

Tagungsbeitrag zu: Vorträge Kommission IV  
Titel der Tagung: „Böden – Lebensgrundlage und Verantwortung“  
Veranstalter: DBG  
Termin und Ort der Tagung: 07.-12.09.2013, Rostock  
Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)  
<http://www.dbges.de>

## **Steigerung der P-Verfügbarkeit in pyrolysiertem Klärschlamm durch die Zugabe von Salzen beim Pyrolysieren**

*K. Schuh; T. Appel; K. Friedrich \**

### **Einleitung**

Kommunale Klärschlämme eignen sich zum Phosphor-Recycling, wobei das direkte Ausbringen des Klärschlammes die Gefahr beinhaltet, dass Schwermetalle im Boden angereichert werden können. Durch die Behandlung der Klärschlämme bei über 500 °C können Schwermetalle volatil entfernt werden. Der Klärschlamm wird dabei unter anoxischen Bedingungen pyrolysiert und es entsteht ein kohleartiges, hygienisiertes Substrat. Pyrolysierte Klärschlämme enthalten ca. 5 bis 13 % Phosphor in der Trockenmasse, die P-Fractionen sind jedoch überwiegend unlöslich und kaum pflanzenverfügbar. In Versuchen mit Klärschlammaschen wurde die P-Verfügbarkeit um 70 % gesteigert, wenn der Asche vor der thermochemischen Behandlung Erdalkali Chloride (z.B.  $MgCl_2$ ) zugegeben wurden (Adam et al., 2009). Die Erdalkalimetalle nehmen dabei den Platz der Schwermetalle ein, welche mit Hilfe der Chloride leichter volatilisieren und der Phosphor bildet Minerale, die leichter löslich sind (Peplinski et al., 2009).

### **Material und Methoden**

In Zusammenarbeit mit der Firma PYREG GmbH in Dörth wurde in einem Gefäßversuch im Gewächshaus der Fachhochschule Bingen geprüft, in wie weit die Pflanzenverfügbarkeit von P aus Klärschlammkohle (KSK) gesteigert werden kann, wenn dem Klärschlamm vor der Pyrolyse Salze beigemischt werden. Hierfür wurden vier verschiedene KSK im PYREG-Reaktor bei einer Pyrolyse-Temperatur von ca. 650 °C unter anoxischen Bedingungen hergestellt. Vor der Pyrolyse wurde dem Klärschlamm entweder 15 %  $MgCl_2$  (bezogen auf den Ascheanteil des Klärschlammes), 15 %  $CaCl_2$  oder 50 % Grünschnittabfall zugemischt. Außerdem wurde eine native KSK (ohne Zusatz) hergestellt, um den Effekt des Salzes auf die P-Verfügbarkeit zu prüfen. Die entstandenen KSK wurden auf ihre Löslichkeit in Mineralsäure (P-Gesamt), zweiprozentiger Ameisensäure sowie zweiprozentiger Citronensäure untersucht (Tab. 1). Die Basizität der Substrate wurde ermittelt, um die Kalkwirkung der KSK bei 50 % der Vergleichsvarianten durch eine CaO-Düngung zu kompensieren.

Die Pflanzenverfügbarkeit des P aus den KSK wurde mit Welchem Weidelgras in einem Mitscherlich-Gefäßversuch geprüft. Für den Versuch wurde Boden aus der Unterkrume eines Ackers entnommen, der seit mehr als 12 Jahren weder gekalkt noch gepflügt wurde und der deshalb versauert und an löslichem P verarmt war (2,3 mg CAL-P / 100 g Boden; VDLUFA-Gehaltsklasse B;  $pH(CaCl_2)$  4,5). Die Mitscherlich-Gefäße wurden mit jeweils 6,5 kg des Bodens gefüllt und mit Dünger bzw. KSK vermischt.

---

\* Fachhochschule Bingen, Berlinstr. 109, 55411 Bingen - Prof. Dr. Thomas Appel, Tel.: 06721 409 174, Email: [appel@fh-bingen.de](mailto:appel@fh-bingen.de)

**Tab. 1: Gesamt-Phosphor sowie citronensäure- und ameisensäurelösliches Phosphat in den Klärschlammkohlen (KSK) und im Rohphosphatdünger (Dolophos) sowie deren basische Wirksamkeit**

