



## Aus Gülle Geld machen

### Ammoniumrückgewinnung aus Abwässern

Das Projekt stm befasst sich mit dem Problemstoff Ammoniak, der bei der Massenviehhaltung im Abfallprodukt Gülle anfällt. Es wird vorgeschlagen, Ammoniak in Form von Magnesium-Ammonium-Phosphat, dem einzigen schwer löslichen Ammoniumsalz, auszufällen und so aus der Gülle abzutrennen. Da dieses Salz im Sauren löslich ist und aus den pflanzenphysiologisch essenziellen Komponenten Mg, N und P besteht, stellt es einen wertvollen Dünger dar.

#### 1. Einleitung

Für die Ernährung der wachsenden Weltbevölkerung muss Intensivlandwirtschaft betrieben werden. Dabei entsteht für die Landwirte das Problem des mächtigen Gülleanfalls bzw. die Aufgabe, diesen zu beseitigen. Traditionell wird die Gülle, ein verflüssigtes Gemisch aus Tierkot, tierischem Urin und etwas Stroh, als Naturdünger auf die Felder ausgebracht. Dieses Verfahren ist so lange unproblematisch, wie Ackerbau und Viehzucht sich sozusagen im „Gleichgewicht“ befinden, d. h. dass nur soviel Vieh gehalten wird, wie

eine gegebene Ackerfläche an pflanzlichem Tierfutter liefern kann – näherungsweise zwei Stück „Großvieheinheiten“ pro Hektar Grünfläche [1].

Die so genannte industrialisierte Viehzucht ist aber auf den Import von Futtermitteln, vor allem Soja und Mais, angewiesen, um ihre riesigen Stückzahlen an Rindern und Schweinen zu ernähren. Der Hauptproblemstoff ist dabei der Stickstoff, der in Form von Proteinen (Aminosäuren) aus den Futtermitteln von den Tieren aufgenommen, und in Form von Harnstoff ausgeschieden wird. Der

Harnstoff wandelt sich teilweise bereits in der Gülle, spätestens aber im Boden, zunächst in Ammoniak um – in tieferen Bodenschichten wird er von Bakterien oxidativ zu Nitrit/Nitrat (Salpetersäure!) umgewandelt.

Obwohl diese Stickstoffverbindungen eigentlich wertvolle Dünger darstellen, ist ein Zuviel, wie es regelmäßig im so genannten „Gütleland“ auftritt, äußerst schädlich, wobei der Schaden sich wie folgt zeigt [2]:

- Ammoniak wirkt basisch und ist leicht flüchtig, d. h. neben der Geruchsbelästigung

#### Autoren

Milan Gerovac, \*1988  
Dragana Gerovac, \*1990  
Neu-Isenburg

Schule:  
Goetheschule, Neu-Isenburg

Eingang der Arbeit:  
Juni 2007

Zur Veröffentlichung empfohlen:  
Juli 2007



kann er über größere Distanzen verfrachtet werden. Er erhöht den pH-Wert der obersten Bodenschicht, wirkt ätzend und auch schwach toxisch.

- Nitrat, das in den tieferen Bodenschichten gebildet wird, wirkt als Salpetersäure stark sauer. Die Vorläufersubstanz Nitrit ist deutlich toxisch.

- Übermäßige Zufuhr von leicht wasserlöslichen und vor allem ionischen Substanzen bewirkt über eine Erhöhung des osmotischen Drucks eine „Versalzung“ des Bodens.

Die ökologischen Auswirkungen dieser massiven Gülleausbringung bestehen letztlich

- in einer Degradation (Verschlechterung) des Bodens, sodass an diesen Stellen nichts mehr wachsen kann außer Mais. Damit verbunden ist eine schwere Schädigung des gesamten Ökosystems, von den Mikroorganismen des Bodens über die Pflanzenwelt bis zu Wirbeltieren (Kleinnagern, Insektenfressern und Vögeln).

- in einer Verschlechterung der Trinkwasserqualität. Der Nitratgehalt des Trinkwassers in Deutschland nähert sich in vielen Gegenden dem gesetzlichen Grenzwert von 50 mg/l [3]. An einigen Stellen ist er bereits überschritten, sodass das Wasser dort mit Wasser höherer Qualität aufgebessert werden muss.

Bei unserem Projekt versuchen wir ein Verfahren zu entwickeln, bei dem Ammonium in der Gülle und in Abwässern in einen optimalen und schwer löslichen Dünger (Struvit)

umgewandelt werden soll, den man unkompliziert lagern und exakt dosieren kann, um so die Übersäuerung der Böden und Grundwasser zu verhindern und der Natur in den hoch belasteten Gebieten vom „Gülleland“ die Chance zu geben, sich zu regenerieren.

## 1.1 Was ist Gülle?

Gülle ist ein Gemisch, das hauptsächlich aus Kot und Harn besteht, zusätzlich sind noch Einstreu, Futterbestandteile und Wasser vorhanden. Der Begriff Gülle wird ausschließlich zur Bezeichnung der tierischen Exkrememente benutzt. Der Nährstoffgehalt der Gülle unterscheidet sich von Tierart zu Tierart in der Zusammensetzung. Verordnungen besagen, dass nur so viel Gülle ausgebracht werden darf, wie die Pflanzen in der aktuellen Vegetationsperiode auch aufnehmen können. Dünnflüssige Gülle wird besser vom Boden aufgenommen und leichter von den Pflanzen verarbeitet als festere Gülle, wird aber auch leichter ausgewaschen.

