

Phosphorrecycling mittels Kombination von Nieder-Temperatur-Konvertierung und thermochemischem Aufschluss von biogenen Reststoffen

Phosphorus recycling through low-temperature-conversion and thermochemical post-treatment of sewage sludge

FKZ: 11NA023 (Justus-Liebig-Universität Gießen), FKZ: 11NA022 (BAM)

Projektnehmer:

Justus-Liebig-Universität Gießen

Institut für Pflanzenernährung

Heinrich-Buff-Ring 26-32, 35392 Gießen

Tel.: +49 641 99-39175

Fax: +49 641 99-39169

E-Mail: daniel.steckenmesser@ernaehrung.uni-giessen.de

Internet: www.uni-giessen.de

Autoren:

Steckenmesser, Daniel; Vogel, Christian; Adam, Christian; Steffens, Diedrich

Gefördert durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages im Rahmen des Bundesprogramms Ökologischer Landbau und andere Formen nachhaltiger Landwirtschaft.

Die inhaltliche Verantwortung für den vorliegenden Abschlussbericht inkl. aller erarbeiteten Ergebnisse und der daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen liegt beim Autor / der Autorin / dem Autorenteam. Bis zum formellen Abschluss des Projektes in der Geschäftsstelle Bundesprogramm Ökologischer Landbau und andere Formen nachhaltiger Landwirtschaft können sich noch Änderungen ergeben.

Phosphorrecycling mittels Niedertemperaturkonvertierung und thermochemischer Nachbehandlung von Klärschlamm

Zuwendungsempfänger:	Justus-Liebig-Universität Gießen Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Kooperationspartner:	Justus-Liebig-Universität Gießen Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Förderkennzeichen:	Justus-Liebig-Universität Gießen: 2811NA023 BAM: 2811NA022
Vorhabenbezeichnung:	Phosphorrecycling mittels Niedertemperaturkonvertierung und thermochemischer Nachbehandlung von Klärschlamm
Laufzeit des Vorhabens:	3 Jahre
Berichtszeitraum:	01.12.2013-31.12.2016

I. Inhaltsverzeichnis

II. Abbildungsverzeichnis	IV
III. Tabellenverzeichnis.....	VI
1. Einführung.....	9
1.1. Gegenstand des Vorhabens	9
1.2. Ziele und Aufgabenstellung des Projekts.....	9
1.3. Ablauf des Projekts.....	10
2. Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	11
3. Material und Methoden	15
3.1. Klärschlämme.....	15
3.2. Niedertemperaturkonvertierung (NTK) im Labormaßstab	16
3.3. Thermochemische Nachbehandlung im Labormaßstab.....	17
3.4. Großtechnische Umsetzung.....	18
3.5. Zusammensetzung der P-Verbindungen	18
3.5.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)	18
3.5.2. Sequentielle P-Fraktionierung	19
3.6. Aufschluss des Probenmaterials und Bestimmung der Elementzusammensetzung.....	19
3.7. P-Löslichkeit	19
3.8. P-Pflanzenverfügbarkeit	20
3.8.1. Gefäßversuche in Klimakammern.....	20
3.8.2. Containerversuche.....	21
3.8.3. Feldversuche	21
3.9. Bodenuntersuchungen in den Gefäß-, Container- und Feldversuchen	22
3.10. Analyse von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).....	22
3.11. Modellexperiment: Klärschlamm	22
3.12. Berechnung der Abreicherungsraten von Schwermetallen und PAKs.....	24
4. Ergebnisse.....	26
4.1. Phosphorrecycling	26
4.1.1. Zusammensetzung der P-Verbindungen	26
4.1.1.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die Zusammensetzung der P-Verbindungen	30
4.1.1.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die Zusammensetzung der P-Verbindungen	31
4.1.2. P-Löslichkeit	34
4.1.2.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die P-Löslichkeit	34
4.1.2.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die P-Löslichkeit	34

4.1.3.	P-Pflanzenverfügbarkeit	37
4.1.3.1.	Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die P-Pflanzenverfügbarkeit 37	
4.1.3.2.	Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die P-Pflanzenverfügbarkeit	37
4.1.4.	Bodenuntersuchungen der Gefäßversuche.....	39
4.2.	Ergebnisse: Schadstoffabreicherung.....	41
4.2.1.	Schwermetallabreicherung.....	41
4.2.1.1.	Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die Schwermetallabreicherung.....	41
4.2.1.2.	Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die Schwermetallabreicherung.....	41
4.2.2.	Abreicherung von organischen Schadstoffen.....	44
4.2.2.1.	Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die PAK-Abreicherung.....	44
4.2.2.2.	Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die PAK-Abreicherung 45	
4.3.	Stoff- und Energiebilanz	48
4.3.1.	Stoffbilanz	48
4.3.2.	Energiebilanz.....	51
4.4.	Großtechnische Umsetzung, Container- und Feldversuche	54
4.4.1.	Containerversuch.....	54
4.4.2.	Feldversuche	57
4.5.	Modellexperiment	59
5.	Diskussion.....	62
5.1.	Phosphorrecycling	62
5.1.1.	Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf das Phosphorrecycling.....	62
5.1.2.	Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf das Phosphorrecycling	63
5.2.	Schadstoffabreicherung.....	66
5.2.1.	Schwermetalle.....	66
5.2.2.	Organische Schadstoffe: PAKs	69
5.3.	Stoff- und Energierecycling	70
5.4.	Großtechnische Umsetzung.....	71
5.4.1.	Containerversuch.....	72
5.4.2.	Feldversuch: Gladbacherhof	73
5.4.3.	Feldversuch: Rödgen	74
6.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	75
7.	Gegenüberstellung der geplanten mit den erreichten Zielen.....	76
8.	Zusammenfassung	77

9. Literatur	80
10. Veröffentlichungen zum Projekt.....	83
11. Anhang	84

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessschema und Ziele des Projekts	10
Abbildung 2: Batch-Reaktor mit Kühlstrecke und Scheidetrichter	16
Abbildung 3: Diffraktogramme (a) des chemisch gefällten Ausgangsklärschlammes (Chem-P), (b) NTK 400°C Produkt von Chem-P und (c) NTK 500°C Produkt von Chem-P. Q: Quarz; V: Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); L: Lipscombit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$); C: Calcit (CaCO_3); D: Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); W: Whitlockit ($\text{Ca}_{3-x}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_x(\text{PO}_4)_2$). Quelle: (Steckenmesser et al., 2017)	27
Abbildung 4: P-Fraktionierung des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) und dessen verschiedener Recyclingprodukte. P-Fractionen: „Easily soluble P“, Al-P, Fe-P, und Ca-P angegeben in % P von P_{total} . Statistische Analyse: ANOVA und Tukey test ($p < 0.05$) ($n = 3$). Unterschiedliche Buchstaben geben Signifikanzen an. Die Standardabweichung ist durch Fehlerbalken wiedergegeben. Quelle: (Steckenmesser et al., 2017).	28
Abbildung 5: P-Fraktionierung des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) und dessen verschiedener Recyclingprodukte. P-Fractionen: „Easily soluble P“, Al-P, Fe-P, und Ca-P angegeben in % P von P_{total} . Statistische Analyse: ANOVA und Tukey test ($p < 0.05$) ($n = 3$). Unterschiedliche Buchstaben geben Signifikanzen an. Die Standardabweichung ist durch Fehlerbalken wiedergegeben. Quelle: (Steckenmesser et al., 2017).	28
Abbildung 6: Diffraktogramme (a) der MgCl_2 -Nachbehandlung von Chem-P 500°C, (b) der Na_2SO_4 -Behandlung von Chem-P 500°C (c) der $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Behandlung von Chem-P 500°C und (d) der Na_2SO_4 -Behandlung von Chem-P 500°C + Soda. Q: Quarz; W: Whitlockit ($\text{Ca}_{3-x}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_x(\text{PO}_4)_2$); A: Chlorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$); S: Stanfieldit ($\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$); H: Hematit (Fe_2O_3); Ca: $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$; Ca^{2+} : $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$; M: Magnetit ($(\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4)$); B: Buchwaldit (CaNaPO_4)	32
Abbildung 7: Diffraktogramme (a) der MgCl_2 -Nachbehandlung von Bio-P 500°C, (b) der Na_2SO_4 -Behandlung von Bio-P 500°C (c) der $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Behandlung von Bio-P 500°C und (d) der Na_2SO_4 -Behandlung von Bio-P 500°C + Soda. Q: Quarz; W: Whitlockit ($\text{Ca}_{3-x}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_x(\text{PO}_4)_2$); A: Chlorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$); Ca: $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$; F: Farringtonit ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$); N: Nephelin ($(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$).	33
Abbildung 8: Löslichkeit von P in Neutral-Ammoncitrat (NAC), 2% Zitronensäure (CA), 2% Ameisensäure (FA) und Wasser angegeben in % P von P_{total} . Gezeigt sind der Klärschlamm Chem-P und die aus diesem erhaltenen Recyclingprodukte. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar ($n = 3$).	35
Abbildung 9: Löslichkeit von P in Neutral-Ammoncitrat (NAC), 2% Zitronensäure (CA), 2% Ameisensäure (FA) und Wasser angegeben in % P von P_{total} . Gezeigt sind der Klärschlamm Bio-P und die aus diesem erhaltenen Recyclingprodukte. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar ($n = 3$).	35
Abbildung 10: Trockenmasseertrag und P-Aufnahme von Mais in % von Tripelsuperphosphat (TSP) des unbehandelten Klärschlammes Chem-P, sowie dessen Recyclingprodukte aus NTK und thermochemischer Nachbehandlung. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).	38
Abbildung 11: Trockenmasseertrag und P-Aufnahme von Mais in % von Tripelsuperphosphat (TSP) des unbehandelten Klärschlammes Bio-P, sowie dessen Recyclingprodukte aus NTK und thermochemischer Nachbehandlung. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).	39
Abbildung 12: Einfluss der NTK und der thermochemischen Nachbehandlung eines chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) auf das pflanzenverfügbare P im CAL-Extrakt (in $\text{mg} (\text{kg Boden})^{-1}$) im Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Bodenproben wurden vor der Aussaat von Mais, nach der Ernte von Mais und nach der Ernte von Spinat gezogen und untersucht. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder ($n = 4$).	40
Abbildung 13: Einfluss der NTK und der thermochemischen Nachbehandlung eines biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) auf das pflanzenverfügbare P im CAL-Extrakt (in $\text{mg} (\text{kg Boden})^{-1}$) im Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Bodenproben wurden vor der Aussaat von Mais, nach der Ernte von Mais und nach der Ernte von Spinat gezogen und untersucht. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder ($n = 4$).	40

Abbildung 14: Einfluss verschiedener NTK- und thermochemischer Nachbehandlungen auf die Konzentration (mg kg^{-1}) von PAKs mit leichtem molarem Gewicht (LMG), mittlerem molarem Gewicht (MMG) und hohem molarem Gewicht (HMG), im chemisch gefällten KS (Chem-P).	47
Abbildung 15: Einfluss verschiedener NTK- und thermochemischer Nachbehandlungen auf die Konzentration (mg kg^{-1}) von PAKs mit leichtem molarem Gewicht (LMG), mittlerem molarem Gewicht (MMG) und hohem molarem Gewicht (HMG), im biologisch gefällten KS (Bio-P).	47
Abbildung 16: Ausbeute von Kohle, Öl, Gas und Wasser aus der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, sowie mit und ohne Soda. (a) Zeigt den chemisch gefällten KS (Chem-P), (b) den biologisch gefällten KS (Chem-P).	49
Abbildung 17: Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, mit und ohne Soda, des chemisch gefällten KS, auf den (a) C-, (b) N-, (c) S- und (d) H-Gehalt in der Kohle, Öl und Gas.	50
Abbildung 18: Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, mit und ohne Soda, des chemisch gefällten KS (Chem-P) und des biologisch gefällten KS (Bio-P) auf den Brennwert (H ₀) angegeben in MJ/kg in (a) der Kohle und (b) dem Öl.	52
Abbildung 19: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf die Trockenmasse (ig pro Gefäß) sowie die P-Aufnahme (mg P pro Gefäß) von Mais im Gefäßversuch. P ₀ ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).	54
Abbildung 20: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf die P-Aufnahme ($\text{mg P pro Container}$) von Sommergerste, Spinat, Weidelgras und Mais im Containerversuch. P ₀ ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).	56
Abbildung 21: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf die Trockenmasse (in g pro Container) und die P-Aufnahme ($\text{mg P pro Container}$) von Raps im Containerversuch. P ₀ ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).	56
Abbildung 22: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf das Pflanzenwachstum von Raps im Containerversuch. P ₀ ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat.	57
Abbildung 23: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf den CAL-extrahierbaren Phosphor vor der Aussaat von Sommergerste, nach der Ernte von Sommergerste, nach der Ernte von Spinat, vor der Aussaat von Mais und nach der erneuten Düngung vor Raps, im Containerversuch. P ₀ ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder.	57
Abbildung 24: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄ (KSA) in drei Düngestufen (0, 20 und 40 kg ha^{-1}) auf den Kornertrag (dt ha^{-1}) von Sommergerste (<i>Hordeum vulgare</i>) im Feldversuch Gladbacherhof. P ₀ sind Kontrollvarianten ohne P-Düngung; CaHPO ₄ ist ein P-Referenzdünger (0, 40 und 80 kg ha^{-1}). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder ($n = 4$).	58
Abbildung 25: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄ (KSA) in drei Düngestufen (0, 20 und 40 kg ha^{-1}) auf den CAL-extrahierbaren P-Gehalt ($\text{mg P (kg Boden)}^{-1}$) im Boden vor Aussaat, im Feldversuch Gladbacherhof. P ₀ sind Kontrollvarianten ohne P-Düngung; CaHPO ₄ ist ein P-Referenzdünger (0, 40 und 80 kg ha^{-1}). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder ($n = 4$).	58
Abbildung 26: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + Na ₂ SO ₄ (Chem-P Na ₂ SO ₄) auf den Trockenmasseertrag (g m^{-2}) und die P-Aufnahme (mg m^{-2}) von Klee gras (zweiter Schnitt 2016) im Feldversuch Rödgen. P ₀ ist eine Kontrollvariante ohne P-Düngung; TSP ist ein P-Referenzdünger. Es wurden 145 $\text{kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ gedüngt (entsprechen ca. 63,3 kg P ha^{-1}). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder ($n = 4$).	59

Abbildung 27: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + Na ₂ SO ₄ (Chem-P Na ₂ SO ₄) auf die P-Konzentration (mg P pro kg TM) von Klee gras (zweiter Schnitt 2016) im Feldversuch Rödgen. P0 ist eine Kontrollvariante ohne P-Düngung; TSP ist ein P-Referenzdünger. Es wurden 145 kg P ₂ O ₅ ha ⁻¹ gedüngt (entsprechen ca. 63,3 kg P ha ⁻¹). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).	59
Abbildung 28: Verhältnisse von Natrium, Calcium und Silizium zu P (mol/mol) in den Modellklärschlammten FePO ₄ , AlPO ₄ und Poly-P. Die auf der Y-Achse gezeigten Verhältnisse sind die angestrebten Ca/P-Verhältnisse. Gezeigt ist der Standardfehler (n = 3).	60
Abbildung 29: Einfluss von verschiedenen Ca/P-Verhältnissen (0,8, 1 und 1,8) in drei Modellklärschlammten (FePO ₄ , AlPO ₄ und Poly-P) während der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 500°C und Nachbehandlung mit Na ₂ SO ₄ bei 950°C auf den Trockenmasseertrag von Weidelgras (<i>Lolium multiflorum</i>) im Neubauerexperiment. Gezeigt sind drei Schnitte, mit einer Aufwuchszeit von jeweils 28 Tagen. Es wurden 100 mg P pro kg gedüngt. P0 ist eine Variante ohne Düngung, TSP ist eine Referenz-Variante mit Tripelsuperphosphat, FePO ₄ , AlPO ₄ und Poly-P sind reine Phosphate als Referenz. Die Fehlerbalken geben Standardfehler an (n = 3).	61
Abbildung 30: Einfluss von verschiedenen Ca/P-Verhältnissen (0,8, 1 und 1,8) in drei Modellklärschlammten (FePO ₄ , AlPO ₄ und Poly-P) während der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 500°C und Nachbehandlung mit Na ₂ SO ₄ bei 950°C auf die P-Aufnahme von Weidelgras (<i>Lolium multiflorum</i>) im Neubauerexperiment. Gezeigt sind zwei Schnitte, mit einer Aufwuchszeit von jeweils 28 Tagen. Es wurden 100 mg P pro kg gedüngt. P0 ist eine Variante ohne Düngung, TSP ist eine Referenz-Variante mit Tripelsuperphosphat, FePO ₄ , AlPO ₄ und Poly-P sind reine Phosphate als Referenz. Die Fehlerbalken geben Standardfehler an (n = 3).	61
Abbildung 31: Schematische Darstellung der verschiedenen Recyclingpfade von Klärschlamm (KS). 78	

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Charakterisierung des chemisch gefällten KS (Chem-P) und des biologisch gefällten KS in %-Trockenmasse (%-TM).	15
Tabelle 2: NTK-Behandlungen der Klärschlämme	16
Tabelle 3: Behandlungen in der thermochemischen Nachbehandlung	17
Tabelle 4: Die vier P-Fractionen mit ihren Extraktionslösungen nach Chang und Jackson (1956)	19
Tabelle 5: Grunddüngung für Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Menge des Nährelements und dessen Salz in mg pro kg Substrat	20
Tabelle 6: Molare Verhältnisse (mol/mol) von Fe, Al, Ca, Na, Mg und Si zu P, des unbehandelten chemisch gefällten KS (Chem-P) und der verschiedenen Niedertemperaturkonvertierungen (NTK) und thermochemischer Nachbehandlungen (TCN)	29
Tabelle 7: Molare Verhältnisse (mol/mol) von Fe, Al, Ca, Na, Mg und Si zu P, des unbehandelten biologisch gefällten KS (Bio-P) und der verschiedenen Niedertemperaturkonvertierungen (NTK) und thermochemischer Nachbehandlungen (TCN)	30
Tabelle 8: Schwermetallabreicherungsrate (HMR) von NTK-Kohlen (HMR _{NTK}) und Produkten der thermochemischen Nachbehandlung (HMR _{TCN}) des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P), angegeben in %. Unter den Werten ist die Standardabweichung angegeben. Die Abreicherungsrate für die verschiedenen Schwermetalle wurden in acht Gruppen unterteilt und mit Hilfe von Farben gekennzeichnet. Diese acht Gruppen sind in der rechtsstehenden Legende gezeigt.	42
Tabelle 9: Schwermetallabreicherungsrate (HMR) von NTK-Kohlen (HMR _{NTK}) und Produkten der thermochemischen Nachbehandlung (HMR _{TCN}) des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) angegeben in %. Unter den Werten ist die Standardabweichung angegeben. Die Abreicherungsrate für die verschiedenen Schwermetalle wurden in acht Gruppen unterteilt und mit Hilfe von Farben gekennzeichnet. Diese acht Gruppen sind in der rechtsstehenden Legende gezeigt.	43
Tabelle 10: Der Energieumsatz in % der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, sowie mit und ohne Soda, des chemisch gefällten KS (Chem-P) und des biologisch gefällten KS (Bio-P).	53

Kurzfassung

Phosphor (P) muss in näherer Zukunft aus Klärschlamm (KS) recycelt werden; dies wird durch die Novellierung der Klärschlammverordnung ab 2025 eine Pflicht für Kläranlagen einer bestimmten Größe (> 50.000 EW). Klärschlämme dieser Kläranlagen dürfen sodann nicht mehr direkt als Dünger in der Landwirtschaft verwendet werden, sodass neue Recyclingpfade erschlossen werden müssen. Im letzten Jahrzehnt wurden verschiedene thermische Recyclingprozesse entwickelt, die mittels Pyrolyse oder Verbrennung aus Klärschlamm P-Recyclingdünger herstellen können. Dennoch ist der Bedarf nach grundlegenden Informationen hinsichtlich des Effekts verschiedener Parameter (z.B. Additive, Temperatur, oxidative und reduktive Bedingungen) auf die thermische Behandlung von Klärschlamm nach wie vor vorhanden.

Die vorliegende Arbeit widmete sich dem Effekt von Niedertemperaturkonvertierung (400-500°C) und thermochemischer Behandlung (950°C) auf das Recycling von P. Hier wurde der Effekt verschiedener Additive ($MgCl_2$, HCl, Na_2CO_3 und Na_2SO_4) und Temperaturen auf die P-Verbindungen, P-Löslichkeit und P-Verfügbarkeit von zwei unterschiedlich gefällten Klärschlämmen (chemische vs. biologische Fällung) untersucht. Weiterhin wurde der Effekt dieser Verfahren und Parameter auf den Verbleib von Schwermetallen und organischen Schadstoffen (PAK, Dioxine und Furane) untersucht.

Es zeigte sich, dass Klärschlämme unterschiedlicher Fällung auch unterschiedlich behandelt werden müssen. Biologisch gefällte Klärschlämme zeigten nach einer Niedertemperaturkonvertierung bei 400°C eine gute P-Düngewirkung, während chemisch gefällte oder Schwermetallbelastete Klärschlämme durch eine thermochemische Nachbehandlung mit einem geeigneten Additiv behandelt werden sollten.

Abstract

Phosphorus (P) must be recycled from sewage sludge in Germany in the near future. This is regulated in the amendment of the German Sewage Sludge Ordinance. From 2025, waste water treatment plants of a certain size (> 50,000 population equivalent) must recycle P from sewage sludge alternatively, because the direct field application will be prohibited. Hence, new recycling paths must be found to recycle P from sewage sludge. Recently, various thermal processes for P-recovery have been developed, but there is still a demand for information on the effect of different process parameters (e.g. additives and temperature) on P-speciation and especially on the fertilization performance.

In the present study, two common methods (low-temperature conversion at 400-500°C and thermochemical treatment at 950°C) were investigated and combined to produce highly bioavailable P-fertilizers from two different types of sewage sludge based on chemical phosphorus precipitation (Chem-P) and enhanced biological phosphorus removal (Bio-P).

The results of P-fractionation, X-ray diffraction analysis, and pot experiments with maize showed that Bio-P sludges attain high P-bioavailability after treatment at low temperatures (400°C). In contrast, Chem-P sludges can adequately be treated at higher temperatures under reductive conditions with sodium additives to form highly bioavailable calcium-sodium-phosphate. Additionally, also highly heavy-metal contaminated sludges can be thermochemically treated at high temperatures to achieve the legal requirements for fertilizers.

1. Einführung

1.1. Gegenstand des Vorhabens

Phosphor (P) ist für alle Lebewesen ein essentieller nicht zu substituierender Nährstoff, dessen Vorkommen allerdings begrenzt ist. Die stetig steigende Weltbevölkerung verlangt immer größer werdende Mengen an Nahrungsmitteln, die von der Landwirtschaft bereitgestellt werden müssen (United Nations, 2015). Steigende landwirtschaftliche Erträge wiederum setzen ausreichende Mengen an Düngemitteln voraus, die für die Produktion von Nahrungsmitteln benötigt werden. Die „Food and Agriculture Organization of the United Nations“ (FAO) gibt an, dass der Bedarf an P-Düngemitteln jährlich um 2,2% steigt (FAO, 2015). Die zum Abbau von P benötigten Lagerstätten sind allerdings auf wenige Staaten begrenzt (China, USA, Russland und Marokko); Deutschland muss folglich P importieren. Der Bedarf nach einem effizienten und nachhaltigem P-Nutzungsmanagement, indem sekundäre P-Quellen genutzt werden, nimmt also stetig zu.

Phosphor kann in einigen Abfallströmen gefunden werden, wobei der Abwasserstrom und vor allem Klärschlamm (KS) das größte P-Recyclingpotential aufweist. Klärschlamm wird seit Jahrzehnten landwirtschaftlich verwertet, erfährt aber in den letzten Jahren einen starken Rückgang. Dies ist der zunehmenden Sorge um Schadstoffe organischer und anorganischer Art geschuldet, die durch das Aufbringen von KS auf landwirtschaftliche Flächen erheblichen, nicht abschätzbaren Schaden an der Umwelt und letztendlich am Menschen verursachen. Durch die Novellierung der Klärschlammverordnung wird dieser Trend unterstützt und Kläranlagen ab einer bestimmten Größe (> 50 000 EW) dürfen ihren KS ab 2025 nicht mehr direkt über die Landwirtschaft entsorgen (Appel, 2016). Ab 2025 müssen sodann andere Recyclingpfade genutzt und andere Wege gefunden werden, wie P aus dem KS recycelt werden kann, ohne der Umwelt zu schaden.

Im vergangenen Jahrzehnt wurde verstärkt an diesem Problem gearbeitet und so hat auch das vorliegende Projekt zur Aufgabe gehabt, ein Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe ein schadstoffarmer und pflanzenverfügbarer P-Dünger aus KS hergestellt werden kann.

1.2. Ziele und Aufgabenstellung des Projekts

Das vorliegende Projekt hatte das Ziel mittels Niedertemperaturkonvertierung (NTK) und thermochemischer Nachbehandlung einen pflanzenverfügbaren und schadstoffarmen P-Dünger aus KS zu erstellen, der auch im ökologischen Landbau Verwendung finden kann. Weiterhin soll somit die Verfügbarkeit der knappen Ressource Phosphor im Inland gesteigert werden, um langfristig eine Unabhängigkeit von den begrenzten P-Lagerstätten zu erreichen. Zur Erreichung dieses Ziels sollten die genannten Verfahren im Labormaßstab, im Hinblick auf die Steigerung der P-Pflanzenverfügbarkeit und des Schadstoffabreicherungsvermögens,

optimiert werden. Ferner war die Aufgabe eine Grundlage für das thermische P-Recycling zu schaffen und Parameter, die für die Optimierung dieser Verfahren verantwortlich sind, herauszustellen. Nach Abschluss dieser Optimierungsphase sollte eine großtechnische Umsetzung in Zusammenarbeit mit einem mittelständigen Unternehmen durchgeführt werden und die so erhaltenen Produkte sollten im Feldversuch auf ihre P-Pflanzenverfügbarkeit untersucht werden.

Das Projekt kann in drei Blöcke geteilt werden, die auch gleichzeitig die Ziele des Projekts darstellen. Diese sind Phosphorrecycling, Schadstoffabreicherung und Energie-/Stoffrecycling. Abbildung 1 zeigt diese drei Blöcke und ihre Vernetzung; so können die aus der NTK gewonnenen Gase und Öle Energie für die thermochemische Nachbehandlung bereitstellen. Die bei der NTK entstehende Kohle ist sowohl P-, als auch Energieträger und wird bei Bedarf, das heißt, wenn die Schadstofffracht zu hoch oder die P-Verfügbarkeit zu gering ist, thermochemisch nachbehandelt. Beide Prozesse, NTK und thermochemische Nachbehandlung, sind in der Lage in gewissem Maße Schadstoffe abzureichern.

Für diese drei übergeordneten Ziele wurden untergeordnete Ziele formuliert, die ihrerseits Ergebnisse hervorgebracht haben und die an entsprechender Stelle dargestellt werden.

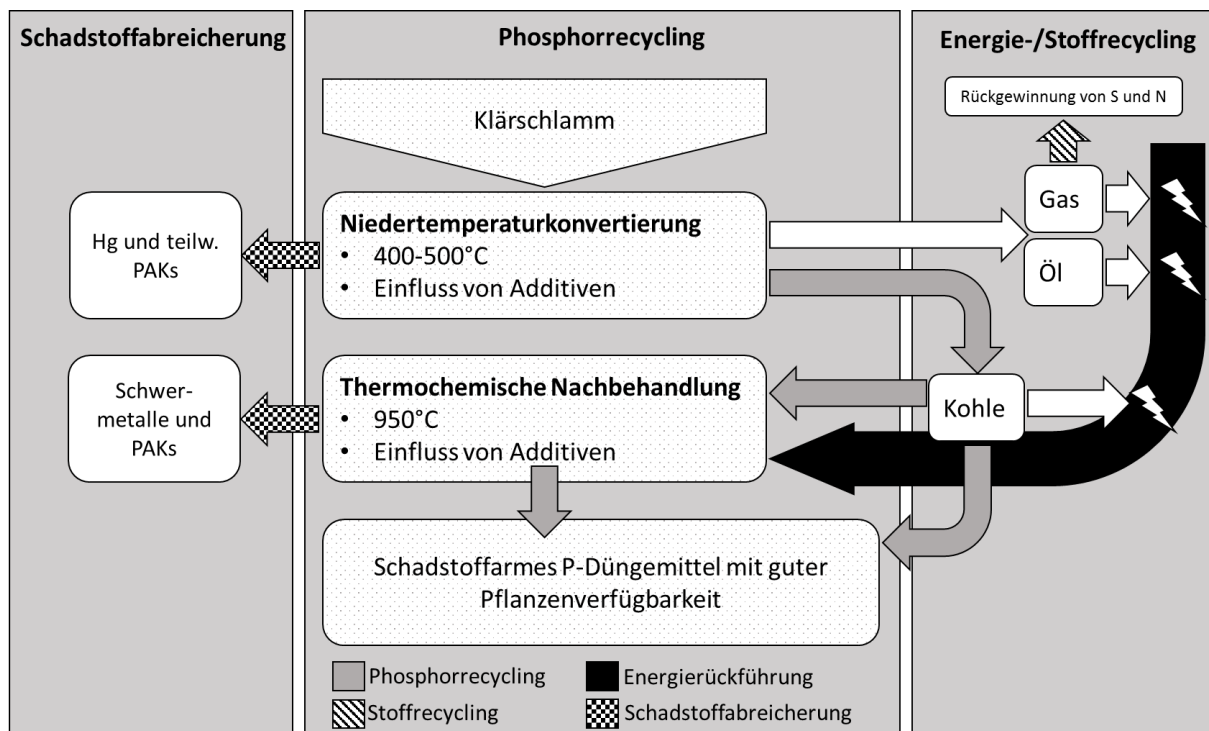


Abbildung 1: Prozessschema und Ziele des Projekts

1.3. Ablauf des Projekts

Im Mittelpunkt des Projekts stehen die in Abbildung 1 dargestellten Verfahren, Niedertemperaturkonvertierung und thermochemische Nachbehandlung. In der ersten Phase

des Projekts sollen diese Verfahren im Labor etabliert werden. Die dabei produzierten P-Recycling-Dünger werden anschließend im Rahmen des Blocks Phosphorrecycling auf P-Verbindungen und deren Löslichkeit untersucht. Weiterhin wird die P-Pflanzenverfügbarkeit in Gefäßversuchen mit Mais und Spinat ermittelt. Basierend auf den so erhaltenen Erkenntnissen werden die besten Produkte ausgewählt und in Zusammenarbeit mit einem mittelständigen Unternehmen und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung großtechnisch umgesetzt. Die Produkte aus der großtechnischen Umsetzung werden sodann im Containerversuch und im Feldversuch auf die P-Pflanzenverfügbarkeit untersucht. Im Rahmen des Blocks Schadstoffabreicherung wird der Verbleib von Schwermetallen und organischen Schadstoffen, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine und Furane, untersucht und die Pflanzenverfügbarkeit der Schwermetalle im Gefäßversuch getestet.