Substrat	Trockenmasse (TM) (%)	Basizität (g CaO-Äqu. / 100 g TM)	P-Gesamt (mg P / g)	Citronensäurelösliches P (mg P / g)	Ameisensäurelösliches P (mg P / g)
Native KSK	91,9	8,7	70,0	11,3	3,1
KSK + CaCl <sub>2</sub>	98,2	8,7	56,3	22,5	15,5
KSK + MgCl <sub>2</sub>	96,0	10,4	59,0	24,2	12,5
KSK + Biomasse	84,4	7,9	48,3	14,9	5,0
Dolophos® 26	97,6	29,3	120,0	38,8	64,1

Die Prüfvarianten im Versuch bildeten zum einen die vier KSK (native KSK, KSK + CaCl<sub>2</sub>, KSK + MgCl<sub>2</sub>, KSK + Biomasse), die jeweils mit 154 g KSK, bezogen auf die jeweilige Trockensubstanz, je 100 g Boden eingemischt wurden. Als Vergleichsvarianten dienten eine Nullvariante ohne P-Düngung [Kontrolle] und zwei Varianten mit einer P-Düngung in Form von wasserlöslichem Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - (a) 5 mg P / 100 g Boden [P halb] bzw. (b) 10 mg P / 100 g Boden [P voll]. Außerdem wurde eine Variante mit einem handelsüblichen weicherdigen Rohphosphat (Dolophos® 26; 4,5 mg P / 100 g Boden TS) angesetzt. Alle Prüf- und Vergleichsvarianten wurden ausreichend mit den Hauptnährstoffen N, K, Mg sowie Mikronährstoffen B, Mn und Mo gedüngt.

Die P-Konzentration im geernteten Pflanzenmaterial wurde, nach einem Mikrowellendruckaufschluss der getrockneten und pulverisierten Pflanzen, mit Hilfe der Fließinjektions-Analyse<sup>1</sup> gemessen. Die Ergebnisse aus Pflanzenerträgen und P-Konzentration, dienten zur Berechnung der apparenten Wiederfindung des applizierten Phosphors (APR) im Weidelgrasaufwuchs:

$$\text{APR \%} = \frac{(\Delta \text{ P im Aufwuchs})}{\text{gedüngte P-Menge}} \cdot 100$$

<sup>1</sup> HLS, Salzwedel

Δ P im Aufwuchs bezeichnet in der Formel die durch die Düngung erzielte Steigerung der im Aufwuchs gemessenen P-Menge, also den Unterschied zwischen der Nullvariante und der gedüngten Variante. Um zu testen, inwieweit P mit der Zeit aus den KSK nachgeliefert wird, wurde das Weidelgras innerhalb einer 21-wöchigen Versuchsdauer dreimal geschnitten. Während des Versuchs wurden die Gefäße mit destilliertem Wasser dreimal pro Woche auf 80 % der maximalen Wasserhaltekapazität des Bodens aufgegossen. Am Ende des Versuchszeitraums wurden in allen Varianten Bodenproben gezogen, um den Kalk-effekt der KSK sowie der CaO-Kompensation zu überprüfen.

### Versuchsergebnisse

Der zur Kompensation der Basizität der KSK gedüngte Branntkalk erhöhte den **pH-Wert im Boden**. Die Basizität der KSK erreichte in den KSK-Varianten mit Salzzugabe eine ähnliche Kalkwirkung (Abb. 2).

Um das Nachlieferungspotential von P aus den KSK zu prüfen, wurde das Welsche Weidelgras während der 21-wöchigen Versuchsperiode dreimal geschnitten. Der Effekt der Düngung mit Mineraldünger bzw. KSK auf den **Ertrag** war am besten

im zweiten Aufwuchs zu sehen, weshalb dieser exemplarisch in Abb. 3 dargestellt wird. Die Düngung mit dem wasserlöslichen Ca-bihydrogenphosphat steigerte die Trockenmasse-Erträge gegenüber der ungedüngten Kontrolle signifikant. Auch durch die CaO-Kompensation wurde der

Ertrag erhöht. Die KSK mit MgCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub> als Salzzugabe erreichten dabei ein Ertrags-Niveau, das leicht über der gekalkten Dolophos-Variante (4 - 5 %) lag.

