

Zweistufige Aufreinigung von Schweinegülle und Gärresten mit Membranverfahren

Die Grundwasserspeicher und Oberflächengewässer sind bereits heute in zahlreichen Gegenden in ganz Deutschland übermäßig stark **durch Überdüngung bzw. die Stickstoffverbindung Nitrat belastet**. Grund ist häufig der Einsatz von Gülle aus der (Massen-)Tierhaltung bzw. von Gärresten aus der Biogasproduktion, die zur Düngung landwirtschaftlich genutzter Flächen verwendet werden. Im Rahmen des Projektes KompaGG-N wird deshalb untersucht, **wie Gülle und Gärreste behandelt** und damit unerwünschte Einträge in die natürlichen Wasserressourcen folglich vermieden werden können. Im Hinblick auf den Klimawandel sind die dabei erarbeiteten Erkenntnisse gleich in mehrfacher Hinsicht wichtig: Neben dem Schutz der **knapper werdenden Ressource Trinkwasser** lassen sich dadurch auch die erheblichen Methanemissionen, die durch die Ausbringung unbehandelter Gülle entstehen, **signifikant reduzieren**.

von: Prantik Samanta, Dr.-Ing. Florencia Saravia (beide: DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie), Dr. Ewa Borowska & Prof. Dr. Harald Horn (beide: Engler-Bunte-Institut am Karlsruher Institut für Technologie)



Abb. 1: Probenahmestelle Standort 1 (a), Probenahme (b) und Schweinestall (c)

Gülle ist ein unvermeidbares Nebenprodukt der Tierhaltung und wird heute häufig als Dünger eingesetzt [1]. Die mit dieser Nutzung einhergehenden Umweltprobleme entstehen hauptsächlich, wenn die Dosierung der auf dem Feld ausgebrachten Düngemittel und Güllemengen über dem entsprechenden Bedarf der Pflanzen liegt und überschüssige Nährstoffe (wie Stickstoff und Phosphor) in der Folge in den Boden eindringen bzw. in Gewässer eingetragen werden. Letzteres führt zu einer erhöhten Nitratbelastung der Grundwasserspeicher [2] und/oder zur Eutrophierung in den Oberflächengewässern [3].

In Deutschland werden insgesamt 69 Prozent des gesamten Trinkwassers aus Grundwasser gewon-

nen [4]. In den Jahren 2016 und 2018 haben 26,7 Prozent der Grundwasser-Überwachungsstationen der Europäischen Union (EU) Nitratkonzentrationen über 50 Milligramm pro Liter (mg/l) gemeldet [5]. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Ausbringung von unbehandelter Gülle auf landwirtschaftlichen Flächen im Jahr 2008 für 50 Prozent der gesamten Methanemissionen und 65 Prozent der gesamten Lachgasemissionen in Deutschland verantwortlich war. Damit ist die Landwirtschaft der drittgrößte Treibhausgas-Emittent [6] und trägt erheblich zur weiteren Verschärfung des Klimawandels bei.

Darüber hinaus verstärkt eine weltweit steigende Nachfrage nach Fleisch den Einsatz von Antibiotika (AB) in der Tierhaltung. Dies ist insofern be-

Tabelle 1: Eigenschaften von Schweinegülle und der Gärrest-Probe

Parameter	Standort 1	Standort 2	Standort 3
	Schweinegülle	Schweinegülle	Gärrest
TSS [g/l]	3,0	4,9	29,8
VSS [% of TSS]	83,3	78,0	67,8
CSB [g/l]	11,3	11,8	19,5
NH ₄ ⁺ -N [g/l]	4,4	2,9	1,8
Phosphat [mg/l]	394	323	845
pH	7,8	7,8	7,8
DTC [g/l]	4,9	4,3	3,9
DOC [g/l]	3,3	3,0	1,8
DTN [g/l]	3,0	2,0	1,5
Essigsäure* [mg/l]	3.600	2.200	< 100
Kalium* [g/l]	1,8	1,7	2,7

