

Abschlussbericht

Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit von ausgewählten Recycling-Phosphaten aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen

Gliederung:

- 1 Veranlassung**
- 2 Einleitung**
- 3 Gesetzmäßigkeiten der Phosphorverfügbarkeit**
- 4 Fällung mit Eisensalzen**
- 5 Beschreibung des Gefäßversuches**
- 6 Versuchsdesign**
- 7 Analysen der Rezyklate und der Klärschlämme**
- 8 Versuchsergebnisse**
- 9 Zusammenfassung**
- 10 Literatur**

1 Veranlassung

Das Hessische Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV) hat für das Geschäftsjahr 2017 den Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL) am 21. Dezember 2016 beauftragt, in einer Gefäßversuchsreihe die Pflanzenverfügbarkeit von Recyclingphosphaten in einem Leistungsvergleich zu Triple Superphosphat (TSP) sowie im Vergleich zu Klärschlamm zu bestimmen. Die Versuchsreihe sollte mit zwei verschiedenen Böden, d. h. einmal mit einem Boden eines sehr niedrigen Phosphor (P)-Gehalts und zum anderen mit einem Boden im P-Optimum durchgeführt werden.

Die Versuche sollten mit ausgewählten P-Recyclingproben durchgeführt werden.

An Klärschlämmen sollten zwei Herkünfte aus Hessen Berücksichtigung finden, die sich in ihren Verfahren zur P-Elimination unterscheiden: Eisen (Fe)-Fällung, Aluminium (Al)-Fällung. Schließlich sollten beide Klärschlämme aktuell noch bodenbezogen verwertet werden.

Die Versuchsreihe sollte im Labor- und im Gefäßversuch mit repräsentativen Pflanzen des Ackerbaus durchgeführt werden. Mit der Anwendung von Weidelgras (*Lolium multiflorum*) konnte dieser Vorgabe des HMUKLV Rechnung getragen werden, indem man über vier bis fünf Schnitte eine gesamte Wachstumsperiode abbilden und so die Phosphatwirkung unmittelbar nach Versuchsbeginn sowie in ihrer Nachwirkung über die gesamte Vegetationsperiode erfassen kann.

2 Einleitung

Nach Römer et al (2003; 2006; 2012) ist die Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor von den P-Verbindungen abhängig, die im Klärschlamm vorliegen. Unabhängig davon ist bekannt, dass Phosphor in organischer Bindung als Phytin-P gut verfügbar ist. Die Bioverfügbarkeit anorganischer P-Verbindungen in Kläranlagen ist wiederum von den technischen Verfahren zur P-Elimination abhängig, welche auf der jeweiligen Kläranlage zur Anwendung gelangen.

Zur P-Elimination oder P-Fällung auf kommunalen Kläranlagen werden hauptsächlich die folgenden Verfahren eingesetzt:

-biologische P-Elimination

-chemische P-Elimination mit Eisen- und/oder Aluminiumverbindungen

Andere technisch mögliche Verfahren z. B. Zugabe von Kalkhydrat, Magnesium-Ammonium-Phosphatfällung (MAP) und Elektrophosphatfällung kommen in praxi aus monetären und/oder aus Effizienzgründen nur selten zur Anwendung. So ist für die Fällung mit Kalkhydrat folgender Umstand als nachteilig zu werten. Nach Baumann (2003) können im Ablauf von Kläranlagen niedrige P-Konzentrationen $< 0,5 \text{ mg/l}$ nur unter der Voraussetzung erzielt werden, dass ein pH-Wert von 10,5 erreicht wird.

Aus vergleichbaren bereits oben genannten agrilkulturchemischen Literaturfundstellen (Römer et al, 2003, 2006; 2012; Steckenmesser et al, 2017) ist zu entnehmen, dass grundsätzlich Calciumphosphate und Phosphate in organischer Bindung gut pflanzenverfügbar sind. Diese Aussage kann für Eisen- und Aluminiumphosphate gleichermaßen nicht getroffen werden. Insbesondere Eisen führt im Überschuss zu einer Immobilisierung des Phosphats. Eine Erhöhung der Löslichkeit kann allerdings mit Sicherheit dadurch herbeigeführt werden, wenn nachträglich ein Aufschluss mit konzentrierter Mineralsäure erfolgt. Jedoch auch Calciumphosphate sind nicht uneingeschränkt verfügbar.

Zwar werden weltweit fortlaufend neue abbauwürdige Lagerstätten gefunden, was insgesamt zu einer Entspannung der Versorgungssituation mit fossilen P-Düngern beiträgt. Dennoch ist nach dem heutigen Kenntnisstand wahrscheinlich, dass in den nächsten 100 - 200 Jahren unter der Fortschreibung des heutigen Verbrauchs die abbauwürdigen Lagerstätten nach und nach erschöpft sein werden. Da bekannt ist, dass Rohphosphate nicht unerheblich mit Cadmium (Cd) befrachtet sind, werden mit Sicherheit derzeit und in naher Zukunft die Lagerstätten mit niedrigen Cd-Gehalten als Erste abgebaut. Daraus wiederum folgt, dass auf Sicht Recyclingphosphate in den Stoffkreislauf eingeschleust werden müssen, um die Lagerstätten zu schonen und den Eintrag von Schadstoffen in den Boden zu minimieren.

3 Gesetzmäßigkeiten der Phosphorverfügbarkeit

Die unter 2 genannten Zusammenhänge werden als die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der P-Verfügbarkeit in der Arbeit von Römer, W. (2012) zusammengefasst beschrieben. Römer verweist darauf, dass nach seinem Kenntnisstand über die Anhebung des pH-Wertes und die gezielte Zugabe von gelösten Magnesium-, Calcium- oder Eisensalzen Phosphate ausgefällt und auf diesem Weg Phosphorelimination betrieben werden kann.

So funktionieren aus seiner Sicht bereits aktuell Verfahren mit einer MAP-Fällung recht gut und führen im Ergebnis zu gut verfügbaren Phosphatformen. Das Prinzip der MAP-Fällung wird von Römer (2012) anschaulich beschrieben. Es beruht darauf, dass zu P-haltigen Lösungen Ammoniak – bzw. Salze des Ammoniaks – sowie Magnesium – z. B. als MgO , $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$ – zugegeben werden, so dass ein gut verfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat ausfällt (mit ca. 11 % P). Als nachteilig ist die zu geringe Ausbeute im Verhältnis zum technischen Aufwand zu sehen. In Einzelfällen v. a. auf kleinen Anlagen ist das Verfahren jedoch unstrittig zum P-Recycling geeignet.

Als weitere Verfahren beschreibt Römer (2012) zwei Verfahren mit Calcium und zwar

1. werden zu P-haltigen Lösungen Calcium in Form von Löschkalk oder $CaCl_2$ zugegeben, fallen Calciumphosphate unterschiedlicher Zusammensetzung als Fällungsprodukte aus (primäres, sekundäres, tertiäres Ca-Phosphat und Apatit = Rohphosphat).

2. werden P-haltige Lösungen über Ca-Silikat-hydrat-Oberflächen geleitet, so wird das Phosphat dort adsorptiv gebunden. Es bilden sich kristalline Ca-Phosphate (mit ca. 11% P).

Auch bei den Calciumphosphaten ist die Wirkungseffizienz nicht einheitlich. So wirken nach Römer (2012) durch Kristallisation gewonnene Ca-Phosphate (Ziffer 2) auf sauren Sandböden sehr gut, auf sauren und neutralen Lehm Böden dagegen schlecht. Als Ursache ist hier die Ca-Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens zu sehen. In erster Linie sind hier Böden mit einer schwach sauren bis neutralen Bodenreaktion betroffen. Primäre und sekundäre Ca-Phosphate (Ziffer 1) werden dagegen i.d.R. gut von den Pflanzen genutzt, während tertiäre Ca-Phosphate und Apatite nur in stärker sauren Böden zur Wirkung gelangen.

