



Wirksamkeit von verschiedenen P-Rezyklaten im Pflanzenversuch

Fabian Jacobi¹,
Dierk Koch², Carmen Schumann²

Eine Untersuchung der Landesbetriebe

Hessisches Landeslabor¹ und Landwirtschaft Hessen²

i.A. des Hess. Min. f. Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Fragestellung

Wieviel von dem in P-Rezyklaten aus dem Kläranlagenprozess vorhandenen Phosphor kann von Pflanzen im Sinne eines Düngers verwertet werden?

Ansatz:

Bestimmung der P-Verfügbarkeit und P-Effizienz von P-Rezyklaten aus unterschiedlichen Herkünften und Verfahrensweisen anhand eines Gefäßversuches mit der Kultur Weidelgras auf einem P-armen Substrat.

P-Rezyklatgewinnung

Abwasser & Prozesswässer	Klärschlamm	Klärschlammasche
<p>Kristallisation / Fällung</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Phostrip ▪ DHV-Crystalactor® ▪ Ostara PEARL® ▪ Unikata Phosnix® ▪ Nishihara ▪ Kurita Festbettreaktor ▪ Ebara ▪ MAP Kristallisation Treviso ▪ CSIR Wirbelschichtreaktor ▪ REPHOS® ▪ P-RoC ▪ PRISA-Verfahren ▪ Sydney Waterboard Reaktor 	<p>Kristallisation</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ AirPrex MAP-Verfahren ▪ PECO-Verfahren (biol.) ▪ FIXPhos ▪ ReAlPhos 	<p>Nasschemischer Aufschluss</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ PASCH ▪ Leachphos ▪ SEPHOS ▪ SESAL-Phos ▪ BioCon ▪ Eberhard-Verfahren ▪ RecoPhos (Jävenitz) ▪ TetraPhos
<p>Ionenaustausch</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ REM NUT® ▪ PHOSIEDI 	<p>Säureaufschluss</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Stuttgarter Verfahren ▪ Seaborne-Verfahren ▪ Kemira KEMICOND® ▪ Budenheim 	<p>Thermischer Aufschluss</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ash Dec ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor ▪ RecoPhos (Leoben) ▪ Thermphos ▪ ReAlPhos
<p>Sonder- und Kombiverfahren</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ RECYPHOS ▪ Magnetseparator 	<p>Hydrothormaler Aufschluss</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ PHOXNAN LOPROX ▪ Kemira KREPRO® ▪ Aqua Reci ▪ Cambi-Prozess 	<p>Elektrokinese</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ EPHOS
	<p>Thermischer Aufschluss</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor ▪ Kubota ▪ Thermphos 	<p>Bioleaching</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Inocre

Quelle: Franke, M., Mocker, M., Kozlik, M., Wiesgickl, S., Daschner, R., Löh, I., Jung, R. (2012): Phosphorstrategie für Bayern – Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Handlungsempfehlungen. Bericht des Fraunhofer UMSICHT für das Bayerische Staatsministerium. Sulzbach-Rosenberg.

Herstellung Rezyklate

Versuchs Variante	Ausgangsmaterial	Produkt	Firma, Verfahren	Prinzipien
1	-	Kontrolle	-	-
2	-	TSP	-	-
3	Faulschlamm	Struvit	MSE GmbH Stuttgarter Verfahren	Struvitfällung
4	Klärschlammverbrennungsasche	Doppelsuperphosphat	Infraserv GmbH Säureaufschluss mit anschließender Granulierung	Nasschemischer Aufschluss
5	Klärschlammasche	Glühphosphat Rhenaniaphosphat	SePura GmbH: Calcinierung im Drehrohrofen (erweitertes Outotec-Verfahren)	Thermochemischer Austrieb von SM, Aufbereitung zu CaNaP
6	Klärschlamm, überwiegend aus Bio-P-gefälltem Klärschlamm	Klärschlammasche	SePura GmbH Verbrennung im Wirbelschichtofen	Verbrennung
7	Klärschlamm	Klärschlammkarbonisat	Pyreg GmbH Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor	Verkohlung
8	Entwässerter Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	Calciumphosphat	TerraNova Energy GmbH, Hydrolyse/Hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/ Kristallisationsreaktor	Karbonisierung, Säurelösung, Kristallisation
9	Klärschlamm (90% TS)	Asche	Kopf SynGas GmbH Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht-Vergaser	Verbrennung
10	Faulschlamm	Struvit	CNP Cycles GmbH AirPrex Fällung im belüfteten Reaktor	Belüftung, Struvitfällung

Eingesetzte Rezyklate

3 MSE GmbH

4 Infracerv GmbH

5 Sepura GmbH

6 Sepura GmbH

Struvit

Doppelsuperphosph.