*nach 0,45 µm Filtration
TSS = ungelöste Stoffe (engl.: Total Suspended Solids)
VSS = Glühverlust der ungelösten Stoffe (engl.: Volatile Suspended Solids)
CSB = chemischer Sauerstoffbedarf
DTC = gelöster Gesamtkohlenstoff (engl.: Dissolved Total Carbon)
DOC = gelöster organischer Kohlenstoff (engl.: Dissolved Organic Carbon)
DTN = gelöster Gesamtstickstoff (engl.: Dissolved Total Nitrogen)

Charakterisierung der Gülle und Gärreste

Die in dem Projekt verwendeten Proben flüssiger Schweinegülle wurden im Juni 2020 von zwei verschiedenen Schweinezuchtbetrieben (Standort 1 und 2) in Baden-Württemberg entnommen (Abb. 1). Die flüssige Gärrestprobe wurde an einem dritten Standort (Standort 3) in Niedersachsen entnommen. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Parameter im Hinblick auf die Zusammensetzung der Proben dargestellt.

Der Feststoffgehalt (TSS) war im flüssigen Gärrest im Vergleich zur Schweinegülle sechs- bis zehnmal höher. Flüchtige suspendierte Feststoffe (VSS) lagen bei den verschiedenen Proben jedoch in einem ähnlichen Bereich. Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) wurde zur Quantifizierung der organischen Stoffe eingesetzt und betrug 11 bis 12 g/l für Schweinegülle, während der CSB im Gärrest nahezu doppelt so hoch war. Die Ammoniumstickstoff (NH₄⁺ -N)-Konzentration in den Gülleproben war wie erwartet relativ hoch: Am Standort 1 betrug die (NH₄⁺ -N)-Konzentration 4,4 g/l. Die Phosphatkonzentration lag in Gülle zwischen 300 und 400 mg/l, während die entsprechende Konzentration der Gärreste 845 mg/l betrug. Da Phosphat hauptsächlich im Feststoff gebunden ist, lässt sich der Unterschied bei

deutend, als 90 Prozent der verabreichten AB in der Folge über die Gülle ausgeschieden werden und in die Gewässer eingetragen werden können [7]. Solche überhöhten Einträge von AB können zur Entwicklung verschiedener Antibiotika-Resistenzgene (ARG) und antibiotikaresistenten Bakterien (ARB) führen [8]; alternativ werden die Resistenzen direkt über die Gülle eingetragen.

Vor diesem Hintergrund bieten Membranverfahren eine gute Alternative für eine weitergehende Behandlung

von Schweinegülle. Im Rahmen des Projektes KompaGG-N (BMBF-Förderkennzeichen 02WQ1516D) werden Schweinegülle und Gärreste im Pilotmaßstab mit Mikrofiltration (MF) behandelt und eine Nährstoffrückgewinnung angestrebt. Das Permeat der MF wird zur weiteren Entfernung von AB und ARG mit Nanofiltrationsmembranen nachbehandelt und leistet damit einen wichtigen Beitrag zur Verringerung des Eintrags von AB und ARG in die Umwelt und die Trinkwasserressourcen.



Abb. 2: MF-Anlage für keramische Membranen

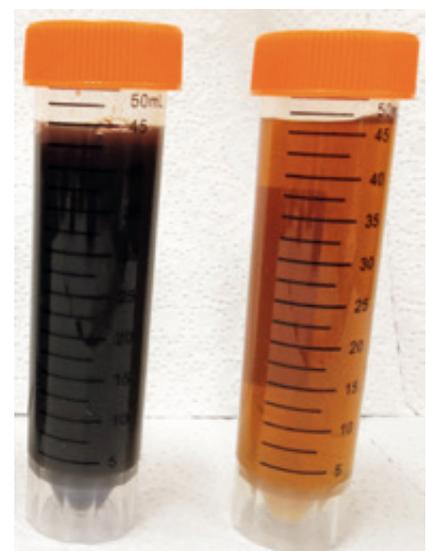
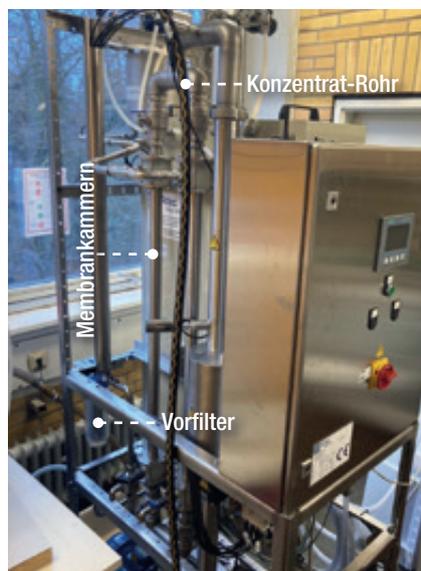


