

Tagungsbeitrag zu: Vortrag Jahrestagung  
Titel der Tagung: „Horizonte des Bodens“  
Veranstalter: Kommission IV der DBG  
vom 02. bis 07.09.2017 in Göttingen  
Berichte der DBG (nicht begutachtete  
online Publikation)  
<http://www.dbges.de>

## **Phosphordüngewirkung von industriell hergestellten Karbonisaten aus dem Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage**

*T. Appel<sup>\*</sup>, L. Wald, D. Kern, K. Friedrich*

**Schlüsselworte:** PYREG-Verfahren, P-  
Recycling, Pflanzenverfügbarkeit

### **Einleitung**

Die direkte landbauliche Verwertung von Schlämmen kommunaler Kläranlagen ist für die Kläranlagen ein kostengünstiger Weg der Entsorgung und für die Landwirte eine günstige Quelle für Nährstoffe und organische Substanz. Allerdings gehen diese Vorteile mit dem Risiko einher, dass Keime und Schadstoffe (z.B. Schwermetalle, Antibiotika, endokrin wirksame Substanzen, zur Fällung verwendete Polymere) mit dem Klärschlamm in den Boden gelangen. Die Klärschlammausbringung soll deshalb in Deutschland beendet werden. Die im Abwasser bzw. im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe sollen nach Möglichkeit weiterhin für die Landwirtschaft nutzbar gemacht werden. Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor spielt dabei die größte Rolle.

Die Klärschlammentsorgung und die Rückgewinnung des Phosphors sind also im Zusammenhang zu betrachten. Drei prinzipiell unterschiedliche Verfahren lassen sich unterscheiden:

Erstens die Monoverbrennung der Klärschlämme mit anschließendem chemischen oder thermochemischen Aufschluss der Aschen (z.B. mit  $H_3PO_4$ , Recophos bzw. mit Soda und  $> 1100\text{ }^\circ\text{C}$ , Outotec). Zweitens die Fällung des Phosphors aus dem Abwasser als Struvit (Wasserwerke Berlin mit der „Berliner Pflanze“) oder in Form von Ca-Phosphat durch  $CO_2$ -Stripping (Budenheimer-Verfahren). Drittens das Karbonisieren des Klärschlammes, beispielsweise in einem PYREG-Reaktor (Abb. 1).

Nachteilig bei der Monoverbrennung sind die hohen Kosten für den Bau und den Betrieb der Anlagen sowie die Kosten und der Aufwand, um den in den Aschen enthaltenen Phosphor thermisch oder durch Einwirkung von Mineralsäuren wieder in eine pflanzenverfügbare Form zu überführen. Die Fällung des Phosphors aus dem Abwasser hat den Nachteil, dass nur 5 bis 20 % des Phosphors zurückgewonnen werden. Auch die dritte oben genannte Verfahrensalternative, das Karbonisieren des Klärschlammes, ist nicht problemlos. Beim Karbonisieren des Klärschlammes entsteht eine kohlenstoffreiche Asche bzw. eine aschereiche Kohle, die den Phosphor aus dem Klärschlamm enthält und die theoretisch direkt als Dünger eingesetzt werden könnte. Allerdings ist die Pflanzenverfügbarkeit des im Karbonisat enthaltenen Phosphors noch fraglich. Voruntersuchungen zeigten, dass die Temperatur beim Karbonisieren die Löslichkeit des in den Klärschlammkarbonisaten (KSK) enthaltenen Phosphors beeinflusst (Appel und Friedrich, 2017). Mit kleinen Reaktoren im Labormaßstab lässt sich die Temperatur gut steuern. So können im Labor Karbonisate mit guter Düngewirkung hergestellt werden (Mindermann et al., 2014). Klärschlammkarbonisate, die mit dem PYREG-Verfahren im Industriemaßstab hergestellt wurden, zeigten dagegen bisher nur eine geringe Düngewirkung (Schuh et al.,

---

<sup>\*</sup> Technische Hochschule Bingen, Berlinstr. 109,  
55411 Bingen - Prof. Dr. Thomas Appel, Tel.:  
06721 409 174, Email: [t.appel@th-bingen.de](mailto:t.appel@th-bingen.de)

2013). Möglicherweise war dafür eine ungenaue Steuerung der Reaktortemperatur verantwortlich, wodurch der Klärschlamm im Reaktor zu lange zu hohen Temperaturen ausgesetzt war.

