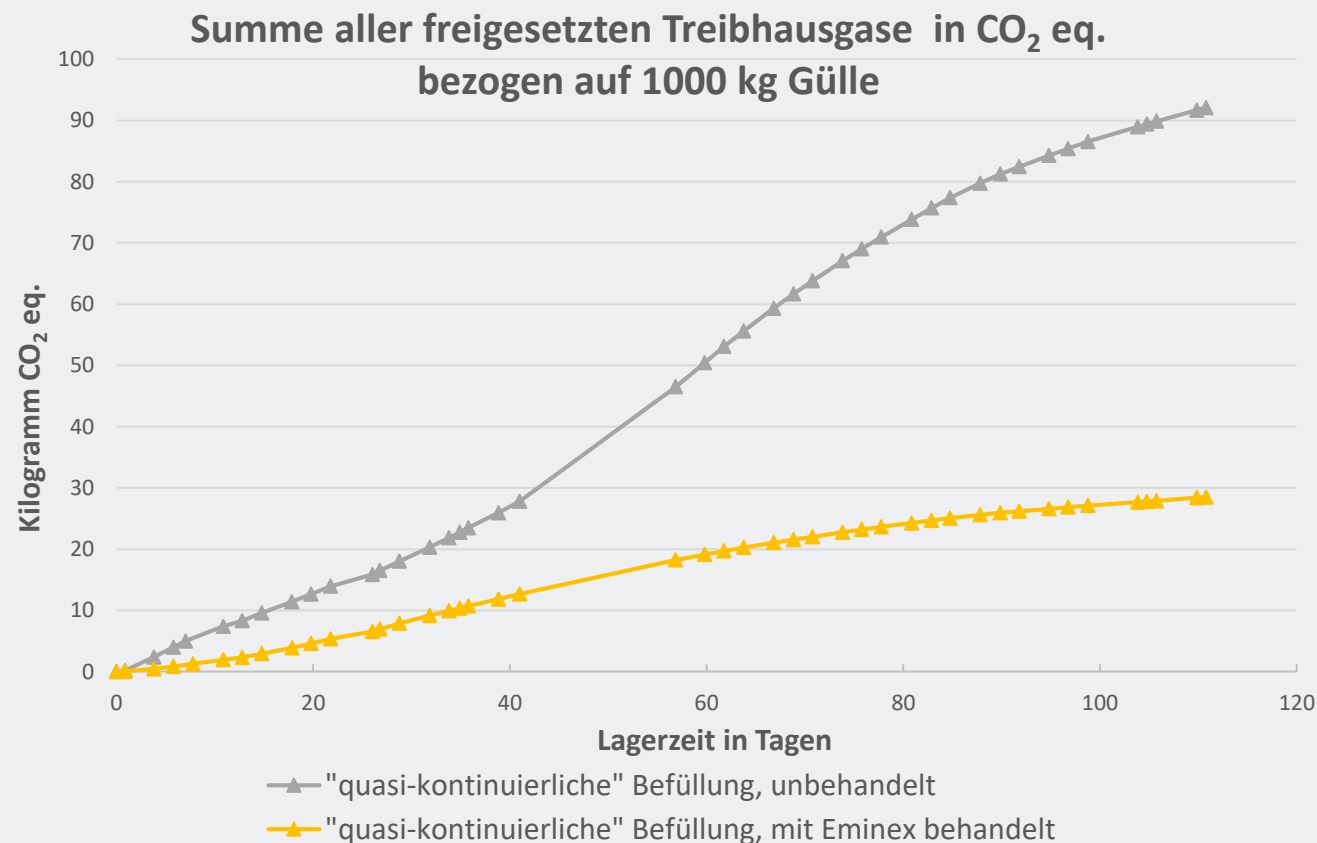
Bedeutet, 1 kg CH₄ ist über 100 Jahre betrachtet 28 mal so klimawirksam wie 1 kg CO₂.

Bilanz nach 110 Tagen Lagerung:

CO₂ eq. ohne Eminex®: 92 kg

CO₂ eq. mit Eminex®: 29 kg

→ Entspricht einer Reduzierung der THG-Emissionen von 68 %.



EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Ableitungen der Versuche auf die Kellerlagerung (1):

- Im Spätherbst sollte die im Keller lagernde Gülle mit 2 kg/m^3 Eminex[®] behandelt werden (ab dem Zeitpunkt, wo eine vernünftige Umwälzung im Güllekanal und somit Zugabe von Eminex[®] möglich ist).
- In der darauf folgenden Lagerzeit einhergehend mit der weiteren kontinuierlichen Zunahme des Güllevolumens sowie durch die Jahreszeit bedingte Reduzierung der Temperatur im Güllekeller können die
 - Methanemissionen um 79 %, sowie die
 - CO₂-Emissionen um 20 % reduziert werden.
- Demzufolge entweichen signifikant geringere Gasmengen aus der Gülle, somit wird auch das Potential zur Bildung von Schaum auf der Gülleoberfläche deutlich herabgesetzt.
- Durch die Behandlung der „Startgülle“ im Spätherbst mit Eminex[®] werden methanbildende Mikroorganismen, sog. Methanosaeta-Bakterien, in ihrer Aktivität gehemmt, während andere Stoffwechselfvorgänge zum Abbau der Inhaltsstoffe zu den kurzkettigen Fettsäuren (insbesondere Essigsäure) nach wie vor stattfinden.
- „Frische“ Rindergülle kann erst mal nur sehr wenig Methan bilden, da die Inhaltsstoffe in der Gülle zunächst durch andere Mikroorganismen „bedarfsgerecht“ für die methanbildenden Mikroorganismen zerkleinert werden müssen. Die Methanosaeta-Bakterien sind in frischer Rindergülle noch kaum vorhanden.
- Daher kommt es zu keiner spontan einsetzenden Methanbildung, wenn „frische“ Rindergülle auf mit Eminex[®] behandelte Gülle trifft.

EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Ableitungen der Versuche auf die Kellerlagerung (2):

- Eine jahreszeitlich bedingte Abkühlung der Gülletemperatur hemmt die mikrobiellen Stoffwechselfvorgänge zusätzlich, ist also eine natürlich ergänzende Maßnahme.
- Hinweis: Keine lagernde Gülle zugeben (z.B. aus einem anderen Stall), denn diese enthält in der Regel bereits eine ausreichende Population an Methanosaeta-Bakterien und würde eine unmittelbare Aktivierung der mikrobiellen Methanbildung im Güllelager zur Folge haben. Dieser Vorgang wäre wie ein „Animpfen“ zu betrachten.

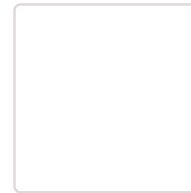
EMINEX – IBC-LAGERVERSUCH, KELLERLAGERUNG

Allgemeine Ableitungen zur Anwendung von Eminex® bei der Güllelagerung:

- Durch den Zusatz von Eminex® zur Güllelagerung werden die Emissionen klimaschädlicher Treibhausgase (insbesondere Methan) deutlich reduziert.
- Dies basiert auf eine Änderung der mikrobiologischen Zusammensetzung in der Gülle. Durch den Zusatz von Eminex® werden wie bei unbehandelter Gülle die Inhaltsstoffe abgebaut, verbleiben jedoch auf der Stufe der kurzkettigen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure. Die Mikroorganismen, welche die Essigsäure zu Methan verstoffwechseln – die sog. Methanosaeta-Bakterien – werden aber gehemmt, dadurch wird die starke und effiziente Reduzierung der Methanemissionen bei der Güllelagerung erreicht.
- Durch die Anreicherung der kurzkettigen Carbonsäuren wird der pH-Wert der Gülle leicht gesenkt, folglich bindet sich deutlich mehr Ammonium-Stickstoff (NH_4^+ -N) in der Gülle. Somit können in Summe auch die Stickstoffverluste während der Güllelagerung signifikant reduziert werden.
- Wenn weniger Methan (CH_4) und CO_2 emittiert wird, dann verbleiben mehr kohlenstoffhaltige (= „C-haltige“) Stoffe in der Gülle. Das bedeutet, dieser Kohlenstoff steht nach der Gülleapplikation dem Boden zur Verfügung und kann zum Humusaufbau beitragen.
- Bei zeitlich verzögerter Abgabe von Eminex®-behandelter Gülle in die Biogasanlage bleibt das volle Methanpotential erhalten. Eine Hemmung im Fermenter war bislang nach mehreren Wochen Lagerung der behandelten Gülle nicht zu beobachten.

AGILE SCIENCE
PURE RESULTS

alzchem
group



Heiko Ludwig

www.alzchem.com