Unter anaeroben Bedingungen, vor allem bei Staunässe, führt die mikrobielle Stickstoffumsetzung zu Lachgas ( $N_2O$ ). Dieses ist ein sehr starkes Treibhausgas, weil seine spezifische Wirksamkeit mehr als 100-mal so groß ist wie die von  $CO_2$  und weil es mit einer durchschnittlichen Verweilzeit in der Atmosphäre von 170 Jahren extrem langlebig ist [4], [5], [6].

## 1.2 Struvit

Struvit ist ein schwer lösliches Mineral, das aus Ammonium, Magnesium und Phosphat besteht. Es ist nach dem Naturkundler

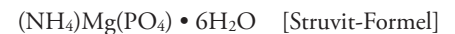


Abb. 1: Kristallstrukturen von Struvit: (1) sargdeckelähnliche (2) dendritische (3) rhombohedrale Struktur.



Abb. 2: Struvitstein. (Quelle: TU Hannover, Kölle)

Heinrich von Struve benannt. Es wird den Mineralklassen der Phosphate, Arsenate und Vanadate zugeordnet. Struvit kommt aber auch bei uns Menschen vor: 11 % aller Nierensteine sind so genannte Struvitsteine. Die chemische Formel lautet:



Struvit liegt im orthorhombischen Kristallsystem vor. Optisch betrachtet ist Struvit farblos bis braun. Das Löslichkeitsprodukt von Struvit beträgt  $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/\text{l}^3$ , die Konzentration der gesättigten Lösung beträgt 1,5 mg/l (diese Angaben beziehen sich auf pH=7). Dies ist für ein Salz sehr wenig, sodass man sagen kann, dass es extrem schwer löslich ist. Die Löslichkeit ist aber (als Salz einer nur mittelstarken Säure) stark pH-Wert abhängig: Im sauren Bereich ist Struvit gut löslich. An der Luft

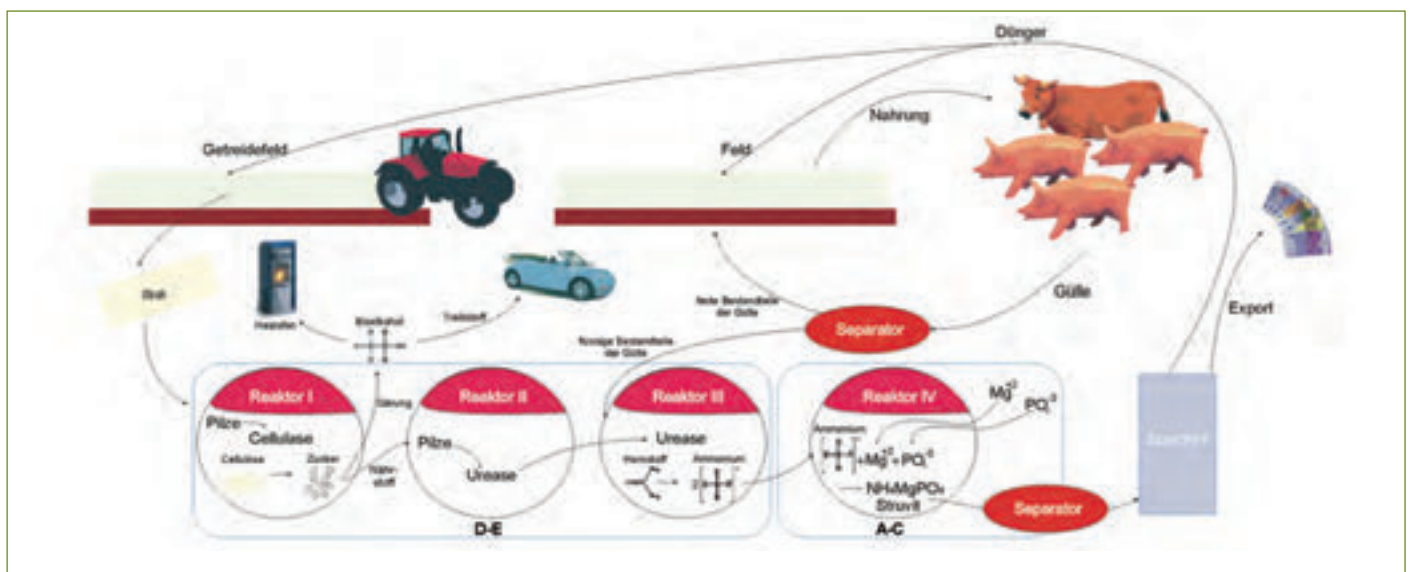


Abb. 3: Der STM-Zyklus (STM: shut to money)

verliert es Kristallwasser und zerfällt in ein weißes Pulver (weitere Informationen siehe [9]). Struvit kann unter dem Mikroskop verschiedene Kristallstrukturen aufweisen (siehe Bild 1).

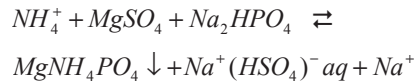
## 2 Die Idee des STM-Zyklus

In Abb. 3 ist der STM-Zyklus dargestellt. Die zentrale Reaktion ist das Ausfällen von Ammonium in Form von Struvit (Abb. 3, Reaktor IV). Dabei wird berücksichtigt, dass es neben dem freien Ammonium in der Gülle auch noch im Harnstoff gebundenes Ammonium gibt, das ebenfalls ausgefällt werden soll. Um dieses gebundene Ammonium freizusetzen (Abb. 3, Reaktor III), wird das Harnstoff spaltende (= Ammonium freisetzende) Enzym Urease benötigt. Dieses wird im Rahmen des STM-Zyklus mit Hilfe eines Pilzes hergestellt (Abb. 3, Reaktor II). Der Pilz benötigt als Nährstoff Glucose, die im Reaktor I unter Verwendung von Stroh gewonnen wird. Dieses Stroh stammt wiederum von den Getreidefeldern, die zum einen die Nahrung für die Tierhaltung liefern und zum anderen gedüngt werden müssen.