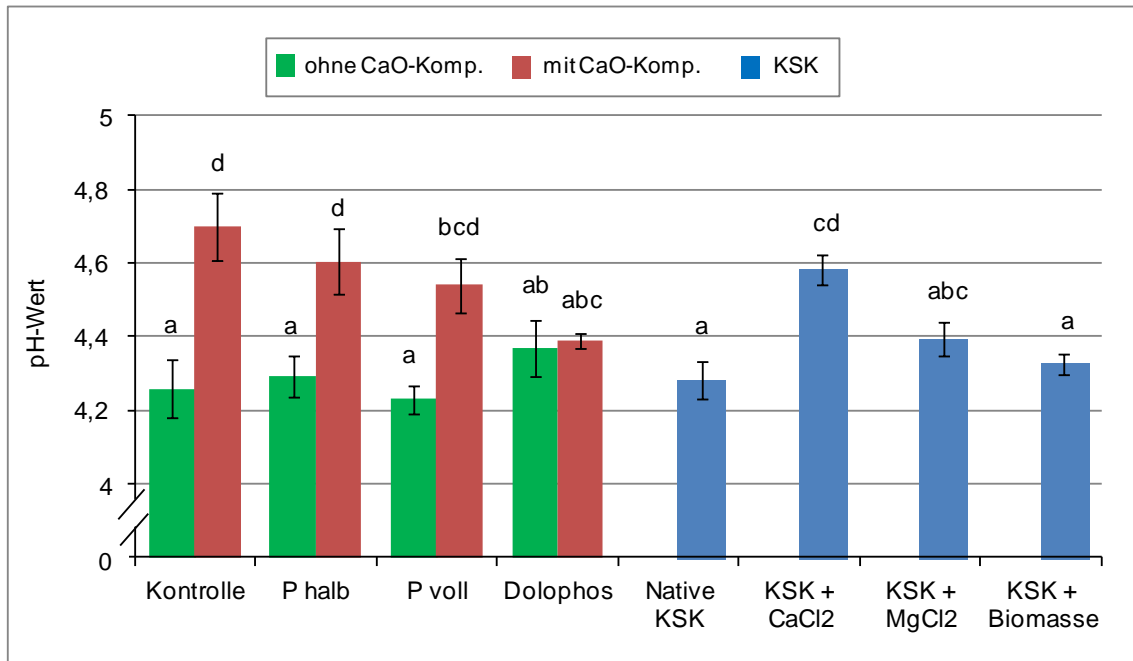


Abb. 2: pH-Wert im Boden nach einer Versuchsdauer von 21 Wochen in Abhängigkeit der Zugabe von CaO-Kompensation in den Kontrollvarianten bzw. in den Varianten mit Klärschlammkohle (KSK); Fehlerbalken repräsentieren den ± Standardfehler

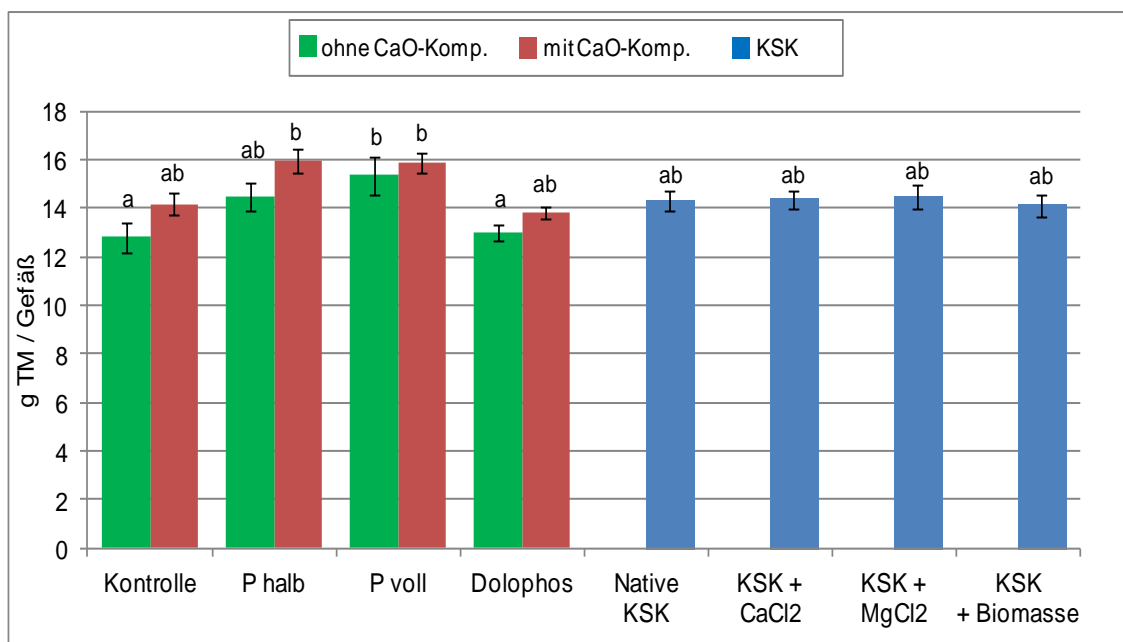


Abb. 3: Trockenmasse-Erträge (TM) in g / Gefäß der zweiten Ernte in Abhängigkeit von der Düngung mit Klärschlammkohle (KSK), mineralischen P-Düngern und Branntkalk