4 Fällung mit Eisensalzen

Hierzu wird auf die Ausführungen von Goldbach (2016) auf dem Kolloquium des HMUKLV im Juni 2016 in Wiesbaden zur Anwendung von Recyclingphosphaten im

Landbau besonders Bezug genommen. Goldbach bezog sich dort auf die grundlegende Annahme des starken Einflusses der P-Elimination mittels Eisensalzen in der 3. Reinigungsstufe von Kläranlagen auf die P-Verfügbarkeit von Klärschlämmen und dann auch von Recyclingphosphaten bei einer Anwendung in der Pflanzenproduktion.

Abwassertechnisch ist dieses Verfahren mit Fe-Salzen hoch effektiv und zudem kostengünstig. Stellvertretend wird an dieser Stelle auf die Publikationen von Römer et al (2003, 2004, 2006) verwiesen.

Die dort niedergelegten Argumente werden wie folgt zusammengefasst:

Der besondere Wert von Klärschlämmen liegt unstrittig in seinem hohen P-Gehalt. Dies begründet auch wesentlich die Strategie zur P-Rezyklierung in der neuen Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 2017). Allerdings gilt die Aussage des hohen P-Gehaltes nur unter der Voraussetzung, dass durch eine vermehrte Zufuhr von aktiven Eisenoxiden im Sinne eines Überschusses an Fällungsmitteln die P-Verfügbarkeit nicht sinkt. Hier trifft jedoch die weitere Grundannahme zu, dass der Einfluss der Fe-Zugabe nur bei einem engen Fe/P-Verhältnis (1:1,3) keine Rolle spielt. Dagegen ist bei einem weiten molaren Fe/P-Verhältnis (1:0,3) mit einer geringeren P-Wirksamkeit zu rechnen.

5 Angaben zum Versuchskonzept

Der Gefäßversuch zur Prüfung der P-Verfügbarkeit wurde mit Mitscherlich-Gefäßen durchgeführt. Die eingesetzte Versuchspflanze Weidelgras (*Lolium multiflorum*) ist als die Pflanze mit maximalem Entzugspotenzial besonders geeignet, den aufnehmbaren und damit verfügbaren Phosphor aus dem Versuchsboden abzuschöpfen sowie in Pflanzenmasse umzusetzen.

Zur Klärung der Versuchsfrage gehört erstens, dass die Wirkung von mineralischen und wasserlöslichen P-Düngemitteln und die P-Wirkung der geprüften Recyclingphosphate sowie die P-Wirkung der geprüften Klärschlämme auf einem P-armen Boden und auf einem optimal versorgten Boden nachweisbar oder auch nicht nachweisbar ist. Bei Unterschieden in der Wirkung zwischen den Böden werden auch Fragen der Ursachen besprochen. Zur Klärung der Versuchsfrage gehört zweitens, dass als Kalibrationsgröße TSP als wasserlöslicher mineralischer P-Dünger a priori die höchste Pflanzenverfügbarkeit aufweist und somit TSP als Kalibrationsgröße fungiert. So wird im Versuch mit einer Düngungssteigerung von 0-0,5-1,0-2,0 g je Gefäß in Sinne einer 4-Punkt Kalibration gearbeitet. Auf der Grundlage der Annahme, dass sowohl die Recyclingphosphate als auch die Klärschlämme eine niedrigere P-Verfügbarkeit aufweisen als TSP werden die Gefäße der geprüften Recyclingphosphate mit jeweils 1g bzw. 3 g des Prüfmaterials gedüngt. Das gleiche Verfahren wird

auch bei beiden Klärschlämmen angewandt, wobei im Falle des mit Eisen gefällten Klärschlammes bei beiden Gaben im Unterschied zu den anderen Prüfgliedern 1,4 und 4,1 g irrtümlicherweise appliziert wurden. Die abweichende Applikation wurde infolge einer Verwechslung von Labordaten gewählt, was als Versuchsfehler zu werten ist, der allerdings nicht das Gesamtergebnis infrage stellt.

Mit diesem Versuchskonzept kann geprüft werden, ob bereits bei der niedrigen Gabe oder erst bei der hohen Gabe Effekte zu erzielen sind. Der Versuch wird weiterhin in 4 Wiederholungen durchgeführt, um bei drei Freiheitsgraden ($n-1$) eine ausreichende statistische Basis für die Auswertung zu erhalten.

6 Versuchsdesign

Die zentralen Kalibrationsgrößen im Versuch sind also die Versuchsglieder mit TSP-Gaben in der Reihenfolge 0-0,5-1,0-2,0 g TSP je Gefäß. Die Prüfglieder sollen eine Steigerung bis zur Optimalgabe im Gefäß sowie eine Gabe jenseits des Optimalpunktes darstellen. Die 4-Punkt Kalibration gestattet es zudem, die einzelnen Recyclingphosphate in ihrer Wirkung relativ zu TSP zu bewerten und so eine Angabe über deren Nützlichkeit zu machen. Es ist also zu erwarten, dass sich die verschiedenen geprüften Rezyklate mehr oder auch minder an den Optimalpunkt, d.h. die mit TSP gefundene 100%-Linie annähern. Natürlich stellen im Ergebnis des Versuchs die Recyclingphosphate mit dem höchsten P-Entzug die für die Landwirtschaft günstigsten Varianten dar.

Im Versuch kommen zwei verschiedene Bodensubstrate zur Anwendung. Es sind dies:

- Ein P-armer Buntsandsteinverwitterungsboden (Unterboden)
- Ein Muschelkalkverwitterungsboden mit hohen CAL-P-Gehalten (s. **Übersicht 1**)

Die Versuchsböden sind wie folgt charakterisiert: es handelt sich bei beiden Böden um Substrate mit niedrigen Sandgehalten und einem mittleren sowie einem hohen Tongehalt, was eine Einteilung jeweils in die Bodenartgruppen II (P_{niedrig}) und III (P_{hoch}) erforderlich macht. Die überwiegende Texturkomponente ist einheitlich der Schluffgehalt. Bezüglich der C_{org} -Gehalte ist der Boden P_{niedrig} als humusarm und der Boden P_{hoch} als Boden mit mittlerem Humusgehalt anzusprechen. Während der Boden P_{niedrig} bezüglich des Gesamt-Stickstoff (N) und der Mineralstoffe Phosphor und Kalium durchweg niedrige Gehalte aufweist, ist der Boden P_{hoch} hoch bis sehr hoch mit Gesamt-N und den Mineralstoffen Phosphor und Kalium versorgt. Bei Magnesium ist es dagegen gerade umgekehrt. Die pH-Werte sind in beiden Bodensubstraten als schwach alkalisch anzusprechen.

Übersicht 1: Beschreibung der Versuchsböden

Parameter/Teilchengröße			
	P _{niedrig}	P _{hoch}	Dimension
Ton <0,002 mm	23,5	33,2	%
Schluff 0,002-0,063 mm	67	55,2	%
Sand 0,63-2,00 mm	9,5	11,6	%
C _{org}	0,19	1,75	%
N-Gesamt	0,03	0,22	%
pH-Wert	7,4	7,3	
P ₂ O ₅	3	28	mg/100 g
K ₂ O	5	16	mg/100 g
Mg	12	4	mg/100 g

Dem in **Übersicht 2** beschriebenen Versuchsplan ist zu entnehmen, dass gegenüber einer 4-Punkt Kalibration mit TSP und parallel mit zwei verschiedenen Böden, die überdies in Übersicht 1 beschrieben werden, vier Rezyklate und zwei Klärschlämme bezüglich ihrer P-Verfügbarkeit geprüft werden.

Dabei handelt es sich um P-Rezyklate, die mit der Behandlung unterschiedlicher P-Rückgewinnungsverfahren aus dem Ausgangsmaterial Klärschlamm bzw. -asche gewonnen wurden. Folgende P-Rezyklate unterschiedlicher P-Rückgewinnungsverfahren wurden bei den Pflanzversuchen eingesetzt:

- ein P-Rezyklat nach nasschemischem Aufschluss aus Faulschlamm,
- zwei P-Rezyklate nach thermochemischem Aufschluss der Klärschlamm-
asche,
- ein P-Rezyklat aus Klärschlammkohle / Pyrolysekoks.