Da die Niedertemperaturkonvertierung (NTK) ein Prozess ist, bei dem sekundäre Energieträger gewonnen werden können, soll die Energie- und Stoffbilanz untersucht werden (siehe Abbildung 1). Hierzu wird unter anderem die Rückgewinnung von Schwefel und Stickstoff aus dem Abgasstrom untersucht.

2. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Zurzeit wird ein immer größer werdender Teil des anfallenden KS in Deutschland monoverbrannt. Die Klärschlammmonoverbrennung stellt eine schnelle Lösung dar, da die so entstehenden Klärschlammaschen deponiert werden und bei Bedarf zurückgeholt und dem P-Recycling zugeführt werden können. Krüger und Adam (2015) haben 23 Aschen aus Klärschlammmonoverbrennungsanlagen untersucht und zeigten, dass ein Großteil dieser Aschen allerdings als Dünger ungeeignet war, da diese häufig hohe Schwermetallgehalte oder eine zu geringe P-Löslichkeit aufweisen. Die Klärschlammmonoverbrennung stellt alleine also kein P-Recyclingpfad dar. Vielmehr müssen Wege gefunden werden, wie diese Aschen hinsichtlich ihrer Düngeeigenschaften und ihrer Schadstoffwerte verbessert werden können. Ferner ist es notwendig Verfahren zu entwickeln, die die Möglichkeit bieten aus KS direkt einen Dünger herzustellen, der in der Landwirtschaft ohne große Umwege einsatzbereit ist.

Ein möglicher Ansatz diesbezüglich ist der dezentrale Einsatz von kleinen Pyrolyse-Reaktoren, die an kommunalen Kläranlagen aus KS eine Art Biokohle herstellen (Löhde, 2014; Appel und Friedrich, 2016a, 2016b). Dieser Prozess ist vergleichbar mit der Niedertemperatur-Konvertierung, die bei 400-550°C aus KS ein sogenanntes Karbonisat herstellt (Bayer, 1995). Neben dem Klärschlammkarbonisat, entstehen bei diesem Prozess Öl, Gas und Reaktionswasser (Stadlbauer et al., 2003). Das Öl kann direkt oder sekundär

als Energieträger genutzt werden (Inguanzo et al., 2002). Durch den Einsatz dieser kleinen Pyrolyse-Einheiten an Kläranlagen, können Transportkosten eingespart und P-Düngemittel für eine lokale Anwendung hergestellt werden.

Beide bisher vorgestellten Wege, die Klärschlammmonoverbrennung und die dezentrale Pyrolyse von KS, wie sie in Deutschland bereits zur Anwendung kommen, haben zwei gemeinsame Probleme: schlechte P-Löslichkeit sowie Pflanzenverfügbarkeit und zu hohe Frachten an organischen und anorganischen Schadstoffen. Diese beiden Punkte sind maßgeblich von der Art und der Herkunft des KS abhängig. Die Pflanzenverfügbarkeit ist abhängig von den P-Verbindungen, die im KS vorliegen. Diese zeigen wiederum unterschiedliche Verhalten während thermischer Behandlung und prädestinieren mehr oder weniger stark die P-Verbindungen im Produkt. Die im KS vorliegenden P-Verbindungen sind abhängig von der Abwasserbehandlung, genauer gesagt von der P-Elimination. Eisen-Phosphate, wie Vivianit, Strengit oder an Eisenhydroxide adsorbierte Phosphate resultieren von chemischen Fällungen mit Eisensalzen (Frossard et al., 1997; Huang und Shenker, 2004). Diese Verbindungen nehmen durch steigende Temperaturen während einer oxidativen, thermo-chemischen Behandlungen ab und P geht in andere Verbindungen über (Zhang et al., 2001). Reduzierende Bedingungen bewirken eine Abnahme von P, welches an Eisen- oder Aluminiumverbindungen adsorbiert ist (Qian und Jiang, 2014). Aluminium-Phosphate, wie Variscit, resultieren von chemischen Fällungen mit Aluminiumsalzen (Huang und Shenker, 2004). Untersuchungen von Aschen aus Al-gefällten Klärschlämmen zeigten, dass diese Aluminiumverbindungen bis in hohe Temperaturen stabil sein können (Adam et al., 2009; Peplinski et al., 2009; Zhang et al., 2001). Weiterhin konnte herausgestellt werden, dass durch eine thermochemische Behandlung der Gehalt an Calcium-Phosphaten, wie Chlorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), Stanfieldit ($\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$) und Whitlockit ($\text{Ca}_{3-x}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_x(\text{PO}_4)_2$), mit steigender Temperatur ebenfalls steigt. Dies wurde für hohe Temperaturen (Nanzer et al., 2014; Zhang et al., 2001), niedrige Temperaturen, aber auch in Abhängigkeit verschiedener Additive gezeigt (Cao und Harris, 2010; Qian und Jiang, 2014). Weber (2010) zeigte für die Niedertemperaturkonvertierung von Schlempe und Rapsextraktionsschrot, dass Na_2CO_3 benutzt werden kann um die P-Pflanzenverfügbarkeit zu steigern. Aber dies wurde bisher für KS nicht ausreichend untersucht und bewiesen.

An der Verbesserung der P-Pflanzenverfügbarkeit im Falle von Monoverbrennungsaschen aus KS wurde bereits geforscht, sodass Verfahren entwickelt wurden, die die Pflanzenverfügbarkeit von P deutlich verbessern und Schwermetalle abreichern können. Im Rahmen verschiedener Studien, wurde der Einfluss verschiedener Parameter (Temperatur, Additive und oxidative sowie reduzierende Bedingungen) auf P-Verbindungen, P-Löslichkeit und P-Pflanzenverfügbarkeit, aber auch auf die Abreicherung von Schwermetallen und

organischen Schadstoffen, wie Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), untersucht. Zunächst sollen die Ergebnisse bezgl. der Verbesserung der P-Löslichkeit und P-Pflanzenverfügbarkeit vorgestellt werden.

Magnesiumchlorid (MgCl_2) wurde als Additiv unter oxidativen Bedingungen untersucht um Schwermetalle abzureichern (dies soll später genauer beleuchtet werden), aber gleichzeitig konnte, unter steigenden Temperaturen von 400-1000°C, eine Zunahme der Zitronenlöslichkeit von P beobachtet werden. Diese Zunahme konnte auf die Bildung von Farringtonit ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) und Stanfieldit ($\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$) zurückgeführt werden (Adam et al., 2009; Peplinski et al., 2009; Vogel et al., 2010). Weiterhin wurde Na_2CO_3 und Na_2SO_4 als Additive unter reduzierenden Bedingungen untersucht. Beide zeigten eine steigernde Wirkung auf die P-Löslichkeit in alkalischer Ammoncitratlösung, was durch die Bildung von CaNaPO_4 erklärt werden kann (Vogel et al., 2016; Herzel et al., 2016; Stemann et al., 2015).

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die Elimination von Schwermetallen während thermochemischer Behandlungen ebenfalls durch verschiedene Prozessparameter positiv beeinflusst werden kann. Diese sind Temperatur, Verweilzeit, Art des Reaktors (direkt oder indirekt geheizt) und Additive, welche unter oxidativen (MgCl_2 oder HCl) oder reduzierenden Bedingungen (Na_2CO_3 und Na_2SO_4) eingesetzt werden (Adam et al., 2005; Mattenberger et al., 2008; Mattenberger et al., 2010; Nowak et al., 2010; Vogel et al., 2016; Vogel und Adam, 2011). Die Schwermetallabreicherung, die in diesen Studien beschrieben wird, basiert auf der Tatsache, dass Schwermetalle durch eine Chlorierung leichter sublimieren, da der Dampfdruck höher ist als bei ihren Oxiden oder anderen Verbindungen (Adam et al., 2009). Adam et al. (2009) zeigten, dass Cd, Pb, Zn, Ni und Cr durch eine Chlorierung unter 1000°C in der Gasphase anzutreffen sind, während Cu-Chloride erst ab einer Temperatur von 1000°C sublimieren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass höhere Temperaturen einer Schwermetalleliminierung dienlicher sind als niedrige (Adam et al., 2009; Mattenberger et al., 2008; Nowak et al., 2010). Bei der Verweilzeit wurde 30 min als ausreichend angegeben (Adam et al., 2009; Nowak et al., 2010). MgCl_2 als Cl-Donor ist in der Lage viele Schwermetalle zu entfernen (Cd, Pb, Cu, und Zn), wenn die Cl-Konzentration zwischen 50 und 200 mg kg^{-1} eingestellt wird (Adam et al., 2005; Adam et al., 2009). Salzsäure (HCl) wurde ebenfalls als gasförmiger Cl-Donor untersucht, wobei es während der Behandlung über das Substrat geschickt wurde. Es zeigte eine gute Abreicherungsfähigkeit gegenüber Cd, Pb, Cu und Zn, aber nicht für As, Ni und Cr (Vogel und Adam, 2011). Soda (Na_2CO_3) und Na_2SO_4 wurden von Vogel et al. (2016) untersucht und sie stellten fest, dass sich Hg, Cd, Pb, Zn und As durch Na_2CO_3 besser abreichern lassen als durch Na_2SO_4 . Als sie aber Lignin als Reduktionsmittel zur Behandlung mit Na_2SO_4 hinzugaben, wurde die Abreicherung deutlich verbessert, mit Ausnahme von Zn, welches als ZnS zurückbleibt.

Organische Schadstoffe, wie PAKs spielen ebenfalls eine wichtige Rolle, da sie sowohl primär im KS als auch in den thermischen Produkten als sekundäre Schadstoffe gefunden werden (Harrison et al., 2006; Zielińska und Oleszczuk, 2015). Das Verhalten und die Entstehung von PAKs während einer thermischen Behandlungen wurde sowohl unter pyrolytischen Bedingungen (Zielinska und Oleszczuk, 2016; Zielińska und Oleszczuk, 2015), als auch unter oxidativen Bedingungen untersucht (Liu et al., 2000; Pergal et al., 2013). Zielińska und Oleszczuk (2015) fanden, dass mit zunehmender Temperatur von 500-700°C der Gehalt an PAKs abnahm. Pergal et al. (2013) stellten fest, dass bei einer Verbrennung von Lignin die Gehalte an PAKs bis zu einer Temperatur von 930°C abnehmen und ab 930-998°C eine Zunahme, speziell von Naphthalin stattfindet.

3. Material und Methoden

3.1. Klärschlämme

Für die Versuche wurden zwei Klärschlämme (KS) nach eingehender Voruntersuchung ausgewählt und in ausreichender Menge (1000 kg) beschafft. Diese sind ein chemisch, mit Eisen-(III)-chlorid gefällter, anaerob stabilisierter KS aus Georgsmarienhütte (fortlaufend als Chem-P bezeichnet), sowie ein biologisch gefällter, aerob stabilisierter KS aus Schlitz (fortlaufend als Bio-P bezeichnet). Letzterer unterlag zusätzlich einer chemischen Nachfällung mit Aluminiumsulfat, wobei die Gehalte deutlich geringer waren als bei dem chemisch gefällten KS. Beide KS wurden vor Ort getrocknet (Tab. 1), sodass sie sich in einem lagerfähigen Zustand befanden. Für weitere Schritte wurden die KS mittels Radlader homogenisiert, beprobt und luftdicht in Big-Bags verladen, sodass eine Lagerung über einen längeren Zeitraum ermöglicht wurde.

Tabelle 1: Chemische Charakterisierung des chemisch gefällten KS (Chem-P) und des biologisch gefällten KS in %-Trockenmasse (%-TM).

	Chem-P (%-TM)	Bio-P (%-TM)
Wassergehalt	6.61 ± 0.11	11.44 ± 0.14
Glühverlust	63.13 ± 0.30	62.40 ± 0.17
Aschegehalt	34.95 ± 0.07	37.51 ± 0.31
C	30.37 ± 0.25	28.50 ± 0.23
H	4.43 ± 0.07	4.56 ± 0.19
N	4.41 ± 0.03	4.40 ± 0.05
S	1.76 ± 0.11	1.30 ± 0.06
P	4.69	2.99
Fe	6.30	1.94
Al	0.83	3.79
Ca	4.69	1.94
Mg	0.69	0.76
K	0.69	0.49
Na	1.05	0.09
Si	2.78	9.82

3.2. Niedertemperaturkonvertierung (NTK) im Labormaßstab

Bei einer Niedertemperaturkonvertierung (NTK) entsteht Kohle, Rohöl, Rauchgas und Reaktionswasser, wobei die Kohle als Phosphor- und Energieträger, das Rohöl und Rauchgas als reine Energieträger genutzt werden können (Bojanowski et al., 2007; Bayer, 1995). Durchgeführt wurde sie in einem Batch-Reaktor (Abb. 2), unter Inertgasatmosphäre (N_2). Im Reaktor befand sich ein Edelstahlrohr (Werkstoff: korrosionsbeständiger austenitischer Stahl (1.4571)) kleineren Durchmessers, in welches das Substrat eingewogen wurde (ca. 600 g). Die Aufheizrate betrug 10 K min^{-1} . Wurde die Zieltemperatur erreicht, wurde diese zwei Stunden konstant gehalten.

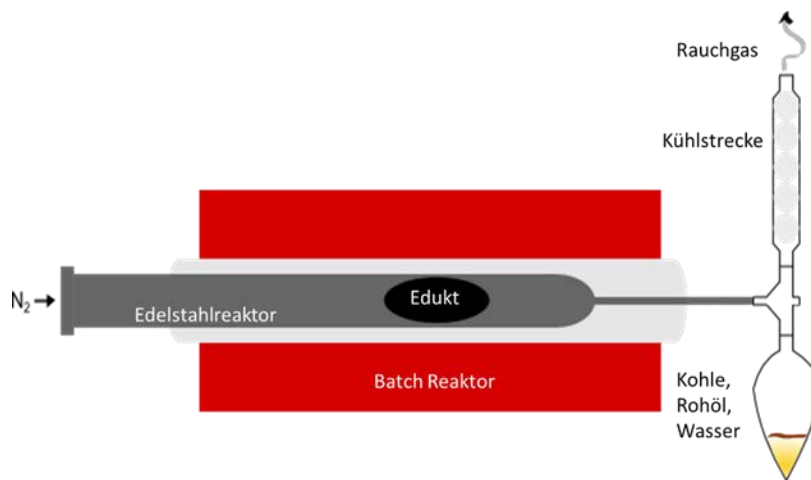


Abbildung 2: Batch-Reaktor mit Kühlstrecke und Scheidetrichter

Die KS wurden vor der Umsetzung nicht zerkleinert, um die Vergleichbarkeit mit einer großtechnischen Umsetzung zu gewährleisten. Darüber hinaus wurde durch die vorhandene Granulierung des Materials kein Nachteil während der Reaktion vermutet. Um den Einfluss der Temperatur, sowie den einer Sodaapplikation auf die Ausbeute und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor zu untersuchen wurden die KS bei 400 und 500°C umgesetzt, sowie zwei verschiedene Mengen an Soda appliziert (4 und 8 Gew.-%). Daraus ergaben sich sechs Behandlungen je KS. Jede Behandlung wurde dreimal wiederholt (Tab. 2).

Tabelle 2: NTK-Behandlungen der Klärschlämme

KS Chem-P	NTK 400	NTK 500	NTK 400 + 4% Soda	NTK 400 + 8% Soda	NTK 500 + 4% Soda	NTK 500 + 8% Soda
KS Bio-P						

3.3. Thermochemische Nachbehandlung im Labormaßstab

Die NTK-Kohle wurde bei einer Temperatur von 950°C unter Zugabe eines Chlorid-Donators (MgCl_2), unter oxidativen Bedingungen oder mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) unter reduzierenden Bedingungen behandelt. Des Weiteren wurde eine Variante gewählt bei der zuerst mittels HCl-Gas die Schwermetallgehalte abgereichert werden und anschließend die Pflanzenverfügbarkeit durch die reduzierende Umsetzung mit Na_2SO_4 erhöht wird.

Die sechs NTK-Kohlen wurden jeweils mit den drei oben genannten thermochemischen Behandlungen umgesetzt, wodurch sich 18 Umsetzungen pro KS ergaben. Zudem wurde jeder KS ohne NTK-Behandlung direkt thermochemisch behandelt. Somit waren 21 Behandlungen pro KS notwendig (siehe Tab. 3). In der vorliegenden Arbeit wurde sich der Übersicht halber auf 10 Behandlungen/Produkte beschränkt, die das Verfahren sehr gut repräsentieren. Diese sind in Tabelle 3 durch eine blaue Farbe gekennzeichnet.

Tabelle 3: Behandlungen in der thermochemischen Nachbehandlung

Ausgangs-KS	NTK-Behandlung	Thermochemische Nachbehandlung		
KS Chem-P Bzw. KS Bio-P	unbehandelt	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4
	NTK 400	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4
	NTK 500	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4
	NTK 400 + 4%Soda	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4
	NTK 400 + 8%Soda	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4
	NTK 500 + 4%Soda	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4
	NTK 500 + 8%Soda	MgCl_2	Na_2SO_4	HCl + Na_2SO_4

Die Behandlungen mit den Cl-Donatoren wurden unter oxidativen Bedingungen durchgeführt (3 l Luft pro min). Die Umsetzungen wurden in einem sich drehenden Quarzglasreaktor durchgeführt. 150 g Cl in Form von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ca. 300 g) wurden dem KS oder der NTK-Kohle hinzugefügt. Die Behandlung mit HCl-Gas wurde mit 5 Vol.-% HCl in der Luft durchgeführt (3 l Luft pro min). Der Gehalt an Chlorid in dieser Behandlung betrug ebenfalls 150 g Cl pro kg KS oder NTK-Kohle (Vogel und Adam, 2011). Natriumsulfat (Na_2SO_4) wurde, wie bei der Sodaapplikation, vor der Umsetzung hinzugegeben und in einem Muffelofen umgesetzt. Hier wurde ein Natrium zu P Verhältnis von 1 eingestellt (ca. 400 g Na_2SO_4 pro kg KS oder NTK-Kohle). Bei einer zweistufigen Behandlung mit HCl-Gas und anschließender Umsetzung mit Na_2SO_4 , musste ein kleiner Teil NTK-Kohle als Reduktionsmittel hinzugegeben werden.

3.4. Großtechnische Umsetzung

Die großtechnische Umsetzung, angelehnt an das im Labor etablierte Verfahren, also NTK und thermochemische Nachbehandlung, wurde zum einen in Zusammenarbeit mit der Firma Pyreg in Dörth und zum anderen mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin verwirklicht. Dabei wurde die NTK im patentierten Pyreg-Reaktor auf dem Werksgelände der Firma Pyreg durchgeführt und die Nachbehandlung in einem Drehrohrofen bei der BAM.

Es wurde eine Tonne des getrockneten und homogenisierten, chemisch gefällten KS (Chem-P; Trockensubstanzgehalt 93%) in den Pyreg-Reaktor gegeben und eine Temperatur von 550 °C eingestellt. Der Teil des Karbonisats, der zu Beginn des Prozesses anfiel, wurde verworfen. Es wurde lediglich eine Probe während des konstanten Betriebs bei 550 °C gezogen und für die Analysen verwendet.

Das durch das Pyreg-Verfahren erzeugte Karbonisat wurden anschließend mittels BAM-Verfahren, unter Zugabe von Na_2SO_4 unter reduktiven Bedingungen bei 950 °C, behandelt. Hierzu wurde ein Na/P-Verhältnis von 1 eingestellt. Die Behandlung erfolgte in einem Drehrohrofen, in dem das Substrat eine Verweilzeit von ca. 30 min hatte. Zusätzlich wurde eine Behandlung mit HCl-Gas als Vorstufe zur Na_2SO_4 Behandlung getestet, um eine zusätzliche Schwermetallabreicherung zu erreichen. Aus der großtechnischen Umsetzung resultieren drei Produkte: (I) Pyreg 550 °C, (II) BAM Na_2SO_4 und (III) BAM HCl/ Na_2SO_4 .

Diese Produkte wurden, ähnlich wie die Produkte aus dem Labormaßstab, auf P-Verbindungen (XRD), P-Löslichkeit und P-Pflanzenverfügbarkeit untersucht. Hinzu kam die Untersuchung der P-Pflanzenverfügbarkeit im Containerversuch (Kapitel 3.8.2) sowie im Feldversuch (Kapitel 3.8.3).

3.5. Zusammensetzung der P-Verbindungen

3.5.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Analyse wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde (Uni Gießen) durchgeführt. Hierzu wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Philips verwendet (PW 3020). Es wurde im Bereich zwischen 2 und 70°, in 0,03°-Schritten gemessen. Die Messzeit pro Schritt betrug 4,75 Sekunden. Es wurde eine Kupferanode mit 10 kV x 10 mA und einer $\text{K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung benutzt. Die Identifikation der Mineralphasen wurde mit Hilfe des Programms "Match!" (Version 3.2, Crystal Impact) durchgeführt. Hierzu wurden die Daten mit Referenzdaten der "Crystallography open database" verglichen (COD) (Grazulis et al., 2012; Grazulis et al., 2009).

3.5.2. Sequentielle P-Fraktionierung

Die P-Fraktionierung nach Chang und Jackson (1956) unterscheidet zwischen "easily exchangeable", einfach auszutauschendes P, mit Fe assoziiertes P (Fe-P), mit Al assoziiertes P (Al-P) und Calcium-P (Ca-P). Ursprünglich wurde die Methode für Bodenproben entwickelt, aber kann auch für die Fraktionierung von KS verwendet werden (Jung, 2016). Für die vier genannten Fraktionen wurden vier Extraktionslösungen verwendet, die in Tabelle 4 zu finden sind.

Tabelle 4: Die vier P-Fraktionen mit ihren Extraktionslösungen nach Chang und Jackson (1956)

P-Fraktion	Extraktionslösung
"Easily exchangeable" P	1 mol L ⁻¹ NH ₄ Cl
Aluminium-P (Al-P)	0,5 mol L ⁻¹ NH ₄ F (pH 7)
Eisen-P (Fe-P)	0,1 mol L ⁻¹ NaOH
Calcium-P (Ca-P)	0,25 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄

3.6. Aufschluss des Probenmaterials und Bestimmung der Elementzusammensetzung

Der Konzentrationen an C, H, N und S der KS wurden mittels Elementaranalyse bestimmt (varioMakro, Elementar Analysesysteme GmbH, Langenselbold, Germany).

Die KS, die NTK-Kohlen, sowie die Aschen aus der Nachbehandlung wurden mit einer Mischung aus Salpetersäure, Perchlorsäure und Flusssäure mittels Mikrowellendruckaufschluss, bei 240°C aufgeschlossen (mikroPrepA, MLS GmbH, Leutkirch, Germany). Die elementare Zusammensetzung wurde sodann mittels ICP-OES bestimmt (Thermo iCAP 7000, Dreieich, Germany).

Das Pflanzenmaterial wurde mit einer Mischung aus Salpetersäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure, unter steigender Temperatur bis 220°C, für sechs Stunden aufgeschlossen. Die Rückstände wurden in 5 M Salpetersäure aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mittels ICP-OES auf die elementare Zusammensetzung untersucht (Agilent Technologies, Varian 720-ES, Santa Clara, U.S.).

3.7. P-Löslichkeit

Die P-Löslichkeit der KS, NTK-Kohlen und Aschen wurde in Neutral-Ammoncitrat (NAC), 2% Zitronensäure (CA), 2% Ameisensäure (FA) und Wasser analysiert. Diese Extraktionsversuche wurden nach der EU-Richtlinie Nr. 2003/2003 durchgeführt (EU, 2003).

Die P-Konzentration in den Extrakten wurde photometrisch gemessen (Munk und Lösing (1959)).

3.8. P-Pflanzenverfügbarkeit

3.8.1. Gefäßversuche in Klimakammern

Die Gefäßversuche wurden in Klimakammern der Gefäßversuchsstation der Justus-Liebig-Universität durchgeführt (16 h Tag bei 25°C, 8 h Nacht bei 18°C, Lichtquelle: Na-Dampflampen von Philips mit 300 W m⁻²). Dabei kamen kleine Mitscherlichgefäße zum Einsatz, die mit 3 kg eines phosphatarmen Unterbodens (6 mg CAL-P 100 g Boden⁻¹; pH in 0,01 M CaCl₂: 6,7) und 3 kg Quarzsand zur Verdünnung des P-Gehalts befüllt wurden. Die P-Recyclingprodukte aus den im Labor durchgeführten Umsetzungen wurden mit 100 mg P pro kg Boden gedüngt. Alle anderen Makro- und Mikronährstoffe wurden im Optimum hinzugegeben (Tab. 5). Als Kontrollen wurde eine mit P ungedüngte Variante und eine Variante mit Tripelsuperphosphat (TSP) gewählt. Die Dünger wurden mit dem Boden-Sand-Gemisch vermengt und über eine Woche in der Klimakammer inkubiert. Zur Untersuchung der P-Aufnahme wurde die P-sensitive Pflanze Mais (*Zea mays* L. cv. Amadeo) über 30 Tage angebaut. Nach Mais wurde Spinat angebaut, um die Schwermetallaufnahme zu untersuchen.

Tabelle 5: Grunddüngung für Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Menge des Nährelements und dessen Salz in mg pro kg Substrat

Nährelement	Salz
250,17 mg N kg ⁻¹	NH ₄ NO ₃
300,7 mg K kg ⁻¹	KCl & K ₂ SO ₄
25,97 mg Mg kg ⁻¹	MgSO ₄
0,46 mg B kg ⁻¹	H ₃ BO ₃
0,11 mg Mo kg ⁻¹	NH ₄ -molybdate
20,0 mg Mn kg ⁻¹	MnSO ₄
10,0 mg Zn kg ⁻¹	ZnSO ₄
5,0 mg Cu kg ⁻¹	CuSO ₄

3.8.2. Containerversuche

Die Produkte der großtechnischen Umsetzungen wurden in Containerversuchen, in der Gefäßversuchsstation der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Der Containerversuch nach Wakeel et al. (2010) wurde verwendet, um die P-Pflanzenversuche an einem größeren Bodenvolumen (150 kg) über einen längeren Zeitraum zu untersuchen. Die Container haben eine Oberfläche von 0,16 m² und eine Tiefe von 0,8 m. Als Boden wurde ein P-armer Unterboden aus Lößlehm (0,63 mg CAL-P 100 g⁻¹ Boden) verwendet, der einen pH-Wert von 6,4 in 0,01 M CaCl₂-Lösung aufwies. Als Referenzdünger wurde Tripelsuperphosphat verwendet und es wurden 40 kg P ha⁻¹ gedüngt. Dies entsprach 0,64 g P, die in die obere 30 cm tiefe Bodenschicht des Containers eingearbeitet wurden (= 50 kg Boden, 12,8 mg P kg⁻¹ Boden). Weiterhin wurde eine Kontrolle ohne P-Düngung angesetzt. Alle anderen Nährstoffe wurden im Optimum gedüngt, sodass lediglich P als limitierender Faktor untersucht werden konnte. Die Container wurden im Frühjahr 2015 angesetzt und erst nach einer einwöchigen Inkubation der Dünger eingesät. Zu Beginn wurde Sommergerste (*Hordeum vulgare* L. cv. Grace) angepflanzt, die bis zur Reife auf den Containern verblieb. Anschließend wurde nach einer Zwischendüngung mit N, K, und Mg Spinat (*Spinacia oleracea* L. cv. Falcon) angepflanzt. Spinat diente zur Untersuchung der Schwermetallaufnahme. Nach Spinat erfolgte der Anbau von Weidelgras (*Lolium perenne*) als Zwischenfrucht. Weidelgras wurde zwei Schnitten unterzogen. Im darauffolgenden Jahr wurde erneut N, K, Mg und Mikronährstoffe (Cu, Zn, Mn, Mo, B) gedüngt und es wurde Mais (*Zea mays* L. cv. Amadeo) als Hauptfrucht angebaut. Hier wurde allerdings beschlossen eine frühzeitige Ernte (kurz nach dem Kolbenschieben) durchzuführen, da keine Unterschiede im Wachstum erkennbar waren. Nach der Ernte von Mais (Wurzeln wurde ebenfalls entfernt) wurde erneut N, K und Mg gedüngt. Hinzu kam eine erneute P-Düngung von 40 kg P ha⁻¹. Anschließend wurde Raps (*Brassica napus*) angebaut und nach sechs Wochen Aufwuchs geerntet. Bei allen Pflanzen wurde der Frisch- und Trockenmasseertrag, sowie die P-Aufnahme bestimmt. Weiterhin wurden vor und nach jeder Pflanze Bodenproben gezogen um den pH, sowie das CAL extrahierbare Phosphat zu untersuchen (siehe Bodenuntersuchungen).