Rhenianiphosphat

Klärschlammasche



7 Pyreg GmbH

8 Terranova Energy GmbH

9 Kopf Syngas GmbH

10 CNP Cycles GmbH

KS-Carbonisat

Ca-Phosphat

Klärschlammasche

Struvit



Versuchs Variante	Ausgangsmaterial	Produkt	Firma, Verfahren
1	-	Kontrolle	-
2	-	TSP	-
3	Faulschlamm	Struvit	MSE GmbH Stuttgarter Verfahren
4	Klärschlammverbrennungasche	Doppelsuperphosphat	Infracerv GmbH Säureaufschluss mit anschließender Granulierung
5	Klärschlammasche	Doppelsuperphosphat	SePura GmbH: Calciniierung im Drehrohrofen (erweitertes Outotec-Verfahren)
6	Klärschlamm, überwiegend aus Bio-P-gefälltem Klärschlamm	Klärschlammasche	SePura GmbH Verbrennung im Wirbelschichtofen
7	Klärschlamm	Klärschlammkarbonisat	Pyreg GmbH Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor
8	Entwässerter Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	Calciumphosphat	TerraNova Energy GmbH Hydrolyse/Hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/ Kristallisationsreaktor
9	Klärschlamm (90% TS)	Asche	Kopf SynGas GmbH Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht-Vergaser
10	Faulschlamm	Struvit	CNP Cycles GmbH AirPrex Fällung im belüfteten Reaktor

Rezyklate Analytik

Parameter	VV Nr.	3	4	5	6	7****	8	9	10	Grenzwert / Mindestwert **** n. DüMV
As (mg/kg)		0,6	26,5	7,7	11,1	4,1	1,1	6,4	0,3	40
Benzo(a)pyren		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1
Cd (mg/kg)		0,1	2,5	0,0	1,4	0,2	0,3	0,0	0,0	
Cr (mg/kg) ***		1	98	84	109	79	7	51	3	-
Cu (mg/kg)		5	612	569	555	596	6	474	6	900**
Hg (mg/kg)		0,0	0,3	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1
K (%)		0,2	0,5	0,8	0,7	10,4	0,0	0,2	0,0	-
Mg (%)		9,7	0,9	2,3	1,6	1,1	0,1	0,5	8,7	-
N (Gesamt) (%)		4,9	0,1	0,1	0,1	1,3	0,8	0,1	2,6	-
Ni (mg/kg)		0	74	45	46	73	13	28	0	80
Cd (mg/kg P ₂ O ₅)		0,3	5,8	0,0	11,3	1,2	1,9	0,4	0,0	50 mg/kg P ₂ O ₅
Pb (mg/kg)		15	107	7	98	79	2	25	1	150
PFT		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
P (%)		13	19	8	6	6	7	4	12	-
P ₂ O ₅ (%)		29	42	19	13	15	15	10	27	10%
P ₂ O ₅ citronensäurelöslich (%abs. / %P ₂ O ₅)		26,4 / 92	37,4 / 88	18,2 / 97	9,5 / 75	12,6 / 85	13,9 / 92	2,8 / 28	23,9 / 89	-
P ₂ O ₅ neutr.-ammon.löslich (%abs. / %P ₂ O ₅)		26,9 / 94	34,7 / 82	17,7 / 94	4,0 / 32	11,8 / 80	13,6 / 90	1,8 / 18	24,2 / 90	5% von P ₂ O ₅ (inkl. wasserl.)
P ₂ O ₅ wasserlösl. (%abs. / %P ₂ O ₅)		0,2 / 0,7	20,1 / 47	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	0,8 / 5,5	1,3 / 8,8	0,0 / 0,0	0,2 / 0,9	2,5% von P ₂ O ₅
P ₂ O ₅ ausschl. mineralsreisl. (%abs. / %P ₂ O ₅) *		2,1 / 6	7,3 / 18	1,3 / 6,3	9 / 68	3,2 / 20	1,4 / 9,8	8,2 / 83	2,8 / 9,6	2% von P ₂ O ₅
S (%)		0,4	0,8	0,3	0,9	1,1	0,2	2,6	0,0	-
Tl (mg/kg)		0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1
Zn (mg/kg)		37	1860	1350	1770	2590	650	1330	29	4000
Fe (%)		2,8	4,8	11,1	5,1	10,4	1,1	12,0	2,2	

P-Löslichkeiten relativ zu Gesamt-P

Extraktionen zur analytischen Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit

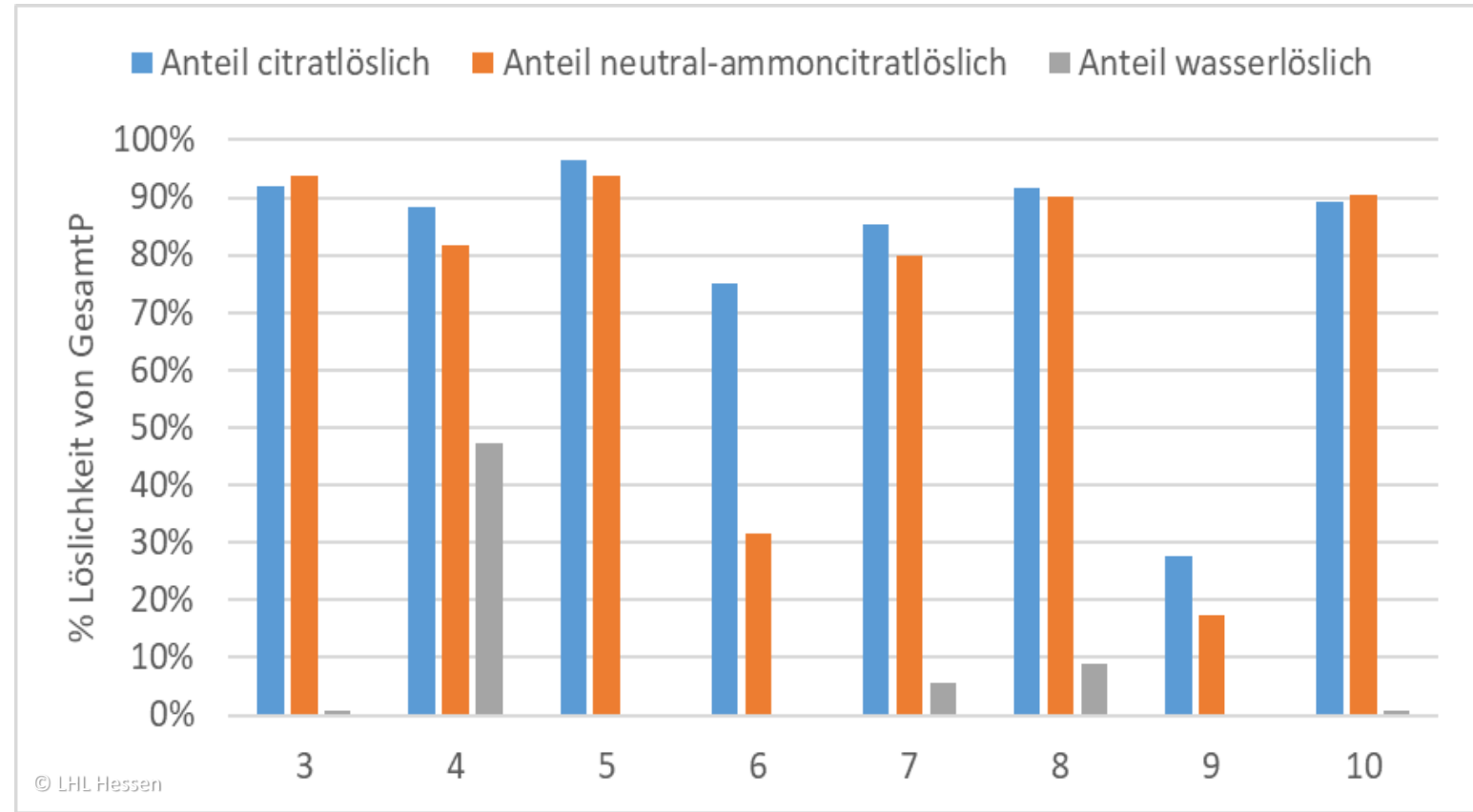
Mindestanforderung DÜMV

Citratlöslich: keine

Neutral-ammonicitratlsl.: 5%

Wasserlösl.: 2,5%

Versuchs Variante	Ausgangsmaterial	Produkt	Firma, Verfahren
1	-	Kontrolle	-
2	-	TSP	-
3	Faulschlamm	Struvit	MSE GmbH Stuttgarter Verfahren
4	Klärschlammverbrennungssasche	Fluorapatit	Infraserv GmbH Säureaufschluss mit anschließender Granulierung
5	Klärschlammmasche	Düngemischel-Phosphat	SePura GmbH: Calcinierung im Drehrohrofen (erweitertes Outotec-Verfahren)
6	Klärschlamm, überwiegend aus Bio-P-gefalltem Klärschlamm	Klärschlammmasche	SePura GmbH Verbrennung im Wirbelschichtofen
7	Klärschlamm	Klärschlammkarbonisat	Pyreg GmbH Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor
8	Entwässerter Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	Calciumphosphat	TerraNova Energy GmbH, Hydrolyse-hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/ Kristallisationsreaktor
9	Klärschlamm (90% TS)	Asche	Kopf SynGas GmbH Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht-Vergaser
10	Faulschlamm	Struvit	CNP Cycles GmbH AirPrex Fällung im belüfteten Reaktor



Pflanzversuch

- 8 Rezyklate (eigentlich 10)
- 2 Kontrollen (Nullvariante, TSP)
- Jeweils 4 Wiederholungen
- Mitscherlichgefäße (4,7 kg Substrat)
- Welsches Weidelgras (Gemini)
- kontinuierliche Bandanlage
- Je 750mg P₂O₅ (berechnet über Gesamt-P-Gehalte)
- NK-Düngung nach jedem Schnitt

VV		TSP 2	3	4	5	6	7	8	9	10
P ₂ O ₅ -Ges (Rezyklat)	%	46	29	42	19	13	15	15	10	27
Rezyklat	g/Gef.	1,6	2,6	1,8	4	5,9	5,1	5	7,4	2,8

HGoTECH Substrat

- Ergänzungsdüngung der Nährstoffe Kalium und Nitrat ist notwendig
- andere Nährstoffe müssen nicht ergänzt werden
- Wasserhaltekapazität 33%



Gefäßbefüllung und Aussaat



5 kg P-Null-Substrat mit Rezyklatmenge auf Basis von 0,75 g Ges.-P₂O₅; manuell gefäßweise vermischt