Schwierig gestaltete sich die Beschaffung der Rezyklate. Entweder war kein Material verfügbar bzw. wurde auch kein Material produziert oder es bestand kein Interesse an einer Kooperation, so dass letztendlich vier Rezyklate und zwei Klärschlämme zur Verfügung standen. Nicht unerwähnt bleiben darf der Hinweis, dass die Proben nicht durch den LHL gezogen wurden, sondern dass das Material von extern angeliefert wurde. Somit ist auch nicht bekannt, aus welchen Ausgangsmaterialien die Rezyklate gewonnen wurden. Daraus folgt, dass die Verfahren erst dann abschließend bewertet werden können, wenn diese Angaben vorliegen.

Übersicht 2: Versuchsplan des Gefäßversuchs P-Recycling

Versuchsglieder	Boden	P-Menge	Prüfglieder
		g P ₂ O ₅ /Gef.	
1	Boden P _{niedrig}	0,0	TSP
2		0,5	
3		1,0	
4		2,0	
5		1,0	Rezyklat 1
6		3,0	
7		1,0	Rezyklat 2
8		3,0	
9		1,0	Rezyklat 3
10		3,0	
11		1,0	Rezyklat 4
12		3,0	
13		1,0	KS-1
14		3,0	
15		1,4	KS-2
16		4,1	
17	Boden P _{hoch}	0,0	TSP
18		0,5	
19		1,0	
20		1,5	
21		1,0	Rezyklat 1
22		3,0	
23		1,0	Rezyklat 2
24		3,0	
25		1,0	Rezyklat 3
26		3,0	
27		1,0	Rezyklat 4
28		3,0	
29		1,0	KS-1
30		3,0	
31		1,4	KS-2
32		4,1	

Übersicht 3: Prüfglieder - Rezyklate und Klärschlämme

- Rezyklat 1 (R1)
- Rezyklat 2 (R2)
- Rezyklat 3 (R3)
- Rezyklat 4 (R4)
- Klärschlamm 1 (KS1, P-Elimination mittels Al-Salzen); Kläranlagenklasse (GK) 3
- Klärschlamm 2 (KS2, P-Elimination mittels Fe- Salzen); Kläranlagenklasse (GK) 5

Unter Berücksichtigung der unter Punkt 3 gemachten Ausführungen sowie unter Berücksichtigung des Prüfauftrages wurde darauf geachtet, dass ein Klärschlamm mit P-Elimination mit Al-Salzen und ein Klärschlamm mit einer P-Elimination mittels Fe-Salzen gefunden wird. Nach dieser Vorgabe wurden zwei Klärschlämme ausgewählt, die hinsichtlich der P-Elimination typische Charakteristiken für hessische Kläranlagen aufweisen. Die Unterschiede in den Eliminations- bzw. in den Behandlungsverfahren werden im Folgenden genannt (s. **Übersicht 3**):

- Kläranlage (GK 5): Fällmittel Fe(II)-salz (Grünsalz, ca. 500 t/a) sowie Polyaluminiumhydroxidchlorid (ca. 200 t/a)
- Kläranlage (GK 3): ausschließlich Einsatz von Polyaluminiumhydroxidchlorid zur P-Elimination. Einsatz von Fe-Salzen lediglich zur Schlammentwässerung.

In der **Übersicht 2** wird der Versuchsplan beschrieben, der aus 32 Versuchsgliedern besteht, d.h. 16 Versuchsglieder für den Boden P_{niedrig} und 16 Versuchsglieder für den Boden P_{hoch} . Die TSP-Kalibration umfasste jeweils 4 Düngungsstufen, danach für Boden P_{niedrig} und Boden P_{hoch} jeweils zwei Anwendungsstufen für jedes Rezyklat und jeden Klärschlamm (vgl. auch die Angaben zum Versuchskonzept in Kapitel 4). Da der Versuch in vier Wiederholungen durchgeführt wurde, bestand er aus insgesamt **128 Gefäßen**.

7 Analysen der Rezyklate und der Klärschlämme

Die Ergebnisse der Analysen der Nährstoffe sind der **Tabelle 1** zu entnehmen. Die Untersuchungen wurden so vorgenommen, dass die Nährstoffe Stickstoff (N) und Phosphor (P) in ihren Gesamtvorräten abgebildet werden. Dazu kommen entsprechend den Vorschriften aus der AbfKlärV (2017) Untersuchungen auf Fe sowie zusätzlich abgeleitet die molaren Verhältnisse zum Phosphor. Mit den unterschiedlichen Extraktionsverfahren „wasserlöslich – ammoncitratlöslich - citronensäurelöslich“ sollen im Sinne einer Stufenextraktion die Verhältnisse im Boden simuliert werden. So sind primäre Ca-Phosphate unmittelbar wasserlöslich, sie werden mit Massenfloss an die Wurzel angeliefert und dort sofort aufgenommen. Bei den ammoncitrat-

löslichen P-Verbindungen handelt es sich um nicht unmittelbar lösliche Verbindungen, die mittelbar im Laufe der Vegetationsperiode freigesetzt und danach aufgenommen werden können. Mit der Extraktion in 2%iger Zitronensäure wird das Löslichkeitsverhalten eher unlöslicher sekundärer und tertiärer Calciumphosphate abgebildet, wobei zudem zu beachten ist, dass bereits in natura diese Verbindungen in Wurzelnähe (Rhizosphäre) infolge der Säureausscheidungen der Wurzeln in Lösung gehen. Dieser Prozess wird entsprechend durch die Extraktion in Zitronensäure modelliert (Römer, 2006).



Gefäßhalle am Standort Kassel - Harleshausen mit Pflanzversuch (Bild: HMUKLV)

Die Klärschlämme wurden - wie bereits beschrieben - so ausgewählt, dass ein Schlamm aus einer Anlage mit P-Elimination mittels Fe-Salzen stammte. Bei einem weiten Fe/P-Verhältnis arbeitet man dort mit einem Fe-Überschuss. Wasserlöslicher Phosphor wird nicht nachgewiesen. Ein weiterer Schlamm wurde so ausgewählt, dass er aus einer Kläranlage stammt, die mittels Al-Salzen P-Elimination betreibt. Bei einem engen Fe-/P-Verhältnis arbeitet die betroffene Kläranlage der GK 3 nahezu unter Berücksichtigung der Molmassen im Idealbereich. Im Klärschlamm dieser Kläranlage aus dem ländlichen Bereich wird folgerichtig auch in kleinen Mengen wasserlöslicher Phosphor festgestellt.

Bei den Rezyklaten werden auch bei den unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren Unterschiede in den Fe-/P-Verhältniszahlen festgestellt. Im Einzelnen handelt es sich bei R4 um ein nährstoffreiches Substrat, in dem Phosphor im Vergleich zu Fe im Überschuss ist. Auch hier wird in kleiner Menge wasserlöslicher Phosphor festgestellt. R1 ist nährstoffärmer als R4. Hier ist Eisen im Verhältnis zu Phosphor im mola-

ren Verhältnis 1,3 erhöht. Wie die verschiedenen Löslichkeitszahlen der verschiedenen P-Fractionen zeigen, sind auch hier geringe Mengen des Phosphors wasserlöslich. In R2 sind substantielle Nährstoffgehalte feststellbar. Die P-Fractionen ammoncitratlöslich und citronensäurelöslich sind nahezu gleich groß, wasserlöslicher Phosphor wird nicht nachgewiesen. Das Fe/P-Verhältnis ist weit. Bei R3 wird gegenüber R2 der größte Anteil im Teilbereich citronensäurelöslicher Phosphor festgestellt, wasserlöslicher Phosphor wird nicht nachgewiesen. Das Fe/P-Verhältnis ist ebenfalls weit. Damit ist die Prognose für R2, R3 und KS2 auf der Basis der Laboranalytik eher ungünstig.