Unser Ziel ist es, einen Zyklus zu entwickeln, welcher auf dem flachen Land mit den dort vorkommenden Mitteln realisierbar und effizient ist, und der Möglichkeiten für weitere umweltfreundliche Anwendungen, wie z. B. die Bioethanol- oder Gas-Produktion, bietet.

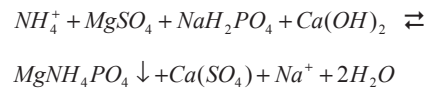
### 2.1 Die Ausfällung des Ammoniums

Für die Ausfällung des Ammonium (Abb. 3, Schritt A-C) nutzen wir die Methode der Struvit-Umsetzung. Struvit ist schwer löslich und damit auch leicht abtrennbar. Dabei gibt man zu einer Ammoniumlösung – bzw. der Gülle – Magnesium-Ionen (in Form von  $MgSO_4$ ) und Phosphat-Ionen (in Form von  $Na_2HPO_4$ ), welche dann Struvit (=  $MgNH_4PO_4$ ) bilden: (Siehe Gleichung A).



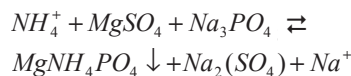
Gleichung A

Dabei kommt es aber auch zur Freisetzung von  $H^+$ -Ionen, weil das Produktgemisch laut Reaktionsgleichung sauer reagierende Hydrogensulfat-Ionen enthält. Üblicherweise wird in der Technik mit der preisgünstigsten Base, nämlich mit „Kalkwasser“ ( $Ca(OH)_2$ ) neutralisiert. Dies hat in unserem Fall zusätzliche Vorteile: Man kann statt des sekundären Phosphates das primäre ( $NaH_2PO_4$ ) einsetzen, was die Natriumbelastung des Ablaufwassers verringert. Zusätzlich entsteht fein verteilter Gips, der die Streu- und Rieselfähigkeit und damit die Verwertbarkeit des Düngers verbessern kann („Stellmittel“). Und letztlich kann eventuell überdosiertes Phosphat als schwer lösliches Calciumphosphat abgefangen werden (Siehe Gleichung B).



Gleichung B

Verwendet man dagegen  $Na_3PO_4$ , entstehen von vornherein neutrale Produkte, doch Trinatriumphosphat ist relativ teuer und führt zur Natriumbelastung des Abwassers (Siehe Gleichung C).



Gleichung C

### 2.2 Die Urease-Gewinnung und die Harnstoffaufspaltung

Der STM-Zyklus startet beim Getreidefeld, von dem neben Getreide Stroh geerntet wird. Stroh setzt sich aus Cellulose und so genannten Hemicellulosen zusammen. Dieses Stroh

wird in Reaktor I überführt, wo die Pilze *Chaetomium cellulolyticum* oder *Trichoderma reesi* das Enzym Cellulase produzieren. Diese Hydrolase schneidet wiederum die Cellulose-Moleküle in Glucose-Bausteine, welche Monosaccharide darstellen, und damit als Nährstoff für andere Organismen verwendet werden können (siehe Abb. 4, Gleichung D).

Die so gewonnene Glucose könnte auch durch Gärung zu Bioalkohol verarbeitet werden, welcher dann in großtechnischem Maßstab erzeugt und für umweltfreundliche Ethanol-Autos oder für die Hausheizung verwendet werden kann. Unser Projekt sieht dagegen vor, in Reaktor II in kleinem Maßstab die Glucose als Nährstoff für *Rhodotorula rubra* zu verwenden, welche Urease herstellt und damit einen Vorrat an Enzymemulsion, die kontinuierlich oder phasisch in Reaktor III überführt werden kann.

Durch die räumliche Trennung in zwei verschiedene Reaktoren ist gesichert, dass der empfindliche Urease-Pilz nicht direkt mit der Gülle in Kontakt kommt, sodass auch bei chemisch verschmutzter (Reinigungsmittel u. ä.) Gülle nur die Enzym-Charge inaktiviert wird, nicht aber die gesamte Pilzkultur.

In Reaktor III wird die Enzymemulsion mit bereits separierter flüssiger Gülle vermischt (die separierte feste Gülle kann auf die nicht-überdüngten Felder ausgetragen werden oder zur Biogasproduktion und Humusbildung verwendet werden). Ein Harnstoff-Molekül wird von der Urease in jeweils 2 Ammonium-Ionen gespalten (siehe Abb. 4, Gleichung E). Es liegt jetzt eine Güllelösung vor, welche in Reaktor IV mit Mg-Salz- und  $PO_4$ -Salz- (und ggf.  $Ca(OH)_2$ )-Lösungen versetzt wird. Es findet die Ammoniumausfällung statt und es entsteht Struvit.