3.8.3. Feldversuche

Die Produkte der großtechnischen Umsetzungen wurden ebenfalls in Feldversuchen getestet. Hierzu wurden zwei Standorte ausgesucht: (I) Das Versuchsgut der Justus-Liebig-Universität Gießen, Gladbacherhof in Aumenau. (II) Rödgen bei Gießen.

3.8.3.1. Gladbacherhof

Der Feldversuch wurde zwei Jahre durchgeführt und startete im März 2015 auf dem Versuchsgut Gladbacherhof der Justus-Liebig-Universität Gießen. Getestet wurde ein

Produkt aus der großtechnischen Umsetzung, wie in Kapitel 3.4. beschrieben (550°C Pyreg und Nachbehandlung mit HCl/Na₂SO₄ (BAM)). Die P-Düngung wurde in zwei Stufen durchgeführt: 20 und 40 kg P ha⁻¹. Als Versuchspflanzen wurde im ersten Jahr Sommergerste (*Hordeum vulgare*) und im zweiten Jahr Luzerne (*Medicago sativa*) angebaut. Die Ernteparameter für Sommergerste waren der Kornertrag, Tausendkorngewicht (TKG), ährentragende Halme und Strohertrag.

3.8.3.2. Rödgen

Der Feldversuch in Rödgen wurde ein Jahr durchgeführt und startete im März 2016. Getestet wurde ein weiteres Produkt, welches großtechnisch umgesetzt wurde (550°C Pyreg und Nachbehandlung mit Na₂SO₄ (BAM)). Die P-Düngung erfolgte als Kopfdüngung und betrug 40 kg P ha⁻¹ zu einem einjährigen Klee-grasgemisch. Der Versuchsplan ist im Anhang in Abbildung A13 zu finden.

3.9. Bodenuntersuchungen in den Gefäß-, Container- und Feldversuchen

Es wurden vor der Aussaat, bzw. nach der einwöchigen Inkubation der Dünger (nur in Gefäß- und Containerversuch) und nach der Ernte der jeweiligen Versuchspflanze Bodenproben gezogen, um in diesen den pH-Wert und mittels CAL-Methode den pflanzenverfügbaren Phosphor zu bestimmen (nach VDLUFA).

3.10. Analyse von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Im vorliegenden Projekt wurden 16 PAKs untersucht, die nach der amerikanischen Bundesumweltschutzbehörde (EPA) als Stellvertreter für die gesamte Stoffgruppe ausgewählt wurden. Die Analyse wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung, der Justus-Liebig-Universität Gießen, durchgeführt. Hu et al. (2014) haben diese 16 PAKs bezüglich ihres molaren Gewichts in drei Klassen eingeteilt. PAKs mit zwei oder drei Ringen sind von leichtem molarem Gewicht (LMG) und zu ihnen gehören Naphthalin (Nap), Acenaphthylen (AcPy), Acenapthen (Acp), Fluoren (Flu), Phenanthren (PA) und Anthracen (Ant). PAKs mit vier Ringen gehören zu den mittelgewichtigen PAKs (MMG). Diese sind Fluoranthen (FL), Pyren (Pyr), Benzo(a)anthracen (BaA), Chrysen (CHR), Benzo(b)fluoranthen (BbF) und Benzo(k)fluoranthene (BkF). Fünf und sechs Ringe zählen zu den PAKs mit hohem molarem Gewicht (HMG). Dazu gehören Benzo(a)pyren (BaP), Dibenz(a,h)anthracen (DBA), Indeno(1,2,3)pyren (IND) und Benzo(g,h,i)perylene.

Die oben genannten PAKs wurden in Toluol mittels Soxhlet kontinuierlich über 24 h extrahiert und anschließend mittels GC-MS gegen 16 deuterierte PAK-Standards gemessen.

3.11. Modellexperiment: Klärschlamm

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurde herausgearbeitet, dass neben den Verhältnissen von Natrium zu P oder Silizium zu P, auch das Verhältnis von Calcium zu P ein wichtiger

Parameter ist, um die Transformation von schwerlöslichen, tertiären Phosphaten hin zu CaNaPO_4 zu steuern. Weiterhin wurde herausgefunden, dass die Fällung während der Abwasserreinigung (mit Fe- oder Al-Salzen oder biologisch) eine wichtige Rolle spielt. Basierend auf dieser Vermutung, wurde ein Modellexperiment geplant, was folgende Fragen klären sollte: (I) Welchen Einfluss hat die P-Fällung während der Abwasserreinigung (Fe-, Al- und Polyphosphate) auf die P-Transformation und -Pflanzenverfügbarkeit? (II) Welchen Einfluss hat Calcium auf die Transformation von schwerlöslichen Phosphaten hin zu CaNaPO_4 ? (III) Wirken sich zu niedrige oder zu hohe Calcium zu P Verhältnisse negativ auf die Bildung von CaNaPO_4 und damit auf die P-Verfügbarkeit aus?

Um diese Fragen zu beantworten wurde ein Modellklärschlamm geschaffen, der als organische Matrix eine P-arme Rindergülle hat. Der P-Gehalt in dieser Rindergülle ist vernachlässigbar klein ($< 1000 \text{ mg P kg}^{-1}$), sodass der Einfluss auf die P-Formen des Modellklärschlammes gegen Null geht. Um einen Modellklärschlamm zu schaffen, der einem echten Klärschlamm möglichst ähnlich ist, wurden im feuchten Zustand der Rindergülle verschiedene Salze hinzugefügt, wie sie im Anhang der Tabelle A5 zu entnehmen sind. Nach Hinzufügen der Salze (keine P-Formen) wurde der Modell-KS getrocknet. Anschließend wurde dem Modell-KS im trockenen Zustand drei P-Formen (FePO_4 , AlPO_4 , $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ (fortlaufend Poly-P genannt)) in unterschiedlicher Menge hinzugegeben, um drei verschiedene Calcium zu P Verhältnisse einzustellen (0,8, 1,0, 1,8). Aus diesem Ansatz resultieren acht Modell-KS die mittels NTK bei 500°C umgesetzt wurden. Die dabei entstandenen NTK-Kohlen wurden mit Na_2SO_4 , mit einem Na/P-Verhältnis von 2, nachbehandelt (wie unter 3.3 beschrieben). Aus der Nachbehandlung resultieren ebenfalls acht Aschen. Diese 16 Produkte wurden in einem Neubauerversuch mit Weidelgras auf ihre P-Verfügbarkeit untersucht.

Der Neubauerversuch wurde in kleinen, runden Gefäßen mit einem Boden-Quarzsand-Gemisch (1:1) von 500 g durchgeführt. Es wurde der gleiche Boden verwendet, wie er im Gefäßversuch Verwendung fand (siehe Kapitel 3.8.1). Auf dieses Gemisch wurden 2 g Weidelgraskörner (entspricht ca. 100 Körner) (*Lolium multiflorum*) ausgebracht und mit 50 g Quarzsand überdeckt. Anschließend wurde eine Wasserhaltekapazität von 50% eingestellt, alle zwei Tage gewogen und entsprechend der fehlenden Menge gegossen. Das Weidelgras wurde drei Schnitten unterzogen, welche jeweils nach 28 Tagen durchgeführt wurden. Es wurde der Frischmasseertrag, Trockenmasseertrag und die P-Aufnahme bestimmt. Für die Bestimmung der P-Aufnahme wurde das Pflanzenmaterial im Muffelofen bei 550°C trocken verascht und mit 5 molarer HNO_3 aufgenommen. In diesem Extrakt wurde die P-Konzentration photometrisch bestimmt.

3.12. Berechnung der Abreicherungsraten von Schwermetallen und PAKs

Während der thermischen Behandlung wird die Masse der behandelten organischen Probe (KS, NTK-Kohle) signifikant reduziert. Dieser Masseverlust ist mit der Zersetzung und Verflüchtigung organischer und anorganischer, flüchtiger Bestandteile betrachten. Neben diesen flüchtigen Bestandteilen, werden andere, nicht flüchtige Bestandteile relativ angereichert. Um die Abreicherungsrate von Schwermetallen richtig berechnen zu können, muss die relative Anreicherung mit einbezogen werden. Phosphor ist ein nicht flüchtiger Bestandteil und kann als Basis für die Berechnung der relativen An- oder Abreicherung genutzt werden. Hierzu wurden molare Verhältnisse (mol/mol) von P und dem jeweiligen Schwermetall, einmal für den unbehandelten KS ($M_{\text{unb.}}$) und für jedes NTK-Produkt (M_{NTK}) berechnet. Mit Hilfe dieser Verhältnisse kann die Schwermetallabreicherungsrate (HMR) nach Gleichung 1 berechnet werden:

$$HMR_{\text{NTK}} (\%) = 100 - \left(\left(\frac{100}{M_{\text{unb.}}} \right) \cdot (M_{\text{NTK}}) \right) \quad (1)$$

$HMR_{\text{NTK}} \triangleq$ Schwermetallabreicherungsrate für NTK-Produkte (%)

$M_{\text{unb.}} \triangleq$ Molares Verhältnis des jeweiligen Schwermetalls und P im unbehandelten KS (mol/mol)

$M_{\text{NTK}} \triangleq$ Molares Verhältnis des jeweiligen Schwermetalls und P in den NTK-Produkten (mol/mol)

Die Berechnung der HMR-Werte für die thermochemischen Nachbehandlungen (TCN) kann (I) auf Grundlage der NTK-Produkte oder (II) auf Grundlage des unbehandelten KS durchgeführt werden. Der erste Weg zeigt nur die Abreicherungsrate der Nachbehandlung (HMR_{TCN} : Gleichung 2). Der zweite Weg schließt die NTK aus und gibt die Abreicherungsrate des gesamten Prozesses wieder (HMR_{Total} : Gleichung 3).

$$HMR_{\text{TCN}} (\%) = 100 - \left(\left(\frac{100}{M_{\text{NTK}}} \right) \cdot (M_{\text{TCN}}) \right) \quad (2)$$

$$HMR_{\text{total}} (\%) = 100 - \left(\left(\frac{100}{M_{\text{unb.}}} \right) \cdot (M_{\text{TCN}}) \right) \quad (3)$$

$HMR_{\text{TCN}} \triangleq$ Schwermetallabreicherungsrate für die TCN-Produkte (%)

$HMR_{\text{total}} \triangleq$ Schwermetallabreicherungsrate für die NTK-Produkte (%)

$M_{\text{unb.}} \triangleq$ Molares Verhältnis des jeweiligen Schwermetalls und P im unbehandelten KS (mol/mol)

$M_{NTK} \triangleq$ Molares Verhältnis des jeweiligen Schwermetalls und P in den NTK-Produkten (mol/mol)

$M_{TCN} \triangleq$ Molares Verhältnis des jeweiligen Schwermetalls und P in den TCN-Produkten (mol/mol)

Die Berechnung der PAK-Abreicherungsrate (PAHR) ist angelehnt an die Berechnung der HMR. Allerdings wurden hier statt molaren Verhältnissen, Verhältnisse zur P-Konzentration berechnet. Hierzu wurde die PAK-Konzentration ins Verhältnis zur P-Konzentration gesetzt. Hieraus resultiert $C_{unb.}$ für den unbehandelten KS, C_{NTK} für die NTK-Kohlen und C_{TCN} für die thermochemische Nachbehandlung. Die PAHR für NTK-Kohlen wurde nach Gleichung 4, die für thermochemische Nachbehandlungen nach Gleichung 5 berechnet. Im Gegensatz zur HMR wurde hier kein $PAHR_{total}$ -Wert berechnet.

$$PAHR_{NTK} (\%) = 100 - \left(\left(\frac{100}{C_{unb.}} \right) \cdot (C_{NTK}) \right) \quad (4)$$

$$PAHR_{TCN} (\%) = 100 - \left(\left(\frac{100}{C_{NTK}} \right) \cdot (C_{TCN}) \right) \quad (5)$$

$PAHR_{NTK} \triangleq$ Abreicherungsrate für PAKs durch eine NKT (%)

$PAHR_{TCN} \triangleq$ Abreicherungsrate für PAKs durch eine thermochemische Nachbehandlung (%)

$C_{unb.} \triangleq$ Verhältnis der Konzentrationen von PAK und P im unbehandelten KS

$C_{NTK} \triangleq$ Verhältnis der Konzentrationen von PAK und P in der NTK-Kohle

$C_{TCN} \triangleq$ Verhältnis der Konzentrationen von PAK und P nach der thermochemischen Nachbehandlung

4. Ergebnisse

4.1. Phosphorrecycling

Zur Qualitätssicherung der produzierten Recyclingdünger im Rahmen des übergeordneten Ziels des Phosphorrecyclings, wurden drei Merkmale herausgestellt und eingehend untersucht: (I) Zusammensetzung der P-Formen (Kapitel 4.1.1), (II) P-Löslichkeit (Kapitel 4.1.2) und (III) P-Pflanzenverfügbarkeit (Kapitel 4.1.3). Die Ergebnisse zu diesen drei Punkten sollen im folgenden dargestellt werden.

Die wichtigsten Ergebnisse können auch der Publikation von Steckenmesser et al. (2017) entnommen werden (siehe Anhang).

4.1.1. Zusammensetzung der P-Verbindungen

Die Ausgangsklärschlämme sowie deren Recycling-Produkte sind bezüglich ihrer P-Verbindungen zum einen durch eine Röntgenbeugungsanalyse (XRD) und zum anderen durch eine P-Fraktionierung analysiert worden. Der biologisch gefällte KS (Bio-P) konnte durch die XRD-Analyse nicht ausreichend charakterisiert werden, weshalb die entsprechenden Diffraktogramme nicht gezeigt werden. Die XRD-Ergebnisse des chemisch gefällten KS (Chem-P) und dessen NTK-Produkte sind in Abbildung 3 dargestellt, die dazugehörigen Ergebnisse der P-Fraktionierung in Abbildung 4. Die Ergebnisse der P-Fraktionierung des Bio-P Schlammes ist in Abbildung 5 zu sehen.

Die P-Formen von Chem-P, die durch eine XRD-Analyse gefunden wurden, sind hauptsächlich Vivianit und Lipscombit (Abb. 3a). Es kann aber davon ausgegangen werden, dass auch andere Phosphate und P-Verbindungen, wie Calciumphosphate und an Eisenverbindungen adsorbiertes P im KS vorliegen. Diese konnten durch eine P-Fraktionierung teilweise dargestellt werden (Abb. 4). Hier wurden hauptsächlich Phosphate gefunden die sich mittels NaOH extrahieren lassen und mit Eisenphosphaten zu assoziieren sind (Fe-P). Weiterhin wurden Phosphate gefunden die den Fraktionen Ca-P und Al-P zugeschrieben werden können. Unterstützend zu diesen Analysen, können die molaren Verhältnisse verschiedener Elemente zu P betrachtet werden, um Aussagen über die möglichen Bindungspartner von P zu erhalten. Im chemisch, mit Eisenchlorid gefällten KS liegt das Fe/P-Verhältnis bei 0,74, Al/P bei 0,2, Ca/P bei 0,77, Na/P bei 0,3, Mg/P bei 0,19 und Si/P bei 0,65 (Tab. 6).

Im biologisch gefällten KS (Bio-P) entfällt der größte Teil des P auf die Al-P Fraktion (ca. 48%). Die Fe-P und Ca-P Fraktionen sind deutlich geringer verglichen zu Chem-P (Abb. 5). Diese P-Verbindungen stellen die Grundlage der Untersuchungen des Einflusses von NTK und thermochemischer Nachbehandlung auf die Phosphatzusammensetzung dar. Die

molaren Verhältnisse sind 0,36 für Fe/P, 1,45 für Al/P, 0,5 für Ca/P, 0,04 für Na/P, 0,32 für Mg/P und 3,62 für Si/P (Tab. 7).

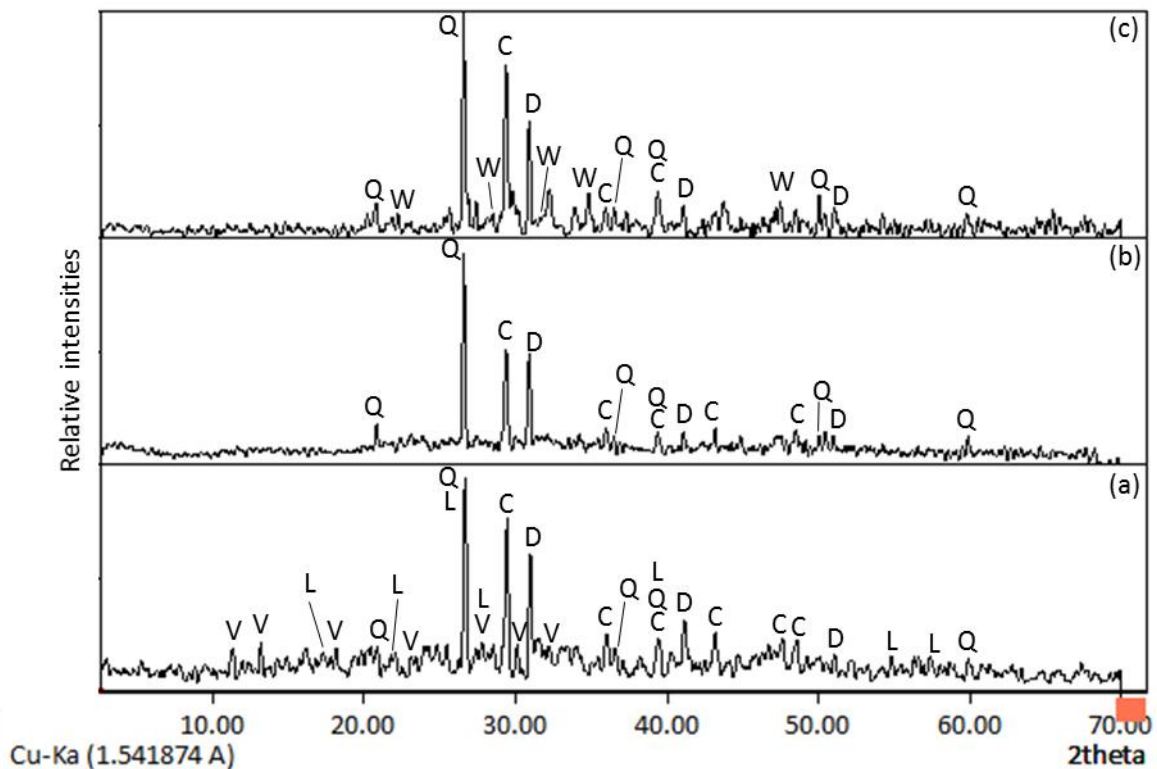


Abbildung 3: Diffraktogramme (a) des chemisch gefällten Ausgangsklärschlammes (Chem-P), (b) NTK 400°C Produkt von Chem-P und (c) NTK 500°C Produkt von Chem-P. Q: Quarz; V: Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); L: Lipscombit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$); C: Calcit (CaCO_3); D: Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); W: Whitlockit ($\text{Ca}_{3-x}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_x(\text{PO}_4)_2$). Quelle: (Steckenmesser et al., 2017)

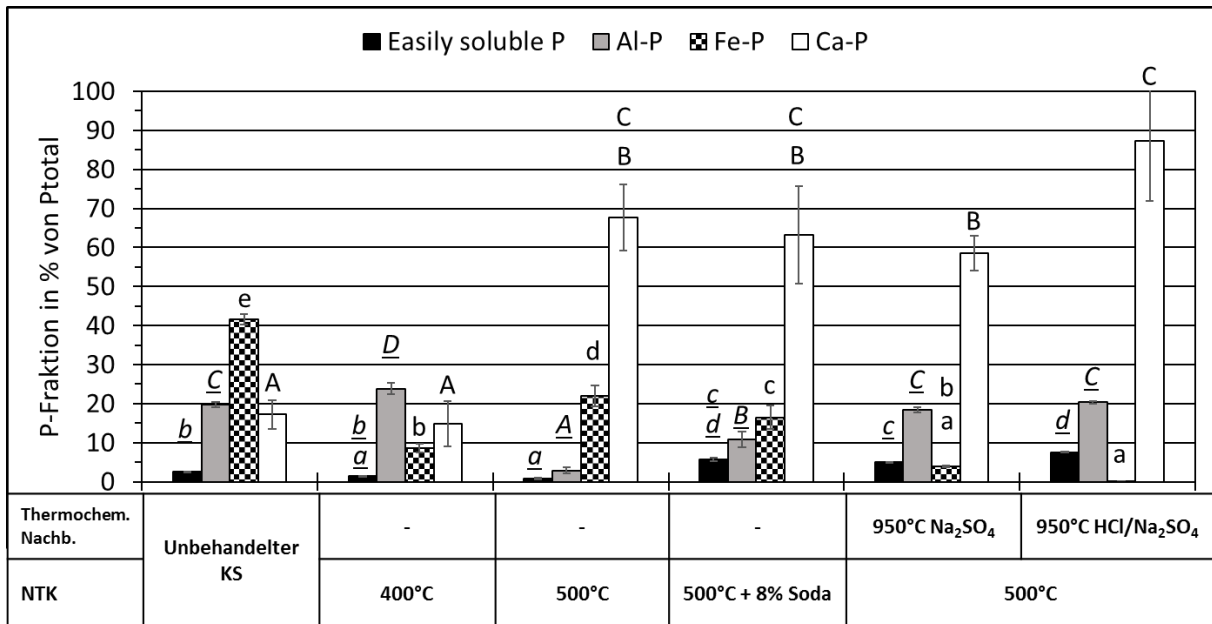


Abbildung 4: P-Fraktionierung des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) und dessen verschiedener Recyclingprodukte. P-Fraktionen: „Easily soluble P“, Al-P, Fe-P, und Ca-P angegeben in % P von P_{total} . Statistische Analyse: ANOVA und Tukey test ($p < 0.05$) ($n = 3$). Unterschiedliche Buchstaben geben Signifikanzen an. Die Standardabweichung ist durch Fehlerbalken wiedergegeben. Quelle: (Steckenmesser et al., 2017).

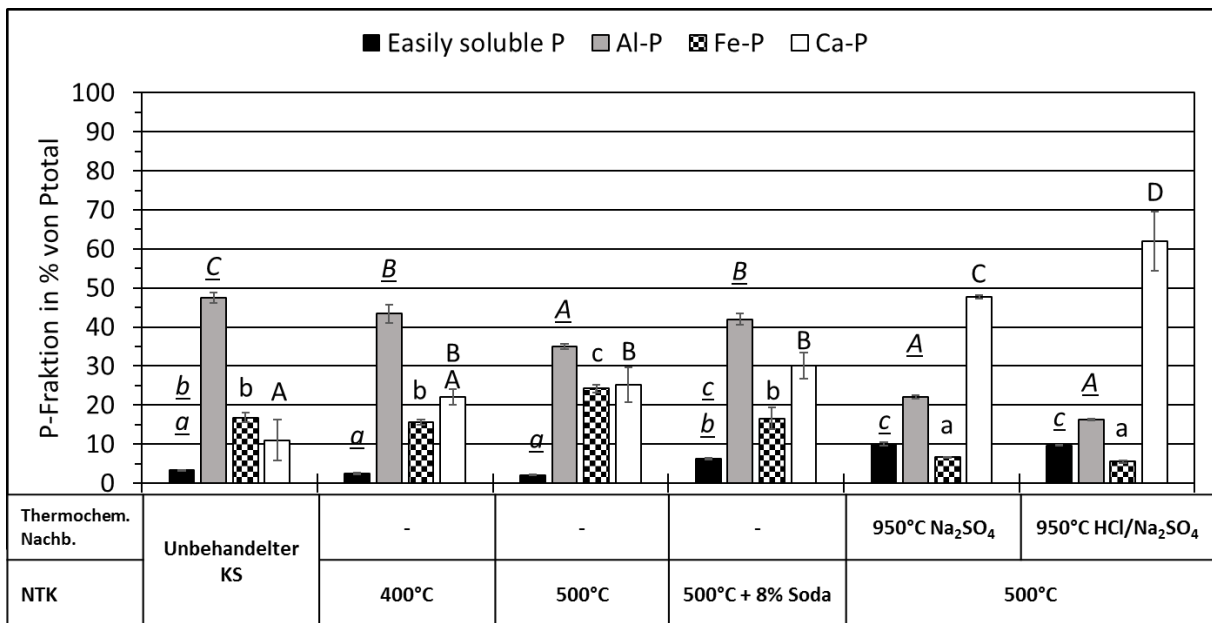


Abbildung 5: P-Fraktionierung des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) und dessen verschiedener Recyclingprodukte. P-Fraktionen: „Easily soluble P“, Al-P, Fe-P, und Ca-P angegeben in % P von P_{total} . Statistische Analyse: ANOVA und Tukey test ($p < 0.05$) ($n = 3$). Unterschiedliche Buchstaben geben Signifikanzen an. Die Standardabweichung ist durch Fehlerbalken wiedergegeben. Quelle: (Steckenmesser et al., 2017).

Tabelle 6: Molare Verhältnisse (mol/mol) von Fe, Al, Ca, Na, Mg und Si zu P, des unbehandelten chemisch gefällten KS (Chem-P) und der verschiedenen Niedertemperaturkonvertierungen (NTK) und thermochemischer Nachbehandlungen (TCN)

NTK	TCN	Fe/P	Al/P	Ca/P	Na/P	Mg/P	Si/P
unbehandelt		0,74	0,20	0,77	0,30	0,19	0,65
400°C	keine	0,71	0,24	0,78	0,04	0,20	0,77
500°C	keine	0,75	0,14	0,82	0,05	0,19	0,57
500°C + 8% Soda	keine	0,74	0,14	0,80	0,93	0,19	0,54
500°C	MgCl ₂	0,75	0,16	0,90	0,07	0,46	0,58
	500°C + Na ₂ SO ₄	0,78	0,15	0,88	1,51	0,20	0,67
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	0,69	0,16	0,89	1,39	0,21	0,64
500°C + 8% Soda	MgCl ₂	0,79	0,16	0,88	0,49	0,51	0,55
	500°C + Na ₂ SO ₄	0,75	0,12	0,70	1,68	0,15	0,59
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	0,74	0,16	0,88	1,31	0,21	0,64

Tabelle 7: Molare Verhältnisse (mol/mol) von Fe, Al, Ca, Na, Mg und Si zu P, des unbehandelten biologisch gefällten KS (Bio-P) und der verschiedenen Niedertemperaturkonvertierungen (NTK) und thermochemischer Nachbehandlungen (TCN)

NTK	TCN	Fe/P	Al/P	Ca/P	Na/P	Mg/P	Si/P
unbehandelt		0,36	1,45	0,5	0,04	0,32	3,62
400°C	keine	0,37	1,43	0,5	0,07	0,32	3,73
500°C	keine	0,37	1,47	0,51	0,07	0,33	3,71
500°C + 8% Soda	keine	0,36	1,47	0,52	1,28	0,33	3,79
500°C	MgCl ₂	0,42	1,52	0,53	0,22	0,77	3,04
	500°C + Na ₂ SO ₄	0,37	1,52	0,53	2,43	0,34	3,23
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	0,34	1,42	0,53	2,16	0,32	3,01
500°C + 8% Soda	MgCl ₂	0,36	1,62	0,55	1,35	0,99	3,23
	500°C + Na ₂ SO ₄	0,38	1,57	0,53	2,09	0,35	3,25
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	0,38	1,52	0,52	2,57	0,33	3,07

4.1.1.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die Zusammensetzung der P-Verbindungen

Durch eine NTK des Chem-P bei 400°C sind Vivianit und Libscombit in der Kohle nicht mehr nachweisbar (Abb. 3b). Es konnten aber auch keine anderen P-Verbindungen gefunden werden, weshalb die Ergebnisse der P-Fraktionierung hinzugezogen werden müssen. Hier ist ebenfalls ein starker Rückgang in der Fe-P Fraktion festzustellen, während alle anderen Fraktionen unverändert bleiben. Eine 500°C-Behandlung führt zum Anstieg von Whitlockit (Abb. 3c). Auch in der Fraktionierung kann ein Anstieg der Ca-P Fraktion festgestellt werden, welche mit Calciumphosphaten verglichen werden kann. Eine Soda-Behandlung führt zum Anstieg von leicht löslichem P und zur signifikanten Abnahme von Fe-P (Abb. 4). Die anderen Fraktionen sind von Veränderungen nicht stark betroffen. Der biologisch, mit Aluminium nachgefällte KS Bio-P, zeigt durch eine NTK-Behandlung bei 400°C lediglich einen Anstieg in der Ca-P Fraktion, die anderen Fraktionen bleiben unverändert. Eine 500°C-Behandlung führt zu einem leichten Anstieg der Fe-P und Ca-P Fraktion und zu einer Abnahme der Al-P Fraktion (Abb. 5). Durch eine Soda-Behandlung erfährt die Ca-P Fraktion eine weitere Zunahme. Die Fraktion Fe-P nimmt signifikant ab und das leicht lösliche P nimmt zu (Abb. 5).

4.1.1.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die Zusammensetzung der P-Verbindungen

Die beiden Klärschlämme werden nun getrennt voneinander betrachtet. Abbildung 6 zeigt Diffraktogramme der thermochemisch nachbehandelten NTK-Produkte. Die NTK-Produkte wurden, wie in Tabelle 3 gezeigt, oxidativ mit MgCl_2 , reduktiv mit Na_2SO_4 sowie mit einer Kombination aus HCl und Na_2SO_4 nachbehandelt. Gezeigt sind hier nur die Nachbehandlungen der NTK 500°C und NTK 500°C + 8% Soda Varianten.

In den MgCl_2 behandelten Produkten des Chem-P Schlammes wurde Whitlockit ($\text{Ca}_{3-x}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_x(\text{PO}_4)_2$), Chlorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) und Stanfieldit ($\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$) als P-Verbindungen gefunden. Als eisenhaltige Verbindung wurde hier Hämatit gefunden (Abb. 6a).