Tabelle 1: Untersuchungen der Klärschlämme und der Rezyklate. Nährstoffgehalte und P-Verfügbarkeiten. Angaben in % TM

		Ges.-N	Ges.-P	ammoncitratl.	citronsrel.	wasserlös.	Fe	Fe/P
KS 2	Fe	4,25	3,95	3,13	0,54	<0,05	6,85	3,9
KS 1	Al	6,14	2,66	1,94	1,13	0,21	1,05	0,2
R 1		<0,05	6,93	5,5	5,85	0,20	5,1	1,3
R 4		5,39	12,7	11,5	12,4	0,21	0,063	<0,1
R 3		0,25	7,29	2,57	4,49	<0,05	15,7	3,8
R 2		2,46	5,71	2,63	2,79	<0,05	10,1	3,1

Die königswasserlöslichen Schwermetalle werden in der **Tabelle 2** beschrieben. Beide Klärschlämme können aus der Sicht der Metalle als schwermetallarm adressiert werden. Die Gehalte entsprechen den Hintergrundwerten hessischer Klärschlämme oder sind unterhalb der Durchschnittszahlen. R4 ist absolut schwermetallarm. R1 ist mit Ausnahme der Elemente Cu und Zn aufgrund des praktizierten Schwermetallausstrags aus dem Material ebenfalls schwermetallarm. Das gleiche gilt für R3. Die vergleichsweise höchsten Schwermetallgehalte weist das R2 auf.

Die Gehalte an den organischen Schadstoffen perfluorierte Verbindungen (PFOA und PFOS) und Benzo-a-pyren werden in der **Tabelle 3** beschrieben. Hier bleibt festzustellen, dass in beiden Klärschlämmen keine Alkylsäure (PFOA) und nur in geringen Mengen Sulfonsäure (PFOS) nachgewiesen wird. Die Gehalte an Benzo-a-pyren sind ebenfalls sehr niedrig und wie bei den perfluorierten Verbindungen deutlich unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes. Für alle Rezyklate bleibt festzuhalten, dass die Analyse unter dem Vorbehalt der Wiederfindung durch das Prüflabor stand. Dies geschieht unter der Voraussetzung, dass Rezyklate häufig wie Aktivkohlefilter wirken und sich so über eine mangelhafte Wiederfindung einer sachgerechten Analytik entziehen. Dies kann in der Praxis in Einzelfällen zu analytischen Problemen führen. Die vorliegenden Proben waren allerdings analysier- und quantifizierbar. Es wurden weder perfluorierte Verbindungen noch Benzo-a-pyren nachgewiesen.

Tabelle 2: Schwermetalle und anorganische Schadelemente. Königswasser-extrahierbare Vorräte in mg/ Trockenmasse (TM). Grenzwerte nach DüMV und AbfKlärV. Zur Erläuterung: (+) = Grenzwert gilt für Klärschlämme und Rezyklate. (-) = Grenzwert gilt nur für Klärschlämme. (*) = Grenzwert gilt nur für Rezyklate.

		Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
Grenzwert		150(+)	1,50(+)	900(+)	900(+)	80(+)	4000(-) 5000(*)	1,00(+)
KS 2	Fe	32	0,87	38	368	33	1120	0,54
KS 1	Al	28	0,83	40	165	35	923	0,33
R 1	-	33	0,96	77	543	38	1540	<0,01
R 4	-	0,82	<0,03	0,38	10	<3,0	4,59	<0,01
R 3	-	16	0,36	129	579	60	960	<0,01
R 2	-	113	1,51	67	477	49	2600	<0,01

Tabelle 3: Perfluorierte Verbindungen und Benzo-a-pyren. Angaben in mg/kg TM. Grenzwerte nach DüMV und AbfKlärV. Zur Erläuterung: (+) = Grenzwert gilt für Klärschlämme und Rezyklate. (-) = Grenzwert gilt nur für Klärschlämme

		PFOA	PFOS	Benzo-a-pyren
Grenzwert		0,1(+)	0,1(+)	1(-)
KS 2	Fe	<0,10	0,018	0,2
KS 1	Al	<0,10	0,012	0,08
R 1		<0,10	<0,10	<0,05
R 4		<0,10	<0,10	<0,05
R 3		<0,10	<0,10	<0,05
R 2		<0,10	<0,10	<0,05

8 Versuchsergebnisse

Abbildung 1 ist zu entnehmen, dass bei TSP bei dem Boden P_{hoch} das zur Versuchsanlage erwartete Optimum bei der Gabe 1 g TSP/Gefäß überschritten ist. Der Boden P_{niedrig} verhält sich anders. Hier scheint aufgrund des hohen Düngedarfs das Optimum bei 2 g/Gefäß noch nicht erreicht. Die Unterschiede im Ertragsgeschehen zwischen den Rezyklaten sind bei dem Boden P_{niedrig} stärker ausgeprägt als bei dem Boden P_{hoch} . Dieser Effekt zieht sich durch alle Abbildungen durch und war vor dem Hintergrund der Ergebnisse aller langjährigen P-Düngungsversuche sowohl im Gefäß als auch im Feld zu erwarten.

In der Zusammenfassung aller Schnitte nach **Abbildung 1** bleibt festzustellen, dass eine ausgeprägte Differenzierung bei dem Boden P_{niedrig} in der Weise festgestellt wird, dass die kumulierten Erträge bei den Versuchsgliedern R2, R3 und KS2 deutlich abfallen. Dagegen differenzieren die Ergebnisse bei dem Boden P_{hoch} nur geringfügig, was bei dem Bodensubstrat Muschelkalkverwitterung wie gesagt auch in anderen Versuchsreihen schon festgestellt wurde.

Abbildung 1: Kumulierter Trockenmasseertrag in g/Gefäß der Weidelgrasschnitte 1-6. Beschreibung der Ergebnisse aller Versuchsglieder. Bei Prüfglied KS2 wurden in beiden Gaben abweichend von den anderen Versuchsgliedern 1,4 g bzw. 4,1 g appliziert.