Dieses kann über einen weiteren Separator oder über Siebe in einen Speicher überführt werden. Mit Struvit liegt nun hochwertiger Dünger vor, welcher getrocknet als

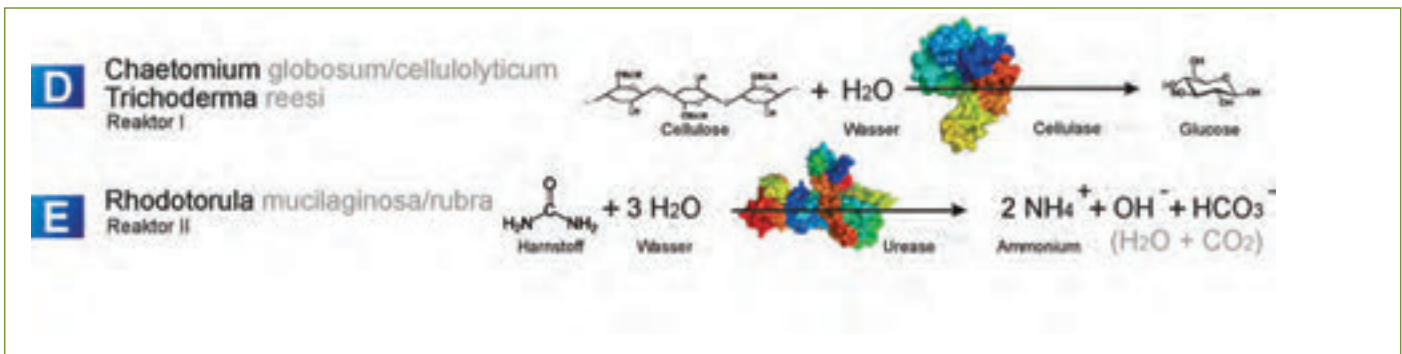


Abb. 4: Die chemischen Reaktionen in Reaktor I und Reaktor II

Mineralsalz unbeschränkt gelagert werden kann. Aus den Gegenden, wo die Felder durch Gülle bereits überdüngt sind, kann Struvit, eventuell ergänzt durch andere, komplementäre Mineraldünger, exportiert werden, was einer zusätzlichen Wertschöpfung entspricht. Mit der Zeit kann so eine Regeneration der überdüngten Felder stattfinden, was den Ertrag erhöht.

## 3 Machbarkeitsstudien zu den Reaktionen

### 3.1 Struvitbildung

Dieser Versuch sollte zeigen, ob die Ausfällung des Ammoniums und die Bildung des Struvit von der Reihenfolge der Zugabe der Stoffe abhängen. Dazu wurde ein Minireaktor benutzt, in den mittels Pipetten jeweils 10 ml der 1 molaren Lösungen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{aq}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{aq}$  (entsprechend Gleichung A) zugegeben wurden (Endvolumen 30 ml).

Zunächst erfolgte eine Quantifizierung anhand der Trübung der Lösung, danach die Identifizierung unter dem Mikroskop, wo die Kristallform als qualitativer Nachweis für Struvit diente. Es stellte sich heraus, dass folgende Reihenfolge am effektivsten ist: Zum Ammonium bzw. der Gülle werden zuerst die Magnesiumionen und dann das Phosphat hinzugegeben.

### 3.2 Verdünnungstests

Der zweite Versuch sollte zeigen, ob sich der Ausfällungsanteil bei Verdünnung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  messbar verändert. Dazu wurden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und destilliertes Wasser,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mittels Pipetten in den Minireaktor zugegeben (Endvolumen jeweils 30 ml, Ausgangskonzentration 0,1 molar). Die Auswertung erfolgte wieder anhand der Trübung, und anschließend durch die Messung mit einer ammoniumselektiven Elektrode von Vernier [7]. Der Versuch zeigt, dass die Ausfällung stark konzentrationsabhängig ist, und dass die größte Ausfällung nicht bei größter Konzentration, sondern bei leicht verdünnten Konzentrationen erreicht wird.

### 3.3 Temperaturabhängigkeit

Hier wurde untersucht, ob die Masse des Ausfallproduktes abhängig ist von der Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt

wird. Wir führten in mehreren Versuchen die Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 50 °C, 80 °C, 100 °C) durch. Dazu befand sich der Reaktor während der Reaktion im Warmwasserbad. Anschließend erfolgte die Auswertung erneut anhand der Trübung.

Wir stellten fest, dass die Ausfällung bei hohen Temperaturen etwas schneller eintritt. Allerdings nimmt das Rühren der Lösung die Hauptrolle bei der Struvit-Bildung ein, sodass ein Rührer für die schnelle Ausfällung unerlässlich ist.

### 3.4 Harnstoffspaltung durch Urease und anschließende Struvit ausfällung

Es sollte modellhaft gezeigt werden, ob die Harnstoffspaltung in Ammonium und Kohlensäure durch Urease (siehe Gleichung D in Abb. 4) mit der anschließenden Struvit-Ausfällung experimentell durchführbar ist. Dazu führten wir mehrere Versuche mit unterschiedlichen Harnstoff- und Ureasekonzentrationen durch. Als Messinstrumente dienen ein Leitfähigkeitsmesser und ein pH-Meter, sowie die visuelle Auswertung der Kristallbildung. Die Lösung wurde während der Reaktionsdauer mit einem Magnetrührer gerührt (die Messungen erfolgten aber bei abgeschaltetem Rührer, um Irritationen zu vermeiden). Der Versuchsablauf sah wie folgt aus: 1. Harnstofflösung einsetzen; 2. Ureaselösung (50 mg / 100 ml) hinzugeben; 3.  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{aq}$  (1 Molar) und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$  (1 Molar) zugeben; 4. rühren, bis die Reaktion abgeschlossen ist.