Eine reduktive Na_2SO_4 -Behandlung hat andere Auswirkungen auf die P-Formen. Beim Chem-P Schlamm wird zwar auch Whitlockit gefunden, weiterhin aber auch CaNaPO_4 und $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ (Abb. 6b). Als eisenhaltige Verbindung wurde Magnetit nachgewiesen. Behandelt man nun mit einer Kombination aus HCl und Na_2SO_4 , kann CaNaPO_4 nicht mehr nachgewiesen werden. Anstelle von $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ wird $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ gefunden. Whitlockit wird auch hier detektiert (Abb. 6c). Eine Nachbehandlung des mit Na_2CO_3 vorbehandelten Chem-P (NTK 500°C + 8% Soda) bewirkt eine verstärkte Bildung von CaNaPO_4 und $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ (Abb. 6d).

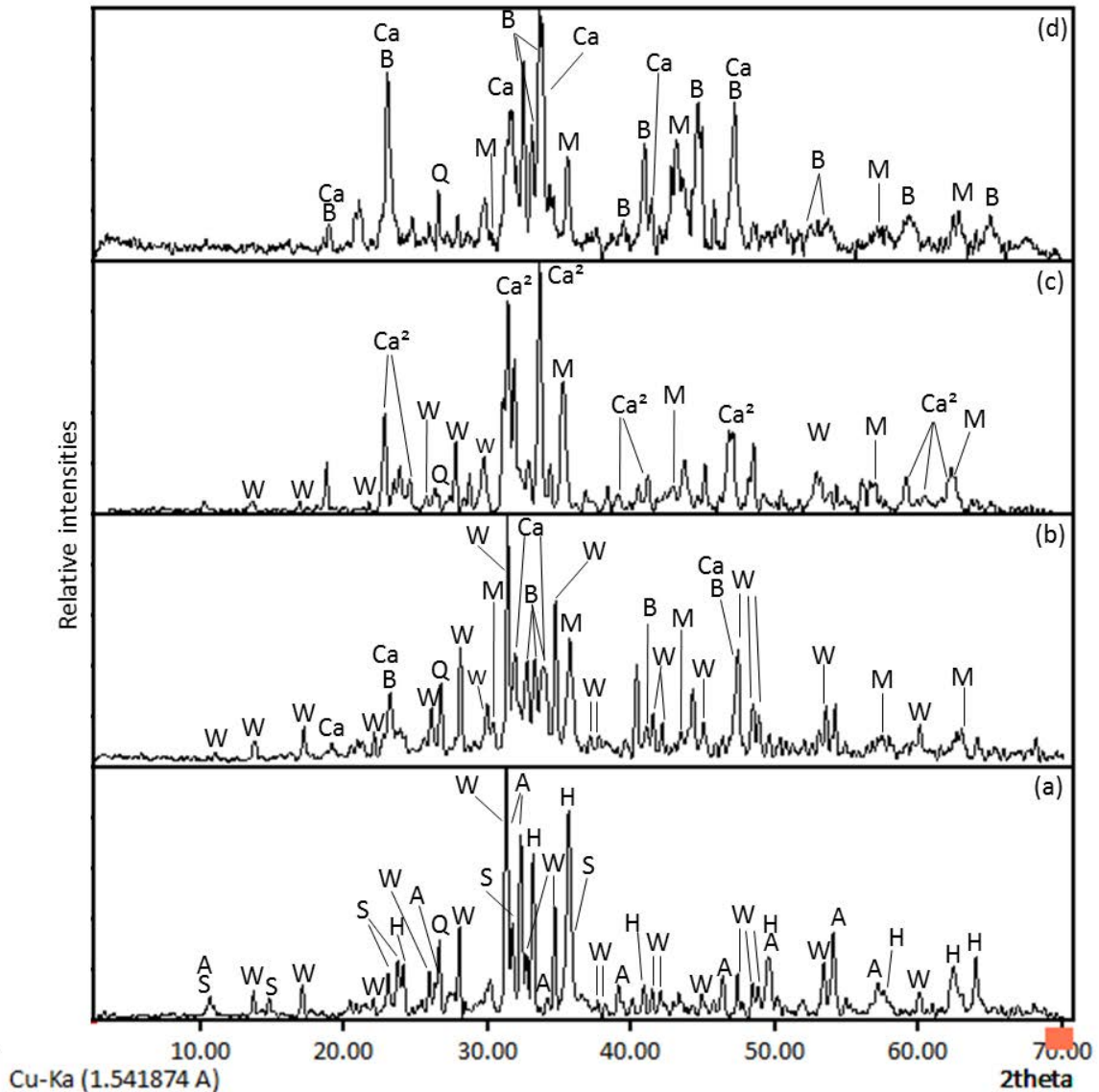


Abbildung 6: Diffraktogramme (a) der $MgCl_2$ -Nachbehandlung von Chem-P $500^\circ C$, (b) der Na_2SO_4 -Behandlung von Chem-P $500^\circ C$ (c) der HCl/Na_2SO_4 -Behandlung von Chem-P $500^\circ C$ und (d) der Na_2SO_4 -Behandlung von Chem-P $500^\circ C$ + Soda. Q: Quarz; W: Whitlockit ($Ca_{3-x}(Mg,Fe^{2+})_x(PO_4)_2$); A: Chlorapatit ($Ca_5(PO_4)_3Cl$); S: Stanfieldit ($Ca_4Mg_5(PO_4)_6$); H: Hematit (Fe_2O_3); Ca: $Ca_{13}Mg_5Na_{18}(PO_4)_{18}$; Ca^2 : $CaMgNa_2(PO_4)_2$; M: Magnetit ($(Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4)$); B: Buchwaldit ($CaNaPO_4$)

Eine $MgCl_2$ -Behandlung führte bei dem Bio-P Schlamm zu einer Bildung von Farringtonit ($Mg_3(PO_4)_2$) und Chlorapatit (Abb. 7a).

Die Na_2SO_4 -Behandlung bewirkt im Bio-P Schlamm ebenso eine Bildung von Whitlockit und $Ca_{13}Mg_5Na_{18}(PO_4)_{18}$, aber $CaNaPO_4$ konnte nicht gefunden werden. Als weitere wichtige Verbindung wurde Nephelin ($(Na,K)AlSiO_4$) gefunden; hierauf soll in der Diskussion näher eingegangen werden (Abb. 7b).

Die Behandlungen HCl/Na₂SO₄ und Na₂SO₄ von der mit Na₂CO₃ vorbehandelten Kohle weisen dieselben Verbindungen auf (Abb. 7c und 7d).

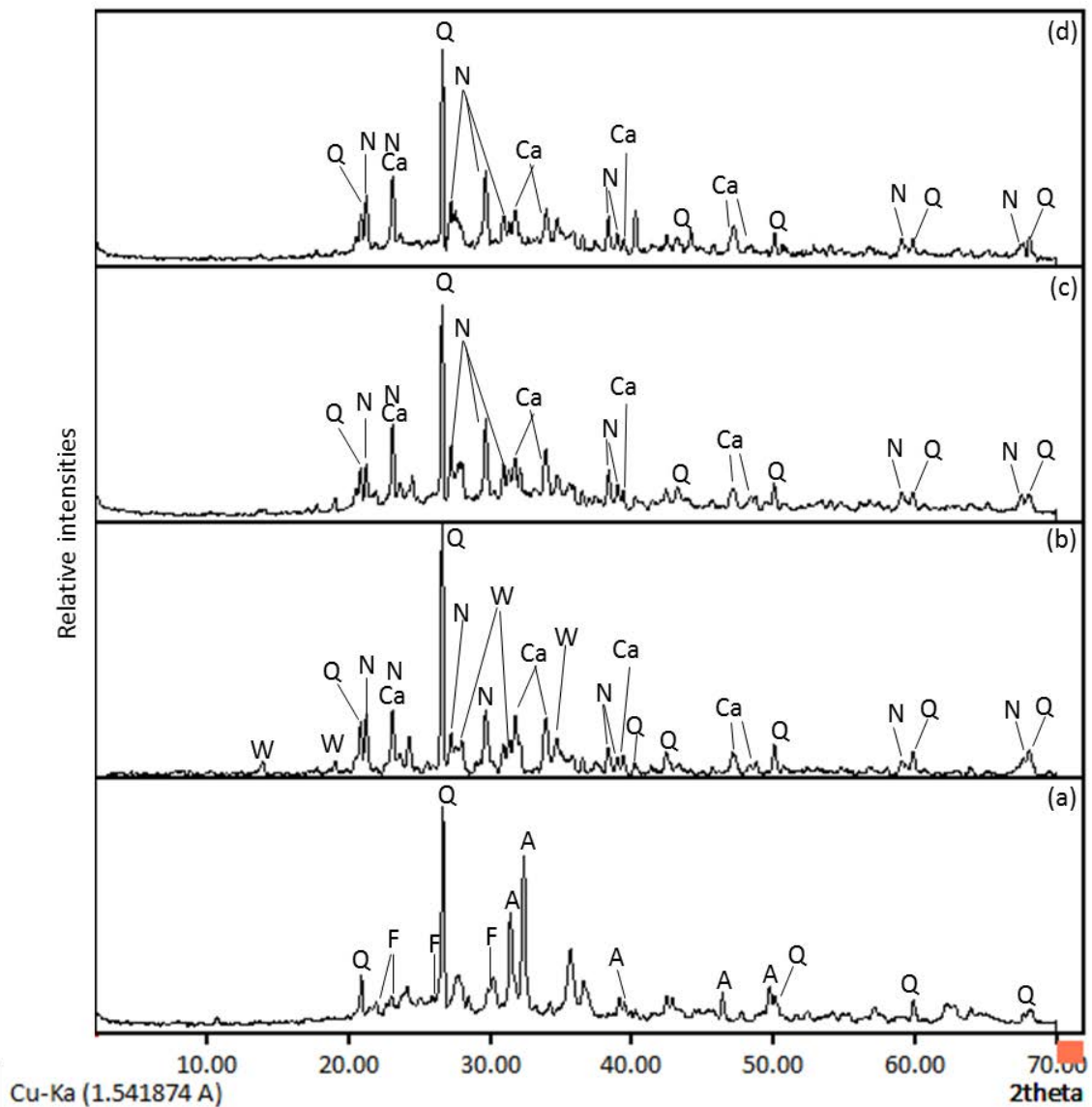


Abbildung 7: Diffraktogramme (a) der MgCl₂-Nachbehandlung von Bio-P 500°C, (b) der Na₂SO₄-Behandlung von Bio-P 500°C (c) der HCl/Na₂SO₄-Behandlung von Bio-P 500°C und (d) der Na₂SO₄-Behandlung von Bio-P 500°C + Soda. Q: Quarz; W: Whitlockit (Ca_{3-x}(Mg,Fe²⁺)_x(PO₄)₂); A: Chlorapatit (Ca₅(PO₄)₃Cl); Ca: Ca₁₃Mg₅Na₁₈(PO₄)₁₈; F: Farringtonit (Mg₃(PO₄)₂); N: Nephelin ((Na,K)AlSiO₄).

4.1.2. P-Löslichkeit

4.1.2.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die P-Löslichkeit

Die Löslichkeit von P des chemisch gefällten KS (Chem-P) und dessen NTK-Behandlungen sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Löslichkeit im unbehandelten KS liegen bei ca. 93% in NAC, 84% in CA, 39% in FA und 1% in Wasser. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch eine NTK bei 400°C die Löslichkeit in NAC, CA und Wasser abnimmt. Durch eine 500°C-Behandlung nimmt die Löslichkeit in NAC und CA zu, und in Wasser weiter ab. Eine Na₂CO₃-Behandlung führt in erster Linie zu einer Zunahme der Wasserlöslichkeit, sowie der Löslichkeit in FA. NAC und CA bleiben unverändert.

Die Löslichkeit von P in Bio-P ist in Abbildung 9 dargestellt. Hier liegt eine Löslichkeit von 94% in NAC, 94% in CA, 52% in FA und 4% in Wasser vor. Durch eine Behandlung bei 400°C fällt die Löslichkeit in NAC, CA und Wasser, aber steigt in FA auf 90%. 500°C bewirkt lediglich ein Abfall der CA und Wasserlöslichkeit. NAC bleibt unverändert und FA nimmt zu. Eine Na₂CO₃-Behandlung bewirkt eine starke Zunahme der Wasserlöslichkeit, sowie eine leichte Zunahme der FA-Löslichkeit. NAC bleibt unverändert und die CA-Löslichkeit nimmt ab.

4.1.2.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die P-Löslichkeit

Die Löslichkeit der thermochemischen Nachbehandlungen ist ebenfalls in Abbildung 8 und 9 dargestellt. Für den chemisch gefällten KS (Chem-P) kann durch eine MgCl₂-Behandlung eine Abnahme der NAC und CA-Löslichkeit festgestellt werden, während die FA- und Wasserlöslichkeit unverändert bleiben. Eine Na₂SO₄-Behandlung der 500°C NTK-Kohle bewirkt ebenfalls eine Abnahme der NAC- und CA-Löslichkeit, aber eine Zunahme der Wasserlöslichkeit. Eine HCl/Na₂SO₄-Behandlung weist eine höhere NAC- und CA-Löslichkeit auf, dennoch nehmen diese im Vergleich mit der NTK-Kohle ab. Auch eine Abnahme der Wasserlöslichkeit ist zu verzeichnen. Die FA-Löslichkeit nimmt zu. Für eine Nachbehandlung der Na₂CO₃ behandelten Kohlen können die besten Ergebnisse für eine Nachbehandlung mit Na₂SO₄ gefunden werden. Hier ist die FA und Wasserlöslichkeit enorm gestiegen, während NAC und CA sanken. Eine HCl/Na₂SO₄-Behandlung bewirkt eine Abnahme der NAC- und CA-Löslichkeit.

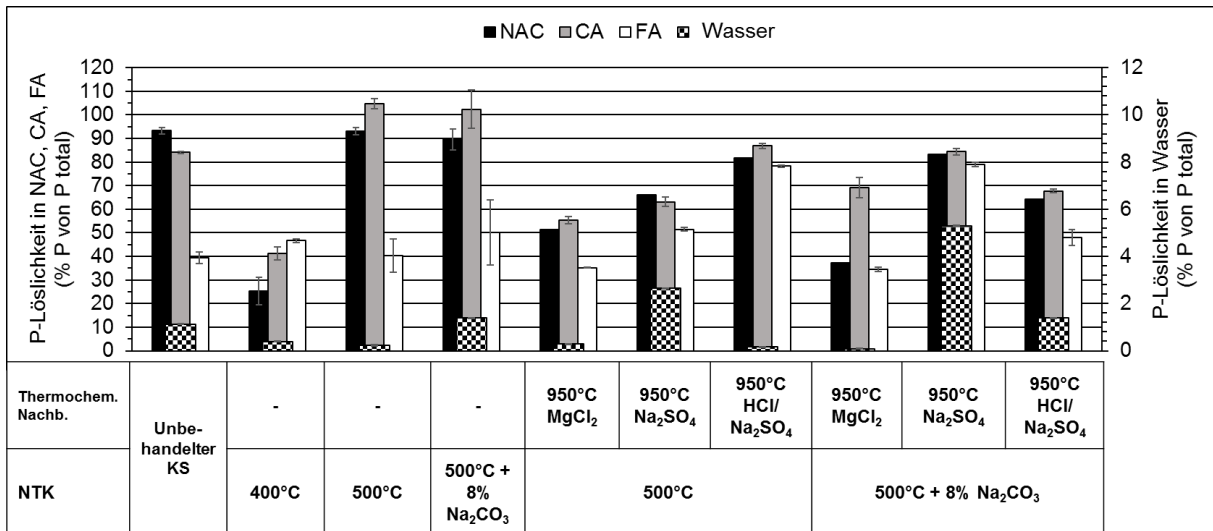


Abbildung 8: Löslichkeit von P in Neutral-Ammoncitrat (NAC), 2% Zitronensäure (CA), 2% Ameisensäure (FA) und Wasser angegeben in % P von P_{total} . Gezeigt sind der Klärschlamm Chem-P und die aus diesem erhaltenen Recyclingprodukte. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar ($n = 3$).

Der biologisch gefällte KS (Bio-P) ist in Abbildung 9 gezeigt. Hier ist durch eine MgCl₂-Behandlung lediglich eine Zunahme der CA-Löslichkeit zu messen. Für NAC, FA und Wasser sind Abnahmen zu verzeichnen. Na₂SO₄ bewirkt eine Zunahme der Wasserlöslichkeit bis auf fast 5%. NAC nimmt ab, und CA zu, während FA unverändert bleibt. Eine HCl/Na₂SO₄-Behandlung bewirkt ähnliches. Wird die mit Na₂CO₃ behandelte NTK-Kohle nachbehandelt, so kann mit MgCl₂ eine Abnahme der NAC und Wasser, aber eine Zunahme der CA-Löslichkeit verzeichnet werden. Na₂SO₄ liefert die besten Ergebnisse. NAC nimmt zwar leicht ab, CA aber deutlich zu. Wasser und FA bleiben unverändert. Eine HCl/Na₂SO₄-Behandlung bewirkt ähnliche Änderungen, mit Ausnahme der Wasserlöslichkeit, welche abnimmt.

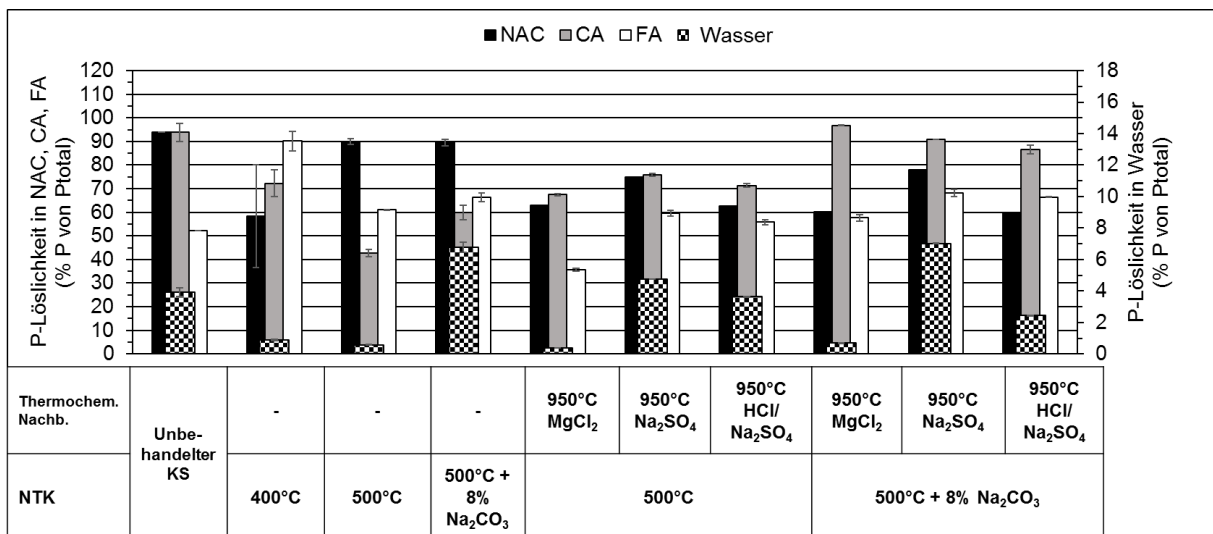


Abbildung 9: Löslichkeit von P in Neutral-Ammoncitrat (NAC), 2% Zitronensäure (CA), 2% Ameisensäure (FA) und Wasser angegeben in % P von P_{total} . Gezeigt sind der Klärschlamm Bio-P und

die aus diesem erhaltenen Recyclingprodukte. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar ($n = 3$).

4.1.3. P-Pflanzenverfügbarkeit

4.1.3.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die P-Pflanzenverfügbarkeit

Die Pflanzenverfügbarkeit ist mit Hilfe des Trockenmasseertrags und der P-Aufnahme von Mais und Spinat abgebildet. Die Ergebnisse für Mais sind für Chem-P in Abbildung 10 und für Bio-P in Abbildung 11 dargestellt. Die Ergebnisse des Spinatanbaus sind im Anhang in Abbildung A5 und A6 zu finden.

Der unbehandelte chemisch gefällte KS (Chem-P) weist einen Maisertrag von 35% und eine P-Aufnahme von 20% bezogen auf TSP auf. Eine Behandlung bei 400°C führt zu einer Zunahme und 500°C zu einer Abnahme beider Parameter. Eine Sodaapplikation in der NTK bei 500°C zeigt ebenfalls eine Abnahme und liefert ähnliche Ergebnisse wie ohne Soda (Abb. 10). Auch im Erscheinungsbild der Pflanzen sind deutliche Unterschiede zwischen einer 400°C und einer 500°C Behandlung zu erkennen (siehe im Anhang Abb. A1).

Der unbehandelte biologisch gefällte KS (Bio-P) führt zu einem höheren Maisertrag und P-Aufnahme als Chem-P. Eine 400°C Behandlung bewirkt eine Zunahme von 47 auf 70% im Ertrag und von 26 auf 45% in der P-Aufnahme (Abb. 11). Für die 500°C Behandlung, sowie für die 500°C Soda-Behandlung steigen der Ertrag und die Aufnahme ebenfalls, allerdings ist die Zunahme geringer als bei 400°C. Das Erscheinungsbild von Mais für eine 400°C und 500°C Behandlung unterscheidet sich im Falle des biologisch gefällten KS nur sehr marginal (siehe im Anhang Abb. A2).

Der nachträgliche Anbau von Spinat in demselben Gefäß zeigt deutliche Unterschiede zu Mais. Hier sind die relativen Erträge und P-Aufnahmen (% von TSP) insgesamt deutlich höher (vgl. Abb. 10 mit A5 und Abb. 11 mit A6). Die Produkte haben sich in ihrer Düngewirkung etwas angeglichen, wenngleich die unterschiedliche Wirkung der Produkte noch zu erkennen ist. Visuell sind keine Unterschiede der Varianten zu einer Volldüngung mit TSP festzustellen (Abb. A3 und A4).

4.1.3.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die P-Pflanzenverfügbarkeit

Alle Behandlungen mit $MgCl_2$ des chemisch gefällten KS (Chem-P) unterscheiden sich nicht signifikant von der Kontrolle ohne P-Düngung. Die Nachbehandlungen mit $MgCl_2$ der NTK-Kohle, die mit Na_2CO_3 vorbehandelt wurde, zeigen leicht höhere Werte für Mais (Abb. 10). Eine Na_2SO_4 -Behandlung zeigt gegenüber der NTK 500°C Kohle eine Zunahme des Maisertrags von 25 auf 49% und der P-Aufnahme von ca. 16 auf 31% von TSP. Eine HCl/Na_2SO_4 -Behandlung hingegen schafft einen Ertrag von 72% und eine Aufnahme von 53%. Nun werden die Nachbehandlungen der NTK 500°C Kohle betrachtet, die mit Na_2CO_3

behandelt wurde. Auch hier ist eine $MgCl_2$ -Behandlung nicht besser als die Variante ohne P-Düngung. Die Na_2SO_4 -Behandlung hingegen ist die beste Variante des gesamten Versuchs. Sie weist einen Ertrag von 74% und eine Aufnahme von 63% auf. Die HCl/Na_2SO_4 -Behandlung schafft lediglich 37% und 23% bezogen auf TSP.

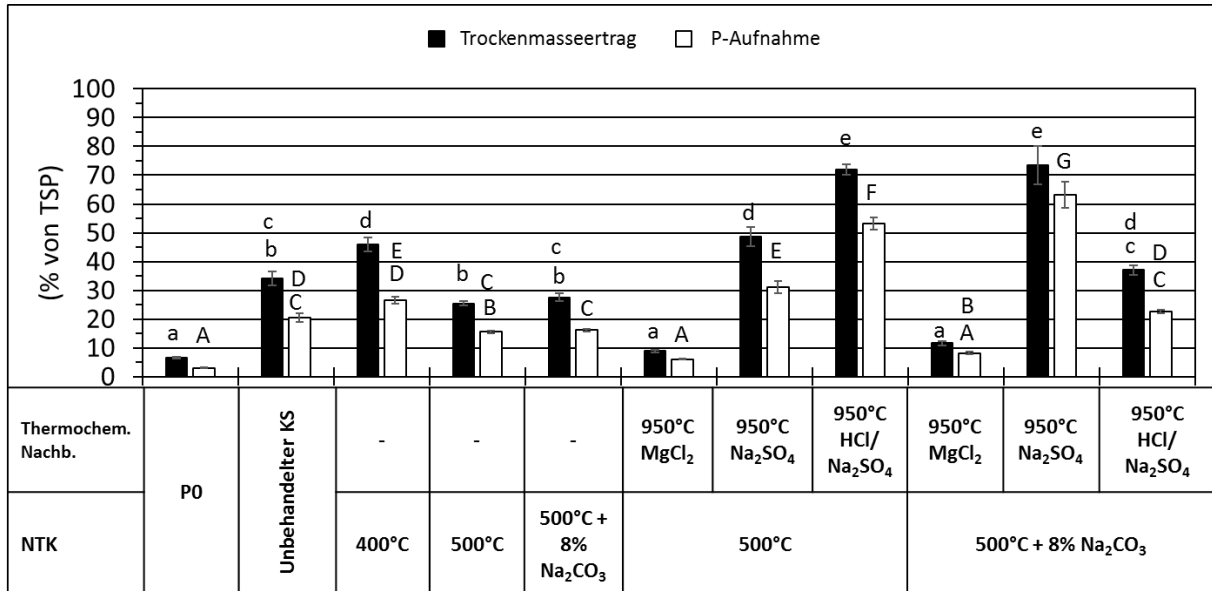


Abbildung 10: Trockenmasseertrag und P-Aufnahme von Mais in % von Tripelsuperphosphat (TSP) des unbehandelten Klärschlammes Chem-P, sowie dessen Recyclingprodukte aus NTK und thermochemischer Nachbehandlung. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanz zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).

Der biologisch gefällte KS Bio-P zeigt leicht bessere Ergebnisse für die $MgCl_2$ Varianten (Abb. 11). Hingegen sind die Na_2SO_4 , aber auch die HCl/Na_2SO_4 -Varianten schlechter als die entsprechenden NTK-Kohlen.

Bei Betrachtung der Spinaterträge und P-Aufnahmen fällt auf, dass vor allem im Falle der $MgCl_2$ -Behandlungen eine deutliche Verbesserung der relativen Ergebnisse (% von TSP) stattgefunden hat. Diese Verbesserung ist vor allem für Bio-P sehr deutlich zu erkennen (siehe im Anhang Abb. A5 und A6).

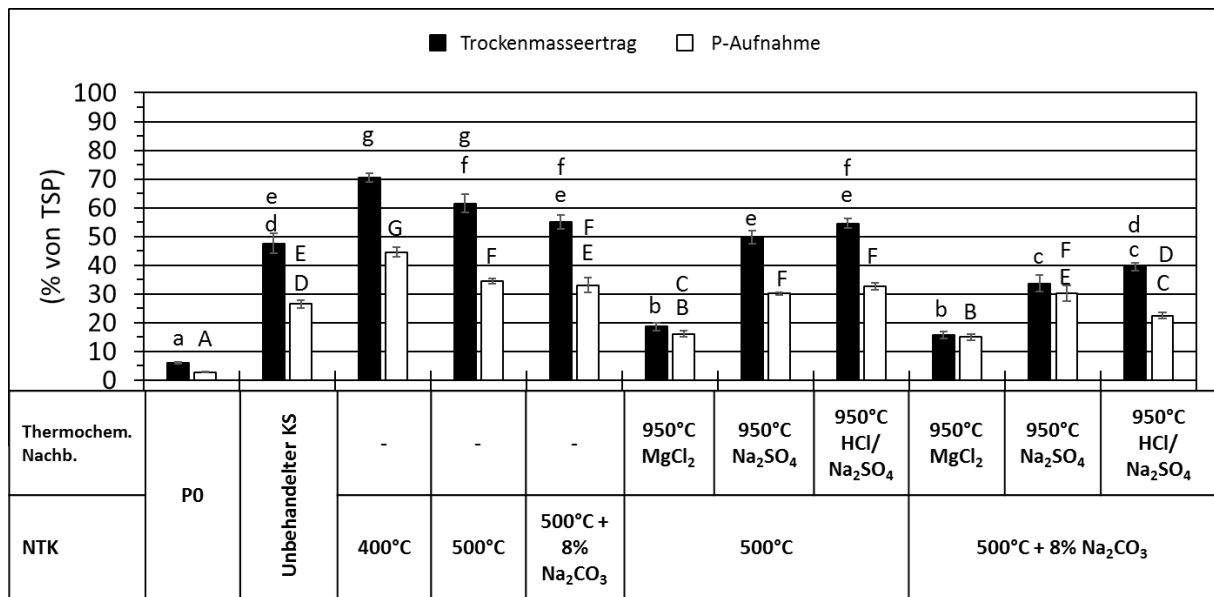


Abbildung 11: Trockenmasseertrag und P-Aufnahme von Mais in % von Tripelsuperphosphat (TSP) des unbehandelten Klärschlammes Bio-P, sowie dessen Recyclingprodukte aus NTK und thermochemischer Nachbehandlung. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).

4.1.4. Bodenuntersuchungen der Gefäßversuche

Die Bodenuntersuchungen im Rahmen der Gefäßversuche wurden an Bodenproben durchgeführt, die vor der Aussaat und nach der Ernte von Mais, sowie nach der Ernte von Spinat genommen wurden.