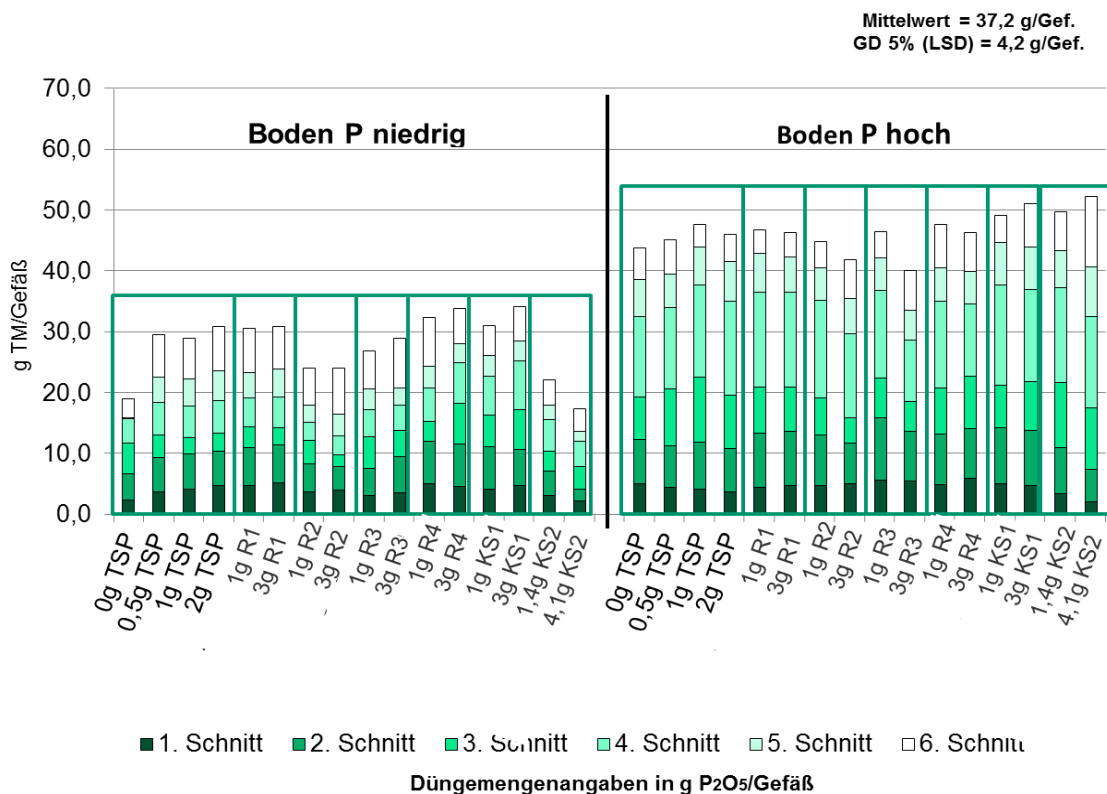


Abbildung 2 beschreibt den gleichen Sachverhalt differenziert allein für den Versuchsboden P_{niedrig} und weist zudem darauf hin, ob zwischen den Versuchsgliedern signifikante bzw. auch nur zufällige Unterschiede bestehen. So ist es ersichtlich, dass in seinem Ertragsniveau das Versuchsglied KS 2 dem Ertragsniveau des Versuchsglieds TSP 0 weitestgehend entspricht und damit mit statistischer Absicherung keine P-Wirkung vorliegt.

Abbildung 2: Kumulierte Trockenmasseerträge für den Boden P_{niedrig}, Weidelgras-schnitte 1-6 inkl. einer varianzanalytischen Absicherung. Angaben in g/Gefäß. Bei Prüfglied KS2 wurden in beiden Gaben abweichend von den anderen Versuchsgliedern 1,4 g bzw. 4,1 g appliziert.

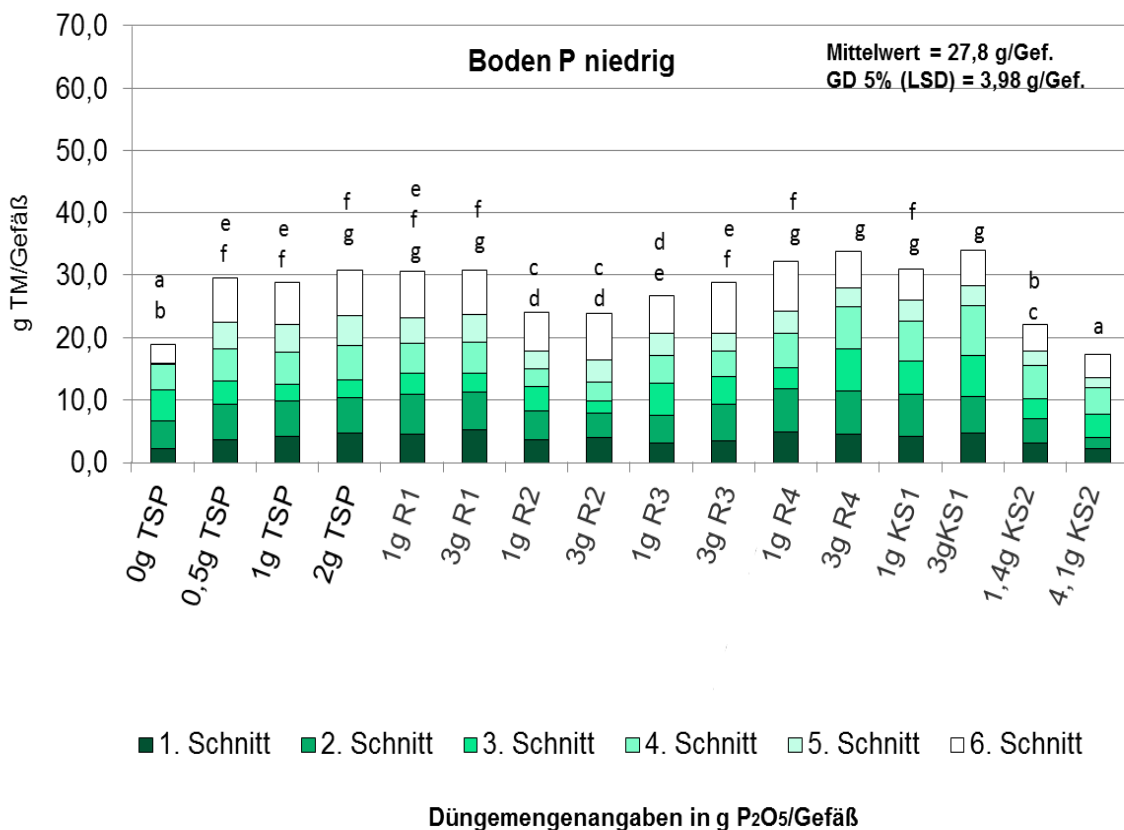
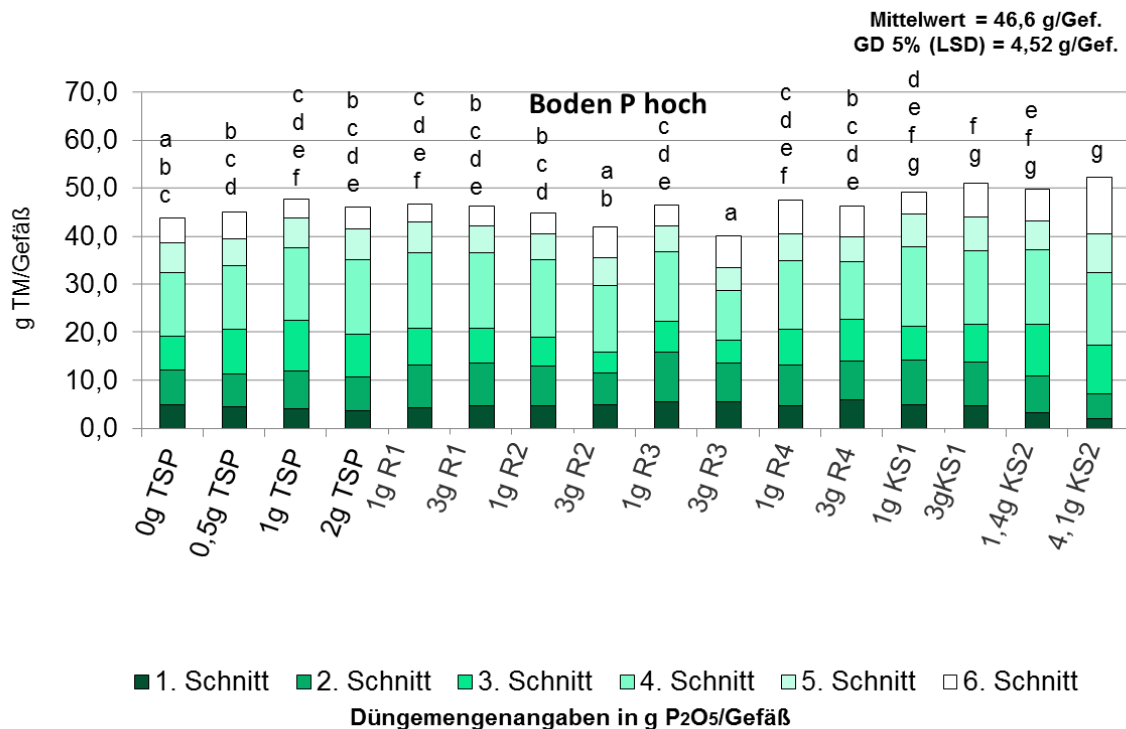