In dieser Versuchsreihe stellten wir fest, dass die Urease in unserem System Harnstoff sehr effektiv spaltet, und dass dabei positive Ammonium-Ionen und negative  $\text{OH}^-$ -Ionen gebildet werden, welche die Leitfähigkeit erhöhen. Auch steigt der pH-Wert von 6,3 auf 9,2 (abhängig von der Harnstoffkonzentration). Nach Zugabe der beiden Reaktionslösungen identifizierten wir die Fällung unter dem Mikroskop. Dies ist der indirekte Nachweis für die Harnstoffspaltung, weil Struvit ein Ammoniummineral ist. Die Urease-Aktivität muss also der Ammoniumfällung vorgeschaltet werden, um den bioaktiven Stickstoff (Harnstoff + freier Ammoniak) so weit wie möglich zu eliminieren. Hinzu kommt noch, dass der pH-Wert (mit pH-Messstäbchen von Merck ermittelt) über 7 lag, was die Harnstoffspaltung indirekt belegt, da Ammoniak alkalisch reagiert. Struvit fällt effizient im alkalischen Bereich aus.

## 3.5 Modellversuche

Anhand von Modellversuchen in Reagenzgläsern mit Reinsubstanzen testeten wir, wie wir unsere Grundreaktion verbessern könnten, um so einen neutralen pH-Wert einzustellen. Es wurden drei Versuchsreihen mit insgesamt acht Ansätzen durchgeführt (siehe Tabelle 1):

- Beim Modellversuch I wurde die Struvitfällung ausgehend von reiner  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung durchgeführt,
- im Modellversuch II wurden die Ammonium-Ionen aus Harnstoff durch die Spaltung mit Urease gewonnen,
- und im Modellversuch III wurde als Ausgangsstoff aufgereinigte Güllelösung (mehrfache Sedimentation, Zentrifugation und Verdünnung) verwendet. Hier führten wir zusätzlich quantitative Ammoniummessungen mit dem Merck Ammonium Stick-Kit [8] durch.

Es wurde jeweils 1 molare Lösung verwendet. Die Urease-Enzym-Lösung enthielt 50 mg pro 100 ml. Die Güllelösung wurde aus der Originalbrühe durch insgesamt 6-fache Verdünnung erhalten.

Die Modellversuche haben ergeben, dass sich bei Fällung mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Tab.1: Reaktion 1) ein pH-Wert von 6,5 – 7,0 einstellt. Im zweiten Ansatz stellt sich nach der abschließenden Zugabe von Kalkwasser (Reaktion 2) ein pH-Wert von 7,0 und bei der vorhergehenden Zugabe von Kalkwasser und anschließender Natriumdihydrogenphosphat-Supplementierung (Ansatz 3) sogar ein pH-Wert von 11,0 ein. Diese Werte zeigen, dass man den pH-Wert nicht allein durch die Zugabe von Calciumhydroxid, sondern auch durch die Reihenfolge der Reagenzienzugabe modifizieren kann (wenn Calciumhydroxid zuerst zugegeben wird, kann unter anderem schwer lösliches Calciumphosphat entstehen).

Im Ansatz Nummer 4 beobachteten wir nach Zugabe von Urease zunächst einen Anstieg des pH-Wertes auf 8 bis 9: Dies beweist die Freisetzung von Ammonium (als Ammonium-Hydroxid). Der anschließende Abfall des pH-Wertes nach Zugabe von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  auf pH 6 bestätigt die Freisetzung von  $\text{H}^+$  (aus  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) bzw. die Neutralisierung der  $\text{OH}^-$ -Ionen (aus  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \cdot \text{aq}$ ) durch die Ausfällung von Struvit, welches unter dem Mikroskop bestätigt wurde.

Der Referenzwert mit Gülle zeigt (Ansatz 5), dass reine Gülle (die bereits 6-fach verdünnt wurde) eine Ammoniumkonzentration von 30 mg/l enthält (siehe Ansatz 5): d. h. die Ausgangskonzentration liegt bei ca. 180 mg/l. Durch die Zugabe von Urease steigt die Ammoniumkonzentration auf 130 mg/l (Ansatz 6), hochgerechnet auf die Ausgangskonzentration ergibt dies ca. 780 mg/l Ammoniumäquivalente in Rindergülle. Entsprechend steigt auch der pH-Wert bei solch hohen Konzentrationen auf ca. pH 8. Bei den Fällungsreaktionen sehen wir, nach Zugabe der Reaktionslösungen, einen Abfall der Ammoniumkonzentration. Bei dem Versuch ohne Urease erzielen wir eine Ammoniumverminderung um ca. 70 % (Ansatz 7). Bei dem Versuch mit Harnstoffspaltung ergibt sich vorerst nur eine Verminderung

um ca. 30 mg/l, bzw. 23 % (Ansatz 8), weil hier die Fällungsmittel unterstöchiometrisch vorliegen.

### 3.6 Pilzzucht




Der Urease-produzierende Pilz *Rhodotorula rubra*, den wir als Reinkultur von der Deutschen Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) in Braunschweig bezogen, wuchs auf Pilzagarplatten (MERCK) in Form eines schleimigen, zinnberroten Belags an. Der Schleim wurde mit einem „Molekülbesen“ vom Ager abgestreift und in Reaktor II überführt. Die Versuche zur Effizienz der Ureaseproduktion sind noch nicht abgeschlossen, Untersuchungen zur Dauerkultivierung von *Rhodotorula* in Reaktor II

mittels zugeführter Glucose sind in Vorbereitung.