Auf der Kläranlage der Gemeinde Linz-Unkel bei Bonn wurde nun ein PYREG-Reaktor installiert, der über einen Tempe-

ratursensor am Materialauslass verfügt. Dadurch lässt sich die Temperatur im Reaktor präziser steuern. Ziel der Untersuchung war es, zu prüfen, ob mit dieser verbesserten Steuerungstechnik Karbonisate mit guter Phosphordüngewirkung hergestellt werden können.

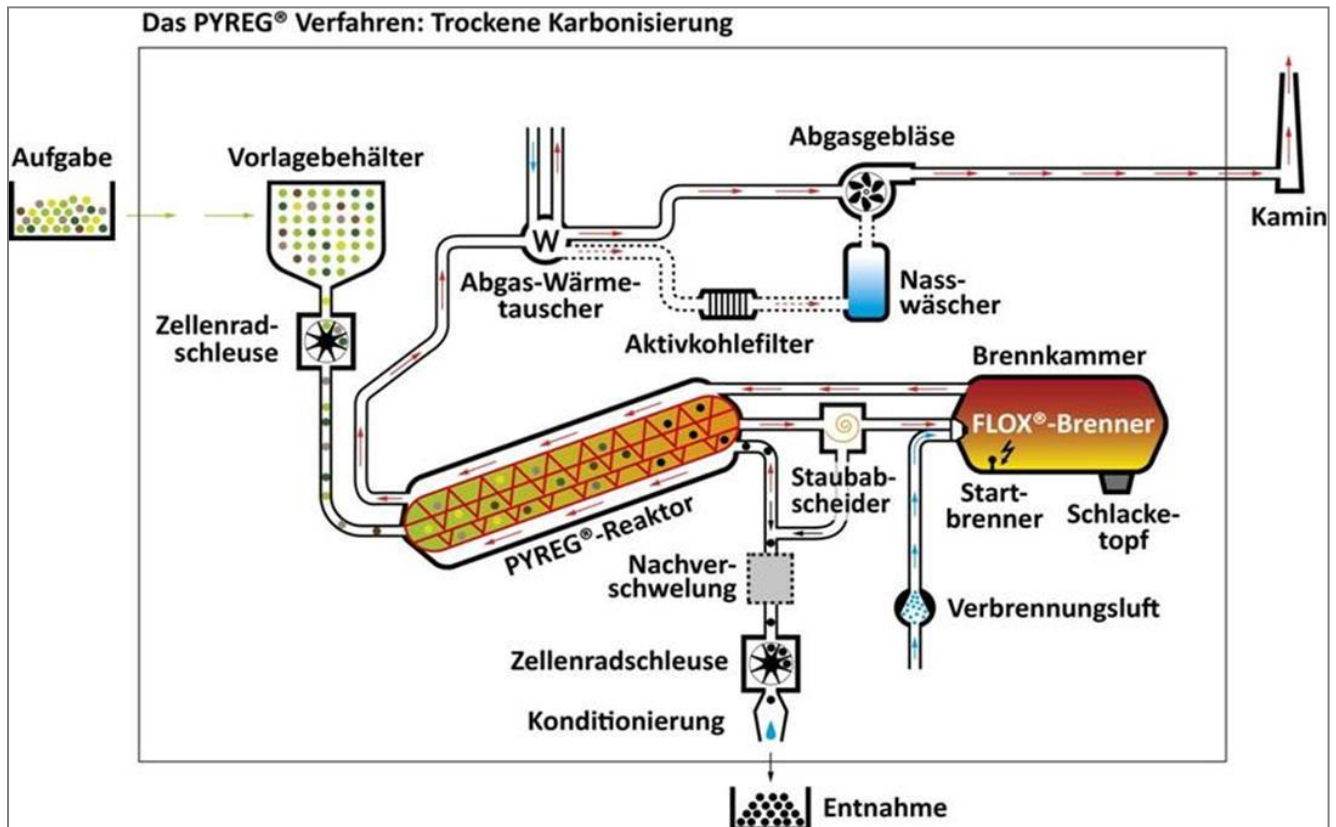


Abb. 1: Karbonisieren mit dem PYREG-Verfahren

### Material und Methoden

Mit der PYREG-Anlage auf der Kläranlage in Linz-Unkel wurde Klärschlamm bei 500 °C, bei 600 °C und bei 700 °C karbonisiert (KSK 500, KSK 600, KSK 700). Außerdem wurde ein Aliquot des Klärschlammes bei 105 °C getrocknet (KS nativ), um die Düngewirkung der KSK mit dem nativen KS zu vergleichen. Die Düngewirkung dieser Recyclingdünger wurde in einem Gefäßversuch mit Mais und Weidelgras quantifiziert. Varianten ohne P-Düngung (Kontrolle) und mit Tripelsuperphosphat (TSP) in zwei Abstufungen, einem Drittel der P-Menge ( $\frac{1}{3} P = 5 \text{ mg P} / 100 \text{ g Boden}$ ) und der vollen P-Menge ( $P \text{ voll} =$

$15 \text{ mg P} / 100 \text{ g Boden}$ ) dienten dem Vergleich. In den Varianten mit KSK und KS nativ wurden ebenfalls je  $15 \text{ mg P} / 100 \text{ g Boden}$  gedüngt. Die KSK enthielten 13 bis 14 %  $P_2O_5$ , gemessen als Phosphor im Königswasseraufschluss. Davon waren im KSK 500 und KSK 600 über 80 % neutralammoncitratlöslich, im KSK 700 waren es nur 43 % (Tab. 1). Das Karbonisieren führte zu einer Aufkonzentrierung der Nährstoffe und der Schwermetalle (Tab. 2). Der für den Gefäßversuch verwendete Boden stammte aus der Krume einer zurzeit nicht landwirtschaftlich genutzten Fläche: pH in  $CaCl_2$  4,9; CAL-P  $0,2 \text{ mg P} / 100 \text{ g Boden}$ ; Sand 33,8 %; Schluff 52,7 %; Ton