Es wurden 100 mg P kg^{-1} in Form des Referenzdüngers oder der Recyclingdünger gedüngt. Nach einer einwöchigen Inkubation der Dünger wurden Bodenproben gezogen und der CAL-extrahierbare Phosphor bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildung 12/Abbildung 13 gezeigt. Für den Referenzdünger TSP wurden nur ca. 90 mg P kg^{-1} im Gefäßversuch mit Chem-P (Abb. 12) und 76 mg P kg^{-1} im Versuch mit Bio-P gefunden (Abb. 13). Die unbehandelten KS weisen beide (Chem-P und Bio-P) sehr hohe CAL-P-Werte auf; in beiden Fällen annähernd 100%. Im Falle des Chem-P weisen die NTK-Kohle mit Na₂CO₃ und die Nachbehandlungen mit HCl und Na₂SO₄ hohe Werte auf (Abb. 12). Bei Bio-P weist die NTK-Kohle mit Na₂CO₃ sogar den höchsten Wert auf; die Nachbehandelten zeigen einen geringeren CAL-P-Wert, als die NTK-Kohlen, außer die Variante mit Na₂CO₃ in der Vorbehandlung und HCl/Na₂SO₄ in der Nachbehandlung (Abb. 13). Nach der Ernte des Mais sowie nach der Ernte des Spinats sind alle CAL-P-Werte gesunken. Zu bemerken ist hier allerdings, dass die Abnahme nach Spinat deutlich geringer war als nach Mais.

Die pH-Werte sind im Anhang, in den Abbildungen A7 und A8 zu finden. Generell nehmen die pH-Werte mit Anbau einer Pflanze (Mais und Spinat) ab. Lediglich bei TSP ist direkt zu Beginn des Versuchs, also vor der Aussaat eine Absenkung des pH-Wertes festzustellen.

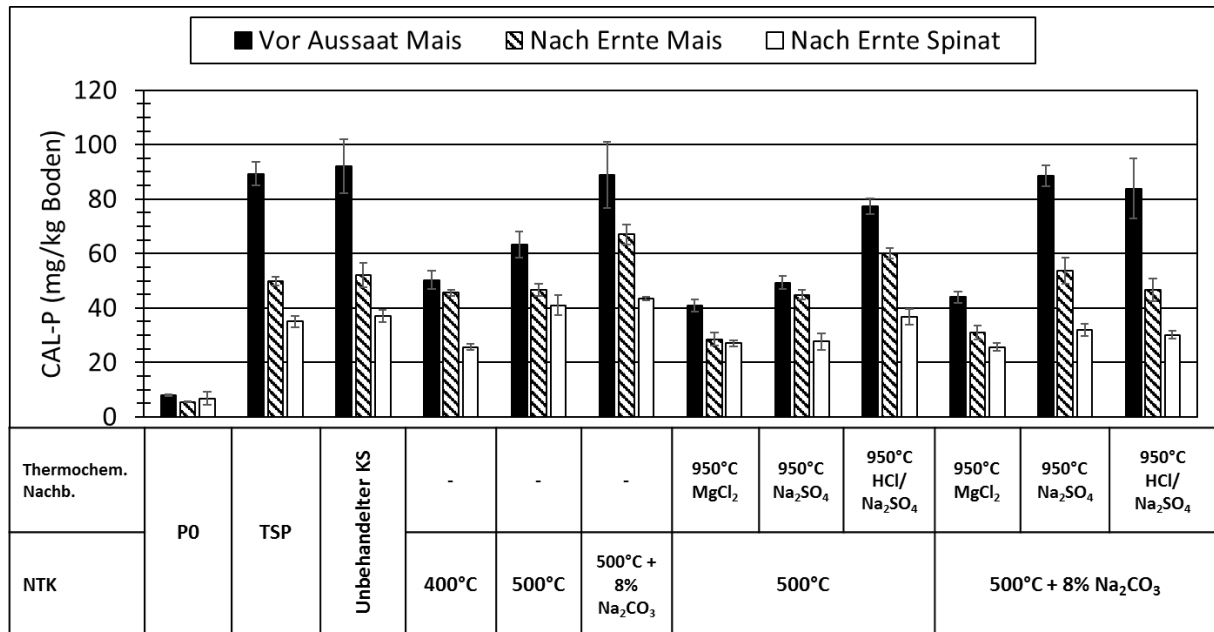


Abbildung 12: Einfluss der NTK und der thermochemischen Nachbehandlung eines chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) auf das pflanzenverfügbare P im CAL-Extrakt (in mg (kg Boden)⁻¹) im Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Bodenproben wurden vor der Aussaat von Mais, nach der Ernte von Mais und nach der Ernte von Spinat gezogen und untersucht. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).

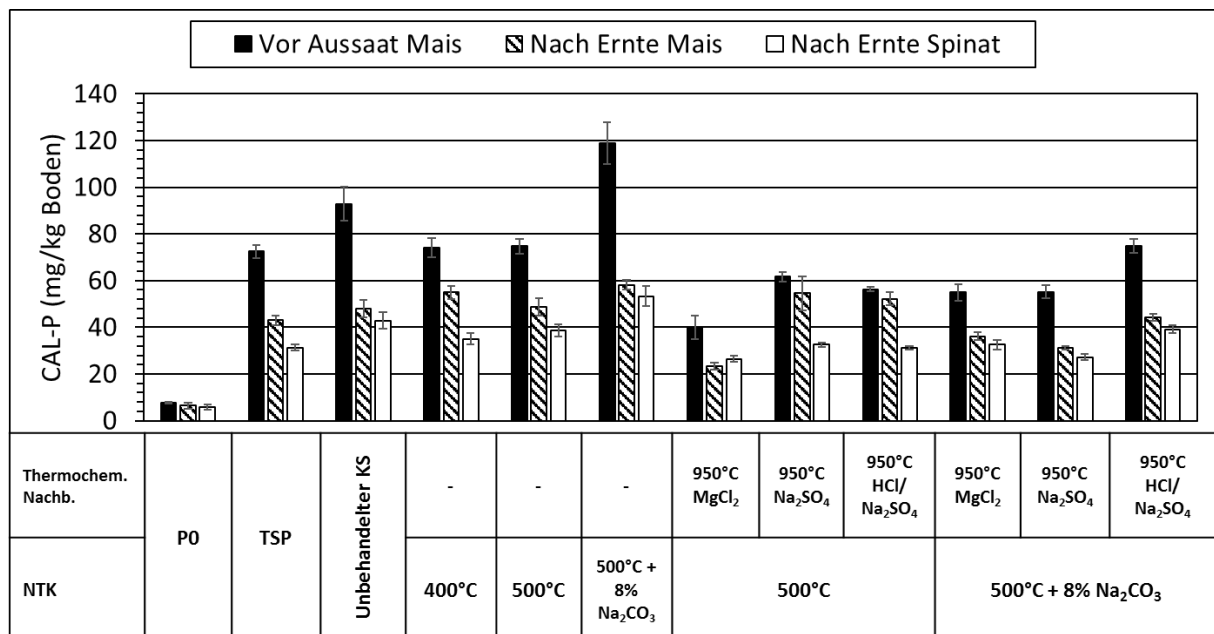


Abbildung 13: Einfluss der NTK und der thermochemischen Nachbehandlung eines biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) auf das pflanzenverfügbare P im CAL-Extrakt (in mg (kg Boden)⁻¹) im Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Bodenproben wurden vor der Aussaat von Mais, nach der Ernte von Mais und nach der Ernte von Spinat gezogen und untersucht. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).

4.2. Ergebnisse: Schadstoffabreicherung

4.2.1. Schwermetallabreicherung

Die Abreicherung von Schwermetallen wird mit Hilfe der Schwermetallabreicherungsrate (Heavy Metal Removal Rate: HMR) angegeben. Hier ist die Abreicherungsrate durch eine NTK-Behandlung (HMR_{NTK}) zu unterscheiden von der Abreicherungsrate der thermochemischen Nachbehandlung (HMR_{total} und HMR_{TCN} ; für die Berechnung der Abreicherungsraten, siehe Material und Methoden). Im Folgenden sollen lediglich diese Parameter betrachtet werden. Die Konzentrationen sind im Anhang zu finden; auf diese wird nur im Falle der Grenzwertbetrachtung eingegangen.

Beide Klärschlämme weisen keine Grenzwertüberschreitungen auf. Im Zuge der verschiedenen Behandlungen kam es allerdings zur Anreicherung von verschiedenen Schwermetallen. Diese Anreicherungen werden an der jeweiligen Stelle angesprochen.

4.2.1.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die Schwermetallabreicherung

Die NTK-Behandlungen, ob bei 400°C, 500°C oder mit Applikation von Soda, weisen alle eine hohe Abreicherungsrate für Quecksilber auf. Für den chemisch gefällten Schlamm (Chem-P) liegen diese Raten bei über 90% (Tab. 8), für den biologisch gefällten Schlamm (Bio-P) bei knapp unter 90% (Tab. 9). Cadmium wird durch eine NTK schlecht abgereichert. Für Chem-P liegt die Rate bei ca. 10%, für Bio-P bei unter 5%. Blei wird im Falle von Chem-P gut abgereichert (HMR über 73%), wird aber im Falle von Bio-P angereichert. Kupfer, Zink, Nickel und Chrom werden nicht abgereichert, sondern weisen im Einzelfall sogar negative HMR-Werte auf.

4.2.1.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die Schwermetallabreicherung

Für thermochemische Nachbehandlungen werden zwei Abreicherungsraten verwendet. HMR_{total} gibt die Abreicherung von Schwermetallen auf Basis des unbehandelten KS wieder, während sich HMR_{TCN} auf das NTK-Produkt bezieht.

Bei Betrachtung des HMR_{TCN} -Werts für Quecksilber wird deutlich, dass durch alle Nachbehandlungen eine Anreicherung stattgefunden hat. Es ist aber davon auszugehen, dass diese Anreicherung während eines Probenaufbereitungsschrittes aufgetreten ist. Cadmium wird durch alle Nachbehandlungen gut abgereichert, allerdings können hier Unterschiede zwischen den verwendeten Additiven festgestellt werden. Durch $MgCl_2$ und der kombinierten Behandlung von HCl und Na_2SO_4 , lassen sich weiterhin Pb und Zn abreichern. Die Na_2SO_4 -Behandlung ohne einen Cl-Donator bringt nur für Cd hohe Abreicherungen und deutlich geringere für Pb und wiederum geringere für Zn (Tab. 8 und 9). Nickel, Chrom und

Arsen (nicht gezeigt) lassen sich nicht abreichern. Bei Cr und Ni treten teilweise negative HMR-Werte auf die durch Abreibung des Klärschlammes an der Förderschnecke des Drehrohrofens zu Stande kommen.

Tabelle 8: Schwermetallabreicherungsrate (HMR) von NTK-Kohlen (HMR_{NTK}) und Produkten der thermochemischen Nachbehandlung (HMR_{TCN}) des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P), angegeben in %. Unter den Werten ist die Standardabweichung angegeben. Die Abreicherungsrate für die verschiedenen Schwermetalle wurden in acht Gruppen unterteilt und mit Hilfe von Farben gekennzeichnet. Diese acht Gruppen sind in der rechtsstehenden Legende gezeigt.

NTK	Thermochem. Nachb.	HMR	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
400°C	keine	HMR _{NTK} (%)	91,4	11,8	73,7	5,4	7,6	-40,9	5,1
		Stabw.	1,9	1,2	0,1	0,4	0,4	17,8	2,2
500°C	keine	HMR _{NTK} (%)	91,9	10	73,4	4,1	7,6	-59,9	2,7
		Stabw.	1,9	1,9	0,2	0,2	0,5	22	1,9
400°C + 8% Soda	keine	HMR _{NTK} (%)	91,4	8,8	73,8	4,2	6,6	-49,4	-1,7
		Stabw.	0,7	2	0,6	0,6	1,1	7,6	7,6
500°C + 8% Soda	keine	HMR _{NTK} (%)	92,6	8,8	73,8	4,9	7,6	-41	7,3
		Stabw.	0,3	3,1	0,3	1,2	0,7	3,1	1,6
500°C	MgCl ₂	HMR _{total} (%)	82	104,1	92,8	13,8	100,5	-47,8	-5,5
		Stabw.	6	0,3	0,4	0,5	2,4	1,8	1,4
		HMR _{TCN} (%)	-122,3	104,6	72,9	10,1	100,5	7,6	-8,4
		Stabw.	74,1	0,3	1,6	0,5	2,6	1,1	1,5
	500°C + Na ₂ SO ₄	HMR _{total} (%)	88,6	73,1	78,7	-4,5	14,2	-59,1	-6,3
		Stabw.	2,5	3,1	0,9	1,8	0,6	7,6	1,9
		HMR _{TCN} (%)	-40,2	70,1	19,7	-8,9	7,2	0,5	-9,2
		Stabw.	30,7	3,4	3,4	1,9	0,6	4,7	1,9
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	HMR _{total} (%)	9,3	94,3	91,9	26,3	87,8	-54,1	-9,4
		Stabw.	1,3	0,9	0,3	1,5	0,1	1,5	1,3
		HMR _{TCN} (%)	-1020	93,7	69,6	23,2	86,8	3,6	-12,4
		Stabw.	15,9	1	1	1,6	0,1	0,9	1,4
500°C + 8% Soda	MgCl ₂	HMR _{total} (%)	78,5	88,4	84,8	1,4	62,6	-519,3	-46,9
		Stabw.	10,7	1,1	0,5	1,2	0,2	93,7	1,6
		HMR _{TCN} (%)	-189,1	87,2	42	-3,7	59,5	-339,2	-58,4
		Stabw.	143,6	1,2	1,9	1,3	0,3	66,5	1,7
	500°C + Na ₂ SO ₄	HMR _{total} (%)	90,2	92,6	78	3,1	28,4	-51,7	0,4
		Stabw.	3,3	1,2	1	1,8	17,5	10	4,1
		HMR _{TCN} (%)	-32,2	91,9	16,3	-2	22,6	-7,6	-7,4
		Stabw.	44,8	1,3	3,9	1,9	19	7,1	4,4
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	HMR _{total} (%)	84	97,2	89,2	9,8	67,5	-212	-47,6
		Stabw.	2,3	1,1	0	0,4	0,7	0,1	0,6
		HMR _{TCN} (%)	-333,9	86,8	56,3	3,9	64,4	-316,4	-60,2
		Stabw.	380,6	17,7	4,3	2	0,8	338	1,8

>90%
80-90%
60-80%
40-60%
20-40%
10-20%
0-10%
<0%

Tabelle 9: Schwermetallabreicherungsraten (HMR) von NTK-Kohlen (HMR_{NTK}) und Produkten der thermochemischen Nachbehandlung (HMR_{TCN}) des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) angegeben in %. Unter den Werten ist die Standardabweichung angegeben. Die Abreicherungsraten für die verschiedenen Schwermetalle wurden in acht Gruppen unterteilt und mit Hilfe von Farben gekennzeichnet. Diese acht Gruppen sind in der rechtsstehenden Legende gezeigt.

NTK	Thermochem. Nachb.	HMR	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr
400°C	keine	HMR_{NTK} (%)	87,1	4,7	-0,9	5,1	0,9	2,5	6
		Stabw.	2,8	3,6	2,3	0,3	0,7	11,8	3,8
500°C	keine	HMR_{NTK} (%)	87,4	2,8	-2,7	2,3	0	0,8	-14,1
		Stabw.	2,7	4,6	4	1,4	0,6	6,2	13,3
400°C + 8% Soda	keine	HMR_{NTK} (%)	89,2	2,4	-0,7	1,4	-0,1	-8,3	-9,1
		Stabw.	0,8	3,3	1,2	0,8	1,5	5,3	10,8
500°C + 8% Soda	keine	HMR_{NTK} (%)	89,2	5,8	-0,2	0,2	-0,8	6,7	3,3
		Stabw.	0,7	3,3	1,3	0,5	0,5	1,8	1
500°C	MgCl ₂	HMR_{total} (%)	82,6	81,2	51,4	-11,5	59,4	-86,8	-75,7
		Stabw.	12	0,4	0,4	2,3	0,5	15,3	4,6
		HMR_{TCN} (%)	-37,9	80,6	52,6	-14,1	59,4	-88,4	-54
		Stabw.	94,9	0,4	0,4	2,4	0,5	15,4	4
	500°C + Na ₂ SO ₄	HMR_{total} (%)	81,7	18,2	3,8	-0,5	-5,9	-1,8	-17,4
		Stabw.	3,2	1,6	0,8	2,1	0,5	1,9	2,2
		HMR_{TCN} (%)	-45,3	15,8	6,3	-2,8	-5,9	-2,6	-2,9
		Stabw.	25,4	1,6	0,8	2,2	0,5	1,9	2
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	HMR_{total} (%)	72,4	79,4	60	43,4	86,1	-1,6	-0,9
		Stabw.	8	15,3	0,7	0,8	0,4	3,1	0,9
		HMR_{TCN} (%)	-119,3	78,8	61	42,1	86,1	-2,5	11,5
		Stabw.	63,2	15,7	0,7	0,8	0,4	3,1	0,8
500°C + 8% Soda	MgCl ₂	HMR_{total} (%)	76,8	85	48,1	20,5	43	-22,8	-12,1
		Stabw.	0,9	0,7	0,5	3,2	0,7	0,7	1,7
		HMR_{TCN} (%)	-114,8	84,1	48,2	20,3	43,4	-31,6	-15,9
		Stabw.	8,1	0,8	0,5	3,2	0,7	0,8	1,8
	500°C + Na ₂ SO ₄	HMR_{total} (%)	87,9	97,8	11,5	-2,2	3,3	0,6	-7,7
		Stabw.	2	0,6	0,3	2	0,8	2,7	1
		HMR_{TCN} (%)	-12	97,7	11,7	-2,4	4	-6,6	-11,4
		Stabw.	18,3	0,6	0,3	2	0,8	2,9	1,1
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	HMR_{total} (%)	74,4	90	51,8	15,2	52,3	-83,6	-57,4
		Stabw.	1,8	1,5	1,1	0,5	0,2	1,3	0,2
		HMR_{TCN} (%)	-136,3	89,4	51,9	15	52,6	-96,8	-62,8
		Stabw.	17,1	1,6	1	0,5	0,2	1,4	0,3

>90%
80-90%
60-80%
40-60%
20-40%
10-20%
0-10%
<0%

4.2.2. Abreicherung von organischen Schadstoffen

Im vorliegenden Projekt wurden Dioxine, Furane und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. Da in keinem Produkt Dioxine oder Furane gefunden wurden, werden nur PAKs behandelt.

Zur Untersuchung der PAK-Abreicherung wurde eine PAK-Abreicherungsrate (Polycyclinic Aromatic Hydrocarbon Removal Rate: PAHR; siehe Material und Methoden) berechnet. Bei diesem Parameter wird ebenfalls zwischen der Abreicherungsrate der NTK (PAHR_{NTK}) und der Abreicherungsrate der thermochemischen Nachbehandlung (PAHR_{TCN}) unterschieden.

4.2.2.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf die PAK-Abreicherung

Die PAK-Konzentrationen der NTK-Kohlen und Ausgangsklärschlämme sind im Anhang, in der Tabelle A3 zu finden. In Chem-P wurde eine Konzentration aller 16 PAKs in der Summe von 0,776 mg kg⁻¹ festgestellt. In Bio-P war diese mit 1,769 mg kg⁻¹ mehr als doppelt so hoch (Tab. A3). Durch eine NTK-Behandlung bei 400°C nimmt die Gesamtkonzentration auf 1,537 mg kg⁻¹ in Chem-P und auf 1,905 mg kg⁻¹ in Bio-P zu. 500°C führt zu einer Abnahme in beiden Klärschlämmen (Chem-P: 0,329 mg kg⁻¹; Bio-P: 0,298 mg kg⁻¹). Eine Soda-Behandlung in der NTK führt sowohl bei 400°C, als auch bei 500°C zu einer Abnahme der Konzentration (außer bei 500°C für Bio-P). Hu et al. (2014) haben die 16 PAKs nach ihrem molaren Gewicht klassifiziert: PAKs mit leichtem molarem Gewicht (LMG), mittlerem molarem Gewicht (MMG) und hohem molarem Gewicht (HMG). Diese drei Klassen werden in der vorliegenden Arbeit ebenfalls verwendet (s. Abb. 14 und 15). Durch eine Behandlung bei 400°C nehmen die PAKs aller drei Klassen zu, während bei 500°C die PAKs der HMG-Klasse vollständig entfernt werden und die Klassen MMG und LMG deutlich reduziert werden. Eine Soda-Behandlung bei 400°C reduziert zwar diese Klassen auch, es konnten aber HMG PAKs gefunden werden. Eine Soda-Behandlung bei 500°C entfernt diese (Abb. 14 und 15).

Die Abreicherungsdaten sind im Anhang Tabelle A3 angegeben. Durch eine 400°C-Behandlung ist es nicht möglich PAKs abzureichern. Aufgrund der hohen Streuung muss davon ausgegangen werden, dass sich PAKs anreichern, bzw. sogar sekundär entstehen. Bei 500°C ist eine signifikante Abreicherung von 76% für Chem-P und 89% bei Bio-P zu bemerken. Durch eine Na₂CO₃-Behandlung wird ebenfalls eine Abreicherung erreicht. Allerdings ist zu bemerken, dass die Streuung bei 400°C sehr hoch ist.

Es konnten in den beiden KS alle 16 PAKs gefunden werden. Die Verteilung dieser PAKs verändert sich durch die verschiedenen Behandlungen. Bei einer 400°C Behandlung des Chem-P Schlammes kann eine Zunahme der folgenden LMG PAKs festgestellt werden: Nap,

PA, Ant. Folgende MMG PAKs stiegen: FL, Pyr, BaA, CHR. Die Konzentration von folgenden HMG PAKs stieg ebenso: BAP, IND und BghiP. Folgende PAK-Konzentrationen sind gesunken: AcPy, Flu, BbF, BkF und DBA. Acp wurde nicht mehr gefunden. Für Bio-P wurde folgendes gefunden: LMW PAKs die stiegen: Nap, PA; MMW PAHs: BaA, CHR; and HMW PAHs: BghiP. PAKs die gesunken sind: AcPy, Acp, Flu, FL, BbF, BkF, BaP, IND, and DBA.

Eine 500°C-Behandlung vermag die Konzentration aller PAKs zu reduzieren, außer Nap. Dies trifft für beide KS zu. Weiterhin konnten die PAKs Acp, BaA, BbF, BkF, BaP, BDA, IND und BghiP komplett entfernt werden.

Während einer Na₂CO₃-Behandlung wird ebenso Nap angereichert, dies gilt sowohl für 400 als auch 500°C und für beide KS. Unter 500°C ist die Anreicherung allerdings höher. Zusätzlich wird CHR bei 400°C in Chem-P erhöht und Flu, PA, Ant, FL, BaA, BbF und DBA werden abgereichert (hier müssen allerdings die hohen Standardabweichungen berücksichtigt werden). In dem biologisch gefällten KS sind diese Abreicherungen deutlicher sichtbar. AcPy, Flu, PA, Ant, FL, BaA, BbF, BkF und DBA werden hier abgereichert. Mit einer 500°C des Chem-P ist es möglich Acp, FL, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DBA, IND und BghiP komplett zu entfernen. In Bio-P wurden Acp, BkF, DBA und IND entfernt.

4.2.2.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf die PAK-Abreicherung

Die Konzentrationen der Nachbehandlungen sind im Anhang in Tabelle A4 zu finden. Die gesamte PAK-Konzentration in den mit MgCl₂ nachbehandelten Produkten, für den chemisch gefällten KS, für das Produkt ohne Na₂CO₃, ist 0,18 mg kg⁻¹. Das Produkt mit Na₂CO₃ hat eine Konzentration von 0,101 mg kg⁻¹. Der größte Teil fällt dabei auf die LMG PAKs, genauer gesagt Nap und PA, wobei Nap den wiederum größeren Teil darstellt (Abb. 14). In sehr geringen Mengen wurde auch FL und Pyr gefunden, wobei das letzte PAK nur im mit Na₂CO₃ vorbehandelten Produkt gefunden wurde. Die PAHR_{TCN}-Werte für die nachbehandelten Produkte beziehen sich auf die NTK-Kohlen und nicht auf die Ausgangsklärschlämme. Nach diesen Werten kann eine MgCl₂-Behandlung PAKs von den NTK-Kohlen entfernen, lediglich FL ist neu entstanden. Der PAHR_{TCN}-Wert für die Gesamtkonzentration liegt bei 58,2% für das Produkt ohne Na₂CO₃-Vorbehandlung und bei 62,25% für das Produkt mit Na₂CO₃-Vorbehandlung (Tab. A4).

Die Produkte von Bio-P haben leicht niedrigere Konzentrationen. Dies sind 0,096 mg kg⁻¹ für das Produkt ohne Na₂CO₃-Vorbehandlung und 0,085 mg kg⁻¹ für das Produkt mit Na₂CO₃ in der NTK-Behandlung. Hier wurden nur Nap und PA gefunden (LMG PAKs) (Abb. 15). Hier

waren die Abreicherungsraten für die Gesamtkonzentrationen bei 74% (ohne Na₂CO₃ in der NTK) und 89,4% (mit Na₂CO₃ in der NTK).

Die Na₂SO₄-Nachbehandlung zeigen für Chem-P leichte Unterschiede zwischen dem ohne Na₂CO₃ vorbehandelten Produkt (0,304 mg kg⁻¹) und dem mit Na₂CO₃ vorbehandelten Produkt (0,042 mg kg⁻¹) (siehe Anhang, Tab. A4). Im ersteren Produkt (ohne Na₂CO₃) wurde Nap und PA angereichert und Acp ist sogar sekundär entstanden. Im zweiten Produkt (mit Na₂CO₃) wurde nur Nap gefunden. Die PAHR_{TCN}-Werte sind sehr gering für das ohne Na₂CO₃ vorbehandelte Produkt (nur 0,1%). Das Produkt mit Na₂CO₃ in der Vorbehandlung zeigt eine Abreicherungsrate von 81%.

Dieselben Behandlungen von Bio-P zeigen Konzentrationen von 0,098 mg kg⁻¹ (ohne Na₂CO₃) und 0,053 mg kg⁻¹ (mit Na₂CO₃). Im ersteren Produkt wurde ebenfalls Acp als neu entstandener PAK gefunden und FL hat sich angereichert. Nap, Flu und PA sind abgereichert worden und einige PAKs wurden komplett entfernt (siehe Tab. A4). Im zweiten Produkt, mit Na₂CO₃ in der Vorbehandlung, ist Nap und PA abgereichert worden. Die PAHR_{TCN}-Werte zeigen 65% für das Produkt ohne Na₂CO₃ in der Vorbehandlung und 92% für das Produkt mit Na₂CO₃ in der Vorbehandlung.

Eine Kombination aus HCl und Na₂SO₄ als Nachbehandlung der NTK-Kohlen von Chem-P zeigt folgende Gesamtkonzentrationen für PAKs: 0,011 mg kg⁻¹ für das Produkt ohne Na₂CO₃ in der Vorbehandlung und 0,19 mg kg⁻¹ für das Produkt mit Na₂CO₃ in der Vorbehandlung. In ersterem wurde nur PA gefunden, während in letzterem Nap und PA gefunden wurde. Die Abreicherungsrate für die Gesamtkonzentration ist 97% (ohne Na₂CO₃) und 22% (mit Na₂CO₃). Die Bio-P Produkte von diesen Nachbehandlungen zeigen folgende Gesamtkonzentrationen: 0,104 (ohne Na₂CO₃) und 0,148 mg kg⁻¹ (mit Na₂CO₃). In beiden wurde Nap und PA gefunden. Beide PAKs wurden durch die Nachbehandlung abgereichert, weshalb die PAHR_{TCN}-Werte sehr hoch sind (ohne Na₂CO₃ in der Vorbehandlung: 71%; mit Na₂CO₃ in der Vorbehandlung: 79%).

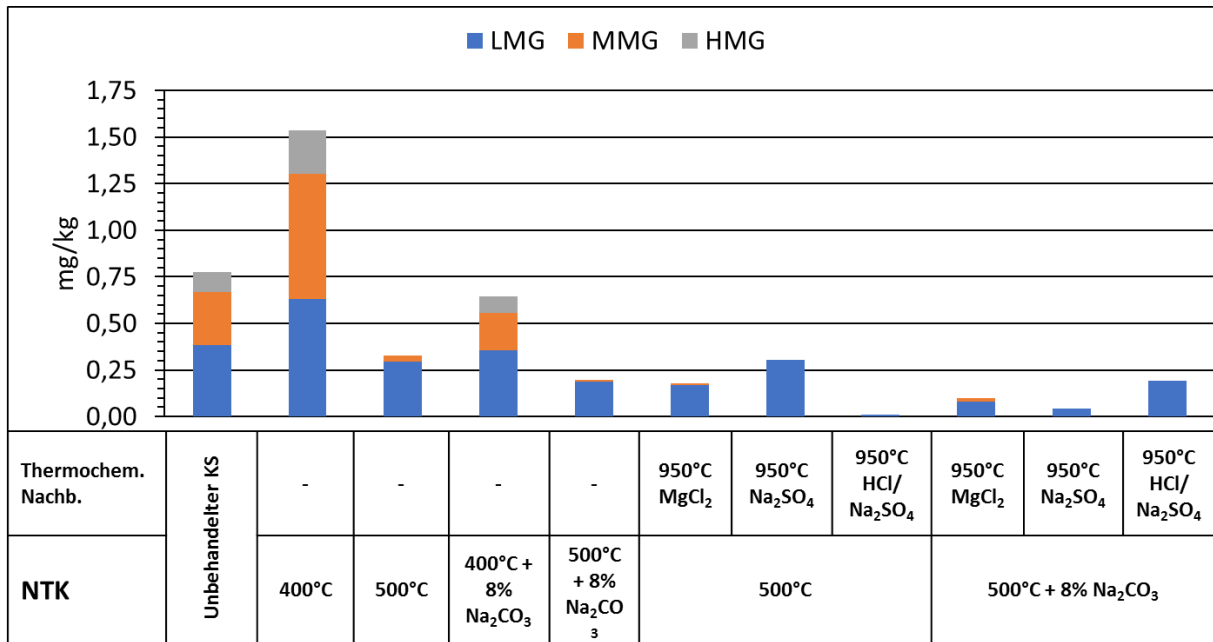


Abbildung 14: Einfluss verschiedener NTK- und thermochemischer Nachbehandlungen auf die Konzentration (mg kg^{-1}) von PAKs mit leichtem molarem Gewicht (LMG), mittlerem molarem Gewicht (MMG) und hohem molarem Gewicht (HMG), im chemisch gefällten KS (Chem-P).