Abb. 3: Unbehandelte Gülle (links) und 0,2 µm filtrierte partikelfrei Gülle (rechts)

den Konzentrationen zwischen den Proben von Gülle und Gärrest leicht erklären [9].

Verwendete Membranen

Zur Fest-flüssig-Trennung von Schweinegülle in der Pilotanlage kam eine keramische MF-Membran (Inopor, 0,2 µm) zum Einsatz (Abb. 2). Das System verfügt über zwei Gehäuse für rohrförmige Keramikmembranen (1 m x 25 mm). In der Anlage sind verschiedene Tankbehälter (Arbeits-, Rückspül- und Reinigungstank) integriert. Darüber hinaus ist die Anlage mit mehreren Sensoren (Drucksensor in Zulauf und Konzentrat, Durchflussmesser, Temperatursensor) zur automatischen Datenerfassung ausgestattet.

Flüssigschweinegülle wurde im Dauerbetrieb bei 2,2 bar und einer Überströmungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/s filtriert. Zur Weiterbehandlung des Permeats aus der MF wurden insgesamt drei verschiedene Nanofiltrationsmembranen (NF) eingesetzt, deren Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Die NF-Filtration wurde bei 6,5 bar und 25 °C durchgeführt. Die Rückgewinnungsrate des Systems betrug 60 Prozent.

Ergebnisse und Diskussion

Vorbehandlung mit Mikrofiltration

Die Hauptziele der Vorbehandlung von Gülle und Gärrest durch keramische und polymere MF-Membranen waren die Trennung der festen von der flüssigen Fraktion, gefolgt von der Nährstoffrückgewinnung und der daraus resultierenden Volumenreduzierung. Die keramische MF-Membran im Pilotmaßstab erreichte eine TSS-Verringerung von mehr als 98 Prozent. Die MF-filtrierte, feststofffreie Gülle ist im Vergleich zur unbehandelten Gülle in Abbildung 3 dargestellt.

Die Ergebnisse der Mikrofiltration zeigten einen Phosphatrückhalt von 82 Prozent (Abb. 4). Wie oben bereits erwähnt, ist der überwiegende Anteil des Phosphors bei Schweinegülle im Feststoff gebunden. Dadurch lässt sich der Zusammenhang zwischen TSS- und Phosphatrückhalt erklären.

Die CSB-Reduktion durch die MF betrug ca. 80 Prozent. Frühere Studien ergaben eine ähnliche CSB-Retention während der MF-Membranfil-

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten NF-Membranen

Membran	Hersteller	Material	MWCO [Da]	Permeabilität l/(m ² .h.bar)
NF270	DuPont	Polyamid	300	13,5
HC50	Nitto	sulfoniertes Polyethersulfon	1.000	7,5
NTR7450	Nitto-Denko	sulfoniertes Polyethersulfon	2.000–3.000	9,2

Quelle: EBI

tration. Da die DOC-Retention durch die MF nur etwa 26 Prozent betrug, geht der hohe Rückhalt organischer Stoffe im MF-Experiment hauptsächlich auf die Abtrennung von TSS zurück [9]. Ein DOC-Rückhalt von 15 bis 30 Prozent wurde bereits in einschlägigen Studien [10] belegt. Die DTN- und NH₄⁺-N-Retention betrug in diesen Untersuchungen 26 Prozent. Literaturdaten zeigen eine große Streuung von 15 bis 66 Prozent für die DTN-Retention durch MF-Membranen [11].