13,5 %; Humus 0,5 %. Je Kick-Brauckmann-Gefäß wurden 9 kg Boden eingewogen.

Zum Ansetzen der Gefäße wurden die Dünger in die Bodenportionen der jeweiligen Gefäße eingemischt. Stickstoff, Kalium, Magnesium und Mikronährstoffe wurde in allen Portionen in ausreichender Menge appliziert. Nach der Düngung wurden die Böden auf 60 % ihrer maximalen Wasserhaltekapazität (WHC) befeuchtet und bei ca. 20 °C aufbewahrt. Nach 14 Tagen (= Inkubationszeit des Düngers) wurde Mais gesät (5 Pflanzen/Gefäß, später auf 3 Pflanzen/Gefäß pikiert) und die Gefäße im Gewächshaus der TH Bingen platziert. Die Böden in den Gefäßen wurden nach dem Auflaufen der Pflanzen täglich auf ca. 75 % der maximalen WHC des Bodens gegossen. Sechs Wochen nach der Aussaat wurde der Mais an der Bodenoberfläche geschnitten, getrocknet und die Trockenmasse (TM) des

Aufwuchses gewogen. Die P-Konzentration in der TM wurde analysiert (Mikrowellendruckaufschluss, ICP-OES).

Nach der Maisernte wurde in die Gefäße je 3 g Deutsches Weidelgras gesät sowie Stickstoff und Kalium (je 10 mg / 100 Boden) nachgedüngt. Alle zwei Tage wurden die Böden auf ca. 75 % der maximalen WHC befeuchtet. Sechs Wochen nach der Aussaat wurde der Weidelgrasaufwuchs das erste Mal 5 cm über der Bodenoberfläche geschnitten. Fünf Wochen später wurde das Weidelgras ein zweites Mal geschnitten. Das Erntegut wurde getrocknet, gewogen und auf den P-Gehalt analysiert.