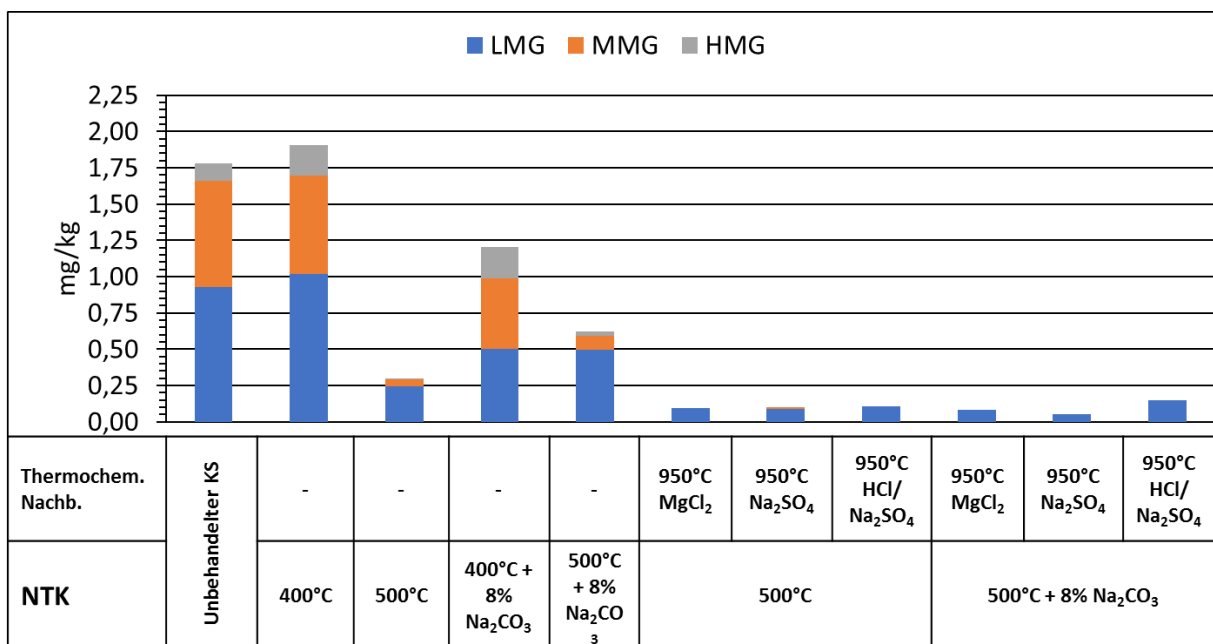


Abbildung 15: Einfluss verschiedener NTK- und thermochemischer Nachbehandlungen auf die Konzentration (mg kg^{-1}) von PAKs mit leichtem molarem Gewicht (LMG), mittlerem molarem Gewicht (MMG) und hohem molarem Gewicht (HMG), im biologisch gefällten KS (Bio-P).

4.3. Stoff- und Energiebilanz

4.3.1. Stoffbilanz

Während des NTK-Prozesses wird der KS in Kohle, Öl, Gas und Wasser konvertiert. In Abbildung 16 sind die Ausbeuten dieser vier Produkte in Abhängigkeit der jeweiligen Behandlung und des jeweiligen KS dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Ausbeute der Kohle mit zunehmender Temperatur, aber auch mit zunehmender Soda-Addition, abnimmt. Dem gegenüber steht das Gas, welches sich genau gegenläufig verhält. Die Öl-Ausbeute ist weniger von der Temperatur als vielmehr von der Soda-Behandlung abhängig. Sie nimmt mit zunehmender Addition ab.

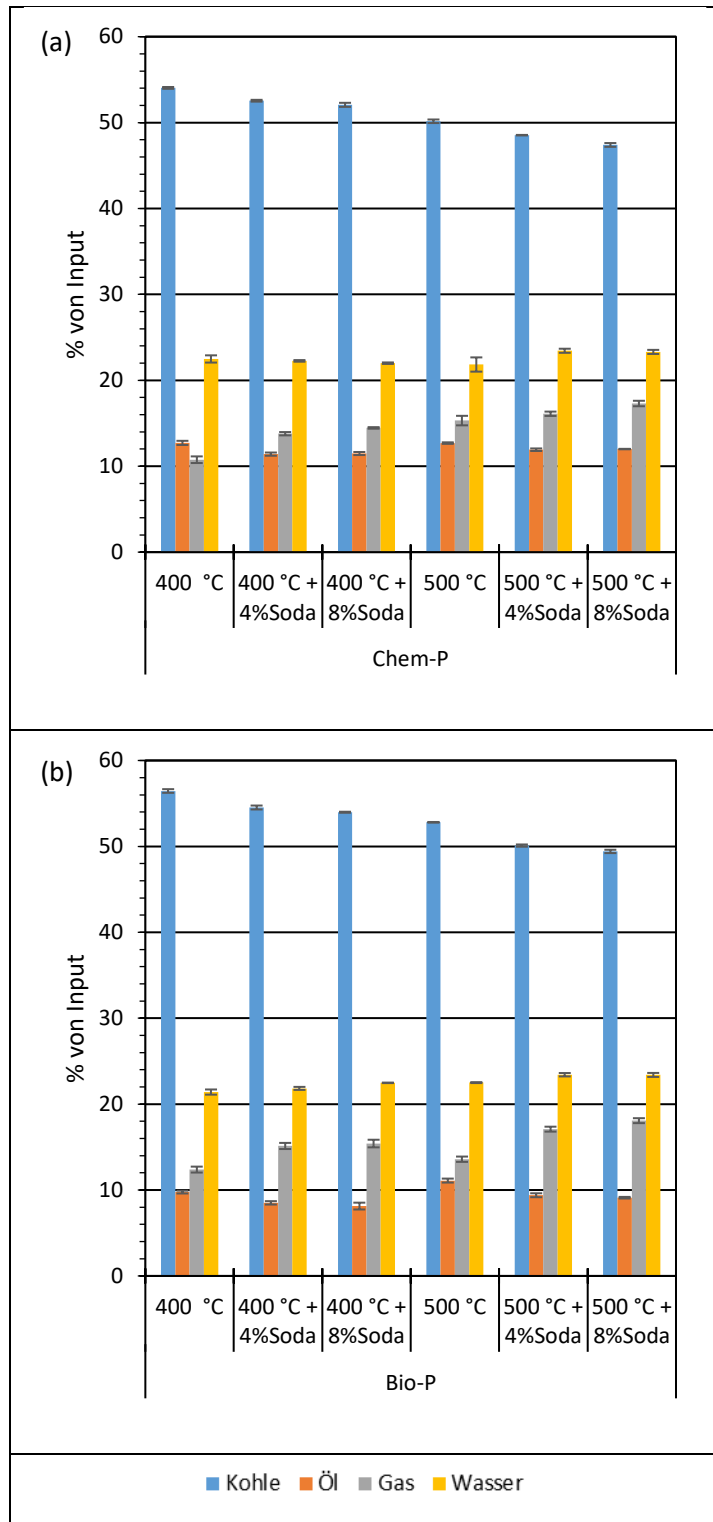


Abbildung 16: Ausbeute von Kohle, Öl, Gas und Wasser aus der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, sowie mit und ohne Soda. (a) Zeigt den chemisch gefällten KS (Chem-P), (b) den biologisch gefällten KS (Chem-P).

In Abbildung 17 sind die prozentualen Veränderungen der Elemente C, N, S und H durch eine NTK, bezogen auf den KS (Input) dargestellt. Alle vier Elemente nehmen mit zunehmender Temperatur in der Kohle ab. Eine Soda-Behandlung bewirkt ebenfalls eine Abnahme, allerdings nur von C, N und H. Schwefel wird durch eine Soda-Behandlung in der Kohle leicht angereichert.

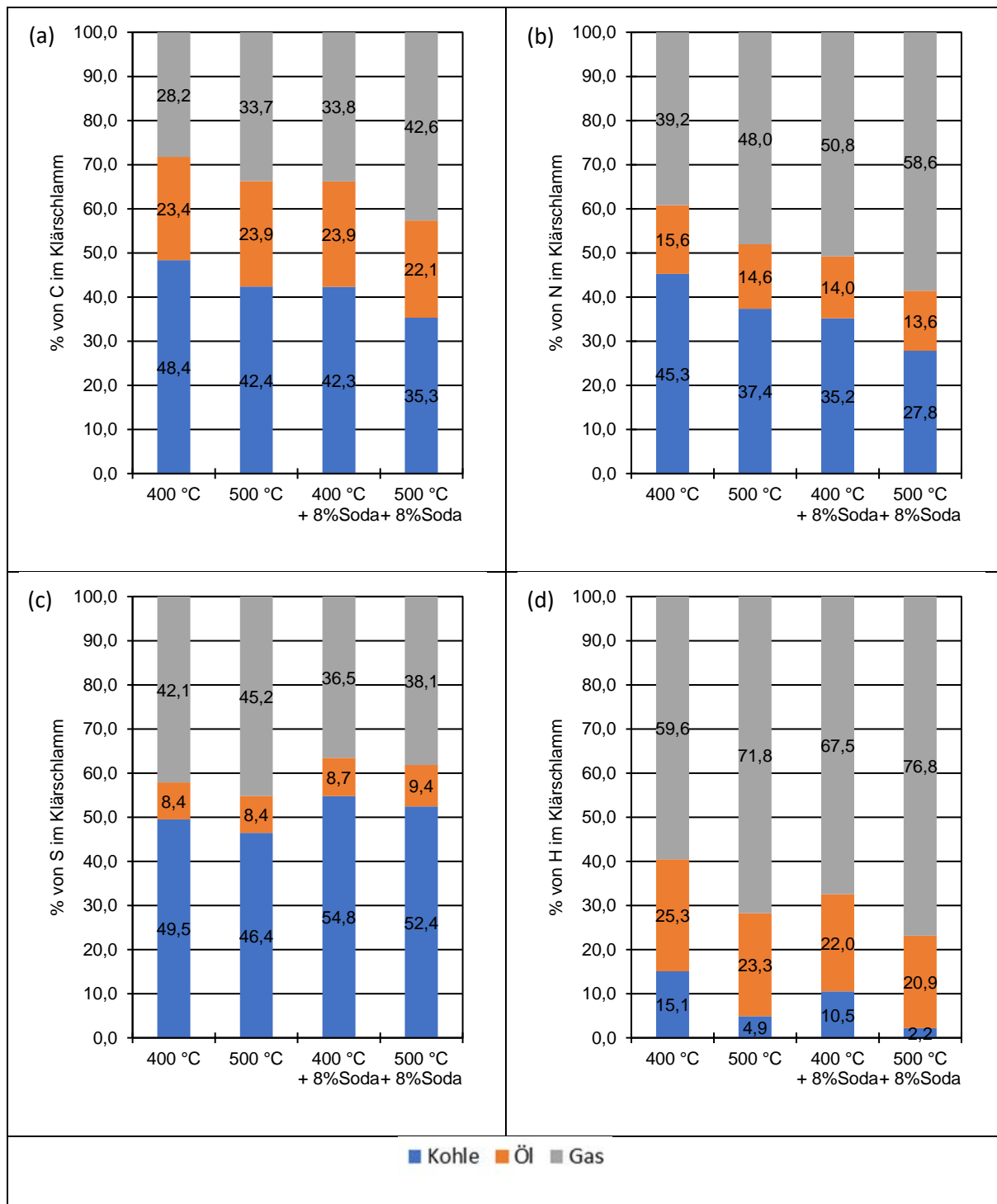


Abbildung 17: Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500 °C, mit und ohne Soda, des chemisch gefällten KS, auf den (a) C-, (b) N-, (c) S- und (d) H-Gehalt in der Kohle, Öl und Gas.

4.3.2. Energiebilanz

Abbildung 18 zeigt den Brennwert (H₀) der verschiedenen Kohlen (Abb. 18a) und Öle (Abb. 18b). Der Brennwert der unbehandelten KS liegt bei 14 MJ kg⁻¹ für Chem-P und bei 13,3 MJ kg⁻¹ für Bio-P (Abb. 18a). Durch eine NTK-Behandlung bei 400°C und 400°C mit Soda nimmt der Brennwert in beiden Fällen und für beide KS bis auf ca. 10 MJ kg⁻¹ ab. Durch eine 500°C-Behandlung und eine zusätzliche Soda-Additivierung sinkt der Brennwert sogar unter 10 MJ kg⁻¹.

Der Brennwert des Öls wird im Falle des Chem-P KS durch eine Soda Additivierung bei 400°C und durch eine höhere Temperatur erhöht. Er steigt von 39,4 auf 43-45 MJ kg⁻¹. Im Falle des Bio-P KS wird der Brennwert durch Soda nicht erhöht. Die höchsten Werte werden für 400°C und 500°C gefunden, sie liegen bei 55,7 und 56,1 MJ kg⁻¹.

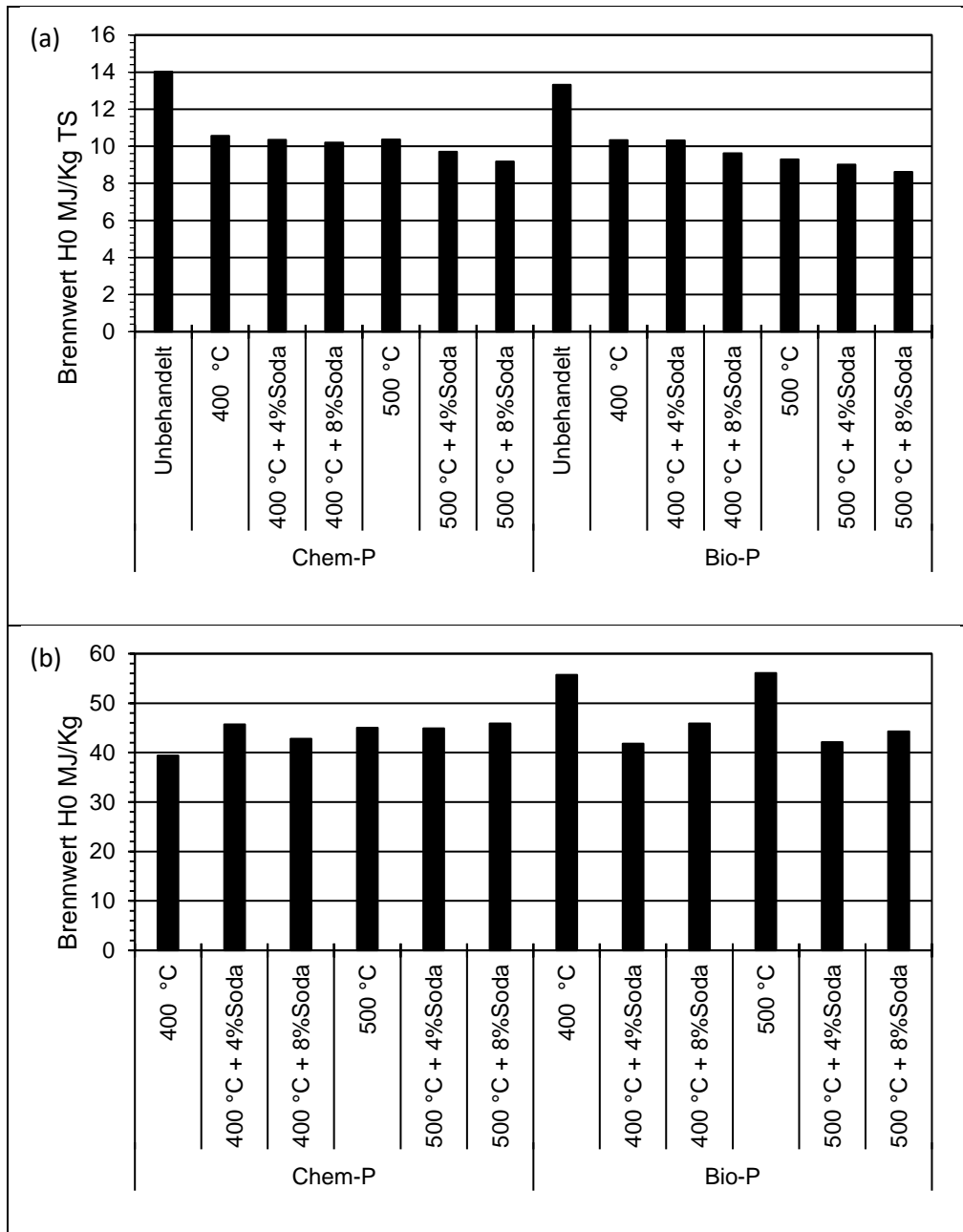


Abbildung 18: Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, mit und ohne Soda, des chemisch gefällten KS (Chem-P) und des biologisch gefällten KS (Bio-P) auf den Brennwert (H0) angegeben in MJ/kg in (a) der Kohle und (b) dem Öl.

Der Energieumsatz (Energiebedarf) der NTK ist in Tabelle 10 aufgezeigt. Dieser nimmt mit zunehmender Temperatur und Sodaapplikation zu.

Tabelle 10: Der Energieumsatz in % der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C, sowie mit und ohne Soda, des chemisch gefällten KS (Chem-P) und des biologisch gefällten KS (Bio-P).

	Chem-P	Bio-P
	%	%
400 °C	23,6	15,3
400 °C + 4%Soda	24,0	31,0
400 °C + 8%Soda	27,1	32,9
500 °C	22,2	16,3
500 °C + 4%Soda	28,2	36,3
500 °C + 8%Soda	29,7	37,7

4.4. Großtechnische Umsetzung, Container- und Feldversuche

Um die großtechnisch umgesetzten Produkte mit den Produkten aus dem Labor vergleichen zu können, wurde zunächst ein Klimakammerversuch mit Mais und Spinat durchgeführt (Abb. 19). Weiterhin wurde die Löslichkeit in NAC und CA untersucht (Ergebnisse nicht dargestellt).

Wie in Abbildung 19 zu erkennen ist, liegen signifikante Unterschiede zwischen den beiden nachbehandelten Produkten und der Variante ohne P-Düngung vor. Allerdings ist die optimale P-Düngung mit TSP signifikant besser als die beiden nachbehandelten Produkte. Verglichen mit den gleichen Produkten aus dem Labormaßstab sind hier lediglich 30% von TSP erreicht worden.

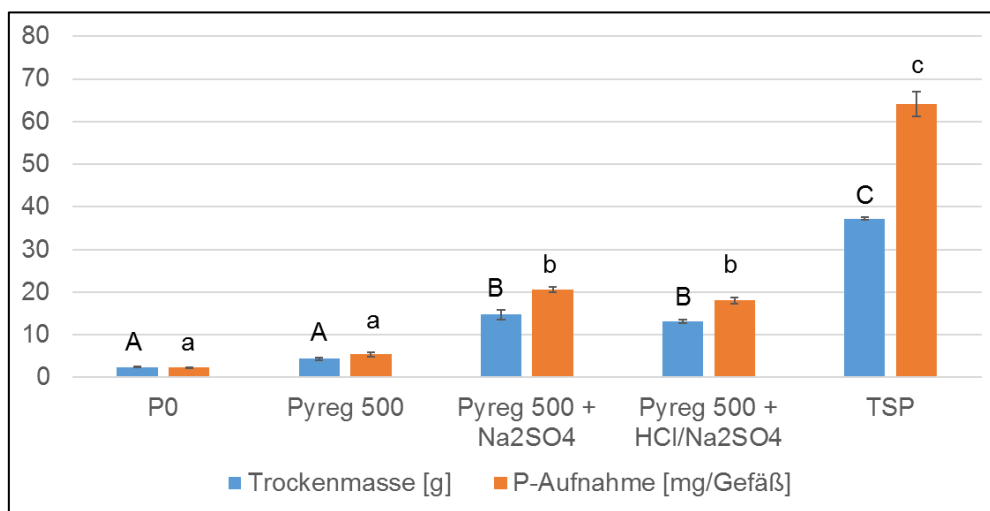


Abbildung 19: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf die Trockenmasse (ig pro Gefäß) sowie die P-Aufnahme (mg P pro Gefäß) von Mais im Gefäßversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).

4.4.1. Containerversuch

Im Containerversuch wurden die Produkte aus der großtechnischen Umsetzung geprüft, um eine Absicherung gegenüber den Feldversuchen zu erlangen. Dazu wurden, wie in Kapitel 3.8.2 beschrieben, über zwei Jahre fünf Pflanzenarten (Sommergerste, Spinat, Weidelgras, Mais, Raps) angebaut.

Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 20 und 21 dargestellt. Abbildung 20 zeigt die P-Aufnahme von allen angebauten Pflanzen (Sommergerste, Spinat, Weidelgras und Mais), außer Raps. Bei Betrachtung der einzelnen Pflanzenarten können keine signifikanten Unterschiede zwischen den Varianten festgestellt werden. Auch visuell konnten weder ein P-Mangel, noch Unterschiede festgestellt werden (für Bilder siehe Anhang, Abb. A9 - A12). Erst in Summe sind Trends wahrzunehmen, die sich teilweise statistisch beweisen lassen.

So sind keine signifikanten Unterschiede des BAM Na_2SO_4 Produkts zur P0 Variante festzustellen. Die Produkte Pyreg 550 °C und BAM $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ hingegen zeigen eine signifikante Düngewirkung und unterscheiden sich nicht von TSP. Nach eineinhalb Jahren wurden durch die vier in Abbildung 20 gezeigten Pflanzen zwischen 900 und 1000 mg P pro Container entzogen. Die ursprüngliche Düngung betrug 640 mg P pro Container (obere Bodenschicht mit 50 kg Boden); es wurde folglich mehr P entzogen als gedüngt wurde. Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass unter der gedüngten Bodenschicht von 50 kg, ca. 100 kg ungedüngter Boden liegen, der Einfluss auf die P-Nachlieferung haben kann.

Nach der Maisernte, wurde Raps angebaut, um den Effekt dieser Düngung zu untersuchen. Das Ergebnis ist in Abbildung 21 und 22 zu sehen. Der nach sechs Wochen geerntete Raps zeigt für alle Produkte signifikante Unterschiede zur P0 Variante, sowohl visuell (Abb. 22), als auch im Trockenmasseertrag und in der P-Aufnahme. Dabei nimmt die Düngewirkung wie folgt zu: Pyreg 550 °C < BAM Na_2SO_4 = BAM $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ < TSP.

Abbildung 23 zeigt das CAL-verfügbare Phosphat des ersten Experiments. Die CAL-P Werte vor der Aussaat von Sommergerste wurden an Bodenproben bestimmt, die nach einer einwöchigen Inkubation der Dünger und vor der Aussaat von Sommergerste gezogen wurden. Umgerechnet wurden ca. 12,8 mg P pro kg Boden (640 mg P pro Container, in den oberen 50 kg Boden) gedüngt; diese konnten bei den Produkten und dem Referenzdünger auch fast vollständig gefunden werden. Das BAM Produkt mit Na_2SO_4 zeigt hier sogar ca. 14 mg P kg^{-1} . Es ist gut zu erkennen, dass mit dem Anbau von Sommergerste ein erheblicher Anteil an Phosphat entzogen wurde. Bei der Kontrolle P0 waren es ca. 17% weniger verfügbares P, bei dem Pyreg Produkt 25%, beim BAM Na_2SO_4 -Produkt 38%, beim BAM $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Produkt 45% und bei TSP 42% (Abb. 23). In den Proben nach der Ernte der darauffolgenden Pflanzen wurde der Entzug dieser weniger deutlich. Die Abnahme des CAL-P ist in den Proben ab Spinat sehr viel geringer als der ersten Pflanze (Sommergerste).

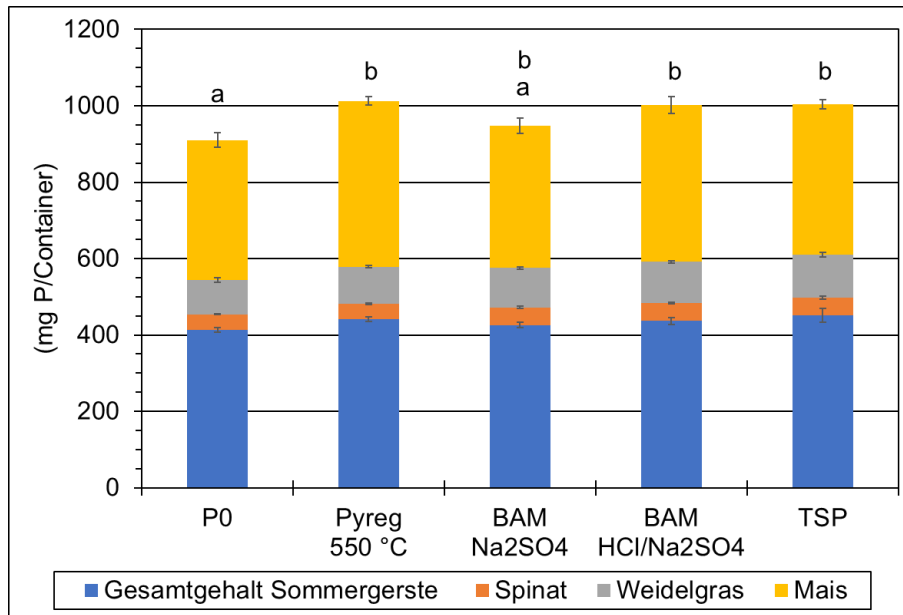


Abbildung 20: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf die P-Aufnahme (mg P pro Container) von Sommergerste, Spinat, Weidelgras und Mais im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).

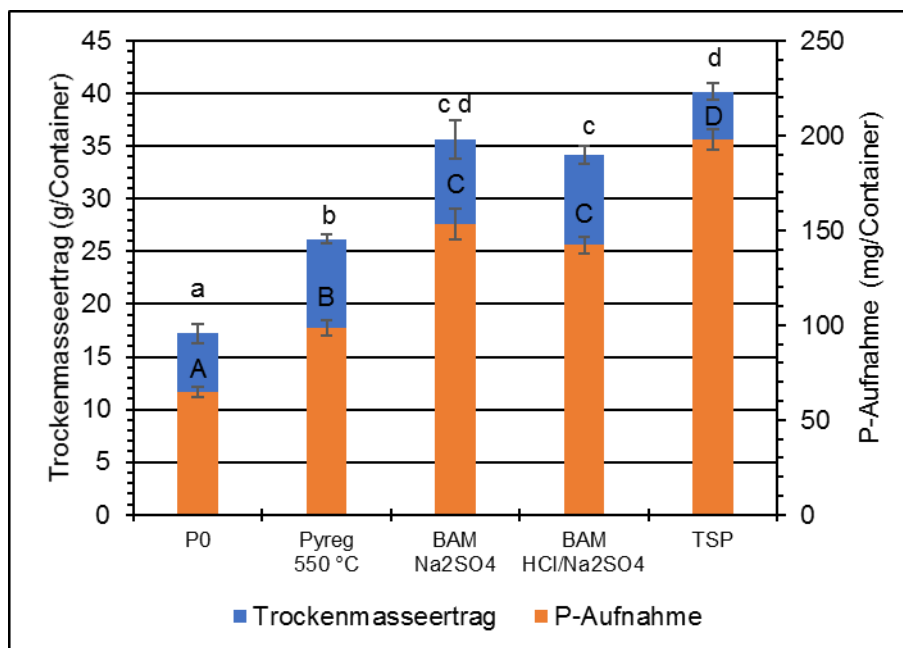


Abbildung 21: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf die Trockenmasse (in g pro Container) und die P-Aufnahme (mg P pro Container) von Raps im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder. Verschiedenen Buchstaben geben Signifikanzen zwischen den Varianten an. Statistische Analyse: ANOVA, Tukey-Test mit $n = 4$ ($p < 0,05$).



Abbildung 22: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf das Pflanzenwachstum von Raps im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat.

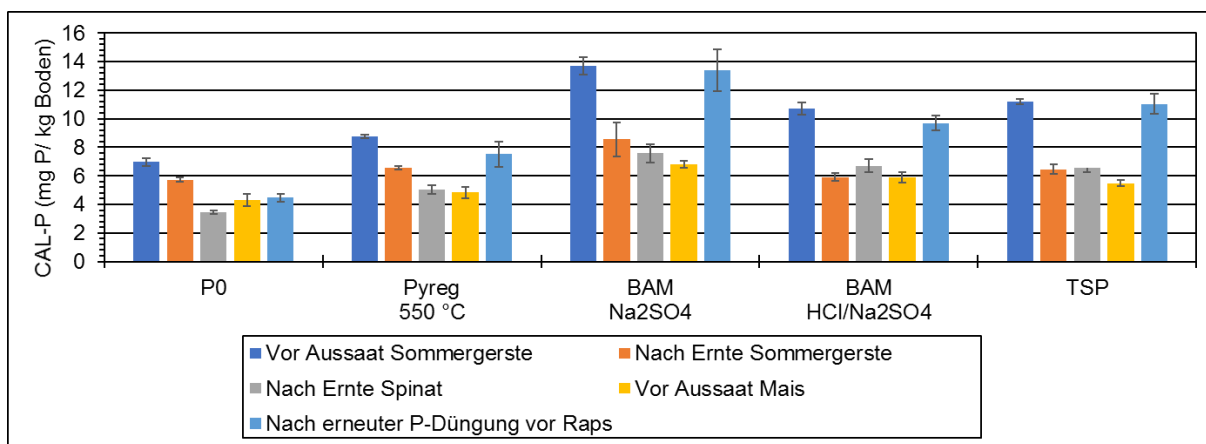


Abbildung 23: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf den CAL-extrahierbaren Phosphor vor der Aussaat von Sommergerste, nach der Ernte von Sommergerste, nach der Ernte von Spinat, vor der Aussaat von Mais und nach der erneuten Düngung vor Raps, im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat. Die Fehlerbalken geben die Standardfehler wieder.