Die Filtration mit der keramischen Cross-Flow-Membran zeigte eine schnelle Abnahme der Permeabilität während der ersten Stunde der Filtration. Die

PRIMUS LINE

Flexible Hochdruckleitung

STARTGRUBE

ZIELGRUBE

Bögen von bis zu 45°

BESTEHENDE LEITUNG

Innenschicht: auf PE-Basis
Gewebe: Aramid
Außenschicht: abriebfeste PE-Umhüllung

Jetzt unverbindlich Sanierungskonzept anfordern!

Grabenlose Sanierung von Druckrohrleitungen

- Große Einzugsängen von bis zu 2.500 m
- Schnelle Wiederinbetriebnahme
- Verlängerung der Nutzungsdauer um mindestens 50 Jahre
- Produktion, Engineering und Montage aus einer Hand
- Geringer Eingriff in die Landschaft

Rädlinger primus line GmbH
Kammerdorfer Straße 16
93413 Cham
Tel.: +49 9971 8088-0
info@primusline.com

www.primusline.com

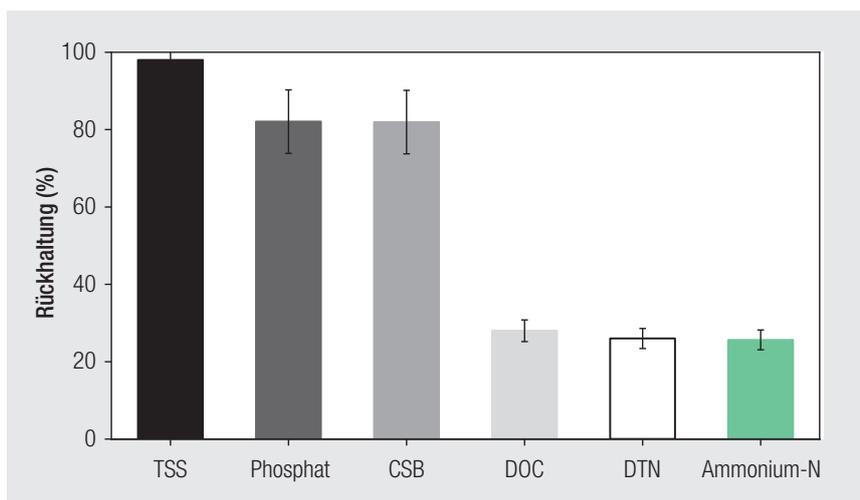


Abb. 4: Rückhalt der 0,2 µm MF-Filtration bei Schweinegülle (Standort 1)

anfänglich sehr hohen Werte von ca. 80 l/(m².h) nahmen dabei nach ca. 1,5 Stunden um rund 50 Prozent ab, fielen dann auf ca. 40 l/(m².h) und blieben nahezu konstant bis zum Ende des Versuchs. Der schnelle Rückgang in den ersten Stunden ist auf die Bestandteile der Gülle zurückzuführen: Die zu Beginn der Filtration noch freien Poren verblocken durch den hohen partikulären Anteil sehr schnell. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen der klassischen Filtrationstheorie.

Nachbehandlung mit Nanofiltration

Die Entfernung von AB und ARG stand im Mittelpunkt der Nachbehandlung von MF-Permeaten. Die quantitative Analyse von Antibiotika in Schweine-

gülle ist aufgrund der niedrigen Analytkonzentrationen und der komplexen Matrix (hohe Konzentration an organischen und anorganischen Inhaltsstoffen, siehe Tab. 1) vergleichsweise aufwendig. Aus anderen Studien ist bekannt, dass veterinärmedizinische AB zur Bildung von Chelaten gegenüber organischen Substanzen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen neigen [12]. In unbehandelter Schweinegülle von Standort 1 konnten Sulfadiazin (SDZ), Chlortetracyclin (CTC), Sulfamethoxazol (SMX) und Sulfamethazin (SMZ) im Konzentrationsbereich von 1 bis 4 µg/l bestimmt werden.