Aus den Gefäßen wurden vor und nach der Inkubationsperiode sowie nach der Maisernte und nach den Weidelgrasschnitten mit einem Erdbohrer je ca. 25 g Boden entnommen und auf laktatlösliches Phosphor (CAL-P) untersucht.

**Tab.1:** Chemische Kenngrößen der Phosphordünger

Parameter	Einheit	Dünger				
		KS nativ	KSK 500	KSK 600	KSK 700	TSP
pH	dimensionslos	6,6	7,5	7,8	9,3	2,5
Asche	g/100 g TM	38,0	68,9	78,2	73,1	79,0
TM	g/100 g FM	79,1	95,1	96,5	96,9	98,3
Basizität	g CaO/100 g TM	7,1	13,0	15,8	13,5	4,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/100 g TM	6,9	12,6	13,3	14,0	48,5
n-AC-P <sup>1)</sup>	% an Gesamt-P	n.b.	81%	82%	43%	n.b.

1) n-AC-P = neutral-ammoncitratlöslicher Phosphor (Analyse LUFA Kiel); n.b. = nicht bestimmt

**Tab. 2:** Nährstoff- und Schwermetallgehalte der Phosphordünger (inverser Königswasseraufschluss)

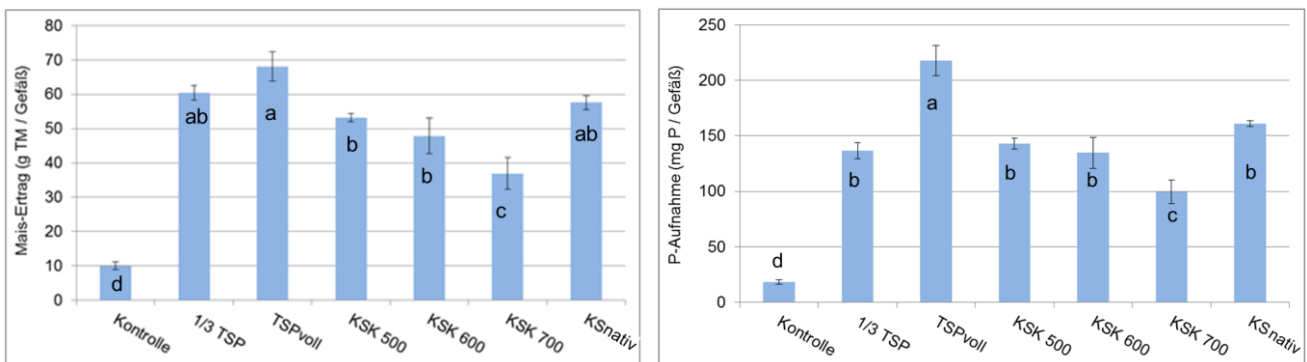
Element	Einheit	Dünger				
		KS nativ	KSK 500	KSK 600	KSK 700	TSP
Al	g/ kg TM	15,6	28,8	29,7	31,7	2,6
Fe	g/ kg TM	48,5	86,2	88,3	92,5	1,1
P	g/ kg TM	30,3	55,1	58,3	61,2	212,0
K	g/ kg TM	2,2	4,31	4,1	4,7	0,5
Mg	g/ kg TM	5,3	9,8	9,9	10,4	3,7
Na	g/ kg TM	2,3	4,1	4,1	4,5	3,9
Ca	g/ kg TM	29,9	55,2	57,5	60,0	168,9
Zn	g/ kg TM	1,32	2,4	2,5	2,6	533
Cu	mg/ kg TM	278	518	542	580	33
Cd	mg/ kg TM	13	22	23	23	24
Cr	mg/ kg TM	72	131	131	133	128