Die Cellulase-produzierenden Pilze *Chaetomium cellulolyticum* und *Trichoderma reesi* (ebenfalls bezogen von der DSMZ) wuchsen schon auf Agarplatten sehr viel schlechter an, wobei letzterer gelbe, flächige Kolonien bildete. Zurzeit untersuchen wir in einem separaten Projekt die günstigsten bzw. geeigneten Zuchtbedingungen für die beiden Mikroorganismen (z.B. Feuchtkultur oder Submerskultur, Stroh vorbehandelt/abgekocht vs. roh/nicht vorbehandelt).

#### Modellversuch I

Struvitfällung ausgehend von reiner  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung

	pH Wert	$\text{NH}_4$ mg/l	
1) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgSO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Je 1 ml	6,5 bis 7,0		
2) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgSO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Je 1 ml	7,0		
3) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgSO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Je 1 ml	11,0		

#### Modellversuch II

Gewinnung der Ammonium-Ionen aus Harnstoff durch Spaltung mit Urease und anschließende Fällung

4) Harnstoff + Urease + $\text{MgSO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ Je 1 ml	von 7 auf 8 bis 9 und zurück auf 6		
--	--	--	--

#### Modellversuch III

Verwendung von aufgereinigter Gülle


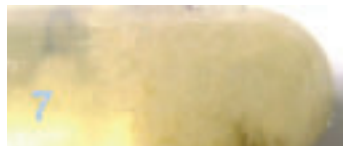

5) Gülle (2 ml) + $\text{H}_2\text{O}$ (3 ml)	7,0	30	
6) Gülle (2 ml) + Urease (1 ml) + $\text{H}_2\text{O}$ (3 ml)	8,0	130	
7) Gülle (2 ml) + $\text{MgSO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Außer Gülle je 1 ml	7,0	10	
8) Gülle (2 ml) + Urease + $\text{MgSO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ Außer Gülle je 1 ml	7,0	100	

Tabelle 1: Übersicht über Modellversuche zur Verbesserung der Grundreaktion

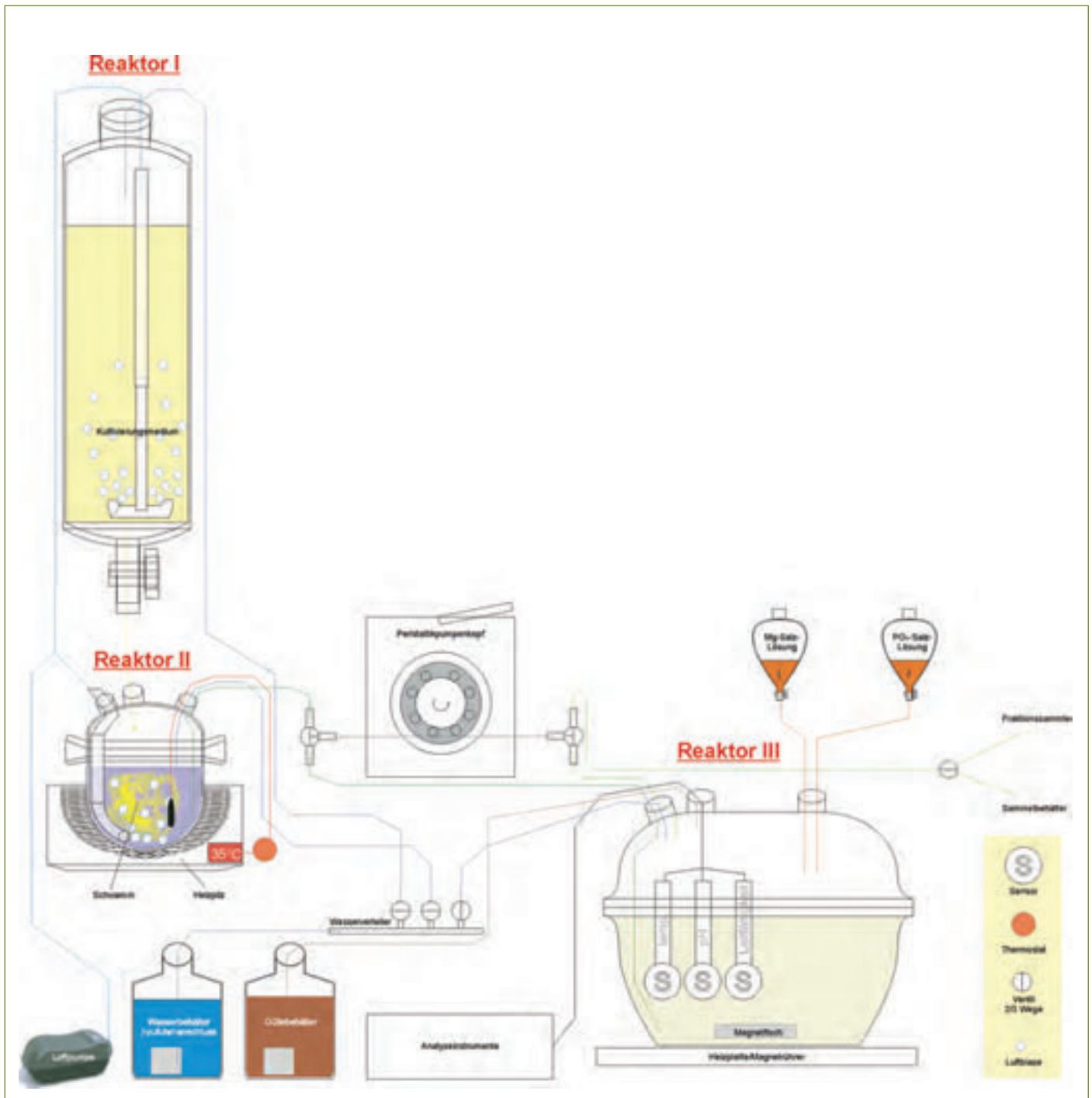


Abb. 5: Prinzipieller Aufbau der Versuchsanordnung im Labormaßstab

## 4 Der STM-Zyklus im Labormaßstab

Nachdem wir experimentell zeigen konnten, dass der Prozess funktionieren kann, haben wir eine stm-engine gebaut, die die Verfahrensschritte der vier Reaktoren im Labormaßstab simuliert (siehe Abb. 5).