Die dichte NF270-Membran zeigte eine 100-prozentige Entfernung für die un-

tersuchten AB (Abb. 5). Ähnliche Ergebnisse wurden zwar bereits in [13] gezeigt, allerdings erfolgte bei diesen Untersuchungen die Filtration mit synthetischen Lösungen, die möglicherweise nicht das tatsächliche Verhalten von Gülle während der Filtration widerspiegeln. Die „offenen“ HC50- und NTR7450-Membranen zeigten eine 100- bzw. 90-prozentige Entfernung von SDZ und CTC. Dies kann durch das Donnan-sterische Porenmodell mit dielektrischem Ausschluss (DSPM-DE) für den Rückhalt geladener gelöster Stoffe erklärt werden. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen elektrostatischer Abstoßung und Hydrophobizität die Membrandichtheit überwiegt [14]. Eine geringere Retention von SMX und SMZ durch die „offenen“ HC50- und NTR7450-Membranen kann durch deren poröse Struktur erklärt werden.

In den drei Proben aus den verschiedenen Standorten wurden neben Antibiotika auch verschiedene Antibiotika-Resistenzgene nachgewiesen. Dabei konnten 67 (Gülle, Standort 1), 63 (Gülle, Standort 2) und 50 (Gärrest, Standort 3) verschiedenen ARG, die zu acht unterschiedlichen AB-Gruppen gehörten, quantifiziert werden (Abb. 6). Die Membran NF270 konnte zwar mehr als 99 Prozent der untersuchten ARG entfernen, gleichwohl war der Rückhalt von spezifischen ARG niedriger als erwartet: Sechs ARG aus der Aminoglycosid-AB-Gruppe und vier ARG aus Tetracyclin-Gruppen wurden durch NF270 lediglich zu 95 bis 99 Prozent entfernt und wurden im Permeat nachgewiesen. Selbst wenn der Größenausschluss als der dominierende Mechanismus zur ARG-Entfernung durch NF-Membranen vermutet wird, zeigen die Ergebnisse, dass der Transport von ARG durch NF-Membranen noch nicht vollständig verstanden ist.

Fazit und Ausblick

Die starke Ausbringung von unbehandelter Gülle bzw. Gärresten aus der Biogasproduktion kann zu schwerwiegenden Umweltproblemen wie z. B. erhöhten Konzentrationen von Nitrat im Grundwasser, der Eutrophierung von