## Ergebnisse

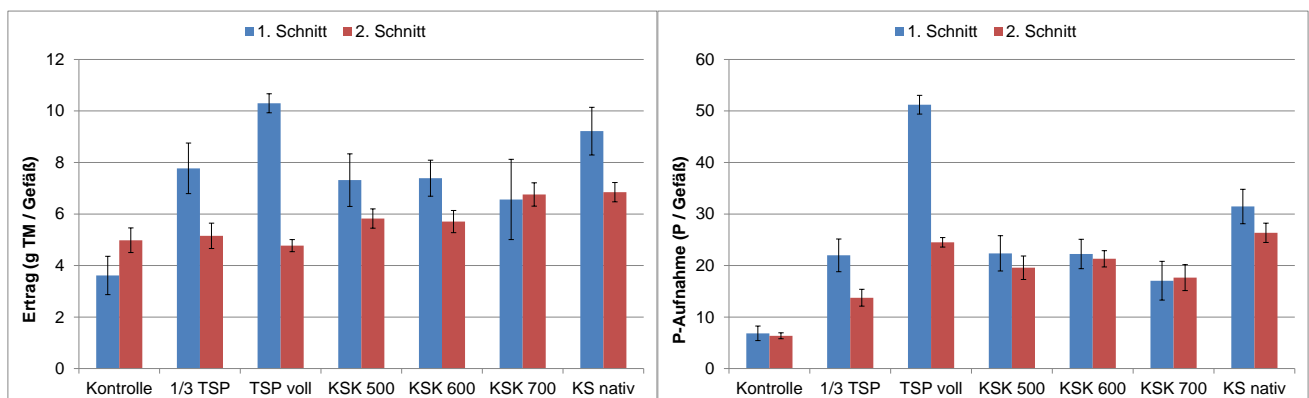
In der Kontrollvariante, also ohne P-Düngung, kümmerte der Mais und bildete fast keinen Ertrag (Abb. 2). Am besten wuchs er, wenn er mit 15 mg/100 g Boden mit TSP (TSP voll) gedüngt wurde. Ein Drittel der P-Menge in dieser wasserlöslichen Form (1/3 TSP) reichte aus, um ähnliche Erträge zu erzielen, wie in der Variante mit dem getrockneten, pulverisierten Klärschlamm (KS nativ). Die bei 500 und bei 600 °C hergestellten Karbonisate wirkten fast so gut wie der native Klärschlamm. Die Düngewirkung des bei 700 °C hergestellten Karbonisats war dagegen signifikant geringer. Die geringe Löslichkeit des Phosphors in Karbonisaten, die bei höheren Temperaturen hergestellt wurden, war schon in früheren Laborversuchen aufgefallen (Appel und Friedrich 2017). Die Phosphoraufnahme des Mais zeigte im

Prinzip die gleiche Differenzierung wie die Erträge (Abb. 2).

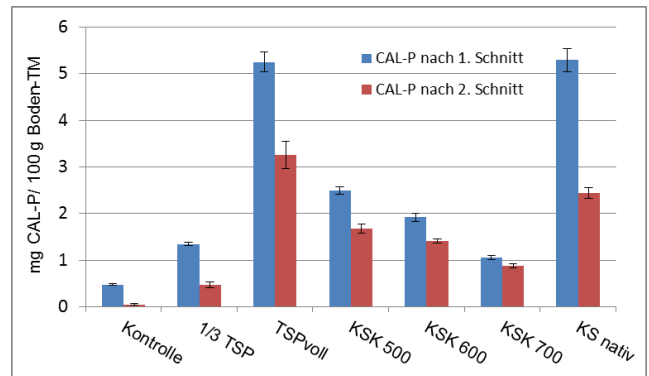
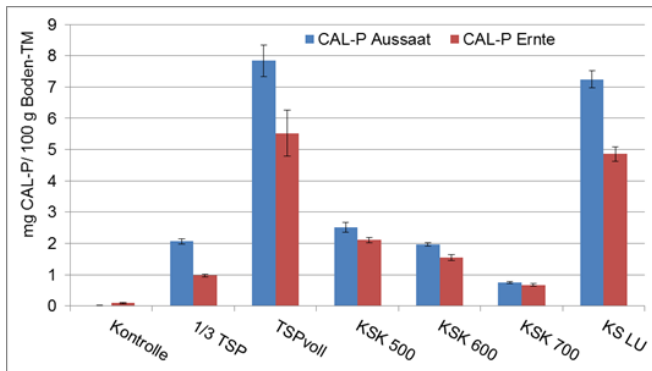
Um festzustellen, ob die Dünger möglicherweise eine langsam wirkende P-Quelle darstellen, wurde nach dem Mais das Weidelgras angebaut. Tatsächlich zeigte sich dieses Nachlieferungspotenzial im zweiten Weidelgrasschnitt (Abb. 3). Der Klärschlamm und die Karbonisate bewirkten nämlich im zweiten Schnitt des Weidelgrases höhere Erträge und eine höhere P-Aufnahme als in der Variante 1/3 TSP. Beim Mais und dem ersten Weidelgrasschnitt waren die Erträge und die P-Aufnahme noch etwa genauso hoch wie in der Variante 1/3 TSP. Die Karbonisate und der Klärschlamm lieferten also noch Phosphor an das Weidelgras, wenn der durch die 1/3 TSP-Düngung den Pflanzen zur Verfügung gestellte Phosphor bereits knapp wurde.