Der Reaktor I besteht aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich, welcher über ein Ventil und ein Reduzierstück an Reaktor II anbindet. Weiter hat Reaktor I eine Luftzufuhr, welche ganz nach unten führt und die Pilze

im Medium mit Sauerstoff versorgt. Auch ist eine Wasseranbindung eingerichtet. Im Reaktor befindet sich Stroh/Holz, welches vom Pilz *Chaetomium cellulolyticum* oder *Trichoderma reesi* abgebaut wird. Das Medium wird dadurch mit Glucose (und Cellulase) angereichert. Reaktor II dient der Züchtung des Pilzes *Rhodotorula rubra*. Er ist ebenfalls mit einer Schwamm eingesetzt, welcher dem Pilz Halt gibt. Die Urease wird hierbei ins Medium abgegeben. Ein Rührer ist nicht notwendig, da die Luftblasen das Medium in

diesem kleinen Reaktor durchmischen.

Der Reaktor ist in einen elektrischen Heizpilz eingestellt (es kann auch eine elektrische Heizhaube oder ein Wasserbad verwendet werden). Mittels des Universalthermostat UT100 wird über ein Thermometer die Temperatur bestimmt und bei Über- oder Unterschreiten der gewünschten Temperatur der Strom für den Heizpilz ein-, bzw. abgeschaltet. Eine weitere Leitung führt aus dem Reaktor heraus und über eine Peristaltikpumpe mit Verteiler zu Reaktor III. Dieser Reaktor



Abb. 6: Der Aufbau im Labor

sitzt auf einem Magnetrührer, der den Reaktorinhalt durchmischt. Zum Reaktor führen zwei Leitungen, welche die beiden Lösungen,  $MgSO_4 \cdot aq$  und  $Na_2HPO_4 \cdot aq$  (orangefarben), zuführen, die die Ausfällung bewirken. Hier angeschlossen ist über die braune Leitung die Güllezufuhr.

In diesem Reaktor sind die Analysensensoren für Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit untergebracht, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Eine weitere Leitung sorgt für das Abführen der Flüssigkeit und der Kristalle, welche dann zu einem Fraktionssammler oder Sammelbehälter geleitet werden können. Es ist ein Wasserzufuhrsystem installiert, welches aus einem Wasserbehälter (blau) das Wasser zu einer Verteilereinheit pumpt, von der dann wiederum Leitungen zu allen drei Reaktoren gehen, sodass es möglich ist, jeden Reaktor individuell zu befüllen. Die Gülle wird ebenfalls über eine Pumpe zugeführt.

Das Herzstück des Systems ist die Peristaltikpumpeneinheit. Aus Kostengründen müssen wir uns mit einem Peristaltikkopf begnügen; dieser wird über einen Rührmotor und einen

Adapter angetrieben. Da wir nur eine solche Pumpe haben, theoretisch aber drei Transportwege bräuchten, haben wir Dreiwegehähne an jedem Ende eingesetzt. Die dunkelgrünen Leitungen sind die ankommenden und die hellgrünen die abgehenden. Ein Problem sind die schmalen Öffnungen der Hähne, die durch die ausfallenden Kristalle verstopfen werden können; deshalb wird überwiegend nur das flüssige Medium abgepumpt, die Kristalle können dann durch das Öffnen des Reaktors entnommen werden.

## 5 Diskussion und Ausblick

Zur umweltgerechten, großtechnischen Entsorgung von Gülle sind mehrere Verfahren entwickelt worden:

1. Die Vergärung, bei der in erster Linie der Kohlenhydrat-Kohlenstoff zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt wird, oxidiert den Ammoniak teilweise zu umweltneutralem elementarem Stickstoff, teilweise aber auch zu dem Treibhausgas  $N_2O$  (Lachgas), ein weiterer Teil bleibt unverändert.

2. Bei der „Entstickung“ von Kohlekraftwerken wird versucht, die Stickoxide der Verbrennungsgase mit dem Abfall-Ammoniak, bzw. -Harnstoff aus Gülle ebenfalls zu elementarem Stickstoff zu „synproportionieren“ und damit unschädlich zu machen.

3. Ammoniak kann auch bakteriell in Kläranlagen (in verdünnten Lösungen) durch *Bacterium denitrificum* und ähnliche Mikroorganismen zu elementarem Stickstoff „neutralisiert“ werden.

Bei den oben genannten Verfahren wird der Ammoniak, bzw. das Ammonium in keinem Fall in einen Wertstoff umgesetzt!