4.4.2. Feldversuche

4.4.2.1. Gladbacherhof

Im Rahmen dieses Feldversuchs wurde das Produkt Pyreg 550 °C + BAM HCl/Na₂SO₄ in zwei Düngestufen getestet (20 und 40 kg ha⁻¹). Das Produkt soll im Rahmen der Ergebnisdarstellung der Einfachheit halber als KSA bezeichnet werden. Die im März 2015 angebaute Sommergerste wurde zur vollen Reife geerntet. Keiner der Ernteparameter weist Signifikanzen zwischen den Kontrollvarianten und dem Produkt auf, weshalb lediglich der Kornertrag exemplarisch gezeigt ist (Abb. 24). Auch das durch die CAL-Methode bestimmte pflanzenverfügbare P zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Varianten (Abb. 25).

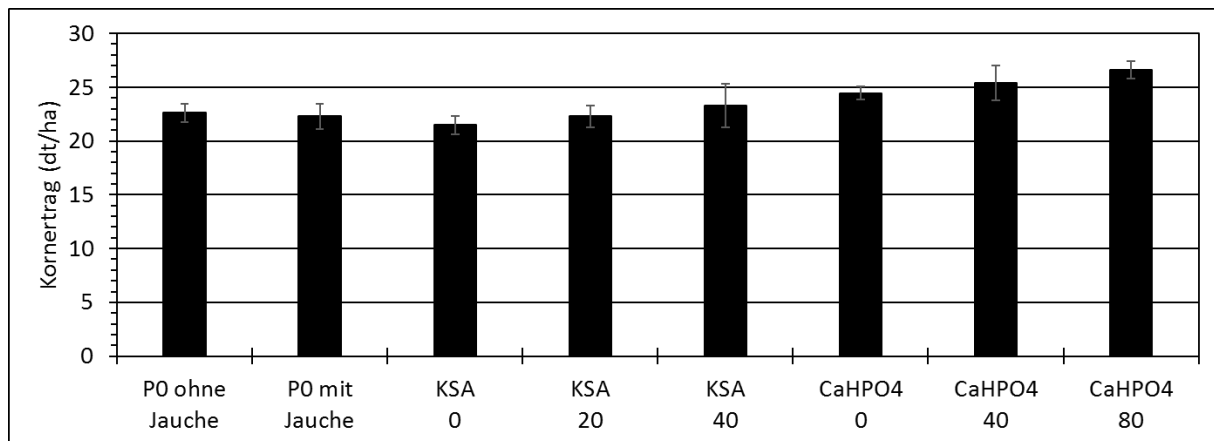


Abbildung 24: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + HCl/Na₂SO₄ (KSA) in drei Düngestufen (0, 20 und 40 kg ha⁻¹) auf den Kornertrag (dt ha⁻¹) von Sommergerste (*Hordeum vulgare*) im Feldversuch Gladbacherhof. P0 sind Kontrollvarianten ohne P-Düngung; CaHPO₄ ist ein P-Referenzdünger (0, 40 und 80 kg ha⁻¹). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).

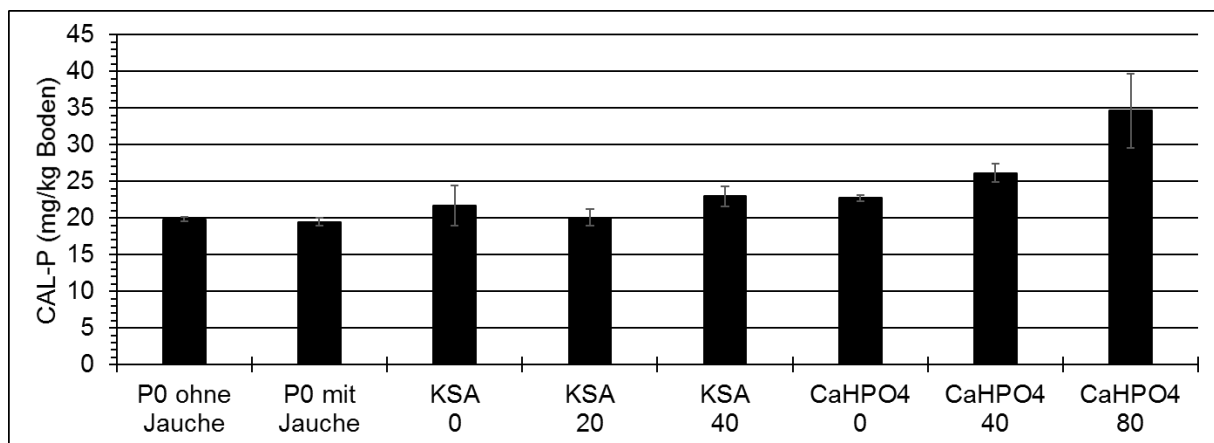


Abbildung 25: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + HCl/Na₂SO₄ (KSA) in drei Düngestufen (0, 20 und 40 kg ha⁻¹) auf den CAL-extrahierbaren P-Gehalt (mg P (kg Boden)⁻¹) im Boden vor Aussaat, im Feldversuch Gladbacherhof. P0 sind Kontrollvarianten ohne P-Düngung; CaHPO₄ ist ein P-Referenzdünger (0, 40 und 80 kg ha⁻¹). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).

4.4.2.2. Rödgen

Der Feldversuch in Rödgen startete im März 2016. Es wurde ein Kleegrasgemenge ausgesät, welches zu zwei Zeitpunkten geschnitten wurde. Der erste Schnitt wurde im Mai, der zweite Schnitt im Juli 2016 durchgeführt. In Abbildung 26 ist die Trockenmasse und die P-Aufnahme des zweiten Schnittes dargestellt. Es wurden in beiden Parametern keine signifikanten Unterschiede festgestellt, was bedeutet, dass keine Düngewirkung herausgestellt werden kann. Zieht man nun die reine P-Konzentration hinzu (Abb. 27), sind deutliche Trends erkennbar, dennoch lassen sich keine sicheren Aussagen bezüglich der Düngewirkung treffen.

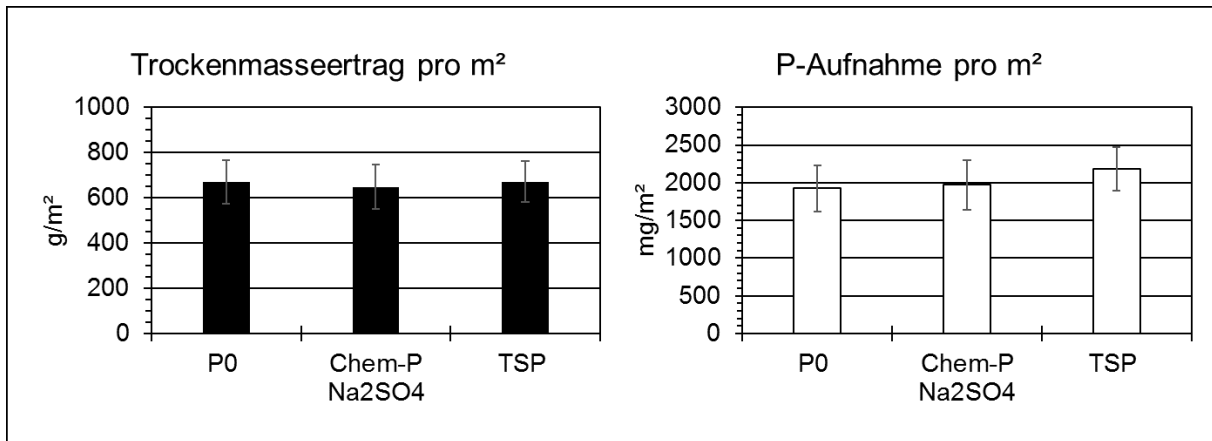


Abbildung 26: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + Na₂SO₄ (Chem-P Na₂SO₄) auf den Trockenmasseertrag (g m⁻²) und die P-Aufnahme (mg m⁻²) von Klee gras (zweiter Schnitt 2016) im Feldversuch Rödgen. P0 ist eine Kontrollvariante ohne P-Düngung; TSP ist ein P-Referenzdünger. Es wurden 145 kg P₂O₅ ha⁻¹ gedüngt (entsprechen ca. 63,3 kg P ha⁻¹). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).

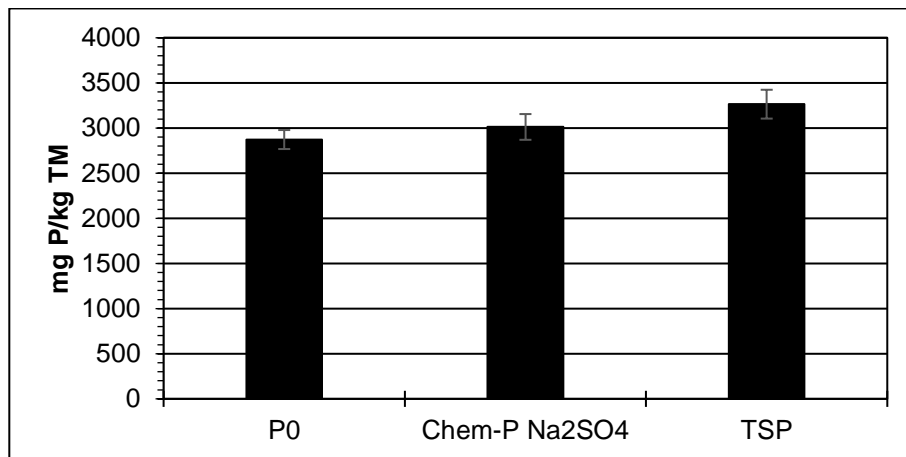


Abbildung 27: Einfluss des großtechnisch umgesetzten Produkts NTK 500°C + Na₂SO₄ (Chem-P Na₂SO₄) auf die P-Konzentration (mg P pro kg TM) von Klee gras (zweiter Schnitt 2016) im Feldversuch Rödgen. P0 ist eine Kontrollvariante ohne P-Düngung; TSP ist ein P-Referenzdünger. Es wurden 145 kg P₂O₅ ha⁻¹ gedüngt (entsprechen ca. 63,3 kg P ha⁻¹). Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder (n = 4).

4.5. Modellexperiment

In den Modellklärslämmen wurde durch Zugabe von CaCO₃ künstlich das Ca/P Verhältnis erhöht. Abbildung 28 zeigt die tatsächlichen Verhältnisse von Natrium, Calcium und Silizium zu P (mol/mol), in den drei Modellklärslämmen (FePO₄, AlPO₄ und Poly-P). Es waren Molverhältnisse von Calcium zu P von 0,8, 1 und 1,8 angestrebt, diese werden im Falle von AlPO₄ und Poly-P für das Verhältnis 1,8 überschritten, sodass hier ein Ca/P-Verhältnis von über 2 resultiert. Die Na/P-Verhältnisse liegen zwischen 1,5 und 2, die Si/P-Verhältnisse zwischen 1 und 2,5.

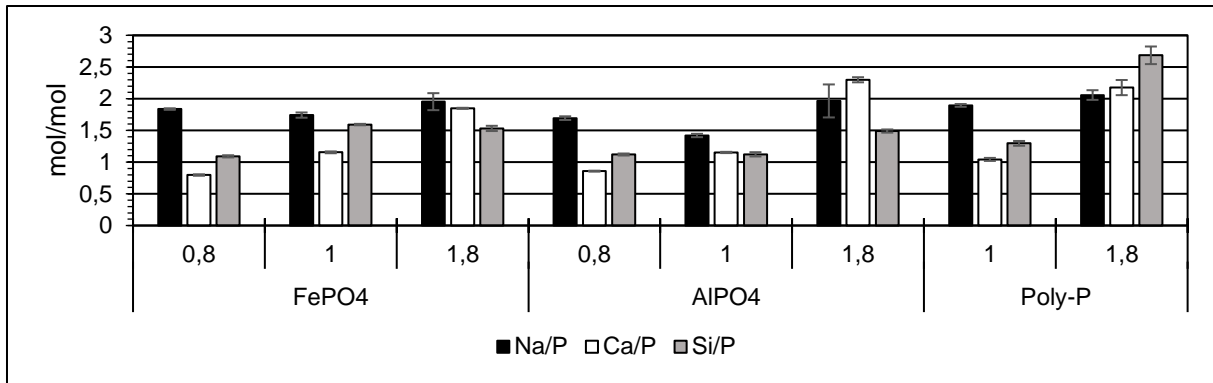


Abbildung 28: Verhältnisse von Natrium, Calcium und Silizium zu P (mol/mol) in den Modellklärschlämmen FePO₄, AlPO₄ und Poly-P. Die auf der Y-Achse gezeigten Verhältnisse sind die angestrebten Ca/P-Verhältnisse. Gezeigt ist der Standardfehler (n = 3).

Abbildung 29 zeigt den Trockenmasseertrag von Weidelgras im Neubauerexperiment. Die reinen Formen FePO₄, AlPO₄ und Poly-P zeigen eine deutliche Düngewirkung gegenüber der ungedüngten Variante (P0). FePO₄ und AlPO₄ weisen dabei gleiche Erträge auf, während Poly-P Erträge zeigt, die mit TSP vergleichbar sind. In den NTK-Varianten aller Modellklärschlämme nimmt der Ertrag mit zunehmendem Ca/P-Verhältnis ab. Die Na₂SO₄-Behandlungen zeigen hingegen keine eindeutigen Trends hinsichtlich des Einflusses des Ca/P-Verhältnisses. Für den FePO₄ Modellklärschlamm nimmt hier der Ertrag mit zunehmendem Ca/P-Verhältnis zu. Im Falle von AlPO₄ nimmt er erst zu und dann wieder ab; Für Poly-P nimmt er ab. Wenn die Na₂SO₄-Behandlungen mit den NTK-Behandlungen verglichen werden, dann ist für FePO₄ eine Zunahme durch die Nachbehandlung festzustellen, während für AlPO₄ sogar eine Abnahme festzustellen ist. Für Poly-P hat die Nachbehandlung nur bei einem Ca/P-Verhältnis von 1,8 eine negative Auswirkung.

Die P-Aufnahme ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Unterschiede zwischen den reinen P-Formen und den NTK-Behandlungen sowie den Nachbehandlungen sind durch die P-Aufnahmen noch deutlicher zu erkennen als durch die Erträge. Der Einfluss des Ca/P-Verhältnisses ist allerdings nur noch bei den NTK-Behandlungen des FePO₄-Schlammes sowie des Poly-P-Schlammes zu sehen. Für alle drei P-Formen ist durch eine NTK-Behandlung eine deutliche Zunahme der P-Aufnahme zu verzeichnen. Für FePO₄ wird diese durch eine Nachbehandlung sogar noch gesteigert. Im Falle von AlPO₄ bleibt die P-Aufnahme durch eine Nachbehandlung unverändert. Poly-P zeigt eine verringerte P-Aufnahme bei höheren Ca/P-Verhältnissen. Bei allen Varianten (außer TSP) ist eine klare Abnahme der P-Aufnahmen vom ersten zum zweiten Schnitt festzustellen. Am deutlichsten ist dies bei den reinen Formen FePO₄ und AlPO₄ zu sehen.

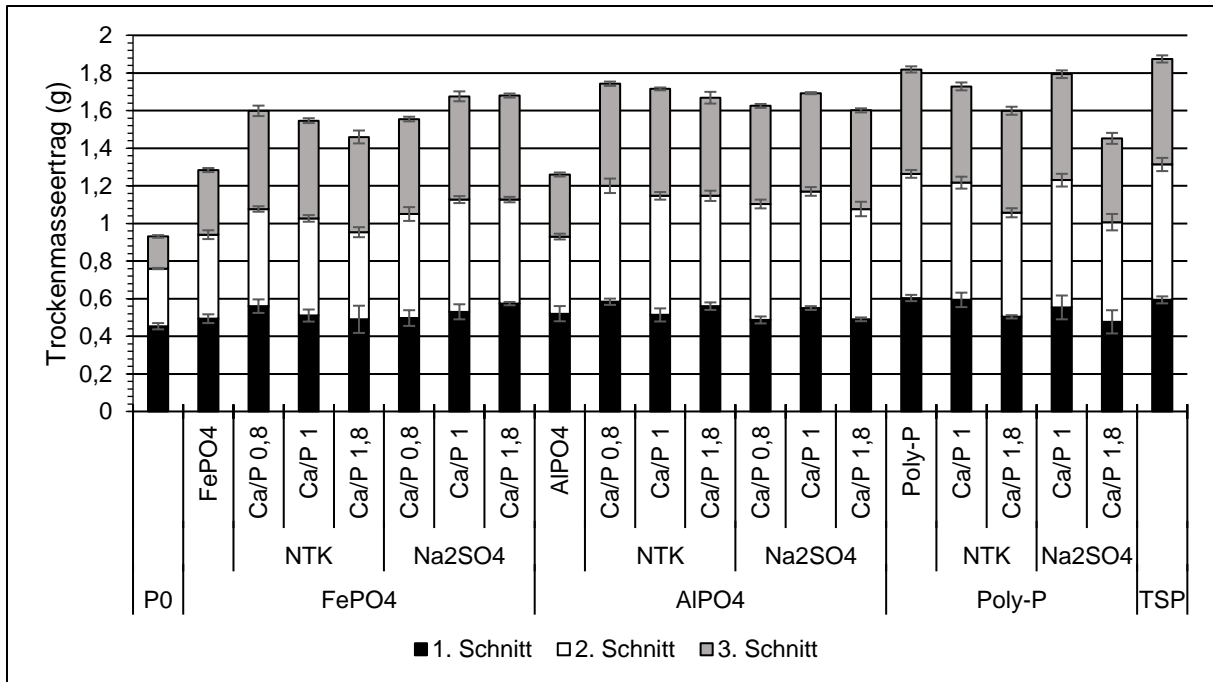


Abbildung 29: Einfluss von verschiedenen Ca/P-Verhältnissen (0,8, 1 und 1,8) in drei Modellklärschlamm (FePO₄, AIPO₄ und Poly-P) während der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 500°C und Nachbehandlung mit Na₂SO₄ bei 950°C auf den Trockenmasseertrag von Weidelgras (*Lolium multiflorum*) im Neubauerexperiment. Gezeigt sind drei Schnitte, mit einer Aufwuchszeit von jeweils 28 Tagen. Es wurden 100 mg P pro kg gedüngt. P0 ist eine Variante ohne Düngung, TSP ist eine Referenz-Variante mit Tripelsuperphosphat, FePO₄, AIPO₄ und Poly-P sind reine Phosphate als Referenz. Die Fehlerbalken geben Standardfehler an (n = 3).

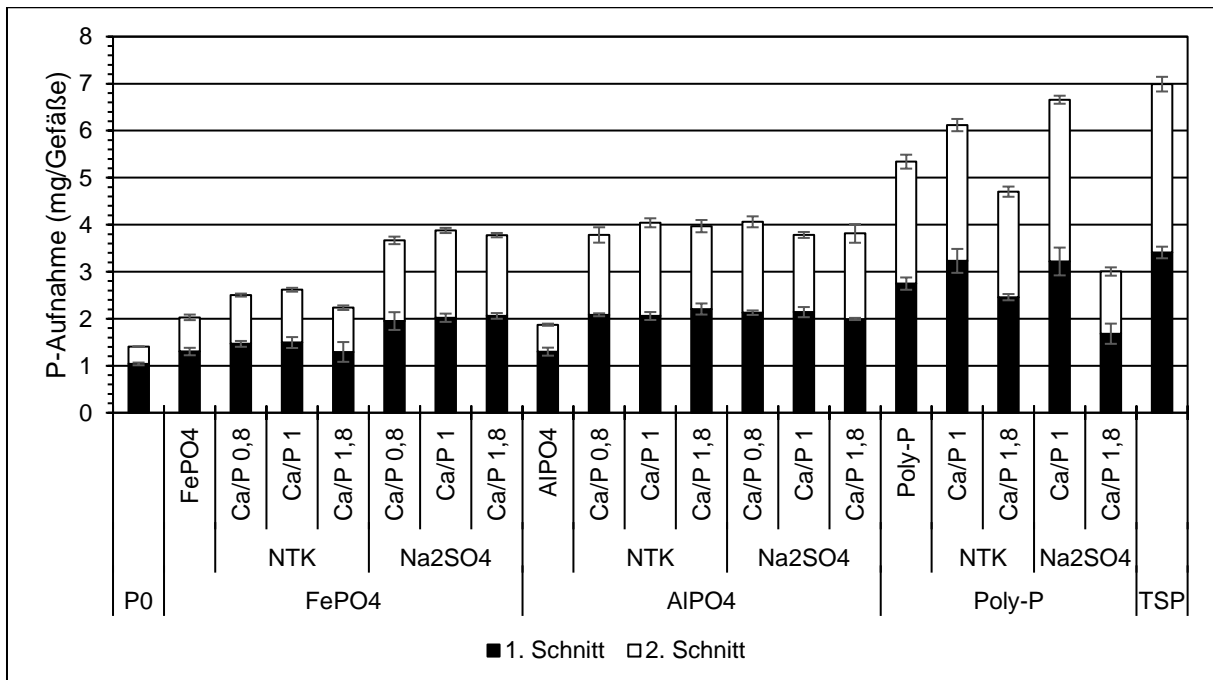


Abbildung 30: Einfluss von verschiedenen Ca/P-Verhältnissen (0,8, 1 und 1,8) in drei Modellklärschlamm (FePO₄, AIPO₄ und Poly-P) während der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 500°C und Nachbehandlung mit Na₂SO₄ bei 950°C auf die P-Aufnahme von Weidelgras (*Lolium multiflorum*) im Neubauerexperiment. Gezeigt sind zwei Schnitte, mit einer Aufwuchszeit von jeweils 28 Tagen. Es wurden 100 mg P pro kg gedüngt. P0 ist eine Variante ohne Düngung, TSP ist eine Referenz-Variante mit Tripelsuperphosphat, FePO₄, AIPO₄ und Poly-P sind reine Phosphate als Referenz. Die Fehlerbalken geben Standardfehler an (n = 3).

5. Diskussion

5.1. Phosphorrecycling

Der Erfolg des Phosphorrecyclings wird gemessen an der P-Löslichkeit sowie der P-Pflanzenverfügbarkeit des P-Recyclingprodukts. Diese zwei Parameter wiederum sind maßgeblich abhängig von den P-Verbindungen, die während des Recyclingprozesses aus den P-Verbindungen im Ausgangsklärschlamm entstehen. Diese Transformation ist von mehreren Prozessparametern beeinflusst, wie Temperatur und Additive, sowie der Sauerstoffgehalt der Reaktoratmosphäre (oxidative oder reduzierende Bedingungen). In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Klärschlämme mit unterschiedlicher P-Speziierung untersucht (Chem-P und Bio-P). Im Chem-P KS dominieren Eisenphosphate und Phosphate die mit Eisen assoziiert sind, während in Bio-P vornehmlich Aluminiumphosphate dominieren (konnte nur mittels P-Fraktionierung festgestellt werden). Neben diesen beiden dominierenden P-Verbindungen liegen in beiden KS auch Calciumphosphate und organische Phosphate vor.

5.1.1. Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung auf das Phosphorrecycling

Durch eine Niedertemperaturkonvertierung (NTK) bei 400 und 500°C verändert sich die P-Löslichkeit und P-Pflanzenverfügbarkeit signifikant. Für beide KS gilt, dass durch eine reduktive 400°C-Behandlung die P-Pflanzenverfügbarkeit für Mais, aber auch in einem nachgeschalteten Anbau für Spinat, gesteigert werden kann (Abb. 10 und 11). Die P-Löslichkeit in NAC, CA und Wasser nimmt stark ab, während die Löslichkeit in FA bei Chem-P (Abb. 8) unverändert bleibt und bei Bio-P zunimmt (Abb. 9). Die P-Fractionen Al-P, Fe-P und Ca-P verändern sich durch eine 400°C-Behandlung nur geringfügig, sodass die Veränderung in der Bildung einer anderen P-Verbindung begründet liegen muss (Abb. 4 und 5). Eine Hypothese dahingehend ist die Bildung von kondensierten Phosphaten, wie Di-, Tri-, Poly- und Metaphosphaten, durch eine pyrolytische Umsetzung bei 400°C. Diese bilden sich aus primären Phosphaten, sekundären Phosphaten (Ortho-Phosphate) und organischen Polyphosphaten, die im Ausgangsklärschlamm vorliegen und unter reduzierenden Bedingungen durch Kondensation und Polymerisation entstehen. Di- und Tri-Phosphate haben nachweislich eine gute Pflanzenverfügbarkeit (Torres-Dorante et al., 2005). Andere Autoren haben ebenfalls eine Bildung von Pyrophosphaten (Diphosphaten) unter ähnlichen Bedingungen festgestellt (Qian und Jiang, 2014; Huang und Tang, 2015). Qian und Jiang (2014) haben ebenso angenommen, dass diese Pyrophosphate aus organischen Phosphaten und Ortho-Phosphaten während einer Pyrolyse entstehen.

Bei 500°C ist die Pflanzenverfügbarkeit für Mais gegenüber der 400°C-Behandlung geringer. Die Abnahme der Pflanzenverfügbarkeit mit einer Steigerung der Temperatur von 400 nach 500°C kann durch eine Zunahme der Calciumphosphate (wie Whitlockit) erklärt werden;

diese wurden mittels P-Fraktionierung und XRD-Analyse gefunden. Cao und Harris (2010) haben eine pyrolytische Umsetzung von Wirtschaftsdüngern zwischen 350 und 500°C untersucht und konnten ebenfalls eine Zunahme der Calciumphosphate (wie Whitlockit) feststellen. Wang et al. (2012) stellten ebenfalls fest, dass die P-Verfügbarkeit von Biokohlen für Weidelgras mit zunehmender Pyrolysetemperatur abnimmt. Setzt man voraus, dass im Ausgangsklärschlamm neben den Fraktionen Al-P, Fe-P und Ca-P auch ein großer Anteil organische Polyphosphate und primäre und sekundäre Phosphate vorliegen, dann ist anzunehmen, dass diese Phosphate unter den um 100°C höheren Bedingungen deutlich weniger kondensieren und polymerisieren, also weniger gut verfügbare Di- und Triphosphate im Produkt vorliegen.

Der Einsatz von Na_2CO_3 während der Pyrolyse führt zu einer geringeren P-Pflanzenverfügbarkeit verglichen zu einer Behandlung ohne Na_2CO_3 . Ebenso, wie bei einer Behandlung ohne Na_2CO_3 , steigt der Anteil der Ca-P Fraktion. Zusätzlich nehmen aber auch die Anteile an wasserlöslichen Phosphaten und mit Aluminium assoziierten Phosphaten (Al-P) zu. Bezüglich der Zunahme der wasserlöslichen Fraktion und der Abnahme der Fe-P Fraktion, wird die Annahme gemacht, dass Na_2CO_3 während der Pyrolyse bei 500°C mit Eisenphosphaten reagiert und wasserlösliches Na_2HPO_4 entsteht. Allerdings reicht der Anteil an entstandenen wasserlöslichen Phosphaten nicht aus, um die Düngewirkung des Produkts zu erhöhen.

Der Anbau von Spinat zeigt für den biologisch gefällten KS (Bio-P), dass in einem nachgeschalteten Versuch der Ertrag sowie die P-Aufnahme des 500°C-Produkts, aber auch des 500°C + Soda Produkt gestiegen ist (siehe Anhang Abb. A5 und A6). Hier werden für alle NTK-Kohlen 100% von TSP im Ertrag erzielt.