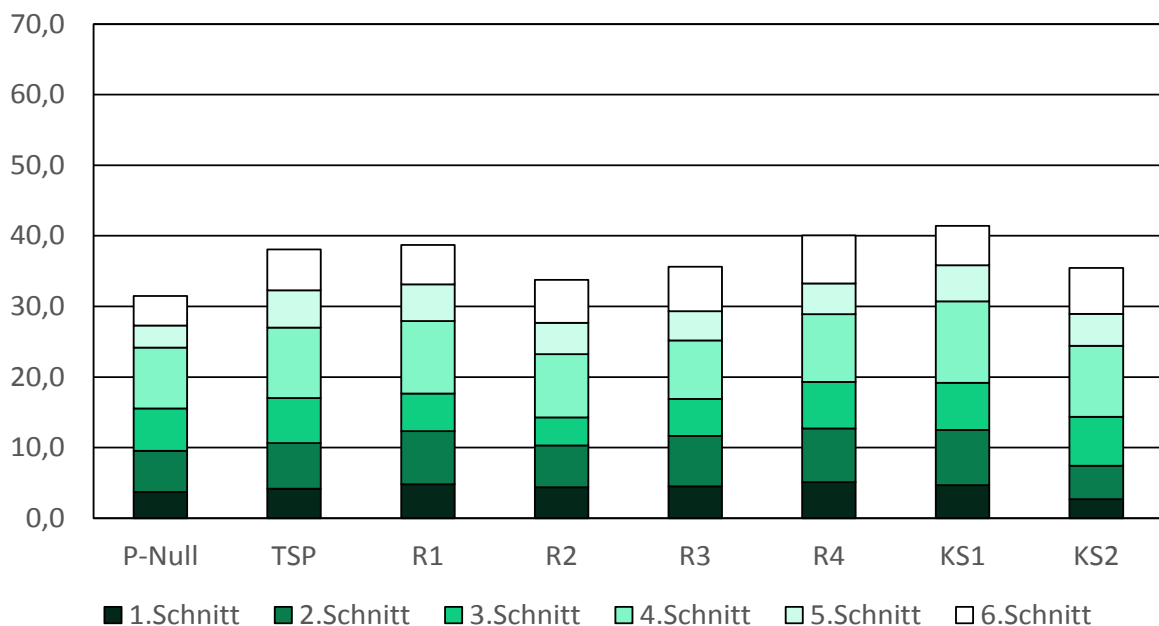
Abbildung 3 entspricht dem systematischen Aufbau der Abbildung 2 und befasst sich ebenfalls für die Schnitte 1-6 mit der statistischen Absicherung hier jedoch des Bodens P_{hoch} . Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich bei dem Bodentyp Muschelkalkverwitterung vor dem Hintergrund des im Boden vorhandenen Carbonats grundsätzlich um einen Boden mit einer ausgeprägten Nachlieferung handelt. Vor diesem Hintergrund verwundert es nicht, dass fast alle der in Abbildung 2 festgestellten Differenzierungen in der Ertragswirkung verschwinden und ein nahezu gleichmäßiges Ertragsniveau festgestellt wird. Lediglich bei den hohen Gaben der beiden Rezyklate R2 und R3 werden statistisch absicherbare Mindererträge festgestellt.

Abbildung 3: Kumulierte Trockenmasseerträge für den Boden P_{hoch} , Weidelgras-schnitte 1-6 inkl. einer varianzanalytischen Absicherung. Angaben in g/Gefäß. Bei Prüfglied KS2 wurden in beiden Gaben abweichend von den anderen Versuchsgliedern 1,4 g bzw. 4,1 g appliziert.



In **Abbildung 4** wird zusammengefasst nach allen Anwendungsstufen und auch den beiden Versuchsböden kumuliert für die Weidelgrasschnitte 1-6 ausgewertet. Hierbei wird das Ziel verfolgt, die P-Wirkung des Einzelsubstrats zu erfassen. Die Auswertung zeigt erwartungsgemäß Mehrerträge bei Behandlungsstufen TSP, R1, R2, R3, R4, KS1 und KS2 gegenüber der Behandlungsstufe P-Null, wobei insbesondere unabhängig vom Bodeneinfluss R4 besser abschneidet als die anderen drei Rezyklate. Insgesamt liegt jedoch bei der Behandlungsstufe KS1 gegenüber allen anderen Versuchsgliedern das höchste Ertragsniveau vor, was auch auf die erfolgte P-Elimination mittels Al-Salzen und auf ein enges Fe/P-Verhältnis zurückzuführen ist. Dagegen ist das Versuchsglied KS2 mit seiner P-Elimination mit einem hohen Überschuss von Eisensalzen in seinem Ertragsniveau mit den Behandlungsstufen R2 und R3 zu vergleichen, was vor dem Hintergrund der P-Zufuhr eine quantitative P-Festlegung vermuten lässt.

Abbildung 4: Kumulierte Trockenmasseerträge in g/Gefäß der Weidelgrasschnitte 1-6. Zusammenfassung für alle Düngungsstufen und die beiden Versuchsböden. Ertragsmittelwerte aller Prüfvarianten in den verschiedenen Behandlungsstufen.



In **Abbildung 5** werden die Entzüge in die Auswertung einbezogen, um neben dem Ertragsgeschehen den P-Transfer Boden/Pflanze zu erfassen und auswerten zu können. Auch hier ergibt sich das von den Erträgen her bekannte Bild, dass der Boden P_{niedrig} sehr viel stärker zeichnet als der Boden P_{hoch} . Im Einzelnen ist für P_{niedrig} und hier speziell der TSP-Kalibration zu entnehmen, dass die P-Entzüge über alle TSP-Stufen sukzessive und deutlich ansteigen, was auf den hohen Düngbedarf dieses Bodens hinweist. Bei dem Boden P_{hoch} wird dagegen bei einer TSP-Gabe von 1g /Gefäß der Optimalentzug festgestellt. Im Fall des hoch versorgten Bodens fallen auch lediglich R2 und R3 bei den Entzügen ab. Bei Boden P_{niedrig} mit der starken Reaktion auf die Zufuhr von mineralischem TSP ist das Bild komplett anders; hier schneiden R1, R4 und der KS1 deutlich besser ab als R2 und R3 sowie KS2. Es gilt besonders darauf hinzuweisen, dass R4 bei den Entzügen nahezu der Wirkung von TSP entspricht.

Abbildung 5: P_2O_5 -Entzüge in g/Gefäß der Weidelgrasschnitte 1 – 5, differenziert nach beiden Versuchsböden und den Einzelgaben. Bei Prüfglied KS2 wurden in beiden Gaben abweichend von den anderen Versuchsgliedern 1,4 g bzw. 4,1 g appliziert.