Verteilung von 1,5 g Welschem Weidelgras je Gefäß

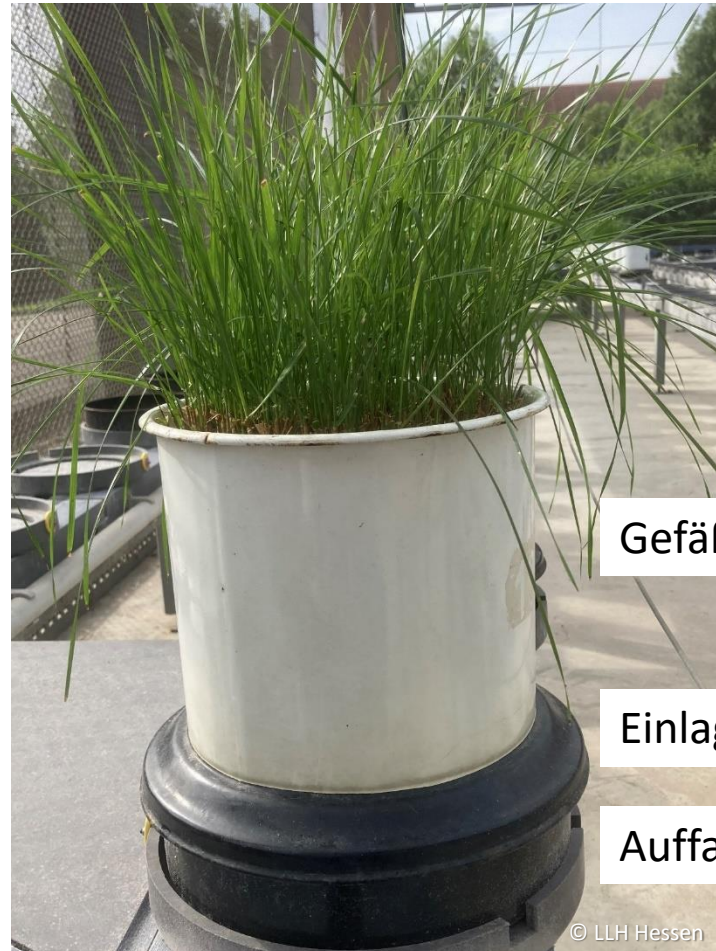


Abdeckung der Saat mit 200 g lufttrockenem Substrat



Startbewässerung mit 150 mL H₂O

Aufwuchs in Mitscherlichgefäßen



Gefäßoberteil mit HGo TECH Substrat ohne P

Einlagescheibe

Auffangschale

© LLH Hessen

Von der Bandanlage bis zur Ernte



Bandanlage



Schnitt des Aufwuchses

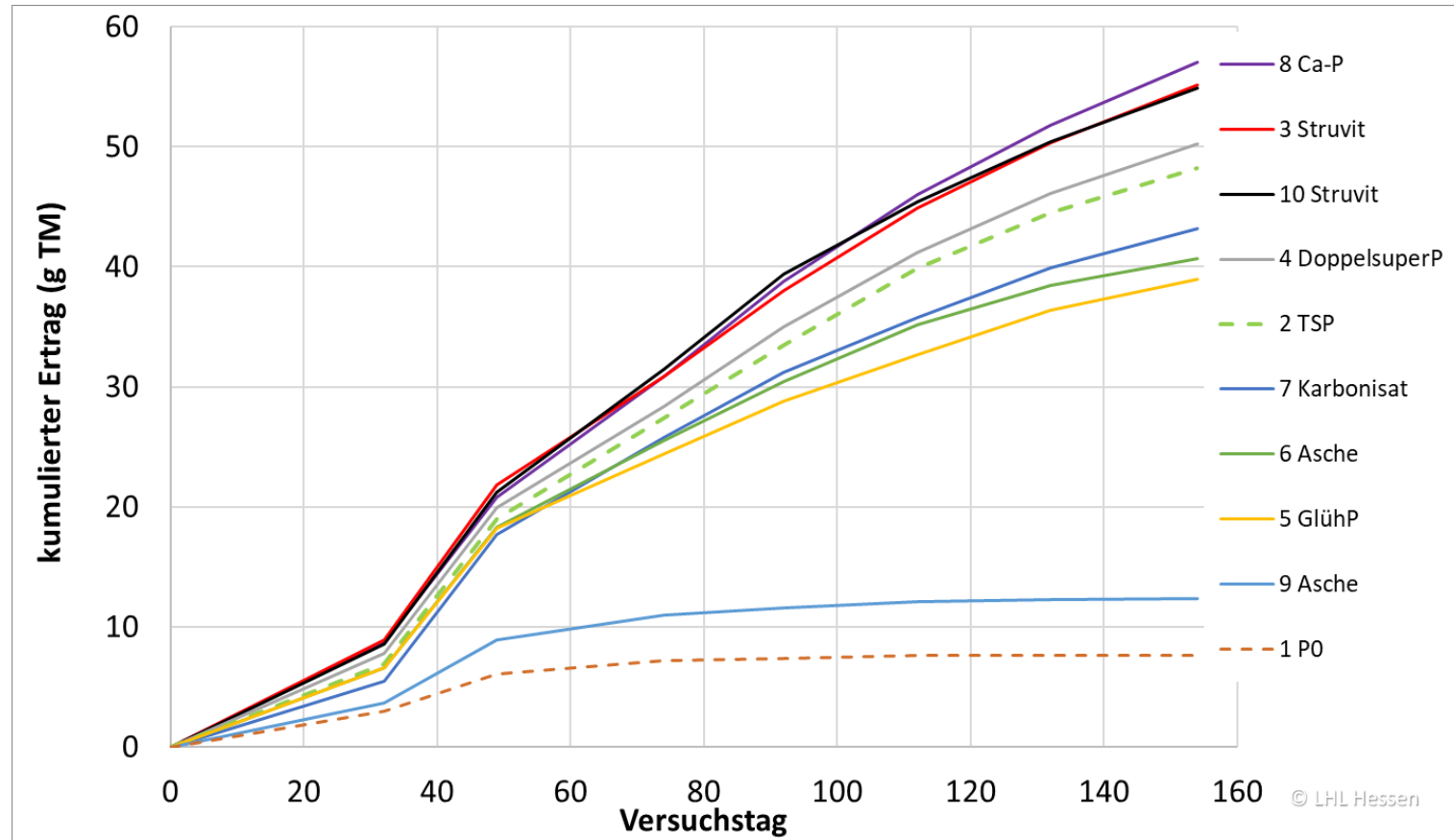


Aufwuchs

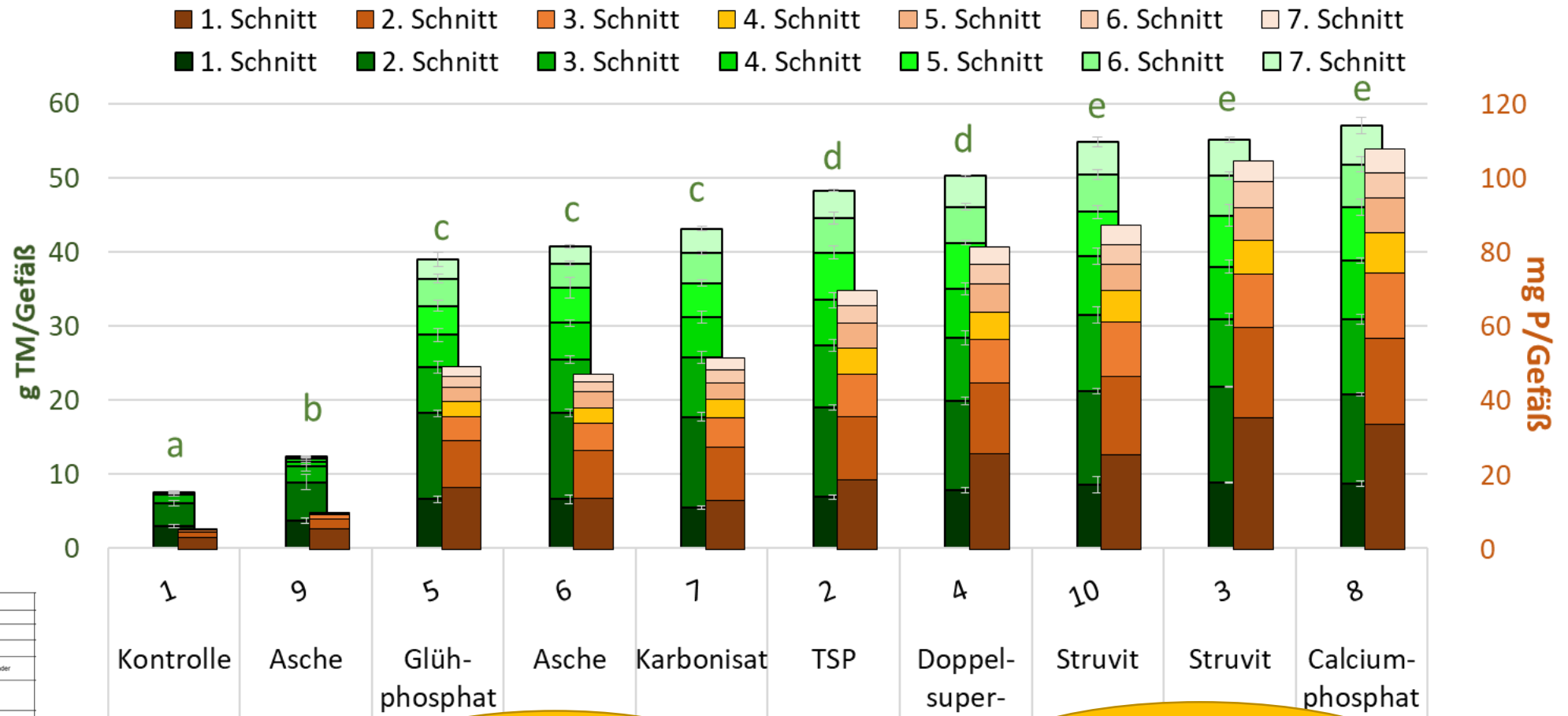


Versuchs Variante	Ausgangsmaterial	Produkt	Firma, Verfahren
1	-	Kontrolle	-
2	-	TSP	-
3	Faulschlamm	Struvit	MSE GmbH Stuttgarter Verfahren
4	Klärschlammverbrennungssasche	Doppelschicht-Phosphat	Infraserv GmbH Säureaufschluss mit anschließender Granulierung
5	Klärschlammmasche	Doppelschicht-Phosphat	SePura GmbH Calcinierung im Drehrohrofen (erweitertes Outotec-Verfahren)
6	Klärschlamm, überwiegend aus Bio-P-gefälltem Klärschlamm	Klärschlammmasche	SePura GmbH Verbrennung im Wirbelschichtofen
7	Klärschlamm	Klärschlammkarbonisat	Pyreg GmbH Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor
8	Entwässerter Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	Calciumphosphat	TerraNova Energy GmbH, Hydrolyse/Hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/ Kristallisationsreaktor
9	Klärschlamm (90% TS)	Asche	Kopf SynGas GmbH Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht-Vergaser
10	Faulschlamm	Struvit	CNP Cycles GmbH AirPrex Fällung im belüfteten Reaktor