Die **P-Konzentration** im Pflanzenmaterial konnte in allen drei Schnitten nur durch die Düngung mit Ca-bihydrogenphosphat signifikant gegenüber der Kontrollvariante ohne P-Düngung gesteigert werden (Daten nicht gezeigt). Der Düngeneffekt der Klärschlammkohlen war dagegen sehr gering. Der Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  konnte die P-Konzentration im Aufwuchs, im Vergleich zur nativen KSK, jedoch um 9 % erhöhen. Obwohl das weicherde Rohphosphat für den Einsatz in Böden mit niedrigen Boden pH-Werten ( $< \text{pH } 5,5$ ) geeignet ist, war der Düngeneffekt sehr gering und kaum höher als in der Variante KSK +  $\text{CaCl}_2$ .

Die höchste **apparente Wiederfindung** des applizierten P wurde innerhalb der Varianten mit Ca-P-Dünger erreicht, welches die P-Konzentration und den Ertrag in den Varianten widerspiegelt. Durch die Salzzugabe mit  $\text{CaCl}_2$  konnte eine apparente Wiederfindung erreicht werden, die auf dem Niveau des weicherdigen Rohphosphats lag (Tab. 2).

**Tab. 2: Apparente Wiederfindung des applizierten P (%) in Abhängigkeit der Düngung und CaO-Kompensation bzw. Einsatz von Klärschlammkohle (KSK)**

Variante	mit CaO-Kompensation	ohne CaO Kompensation
P halb	14,4 %	15,2 %
P voll	12,2 %	10,6 %
Dolophos	1,2 %	1,4 %
native KSK	0,5 %	
KSK + $\text{CaCl}_2$	1,2 %	
KSK + $\text{MgCl}_2$	1,0 %	
KSK + Biomasse	0,7 %	

## Fazit

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass weder die Klärschlammkohlen, noch das weicherde Rohphosphat einen adäquaten Ersatz zu einem voll aufgeschlossenen Ca-Phosphat-Dünger darstel-

len. Zwar konnte die Zugabe von Salzen vor der Pyrolyse des Klärschlammes die P-Verfügbarkeit für die Pflanzen steigern, es ist jedoch nicht klar, ob die gesteigerte Nährstoffverfügbarkeit aus dem Substrat selbst stammt oder nur durch die bodenverbessernde Eigenschaft (z.B. die Kalkwirkung) hervorgerufen wurde. Der positive Einfluss von pyrolysiertes Biomasse („Biochar“) auf den Ertrag und die Nährstoffverfügbarkeit wurde oft beschrieben (Chan et al., 2007; Lehmann et al., 2006; Glaser et al., 2002) und unter anderem auf die Kalkwirkung des Substrates bzw. die Erhöhung des Boden pH-Wertes zurückgeführt (Xu et al., 2013). Obwohl die direkte P-Düngewirkung der eingesetzten KSK gering war, wurde die apparente Wiederfindung des gedüngten Phosphors gesteigert, was auf langfristige bodenverbessernde Eigenschaften der KSK hinweist.

## Literatur

- Adam, C.; Peplinski, B.; Michaelis, M.; Kley, G.; Simon, F.-G. (2009): Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. In: *Waste Management* 29 (3), S. 1122–1128.
- Chan, K.Y.; van Zwieten, L.; Meszaros, I.; Downie, A.; Joseph, S. (2007): Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. In: *Aust. J. Soil Res.* 45, S. 629–634.
- Glaser, B.; Lehmann, J.; Zech, W. (2002): Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. In: *Biol. Fert. Soils* 35, S. 219–230.
- Lehmann, J.; de Silva Jr., J.P.; Steiner, C.; Nehls, T.; Zech, W.; Glaser, B. (2003): Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferrasol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. In: *Plant Soil* 249, S. 343–357.
- Peplinski, B.; Adam, C.; Michaelis, M.; Kley, G.; Emmerling, F.; Simon, F.G. (2009): Reaction sequences in the thermochemical treatment of sewage sludge ashes revealed by X-ray powder diffraction – A contribution to the European project SUSAN. In: *Z. Kristallogr. Suppl.* 2009 (30), S. 459–464.
- Xu, G.; Wei, L.L.; Sun, J.N.; Shao, H.B.; Chang, S.X. (2013): What is more important for enhancing nutrient bioavailability with biochar application into a sandy soil: Direct or indirect mechanism? In: *Ecological Engineering* 52, S. 119–124