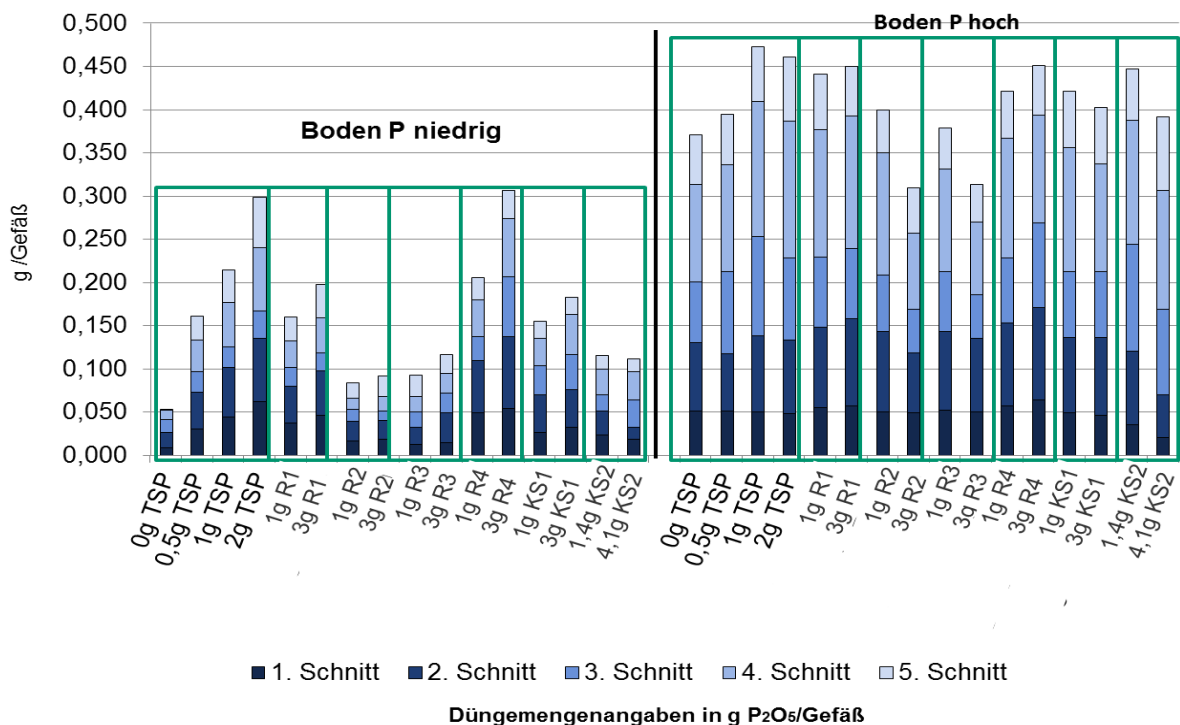
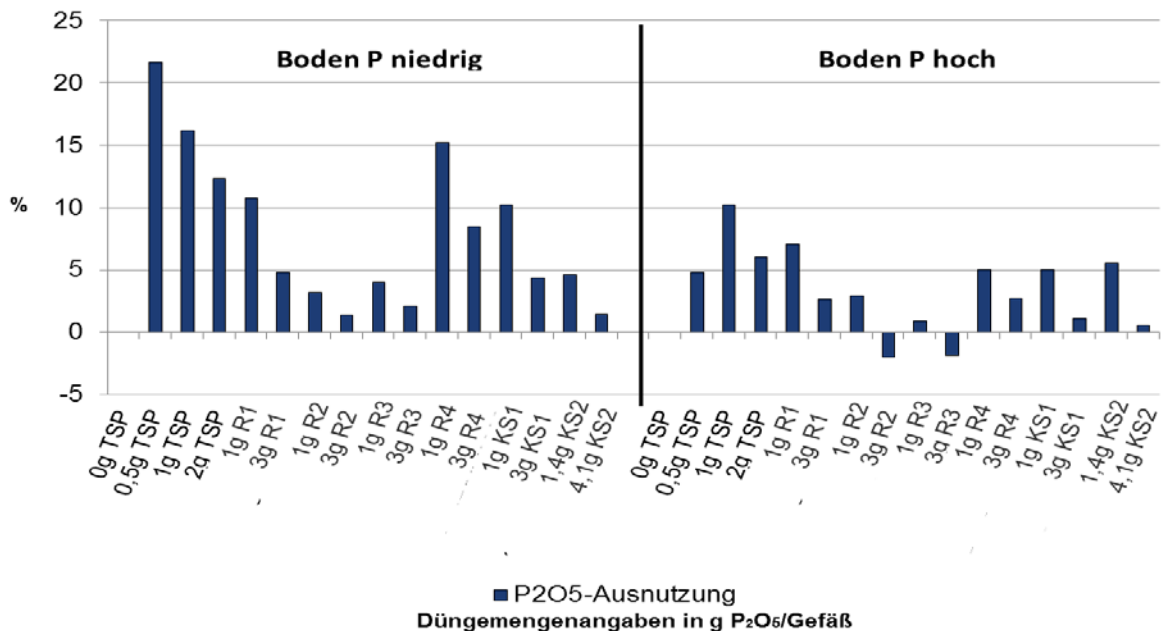


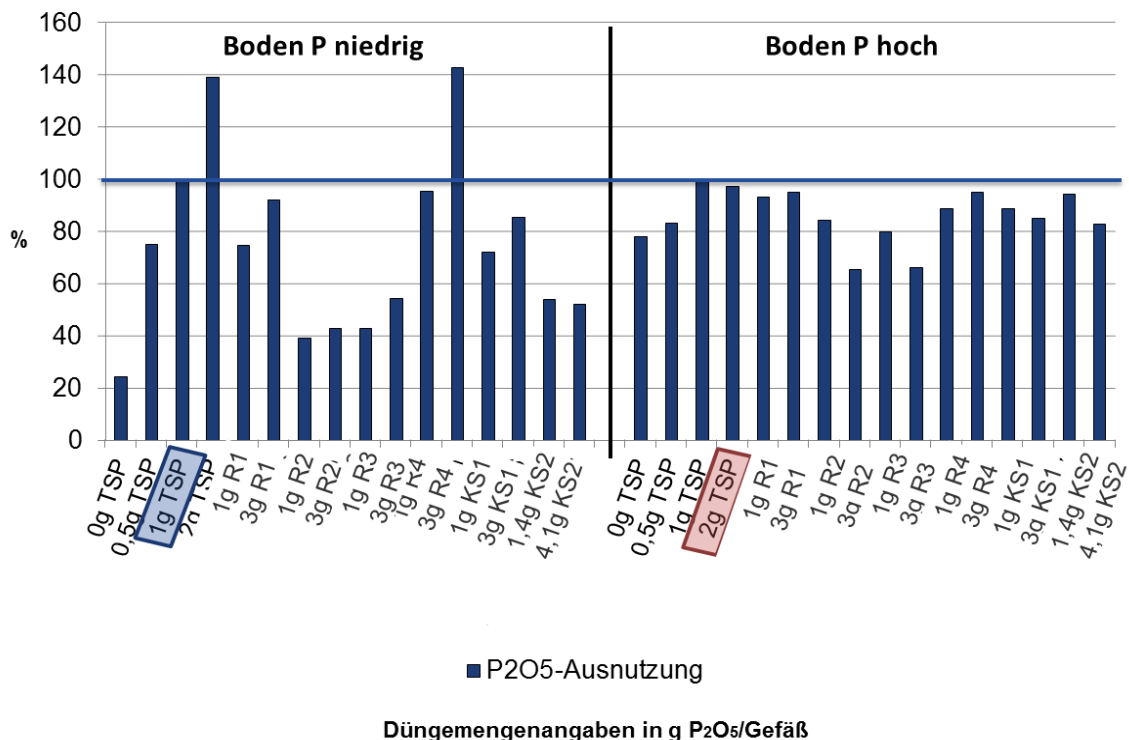
Abbildung 6 beschreibt auf den Ergebnissen von Abbildung 5 fußend das Verhältnis von Mehrentzug gegenüber P-Null zu den Prüfgliedern mit P-Düngung. Somit wird hier festgestellt, ob eine P-Ausnutzung vorliegt oder auch nicht. Vorab sei darauf hingewiesen, dass die P-Ausnutzung die vermeintliche niedrige Marke von 25% in keinem Fall erreicht und selbst bei dem Boden P_{niedrig} etwa im Bereich von etwa 15% (hier: TSP - 0,5 g/Gefäß und R4 - 1 g/Gefäß) liegt. Eine Ausnutzung von etwa 10% liefern TSP (2 g/Gefäß), R4 (3 g/Gefäß) und KS 1 (1 g/Gefäß). Alle anderen Prüfglieder liegen im Bereich zwischen 1 – 5 %. Bei dem hoch versorgten Boden liegen die Ausnutzungen mit max. 10% bei TSP (1g/Gefäß) und bei den Rezyklaten sowie den Klärschlämmen mit maximal geringfügig mehr als 5% deutlich darunter. Bei R2 und R3 werden sogar negative Ausnutzungen festgestellt, was auf Festlegungen hindeutet.