Trockenmassezuwachs



Trockenmassezuwachs und P-Aufnahme

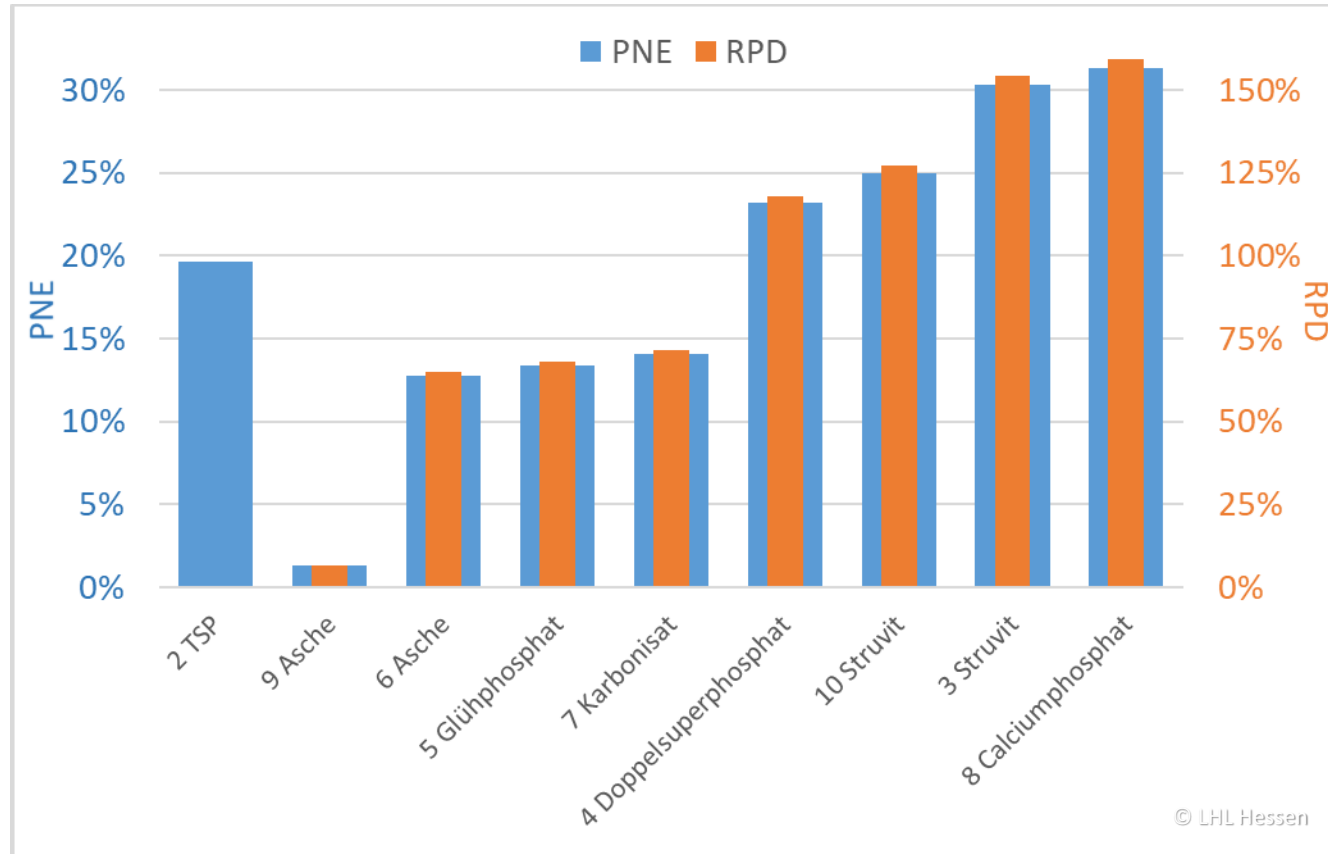


Versuchs Variante	Ausgangsmaterial	Produkt	Firma, Verfahren
1	-	Kontrolle	-
2	-	TSP	-
3	Faulschlamm	Struvit	MSE GmbH Stütgarter Verfahren
4	Klärschlammverbrennungsasche	Asche/Karbonisat	Infraser GmbH Säureaufschluss mit anschließender Granulierung
5	Klärschlammasche	Asche/Karbonisat	SePura GmbH Calcinierung im Dreirohren (erweitertes Outotec-Verfahren)
6	Klärschlamm, überwiegend aus Bio-P-gefälltem Klärschlamm	Klärschlammasche	SePura GmbH Verbrennung im Wirbelschichtofen
7	Klärschlamm	Klärschlammkarbonisat	Pyrog GmbH Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor
8	Entwässertes Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	Calciumphosphat	Terrakova Energy GmbH Hydrolyse-Hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/ Kristallisationsreaktor
9	Klärschlamm (90% TS)	Asche	Kopf SynGas GmbH Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht-Vergaser
10	Faulschlamm	Struvit	CNP Cycles GmbH AirPrex Fällung im belüfteten Reaktor