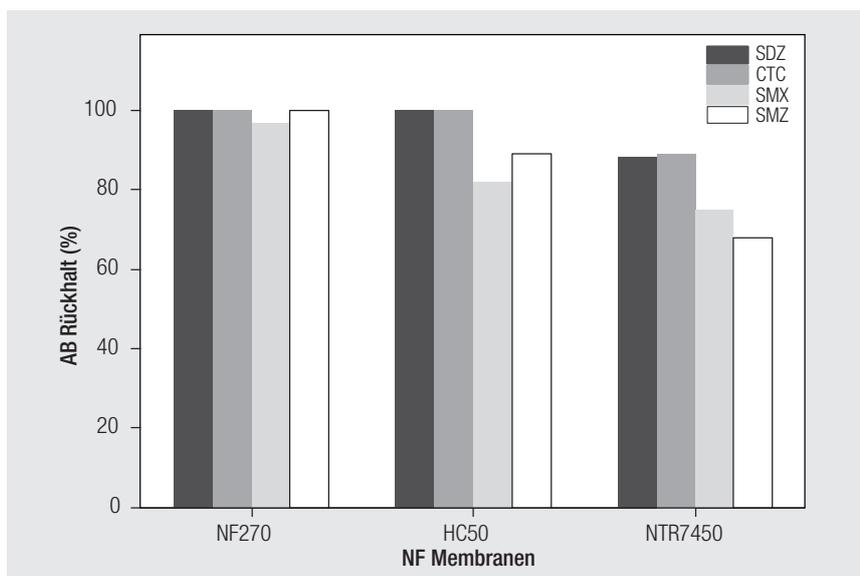
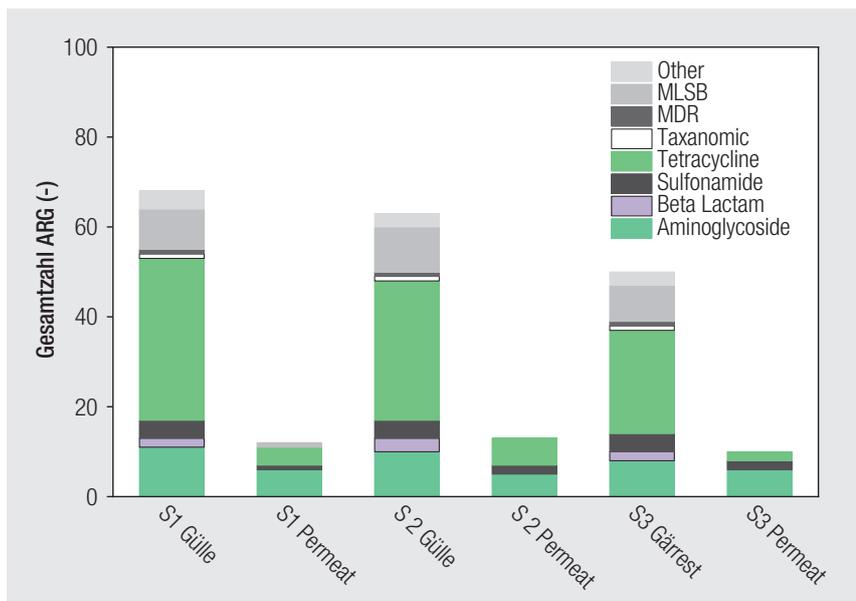


Abb. 5: Rückhalt von Antibiotika von filtrierter Gülle (Standort 1), Nanofiltration mit den Membranen NF270, HC50 und NTR7450



Quelle: EBI

Abb. 6: Gesamtzahl von gemessenen ARG in unbehandelter Gülle und Permeat aus der Nanofiltration (NF270)

Oberflächengewässern sowie zu Treibhausgas-Emissionen führen. Darüber hinaus werden häufig Antibiotika, Antibiotika-Resistenzgene und antibiotikaresistente Bakterien freigesetzt.

Insgesamt haben die Ergebnisse der Versuche im Pilotmaßstab gezeigt, dass sich die Mikrofiltration von Flüssiggülle stabil betreiben lässt und eine vollständige Entfernung suspendierter Feststoffe durch das MF-Verfahren erreicht werden kann. So ließen sich besonders CSB (82 Prozent) und Phosphat (82 Prozent) gut abtrennen. Die Bildung von Biofouling und Deckschichten in der Rohmembranen könnte über die Anpassung der Überströmungsgeschwindigkeit minimiert werden.

Die Anwendung der Nanofiltration als Nachbehandlungsschritt zur MF zeigte für die untersuchten Antibiotika einen Rückhalt von 80 bis 100 Prozent. Weiterhin war die NF270-Membran in der Lage, 95 bis 100 Prozent der Resistenzgene aus dem MF-Permeat zu entfernen. Allerdings sind die Mechanismen des Rückhalts von ARG durch Nanofiltrationsmembranen teilweise noch ungeklärt.

Die Kombination von Mikro- und Nanofiltration bietet somit eine optimale Fest-flüssig-Trennung (MF) und eine effiziente Entfernung von AB und ARG (NF) aus Schweinegülle und Gärresten.