Abbildung 6: P_2O_5 -Ausnutzung in % der Weidelgrasschnitte 1-5; Verhältnis von Mehrertrag gegenüber P-Null zu gedüngter P_2O_5 -Menge. Bei Prüfglied KS2 wurden in beiden Gaben abweichend von den anderen Versuchsgliedern 1,4 g bzw. 4,1 g appliziert.



In **Abbildung 7** werden die Gesamtentzüge relativ zur Variante TSP 1 g/Gefäß ausgedrückt. Dabei zeigt für den Boden P_{niedrig} für R4 sowohl in der Gabe 3 g/Gefäß ein nahezu identischer P-Entzug relativ zu TSP (2 g/ Gefäß). Relativ nahe an die 100% Linie kommen R 1 (3 g/Gefäß), R4 (1 g/ Gefäß) und KS 1 (3 g/ Gefäß). Beim hochversorgten Boden mit Muschelkalkverwitterung aus Schachten liegen neben der TSP-Referenzvariante alle anderen Prüfglieder einschließlich beider Klärschlämme mit zwei Ausnahmen knapp unterhalb der 100% -Linie. Es sind dies R2 und R3, welche die Referenzlinie nur zu etwa 60 bis 80% erreichen.

Abbildung 7: P₂O₅-Entzug (Gesamt) relativ zur Variante mit 1 g/Gefäß in Form von TSP. Angaben in Prozent. Bei Prüfglied KS2 wurden in beiden Gaben abweichend von den anderen Versuchsgliedern 1,4 g bzw. 4,1 g appliziert.



9.1 Zusammenfassung

- Die geprüften Klärschlämme sind beide schwermetallarm, dies gilt auch bzgl. der PFT- sowie Benzo-a-pyren-Gehalte.
- Die geprüften Rezyklate streuen in ihren Schwermetallgehalten erheblich. Sie weisen bei einzelnen Produkten beachtenswert niedrige oder höhere Gehalte auf. Die geprüften organischen Schadstoffe waren jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze.
- Die Fe-/P-Verhältnisse liefern sowohl bei den Klärschlämmen als auch bei den Rezyklaten klare Prognosen bzgl. der P-Verfügbarkeit. Hohe Eisenüberschüsse führen im Versuch nachweisbar zu geringeren Verfügbarkeiten, in Einzelfällen sogar zu P-Festlegungen.
- Nach den Ergebnissen von Römer (2003) sollte im Interesse der Pflanzenverfügbarkeit der Fe-Gehalt im Klärschlamm möglichst niedrig sein. Als Fazit gilt: Enthalten Klärschlämme je 1 mol Fe weniger als 1,3 mol P, so sinkt ihre P-Ausnutzbarkeit signifikant ab. Klärschlämme sollten so wenig Fe enthalten wie es das Verfahren erlaubt.
- Auf jeden Fall sollten nach Römer (2003) bei der Schlammkonditionierung keine Eisensalze eingesetzt werden.
- Nach Auffassung der Arbeitsgruppe der JLU Gießen ist zum P-Recycling aus Klärschlamm ein ganzheitliches Konzept erforderlich, damit ein ökologisch und wirtschaftlich nachhaltiger Weg beschritten werden kann. Da die Art der P-Elimination auf den Kläranlagen eine sehr wichtige Rolle spielt, müssen diese in das Gesamtkonzept eingebunden werden.
- Rezyklate sind bei Schadstoffarmut, dem Vorhandensein wesentlicher Nährstoffgehalte und einer düngemittelrechtlichen Zulassung im Ökologischen Landbau anwendbar.

9.2 Empfehlungen zur weiteren Vorgehensweise

- Die Minimierung von Fe-Salzen zur P-Fällung ist hinsichtlich der Pflanzenverfügbarkeit erforderlich. Allerdings ist diese Minimierung wegen der im hessischen Maßnahmenprogramm 2015-2021 zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie festgelegten zusätzlichen Anforderungen an die Phosphoremissionen der kommunalen Kläranlagen aus abwassertechnischer und wirtschaftlicher Sicht nur schwer zu realisieren.
- Trotzdem sollte künftig auf Kläranlagen untersucht werden, welche realistischen Möglichkeiten bestehen, den Einsatz von Fe-Verbindungen bei der P-Elimination und bei der Schlammkonditionierung zu optimieren. Hierzu bietet sich die Erstellung einer Masterarbeit gemeinsam mit der Hochschule Mittelhessen an.

10. Literatur

AbfKlärV (2017): Klärschlammverordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465)

Goldbach, H. (2016) Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus Klärschlammaschen. HMUKLV Ressourcenschutz in Hessen. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm. 15.06.2016 Landeshaus Wiesbaden

Baumann, P. (2003): Phosphat-Elimination aus Abwasser. Oldenburg Industrieverlag. München

Römer, W.; I.F. Samie; M. Neubert und D. Merkel (2003): P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten. KA-Abwasser, Abfall 50, Nr. 4, S. 476-482

Römer W. und I.F. Samie (2004): Sind alle Klärschlämme effektive P-Dünger. LW 18, S. 16-18 verwiesen.

Römer, W. et al (2003): P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten. KA-Abwasser, Abfall 2003 (50), Nr.4

Römer, W. (2006): Vergleichende Untersuchungen der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. J. Plant. Nutr. Soil Sci. 2006, 169, S. 826-832

Römer, W. (2012): Phosphatdüngewirkung neuer Produkte des Phosphorrecyclings – Eine vergleichende Betrachtung der Resultate mehrerer deutscher Forschungsgruppen. VDLUFA-Schriftenreihe H 68 (Kongressband 2012), S. 357 – 365

RWTH Aachen (2016): Gutachten zur Umsetzung einer Phosphorrückgewinnung in Hessen aus dem Abwasser, dem Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche für das Hessische Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. HAD-Referenz-Nummer: 4824/8. Abschlussbericht 2016

Steckenmesser, D.; Vogel, Ch.; Adam, Ch. und D. Steffens (2017): P-Recycling mittels Niedertemperaturkonvertierung und thermochemischem Aufschluss von biogenen Reststoffen. FKZ: 11NA023 (Justus-Liebig-Universität Gießen), FKZ: 11NA022

Stichwortverzeichnis:

CAL: Calcium-Acetat-Lactat-Extrakt zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors im Boden

C_{org}: organisch gebundener Kohlenstoff im Boden

P_{niedrig}: Gehaltsklasse A (sehr niedrig) 0-5 mg/100g Boden

P_{hoch}: Gehaltsklasse D (hoch) 21-33 mg/100g Boden

Schluff: Begriff aus der Bodentextur. Bodenteilchen einer mittleren Korngröße (0,002-0,063 mm) (vgl. Begriff Ton)

Erläuterung Statistik: Grenzdifferenz (GD) 5% heißt in diesem Wertebereich ist der Fehler zufällig. Bei Abbildung entspricht GD 5% 3,98 g/Gefäß. Mit „a, b, c, d, e, f und g“ sind die Versuchsglieder TSP, R1, R2, R3, R4, KS 1 und KS 2 gemeint. Mit den Zeichen a-f wird ausgedrückt, dass der Wert von den genannten Versuchsgliedern nicht abweicht.

Ton: Begriff aus der Bodentextur. Bodenteilchen mit einer Korngröße <0,002 mm (vgl. Begriff Schluff)

TSP: Triple Superphosphat. Wasserlöslicher Phosphatdünger mit 46% Phosphor (P)

P-Elimination: chemische oder biologische Phosphorfällung in Kläranlagen zur Gewässerreinigung.

Verfasser:

Dr. Harald Schaaf - Landesbetrieb Hessisches Landeslabor - Am Versuchsfeld 13 - 34128 Kassel Abteilung IV Landwirtschaft und Umwelt - Fachgebiet IV.5 Erneuerbare Energien, Sekundärrohstoffe und Boden