Asche/
Karbonisat

Struvite / Säureauf-
schluss

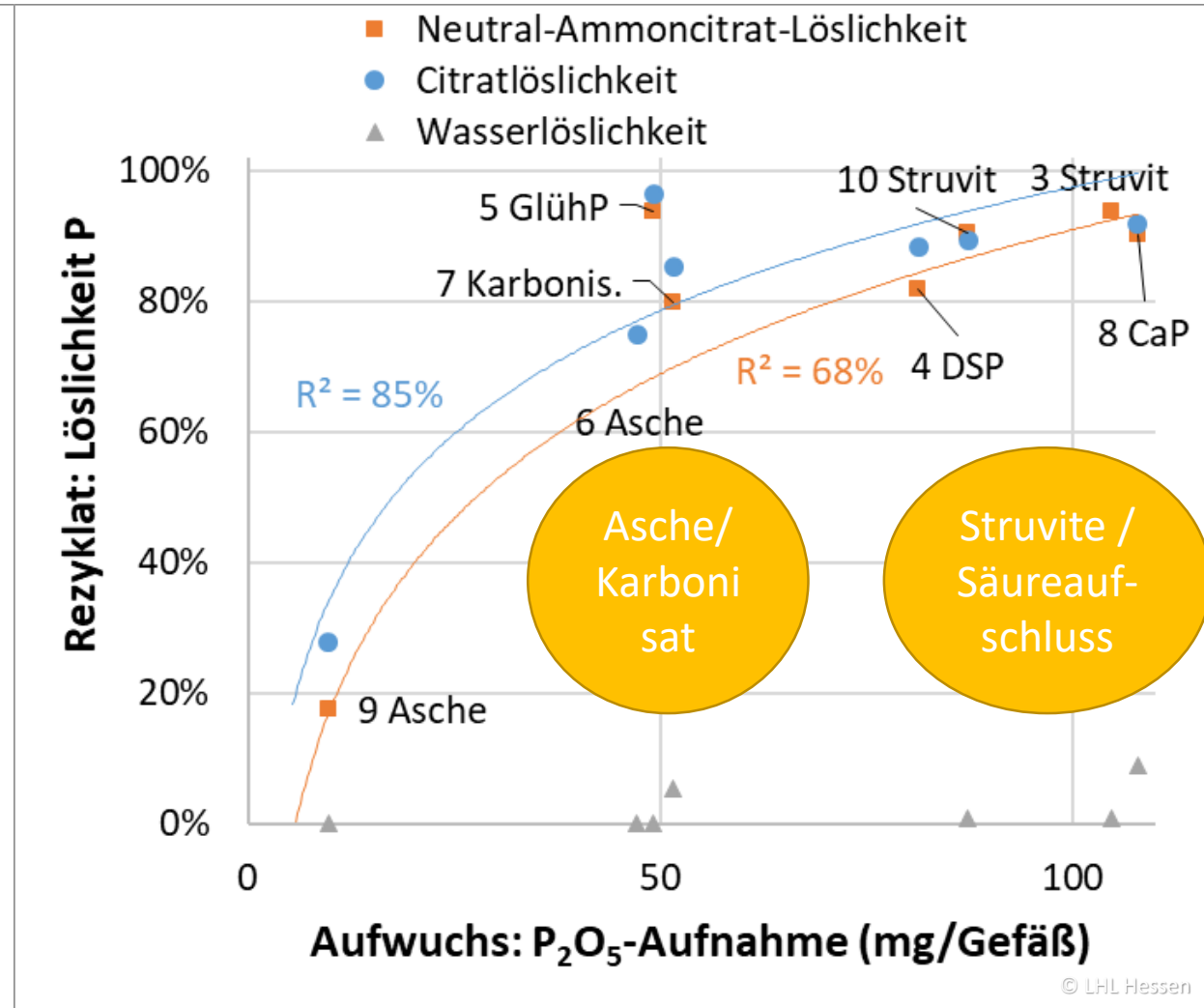
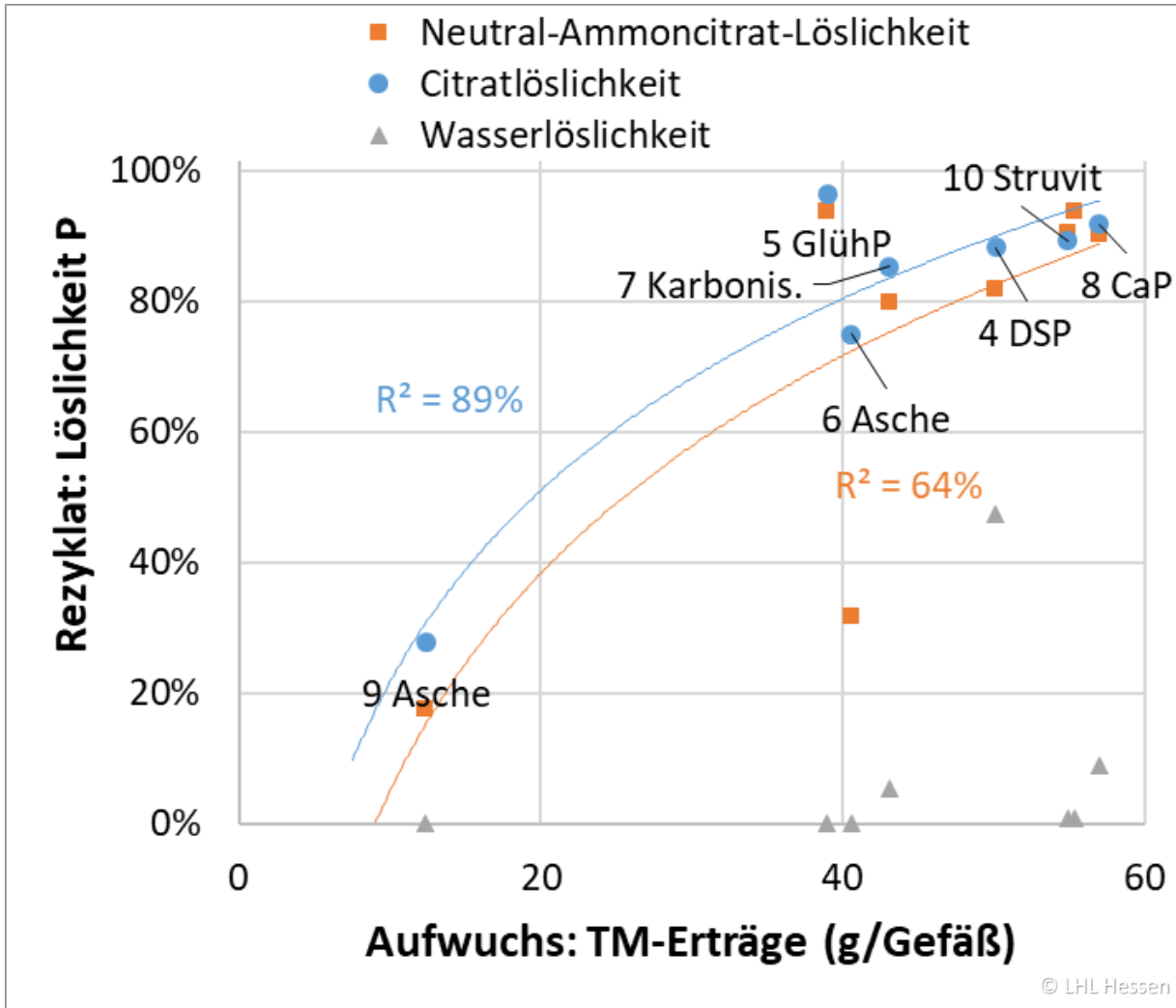
P-Wirksamkeit