**Abb. 2:** Ertrag und P-Aufnahme des Mais im Gefäßversuch in Abhängigkeit von der Düngung ( $\pm$  Standardfehler)



**Abb. 3:** Ertrag und P-Aufnahme des Weidelgrases im Gefäßversuch in Abhängigkeit von der Düngung ( $\pm$  Standardfehler)



**Abb. 4:** Laktatlöslicher Phosphor im Boden vor und nach dem Anbau von Mais (linke Grafik) sowie nach dem ersten und zweiten Schnitt des Weidelgrases (rechte Grafik) im Gefäßversuch ( $\pm$  Standardfehler)

Das P-Nachlieferungspotenzial der Recyclingdünger lässt sich auch am laktatlöslichen P im Boden ablesen (Abb. 4). Die Gehalte im Boden der mit KSK 500 und KSK 600 gedüngten Varianten waren nach der Maisernte signifikant höher als in der Variante 1/3 TSP. Die höchsten Werte vor und nach dem Mais wies allerdings die voll gedüngte TSP-Variante auf. Dieser Befund traf selbst noch am Ende des Versuchs nach dem zweiten Weidelgrasschnitt zu und verdeutlicht die Überlegenheit dieses voll wasserlöslichen P-Düngers gegenüber den Karbonisaten. Die Düngung mit dem nativen Klärschlamm hatte hohe Gehalte an CAL-P im Boden zur Folge. Das war deshalb überraschend, weil die P-Düngewirkung des nativen Klärschlammes kaum besser war als die der Karbonisate und sie war signifikant schlechter als die des Tripelsuperphosphats (Abb. 2 und 3). Möglicherweise überschätzte die CAL-Methode die Düngewirkung des nativen Klärschlammes.

## Fazit

Die bei 500 und 600 °C hergestellten Karbonisate waren bessere P-Dünger als der bei 700 °C karbonisierte Klärschlamm. Die mit dem PYREG-Reaktor im industriellen Maßstab bei 500 bzw. 600 °C hergestellten Karbonisate erreichten eine Düngewirkung, die etwa einem Drittel der Wirkung des wasserlöslichen Tripelsuperphosphats entsprach. Ihre Anwendung als Dünger in der Landwirtschaft könnte trotzdem ökologisch und ökonomisch sinnvoll sein, weil auf diese Weise zumindest ein bedeutender Teil des Phosphors aus dem Abwasser düngewirksam wird und zudem der Klärschlamm regional und in hygienisierter Form – quasi als Koppelprodukt der Düngung – kostengünstig entsorgt wird.

## Literatur

- Mindermann, B., Friedrich, K., Mertens, M., Appel T. (2014): P-Düngewirkung von karbonisierten Klärschlämmen in Abhängigkeit von der Art der P-Fällung, VDLUFA-Schriftenreihe 70, 246-252
- Schuh, K., Appel, T., Friedrich, K. (2013): Steigerung der P-Verfügbarkeit in pyrolysiertem Klärschlamm durch die Zugabe von Salzen beim Pyrolysieren. Be-richte der DBG <http://eprints.dbges.de/926/>
- Appel, T., Friedrich, K. (2017): Phosphor-Recycling mit Karbonisaten aus Klärschlamm, Schriftenreihe des Hermann-Hoepke-Instituts, Band 1, S. 52-57