Danksagung

Das vorgestellte Forschungsvorhaben wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in Rahmen des Förderprogramms KMU-Innovativ (Verbundprojekt „KompaGG-N“, Kennzeichen: 02WQ1516D gefördert). Die Autorinnen und Autoren bedanken sich an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung. ■

Literatur

- [1] Schröder, J.: Revisiting the agronomic benefits of manure: a correct assessment and exploitation of its fertilizer value spares the environment, in: *Bioresource Technology*, 96 (2005), S. 253–261.
- [2] Klug, D.: Nitratbelastung im Grundwasser: EU verklagt Deutschland. BoD–Books on Demand, 2019.
- [3] Kaspersen, B. S., Christensen, T. B., Fredenslund, A. M., Møller, H. B., Butts, B. M., Jensen, N. H., Kjær, T.: Linking climate change mitigation and coastal eutrophication management through biogas technology: Evidence from a new Danish bioenergy concept, in: *Science of the Total Environment*, 541 (2016), S. 1124–1131.
- [4] Gordalla, B. C., Ewers, U., Frimmel, F. H.: Hydraulic fracturing: a toxicological threat for groundwater and drinking-water?, in: *Environmental Earth Sciences*, 70 (2013), S. 3875–3893.
- [5] Knoll, L., Häußermann, U., Breuer, L., Bach, M.: Spatial distribution of integrated nitrate reduction across the unsaturated zone and the groundwater body in Germany, in: *Water* 12 (2020), S. 2456.
- [6] Bundesumweltministerium (Hrsg.): *Umweltwirtschaftsbericht 2011*. Berlin/Dessau-Roßlau, 2011.
- [7] Spielmeyer, A., Höper, H., Hamscher, G.: Long-term monitoring of sulfonamide leaching from manure amended soil into groundwater, in: *Chemosphere*, 177 (2017), S. 232–238.
- [8] Zhu, Y.-G., Johnson, T.A., Su, J.-Q., Qiao, M., Guo, G.-X., Stedtfeld, R.D., Hashsham, S.A., Tiedje, J.M.: Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms, in: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110 (2013), S. 3435–3440.
- [9] Zielińska, M., Cydzik-Kwiatkowska, A., Bułkowska, K., Bernat, K., Wojnowska-Baryła, I.: Treatment of bisphenol A-containing effluents from aerobic granular

sludge reactors with the use of microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes, in: *Water, Air, & Soil Pollution*, 228 (2017), S. 1–9.

- [10] Zhang, X., Fan, L., Roddick, F. A.: Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane, in: *Journal of Membrane Science*, 425 (2013), S. 23–29.
- [11] Bhattacharya, P., Roy, A., Sarkar, S., Ghosh, S., Majumdar, S., Chakraborty, S., Mandal, S., Mukhopadhyay, A., Bandyopadhyay, S.: Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery, in: *Water Resources and Industry*, 3 (2013), S. 48–62.
- [12] Dasenaki, M.E., Thomaidis, N.S.: Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography–tandem mass spectrometry, in: *Analytica Chimica Acta*, 880 (2015), S. 103–121.
- [13] Koyuncu, I., Arıkan, O. A., Wiesner, M. R., Rice, C.: Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, in: *Journal of Membrane Science*, 309 (2008), S. 94–101.
- [14] Wang, R., Lin, S.: Pore model for nanofiltration: History, theoretical framework, key predictions, limitations, and prospects, in: *Journal of Membrane Science*, (2020), 118809.

Die Autoren

Prantik Samanta ist wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Dr.-Ing. Florencia Saravia ist Leiterin des Bereiches Wasserchemie und Wassertechnologie an der DVGW-Forschungsstelle am EBI des KIT.

Dr. Ewa Borowska leitet die Arbeitsgruppe Spurenanalytik im Teilinstitut Wasserchemie und Wassertechnologie am EBI des KIT.

Prof. Dr. Harald Horn ist Teilinstitutsleiter am EBI des KIT und Geschäftsführer des Bereichs Wasserchemie und Wassertechnologie der DVGW-Forschungsstelle am EBI des KIT.

Kontakt:

Florencia Saravia
 DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie
 Engler-Bunte-Ring 1–7
 76131 Karlsruhe
 Tel.: 0721 608-47894
 E-Mail: saravia@dvgw-ebi.de
 Internet: www.dvgw-ebi.de