PNE: P-Nutzungseffizienz.
 Wieviel des vorhandenen P wurde durch die Pflanzen aufgenommen und im Erntegut wiedergefunden?
 → 1 - 31%

RPD: Relative Düngeffizienz.
 Wieviel % des Düngeeffektes von TSP konnten mit dem Rezyklat erreicht werden.
 → 7 - 159%

Vorhersagbarkeit der P-Düngewirksamkeit auf Basis der Löslichkeiten



Fazit Düngewirksamkeit

- Sehr heterogene Ergebnisse hinsichtlich Düngewirksamkeit
 - ca. 25-120 % des erreichten Ertrages bzw. ca. 15-160 % der P-Aufnahme relativ zu TSP
 - einige Rezyklate heben sich nur geringfügig von der Negativkontrolle ab und erscheinen nicht als Düngemittel einsetzbar, während andere sogar besser als die Positivkontrolle abschneiden.
- eingesetzte Aschen und Karbonisate bleiben teils deutlich zurück
- Struvite sowie säureaufgeschlossene Calcium- und Superphosphate erzielen gute bis sehr gute Ergebnisse



© LLH Hessen

Fazit P-Analytik

- Abschätzung des Düngepotentials durch die Analytik (P-Löslichkeiten):
 - Gesamt-P-Gehalt aus dem Vollaufschluss und
 - Wasserlöslichkeit erlauben keine Prognose der Düngewirksamkeit
 - Neutralammoncitratlöslichkeit und Citratlöslichkeit erlauben eine gewisse Abschätzung der P-Düngewirksamkeit bei nicht unerheblicher Streuung
 - Zusammenhänge nicht linear, Vergleichbarkeit hinsichtlich einer Tendenz gut möglich
 - Für eine präzise Bewertung/Düngung ausreichend???



© LLH Hessen



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Projektbericht Download Abschlussbericht „P-Düngewirksamkeit von Klärschlamm-Rezyklaten“:
<https://umwelt.hessen.de/nachhaltigkeit-und-ressourcenschutz/phosphorrueckgewinnung>

Kontakt:

Dr. Fabian Jacobi

Landesbetrieb Hessisches Landeslabor

Am Versuchsfeld 11-14

34128 Kassel

0561 9888 181