Mit der Auskristallisation zu Struvit wird dagegen ein neuer Wertstoff in Form von Dünger gewonnen. Dieser ist nur in höherem pH-Bereich unlöslich, d. h. er kann durch Wurzelsäuren aufgelöst und von den Pflanzen aufgenommen werden: Dadurch ist eine Überdüngung sehr unwahrscheinlich. Hinzu kommt noch, dass bei Regen nur ein geringer Teil in den Boden und ins Grundwasser abwandert. Bei heute eingesetzten Düngern,

welche sich gut in Wasser lösen, gelangen bis zu 70 % ins Grundwasser und belasten dieses. Für den Harnstoff, welcher zwei Mol Ammonium äquivalent ist, ist überhaupt keine in Wasser unlösliche Additionsverbindung bekannt. Die Tatsache, dass der Harnstoff jeweils zwei Einheiten Ammonium enthält, ist unseren Recherchen zufolge noch nirgends in der Gülleaufbereitung, bzw. Ammoniumgewinnung, berücksichtigt worden. Dies ist sehr erstaunlich, da so bis zu drei Viertel des gesamten bioaktiven Stickstoffs vernachlässigt werden, wie unsere Tests der quantitativen Ammoniumbestimmung zeigen. Auf das Feld ausgetragen, wird der verbleibende Harnstoff von Mikroorganismen gespalten und der Boden versauert letztlich.

Die ersten Modellversuche sind erfolgreich verlaufen. Es darf davon ausgegangen werden, dass die OH<sup>-</sup>-Ionen, die bei der Harnstoffspaltung entstehen, durch die H<sup>+</sup>-Ionen der Fällungsreaktion nach Gleichung A neutralisiert werden, sodass der pH-Bereich von 7±0,5 eingehalten wird (die H<sup>+</sup>-Ionen der entstehenden Kohlensäure können unberücksichtigt bleiben).

Die Pilze wachsen auf Agarplatten gut an, jedoch braucht vor allem Chaetomium cellulolyticum eine lange Zeitspanne, um sich auf Stroh im Reaktor zu etablieren. Dies macht für eine ausreichende Glukoseproduktion einen großen Reaktor notwendig. Das Problem der Kontamination kann durch Holz als Wachstumsmedium auf ein Minimum reduziert werden. Die Idee, Biomasse für die Produktion von Glucose zu nutzen, ist relativ neu

und noch kaum erforscht, sodass hier noch viele Experimente gemacht werden müssen, bis wir den Pilz in der stm-engine einsetzen können.

Die stm-engine selbst ist fertig gebaut und funktionsbereit. Bisher sind im Betrieb mit Wasser keine Probleme aufgetreten. Der Betrieb mit Gülle hat bisher ebenfalls fehlerfrei funktioniert.

Die Aufreinigung der Gülle entfällt vollkommen, da nach unserer Fällungsreaktion sich die Güllepartikel auf dem Boden absetzen und so eine energieeffiziente Gülleseparation möglich wird.

Das Problem des entstehenden Lachgases sollte weitestgehend reduziert werden, da der Stickstoff im Struvit gebunden ist und nur von Pflanzen aufgelöst und verwendet wer-

den kann, nicht jedoch von Bakterien, sodass der stm-Prozess auch einen Beitrag zur Verringerung der Treibhausgasemissionen leistet. Auch wird die Geruchsbelästigung deutlich reduziert. Dies konnten wir nicht zuletzt auch daran zeigen, dass unsere Anlage bereits mit Gülle lief und keine Fäkalgerüche wahrzunehmen waren.

## Literatur

- [1] <http://www.agrarservice.de/guelle.htm>, 16.02.2007
- [2] „Gülleland“ Video der Kreisbildstelle zum Gülleproblem im Landkreis Vechta
- [3] <http://de.wikipedia.org/wiki/Trinkwasserverordnung>
- [4] „Treibhaus Erde“, Geo 9 (1989), S. 53
- [5] „Die Zukunft des globalen Ökosystem“, Spektr. d. Wiss., 11 (1989), S. 63
- [6] „Klima-Wetter-Mensch“, GeoWissen 2 (1987)
- [7] Vernier Ammonium-Elektrode: 16.02.2007 <http://www.vernier.com/probes/nh4-din.html>
- [8] MERCK Ammonium Test Kit : <http://pronetinternet.merck.de/Attachment/200502.021.ProNet.pdf?file>, 16.02.2007
- [9] <http://en.wikipedia.org/wiki/Struvite>
- [10] <http://www.mindat.org/min-3811.html> , 16.02.2007
- [11] Enzymkinetik Urease: [http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Organische\\_Chemie/Didaktik/Keusch/chembox\\_urease.htm](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/chembox_urease.htm)
- [12] Kontrec, J. et al.: „Formation and Morphology of Struvite and Newberyite in Aqueous Solutions at 25 and 37 °C“, Coll.Antropol. 29 (1) , S. 289 – 294, 2005
- [13] Babic-Ivancic, V. et al.: ”Precipitation Diagrams of Struvite and Dissolution Kinetics of Different Struvite Morphologies”, CROATICA CHEMICA ACTA, 75 (1) 89 - 106, 2002

## Dank

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Ruthard Friedel und Frau Dr. Walla-Friedel für die Betreuung der Arbeit, für die engagierte Suche nach Instrumenten und Sponsoren. Auch geht ein Dankeschön an Herrn Dr. Franz und an Herrn Gierschner, Firma Merck, für die freundliche Chemikalien- und Gerätespende. Ein besonderer Dank geht an den Neubachhof in Langenselbold und an Familie Ziemlich, Landgasthof „Zur Post“, Amorbach-Reichartshauen, für die Spende der Gülle bzw. Jauche, die unser Projekt in dieser Form erst möglich gemacht hat. Ein herzlicher Dank geht an die Chemie-Lehrer unserer Schule (Goetheschule Neu-Isenburg), die uns alle Gerätschaften der Sammlung zur Verfügung stellten.