5.1.2. Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung auf das Phosphorrecycling

Eine oxidative Behandlung mit MgCl_2 führt in allen Fällen zu einer schlechten P-Pflanzenverfügbarkeit von Mais, die sich im Falle des chemisch gefällten KS (Chem-P) sogar nicht signifikant von einer Variante ohne P-Düngung unterscheidet (Fig. 10 und 11). Diese schlechte Düngewirkung ist auf die P-Verbindungen zurückzuführen, die unter den oxidativen Bedingungen, mit MgCl_2 und hohen Temperaturen entstehen. Zusätzlich ist die schlechte P-Verfügbarkeit dieser Produkte im P-Mangel von Mais zu sehen (Bilder nicht gezeigt). Die bei dieser Behandlung entstehenden Verbindungen sind im chemisch gefällten KS (Chem-P) hauptsächlich Chlorapatit, Stanfieldit und Whitlockit. Im Falle von Bio-P konnte neben Chlorapatit auch Farringtonit gefunden werden (Abb. 6 und 7). Letztere Verbindung hat nachweislich eine bessere Verfügbarkeit als Chlorapatit und erklärt möglicherweise warum die MgCl_2 -Behandlungen von Bio-P eine etwas bessere Pflanzenverfügbarkeit

aufweist (Vogel et al., 2013). Peplinski et al. (2009) stellten fest, dass unter denselben Bedingungen und unter dem Einfluss steigender Temperatur eine Reaktionssequenz von Whitlockit über Chlorspodiosit hinzu Chlorapatit abläuft. Chlorspodiosit stellt bei dieser Sequenz ein Intermediat dar, welches unter hohen Temperaturen ($>950^{\circ}\text{C}$) nicht mehr gefunden wird. Whitlockit sollte demzufolge unter hohen Temperaturen auch nicht mehr zu finden sein. Vogel et al. (2010) konnte hingegen unter den gleichen Bedingungen wie in der vorliegenden Arbeit ebenfalls Whitlockit unter hohen Temperaturen detektieren. Der Grund dafür, dass nicht alles P in Calciumphosphaten mit einem Ca/P-Verhältnis von 1 (wie Chlorapatit) gefunden wurde, sondern auch in Phosphaten mit unterschiedlichen Anteilen an verschiedenen Kationen (Ca, K, Mg, etc.), ist in den niedrigen Ca/P-Verhältnissen der Schlämme zu finden (Chem-P: 0,9; Bio-P: 0,46; siehe Tabelle 6 und 7). Bio-P weist zusätzlich ein höheres Mg/P-Verhältnis von 0,77 auf, was die Anwesenheit von Farringtonit erklärt (Tab. 7). Die in diesen Produkten hauptsächlich gefundenen Phosphate (Chlorapatit, Whitlockit und Stanfieldit) sind unter dem pH-Wert von 6,7 stabil. Es finden folglich so gut wie keine Lösungsprozesse statt, weder während der Inkubationswoche, noch während des Pflanzenaufwuchs von Mais. Durch den Anbau von Mais und anschließend Spinat ist eine deutliche Abnahme des pH-Werts festzustellen. Für Chem-P liegt ein pH von 7 vor der Aussaat von Mais vor. Nach der Ernte liegt dieser bei 6,5 und nach der Ernte von Spinat bei 6 (siehe im Anhang Abb. A7). Für den biologisch gefällten KS liegt dieser vor Mais bei 6,5. Nach der Ernte von Mais ist dieser auf knapp unter 6 gesunken und liegt nach Spinat bei 5. Im Falle des Bio-P KS reicht diese pH-Wert-Absenkung möglicherweise aus, um erste Lösungsprozesse in Gang zu setzen, was sich in den deutlich höheren relativen Erträgen und P-Aufnahmen für Spinat der MgCl_2 -Produkte bemerkbar macht (siehe Anhang Abb. A6). Es ist denkbar, dass sich hier zum einen der Farringtonit, aber auch die eben beschriebene mögliche Lösung von schwerlöslichen Calciumphosphaten positiv auf das Pflanzenwachstum ausgewirkt haben könnte.

Die Na_2SO_4 -Behandlungen weisen alle signifikant bessere P-Pflanzenverfügbarkeiten für Mais auf, als die MgCl_2 -Behandlungen. Verglichen mit den 500°C -NTK-Behandlungen (Vorbehandlung) sind im Falle von Chem-P signifikant höhere P-Pflanzenverfügbarkeiten zu verzeichnen, während im Falle von Bio-P maximal gleiche P-Pflanzenverfügbarkeiten erreicht werden. Dies hängt maßgeblich von den P-Verbindungen ab, die während der Umsetzung entstehen. Prinzipiell wurde die Bildung von CaNaPO_4 durch die Applikation des Na-Donators (Na_2SO_4) angestrebt, da diese Verbindung eine hohe Pflanzenverfügbarkeit aufweist. Dieser Behandlung liegen Untersuchungen von Stemmann et al. (2015) zugrunde, die die Bildung von CaNaPO_4 in Abhängigkeit des Na/P-Verhältnisses zeigen. Durch Erhöhung des Na/P-Verhältnisses mittels Applikation von Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 konnte in der genannten Studie die Löslichkeit von Klärschlammaschen in alkalischem Ammoniumcitrat

erhöht werden. Es wurde festgestellt, dass das Na/P-Verhältnis deutlich über 1 liegen sollte, da sich Nebenreaktionen des Natriums mit Silizium negativ auf die Bildung von CaNaPO_4 auswirken. In der vorliegenden Arbeit wurde im Chem-P Schlamm ein Na/P-Verhältnis von 1 und im Bio-P KS von 2 eingestellt (der Bio-P KS weist eine deutlich höhere Si-Konzentration auf). Zunächst soll der chemisch gefällte KS betrachtet werden. Hier wurde zwar CaNaPO_4 gefunden, es bildete sich aber auch Whitlockit und $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ (Abb. 6). Die beiden zuletzt genannten P-Verbindungen sind Phosphate mit unterschiedlichen Anteilen an Ca, Mg und Na. Es wird vermutet, dass der Umsetzung die Reaktionssequenz von Whitlockit über $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ hinzu CaNaPO_4 zugrunde liegt, dass aber aufgrund der Reaktion von Na mit Si und dem relativ geringen Ca/P-Verhältnis relativ wenig CaNaPO_4 entstanden ist. Ca ist hier substituiert durch andere Erdalkalimetalle. In den Produkten des Bio-P KS wurde kein CaNaPO_4 gefunden. Hier liegen ein höheres Si/P und ein kleineres Ca/P-Verhältnis vor. Es war folglich nicht genug Ca und Na vorhanden, sodass sich kein CaNaPO_4 bilden konnte, sondern P-Verbindungen in denen diese Elemente durch andere Erdalkalimetalle (wie Magnesium) ersetzt wurden. Außerdem wurde Nephelin festgestellt, was die Inkorporation von Na in Silikate zeigt.

Eine Kombination aus HCl und Na_2SO_4 führt im Falle des chemisch gefällten KS (Chem-P) zu signifikant höheren P-Pflanzenverfügbarkeiten für Mais (Abb. 10). Für Bio-P KS unterscheidet sich diese Variante nicht von der ohne HCl (Abb. 11). In beiden Varianten wurde kein CaNaPO_4 detektiert, stattdessen wurde in Chem-P $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ und Whitlockit, und in Bio-P $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ gefunden. Da keine quantitative Analyse der P-Formen vorliegt, sondern lediglich eine qualitative, können nur Mutmaßungen über die Menge und Anteile der entstandenen P-Verbindungen angestellt werden. Es wird vermutet, dass im Produkt des Chem-P KS weniger Whitlockit und deutlich mehr $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ vorliegt, da die P-Pflanzenverfügbarkeit relativ hoch ist und Whitlockit unter den vorliegenden Bedingungen eher eine schlechte Verfügbarkeit aufweist. Weiterhin wird vermutet, dass die Verfügbarkeit von $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ deshalb höher ist als die von Whitlockit. Für Bio-P wird vermutet, dass die Ausbeute des entstandenen $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ deutlich geringer ist. Diese Annahme wird unterstützt durch das sehr niedrige Ca/P-Verhältnis. $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$ stellen Intermediate der Reaktion von Whitlockit hinzu CaNaPO_4 dar und haben beide aufgrund der vorliegenden Pflanzenversuche schlechtere Verfügbarkeiten als das angestrebte Endprodukt.

5.2. Schadstoffabreicherung

5.2.1. Schwermetalle

5.2.1.1. Leichtflüchtige Schwermetalle: Quecksilber, Cadmium und Blei

Quecksilber wird durch alle Varianten der Niedertemperaturkonvertierung bis zu 90% abgereichert (HMR_{NTK} -Werte). Dies ist mit dem niedrigen Siedepunkt von Hg zu erklären, der bei 357°C liegt. Es ist ein sehr leicht flüchtiges Element, welches sogar ohne Nachbehandlung auf dem Produkt entfernt werden kann. Eine Na_2CO_3 -Applikation während der NTK hat keinen zusätzlichen Effekt auf die Abreicherung von Hg. Es ist anzunehmen, dass durch die thermochemischen Nachbehandlungen Quecksilberreste aus den NTK-Produkten entfernt werden können; in der vorliegenden Arbeit wurde allerdings eine sekundäre Anreicherung durch die Nachbehandlungen festgestellt. Es wird vermutet, dass diese sekundäre Kontamination durch einen Probenaufbereitungsschritt stattgefunden hat.

Cadmium wird durch NTK-Behandlungen bei 400 bis 500°C und mit Soda als Additiv bis ca. 10% abgereichert. Dies kann mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen über das Verhalten von Cadmium während der pyrolytischen Umsetzung erklärt werden (siehe Anhang, Abb. A14). Wenn davon ausgegangen wird, dass Cd in Form von CdO oder $CdCO_3$ im KS vorliegt, zeigen die thermodynamischen Berechnungen, dass diese Formen während der Pyrolyse reduziert werden. Diese Reaktionen beginnen oberhalb von 150°C und werden durch Kohlenstoff-Abbauprodukte (C und CO) gesteuert. Als Resultat dieser Reaktionen entsteht elementares Cd, wie auch von Zielińska und Oleszczuk (2015) gezeigt wurde. Dieses elementare Cd beginnt bei ca. 400°C in die Gasphase überzugehen, allerdings ist der Anteil an Cd, der sich in der Gasphase befindet bei ca. 10%. Cadmium wird erst ab ca. 1000°C komplett evaporiert sein. Mit diesen Berechnungen als Grundlage, wird vermutet, dass Cadmium in den NTK-Produkten zu einem großen Teil in seiner elementaren Form vorliegt. Diese Vermutung steht allerdings einer Aussage von Zielińska und Oleszczuk (2015) gegenüber, in der vermutet wird, dass CdO erst oberhalb von 600°C zersetzt wird.

Die Nachbehandlungen der beiden KS zeigen hohe HMR_{TCN} -Werte für Cd, wobei die $MgCl_2$ und HCl-Behandlungen höhere Abreicherungen erreichen als die reinen Na_2SO_4 -Behandlungen. $MgCl_2$ und HCl werden unter oxidativen Bedingungen benutzt. Unter diesen Bedingungen würde sich sofort wieder CdO bilden. Die Additive bewirken allerdings beide eine Chlorierung von Cadmium, wobei $CdCl_2$ entsteht. Letzteres hat einen Siedepunkt von 970°C. Thermodynamische Berechnungen von Adam et al. (2009) zeigen, dass $CdCl_2$ bei 700°C anfängt in die Gasphase überzugehen und erst bei 1100°C komplett gasförmig vorliegt.

Na_2SO_4 wird unter reduktiven Bedingungen bei 950°C verwendet. Es wird vermutet, dass das in der NTK-Kohle vorliegende elementare Cd unter diesen Bedingungen sublimiert, was durch die hohen Abreicherungsraten bestätigt wird.

Es wird angenommen, dass Blei hauptsächlich als PbO oder als PbCO_3 in den KS vorliegt. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen, dass sich diese Verbindungen zwischen $50-150^\circ\text{C}$ zersetzen und elementares Pb zurückbleibt (siehe Anhang, Abb. A14). Dieses Blei sollte erst ab einer Temperatur von ca. 800°C sublimieren. In der vorliegenden Arbeit wurde für Bio-P bei den untersuchten Temperaturen ($400-500^\circ\text{C}$) keine Abreicherung von Pb festgestellt. Für Chem-P hingegen konnten HMR_{NTK} -Werte von ca. 73% gefunden werden.

Die Nachbehandlungen zeigen unterschiedliche Ergebnisse. Die oxidativen Behandlungen mit MgCl_2 und HCl zeigen hohe Abreicherungsraten für beide KS (Tab. 8 und 9). Auch hier würde sich aus dem in der NTK-Kohle vorliegenden elementaren Pb höchstwahrscheinlich direkt PbO bilden. Aber durch die Chlorierung entsteht PbCl_2 , welches einen niedrigeren Siedepunkt von 950°C aufweist (PbO : 1470°C). Nach Adam et al. (2009) fängt PbCl_2 ab 700°C an in die Gasphase überzugehen und ist bei ca. 1000°C komplett evaporiert.

Eine Na_2SO_4 -Behandlung unter reduktiven Bedingungen zeigt relativ geringe HMR_{TCN} -Werte. Vogel et al. (2016) zeigten ebenso geringe Pb-Abreicherungsraten für Na_2SO_4 -Behandlungen, dies wird aber auf das fehlende Reduktionsmittel zurückgeführt. In der vorliegenden Arbeit fungiert die NTK-Kohle selbst als Reduktionsmittel, weshalb eine andere Erklärung für die niedrigen HMR_{TCN} -Werte gefunden werden muss. Ein Grund dafür könnte die Entstehung von PbS sein. Diese Verbindung hat einen sehr hohen Siedepunkt von 1281°C und könnte unter den Bedingungen eine hohe Stabilität aufweisen.

Die Unterschiede zwischen den beiden untersuchten KS in den Abreicherungsraten und im Verhalten von Pb während einer Behandlung, können möglicherweise von Unterschieden in der Elementzusammensetzung herrühren. Bio-P wurde in der Abwasserreinigung mit Al-Salzen nachgefällt, während Chem-P mit Eisen-Salzen gefällt wurde. Diese Fällungen machen sich in den Konzentrationen der jeweiligen zur Fällung genutzten Elemente bemerkbar. Die Al-Konzentration in Bio-P ist demnach 4,6-mal höher als in Chem-P. Yao und Naruse (2005) untersuchten KS auf ihr Verhalten während thermischer Behandlungen und fanden heraus, dass Pb und Cd in Aluminosilikate eingebunden werden können ($\text{PbO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ and $\text{CdO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$). Dies könnte ebenso in der vorliegenden Arbeit ein Grund für die niedrigeren Abreicherungsraten des Bio-P-Schlammes sein, zumal durch eine XRD-Analyse Aluminosilikate gefunden wurden (Nephelin).

5.2.1.2. *Mittelflüchtige Schwermetalle: Kupfer und Zink*

Die Schwermetalle Kupfer und Zink, die nach Fraissler et al. (2009) von mittelmäßiger Flüchtigkeit sind, lassen sich durch NTK-Behandlungen bei 400, bzw. 500°C nur sehr schlecht abreichern, sodass Abreicherungsraten von nur ca. 5% erreicht werden (siehe HMR_{NTK} in Tab. 8 und 9). Andere Studien stellten eine klare Temperaturabhängigkeit in der Kupfer- und Zink-Abreicherung fest. Zielińska und Oleszczuk (2015) untersuchten dahingehend das Verhalten dieser beiden Schwermetalle unter Pyrolysebedingungen in einem Temperaturspektrum von 500-700°C und konnten feststellen, dass sich beide Metalle bis zu einer Temperatur von 600°C signifikant anreichern und erst ab 700°C eine leichte Abreicherung eintritt. Adam et al. (2009) sowie Nowak et al. (2011) untersuchten diesen Sachverhalt in einer Temperaturspanne von 750-1000°C. Sie stellten fest, dass beide Schwermetalle mit zunehmender Temperatur bis 90% abgereichert werden können (Nowak et al., 2011; Adam et al., 2009). Nennenswerte Abreicherungsraten traten dabei allerdings erst oberhalb von 800°C ein.

Durch den Einsatz von $MgCl_2$ oder HCl in der thermochemischen Nachbehandlung ist es möglich Cu und Zn zu chlorieren und dadurch den Siedepunkt drastisch zu senken (Cu: 2595°C → $CuCl$: 1400°C; Zn: 908,5°C → $ZnCl_2$: 732°C) (Nowak et al., 2011). Thermodynamische Berechnungen von Adam et al. (2009) zeigen, dass $CuCl$ oder $CuCl_2$ mit zunehmender Temperatur von 500-1500°C zunehmend in die Gasphase übergehen. Allerdings sollen bei 900°C erst ca. 10% des Cu evaporiert sein und erst bei 1400°C 90% erreicht werden. Die Erkenntnisse der obengenannten Arbeiten über hohe Abreicherungsraten von Cu und Zn durch Zugabe von Cl-Donatoren ($MgCl_2$ oder $CaCl_2$) unter hohen Temperaturen, wie z.B. eine Abreicherungsrate für Cu von 60% und für Zn von 90% bei 900°C (Nowak et al., 2011), oder von 90% für beide Schwermetalle bei einer Temperatur von 1000°C (Adam et al., 2009), werden in der vorliegenden Arbeit nur für Zn erreicht. Hier wurden HMR_{TCN} -Werte für Zn der $MgCl_2$ -Behandlungen von 59-100% für Chem-P und 43-59% für Bio-P gefunden. Für Cu wurden Werte von -3-10% für Chem-P und -14-20% für Bio-P gefunden (Tab. 8 und 9).

Die HCl -Behandlungen haben deutlich höhere Cu-Abreicherungsraten; diese liegen zwischen 4 und 23% für Chem-P und zwischen 15 und 42% für Bio-P gefunden (Tab. 8 und 9). Die Zn-Abreicherungsraten liegen zwischen 64 und 87% für Chem-P und zwischen 52 und 86% für Bio-P (Tab. 8 und 9). Vogel und Adam (2011) haben ebenfalls höhere Abreicherungsraten von Cu und Zn für HCl -Gas als Cl-Donator gefunden.

5.2.1.3. *Schwerflüchtige Schwermetalle: Nickel und Chrom*

Die nach Fraissler et al. (2009) als schwerflüchtige Schwermetalle eingestuft Nickel und Chrom, konnten durch eine NTK bei 400 und 500°C, und mit Na_2CO_3 nicht abgereichert

werden. Die hohen negativen Abreicherungsraten (HMR_{LTC}) von Ni deuten auf eine sekundäre Akkumulation hin, die wahrscheinlich mit dem Material zu erklären ist, aus dem der Pyrolysereaktor besteht. Als Werkstoff wurde ein korrosionsbeständiger austenitischer Stahl verwendet (1.4571), der einen Masseanteil von 16,5-18,5% Cr und 10,5-13,5% Ni aufweist. Es ist denkbar, dass bei den untersuchten Pyrolysetemperaturen von 400-500°C Teile dieser Legierung (vor allem Ni) die Probe kontaminierten.

Die Nachbehandlungen konnten die in den NTK-Kohlen vorliegenden Ni- und Cr-Frachten nicht abreichern. Auch hier wurden, mit einzelnen Ausnahmen, negative HMR_{total} -Werte gefunden. Ähnliche Ergebnisse, bezgl. des Unvermögens der zur Nachbehandlung verwendeten Additive ($MgCl_2$, HCl und Na_2SO_4) hinsichtlich Abreicherung, können auch in anderen Studien gefunden werden (Adam et al., 2009; Vogel und Adam, 2011; Vogel et al., 2016). Obwohl nach den thermodynamischen Berechnungen über das Verhalten von Ni- und Cr-Chloriden diese beiden Verbindungen bei 1000°C zu fast 100% in der Gasphase vorliegen müssten, wurde keine Abreicherung gemessen (Adam et al., 2009). Eine mögliche Begründung für dieses Verhalten könnte sein, dass sich die angestrebten Chloride nicht bilden. Nickel und Chrom liegen, dieser Annahme zufolge, in stabileren Verbindungen vor, wie Oxide oder Carbonate.

5.2.2. Organische Schadstoffe: PAKs

Die ausgewählten Klärschlämme zeigen unterschiedliche PAK-Konzentrationen und -Verteilungen. Diese sind maßgeblich vom PAK-Quellen innerhalb des Einzugsgebiets der jeweiligen Kläranlage abhängig. Diese PAK-Quellen sind nicht Gegenstand der Untersuchungen, da die Klärschlämme mit dem Ziel des Phosphorrecyclings ausgewählt wurden. Die Untersuchung der Entstehung und des Verhaltens der 16 relevanten PAKs ist Teil des „Risk Assessment“ im Rahmen der P-Recyclingdünger-Herstellung. Für die Entstehung und das Verhalten von PAKs während der NTK, sowie der thermochemischen Nachbehandlung können verschiedene Annahmen gemacht werden:

(I) Eine reduktive NTK bei 400°C führt zu einer sekundären Entstehung von PAKs, was durch die $PAHR_{NTK}$ -Werte dokumentiert wird (siehe Anhang Tabelle A3). Die Entstehung von PAKs kann durch sogenannte „break-down-reactions“ stattfinden und/oder durch Zyklisierung, Aromatisierung und Radikal-Kondensation, über welche Mastral et al. (1996) und Tuominen (1990) berichteten. Während der reduktiven NTK-Behandlung bei 400°C, wie es in der vorliegenden Studie untersucht wurde, wird organische Substanz, wie Kohlenhydrate, thermisch abgebaut („thermal cracking“). Aus diesem thermischen „cracken“ resultieren Alkylketten, aromatische Verbindungen und Radikale von diesen Verbindungen (Becker et al., 2001; Wollrab, 2009). Diese Verbindungen können durch Zyklisierung und Aromatisierung zu PAKs „wachsen“, was auch in der vorliegenden Arbeit vermutet wird.

(II) Ein Temperaturanstieg von 400 nach 500°C bewirkt eine signifikante Abnahme aller PAKs, außer Nap (Tab. A3). Liu et al. (2000) untersuchten PAKs in Flugaschen und nahmen an, dass durch eine höhere Temperatur (800 vs. 900°C) mehr Energie bereitgestellt wird, um mehr Bindungen innerhalb der Moleküle aufzubrechen. Daher wird angenommen, dass die Abnahme der PAKs mit Zunahme der Temperatur ebenso auf die höhere bereitgestellte Energie zurückzuführen ist. Es wird weiterhin angenommen, dass durch „break-down-reactions“ Drei-, Vier-, Fünf-, und Sechsring PAKs abgebaut werden und dass das Zweiring-PAK Nap als Abbauprodukt zurückbleibt. Zielińska und Oleszczuk (2015) haben ebenso herausgefunden, dass unter Pyrolysetemperaturen von 500°C die Nap-Konzentration zunimmt.

(III) Der Einsatz von Na_2CO_3 während der NTK wurde hauptsächlich zwecks der Steigerung von P-Löslichkeit und P-Verfügbarkeit durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit zeigte sich allerdings auch, dass Na_2CO_3 es vermag PAKs abzureichern, auch wenn die Standardabweichungen relativ hoch sind. Na_2CO_3 kann unter den steigenden Temperaturen NaOH bilden (Kroeger und Fingas, 1933). Nach Weber (2010) ist dies auch in einer Pyrolyse bei 400°C möglich, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde. Nach der Entstehung von NaOH, reagiert es mit Kohlenhydraten und Fettsäuren im KS und kann kürzere Kohlenhydrate bilden. Es wird angenommen, dass dieses sogenannte „basische cracken“ der Bildung von PAKs entgegenwirkt.

(IV) Die untersuchten Nachbehandlungen wurden bei 950°C durchgeführt, unterscheiden sich aber hinsichtlich des Sauerstoffgehalts in der Reaktoratmosphäre (reduktiv vs. oxidativ). Alle Nachbehandlungen sind in der Lage PAKs von den NTK-Produkten abzureichern (siehe Anhang, Tabelle A4). Dies kann durch die hohen Temperaturen erklärt werden, welche mehr Energie bereitstellen um mittels „break-down-reactions“ PAKs abzubauen. Es wurden lediglich PAKs mit leichtem molaren Gewicht gefunden (LMG PAKs). Andere Autoren haben ebenfalls LMG PAKs (wie Nap) unter hohen Temperaturen gefunden (Hu et al., 2014; Liu et al., 2000). In der vorliegenden Arbeit war Nap ebenfalls das dominanteste PAK in den Hochtemperatur-Behandlungen. Es wird angenommen, dass Nap in der Gasphase verweilt, um dann während des Abkühlungsprozesses wieder zu kondensieren.

5.3. Stoff- und Energierecycling

Bei der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) ist die pyrolytische Zersetzung der organischen Substanz abhängig von der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto höher ist die relative Abnahme der organischen Substanz. Dabei werden organische Moleküle in kleinere, meist flüchtigere Bestandteile zersetzt und können das System über die Gasphase verlassen. Diese Gase setzen sich aus kondensierbaren und nicht-kondensierbaren Gasen zusammen. Die Neigung eines Gases zu kondensieren wird bestimmt von der Molekülgröße

und deren physikalischen Eigenschaften. Nicht-kondensierbare Bestandteile sind z.B. CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 oder NH_3 . Kondensierbare Bestandteile sind langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 400 auf 500°C die Ausbeute von Kohle abnimmt und die von Gas zu (Abb. 16). Die Ausbeute von Öl bleibt unverändert. Das heißt, die Abnahme der Kohlenausbeute ist direkt korreliert mit der Zunahme an nicht-kondensierbaren Gasen. Durch Na_2CO_3 ist die Kohle- und Ölausbeute geringer, die von Gas nimmt zu. Na_2CO_3 reagiert mit H_2O zu NaOH , wie von Kroeger und Fingas (1933) beschrieben, und bewirkt somit eine Verseifung von Fettsäureestern und eine basische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Dies bedeutet, dass ein größerer Teil der organischen Bestandteile in die Gasphase übergehen und auch nicht kondensieren, was eine bestimmte Molekülgröße voraussetzt. Der Einfluss von Soda auf die Ölausbeute wurde auch von (Weber, 2010) festgestellt, er stellte darüber hinaus fest, dass sich durch Soda auch die Ölqualität verbessern lässt, was sich unter anderem in einem höheren Brennwert äußert.

Die Ergebnisse der Ausbeuten werden durch die CHNS-Analysen der Produkte bestätigt. Hier ist klar zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur und unter dem Einfluss von Na_2CO_3 der C-Gehalt in der Kohle ab- und im Gas zunimmt (Abb. 17). Gleiches gilt für den N- und H-Gehalt. Schwefel nimmt zwar mit steigender Temperatur ab, aber mit Einfluss von Na_2CO_3 zu. Die Ölzusammensetzung bleibt völlig unbeeinflusst von Temperatur und Soda-Additivierung.

Der Brennwert ist ein wichtiger Parameter für die im Produkt gespeicherte thermische Energie. Wie in den Ergebnissen gezeigt, nimmt dieser mit zunehmender Temperatur und Sodaadditivierung in der Kohle ab (Abb. 18). Aus den Brennwerten für Kohle und Öl lässt sich der Energiebedarf berechnen, bezogen auf den Ausgangsklärschlamm. Der Energiebedarf nimmt mit zunehmender Temperatur und Sodaadditivierung zu (Tab. 10).

5.4. Großtechnische Umsetzung

Die großtechnische Umsetzung, wie sie im Labor etabliert wurde, wurde mit einem mittelständigen Unternehmen (Firma Pyreg) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung durchgeführt. Da die großtechnische Herstellung von Recyclingdüngern, wie sie in diesem Projekt geplant war (siehe Kapitel 3.4), an großen Chargen getestet werden sollte, wurden im Voraus 1 t Klärschlamm organisiert, um ein homogenes Ausgangsmaterial für alle Umsetzungen, sowohl im Labor als auch im großtechnischen Maßstab, sicherzustellen. Die Herstellung der NTK-Kohlen ließ sich nur mit Temperaturen um die 550°C durchführen, da der Ausgangsklärschlamm einen Brennwert von 14 MJ kg^{-1} aufweist

(siehe Chem-P in Abb. 18) und zu Reaktortemperaturen von teilweise 600°C geführt hat. Durch Abkühlen des Reaktors mit Wasser konnte eine konstante Umsetzung bei 550°C gewährleistet werden. Die dabei resultierende 550°C NTK-Kohle wurde sodann in einem Drehrohrofen mit Na_2SO_4 und mit $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ nachbehandelt. Diese Produkte (Pyreg 550 °C, BAM Na_2SO_4 und BAM $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$) wurden parallel im Containerversuch und im Feldversuch Gladbacherhof untersucht.

5.4.1. Containerversuch

Zu Beginn des Versuchs wurden die P-Düngemittel wie auf dem Feld in den Oberboden der Container eingearbeitet (= in 50 kg Boden). Nach einer einwöchigen Inkubation wurde Sommergerste ausgesät, welche über die Vegetationsperiode, aber auch zur Ernte keine signifikanten Unterschiede zur P-ungedüngten Variante in sämtlichen Ernteparametern (dargestellt sind nur Trockenmasse, Kornertrag und P-Aufnahme) aufzeigte. Aus diesen Ergebnissen lässt sich zunächst folgern, dass in den 150 kg Boden eine ausreichend hohe P-Reserve zur Verfügung stand, sodass eine zusätzliche Düngung keinen Effekt hatte, da kein P-Mangel vorlag, wie Fotos der angebauten Pflanzen dokumentieren (siehe Anhang, Abb. A9-A11). In den darauffolgenden 1,5 Jahren wurde der Boden durch den Anbau von Spinat, Weidelgras und Mais an P verarmt. Die Pflanzen waren in dieser Zeit in der Lage die im Boden vorliegenden stabilen P-Verbindungen zu nutzen (P0-Variante). Dies wird ebenfalls durch die nicht vorhandenen Unterschiede zur P0-Variante dokumentiert. Hinter der Nutzung des stabilen P-Pools steht ein komplexer Mechanismus aus Entzug des labilen P aus der Bodenlösung, Nachlieferung von P aus dem stabilen P-Pool und damit zusammenhängende Gleichgewichtsreaktionen zwischen stabilem und labilem P-Pool. Zusätzlich ist die Pflanze in der Lage durch Ausscheidung von Säureanionen und H^+ -Ionen Calciumphosphate und andere stabile P-Verbindungen verfügbar zu machen. Die P-Verarmung ist in diesem Zusammenhang eine Reduzierung des stabilen P-Pools. Durch die CAL-Methode sollte das im Boden pflanzenverfügbare P sowie die P-Verarmung dargestellt werden. Es ist gut zu erkennen, dass der P-Entzug der Sommergerste gut mit Hilfe der CAL-Methode abgebildet werden kann. Für die darauffolgenden Pflanzen stimmt der Entzug allerdings nicht mit dem im Boden gemessenen CAL-P überein. In den CAL-Werten ist zwar ein leichter Trend der P-Verarmung zu erkennen, die P-Nachlieferung scheint aber diese Verarmung auszugleichen. Ferner wird vermutet, dass sich ein Gleichgewicht im Boden einstellt und aus dem stabilen P-Pool Phosphat nachgeliefert wird (wie oben beschrieben). Dies ist an der P0 Kontrollvariante sehr gut zu erkennen, die nach den letzten drei Pflanzen einen Konstante CAL-P Wert von ca. 4 mg P kg^{-1} zeigt (Abb. 23).

Mit der erneuten P-Düngung nach dieser Phase der P-Verarmung lässt sich die kurzfristige Düngewirkung der getesteten Produkte ableiten. Dies wird auch durch das CAL-P

abgebildet, welches nach der erneuten Düngung den gleichen Wert zeigt, wie nach der ersten Düngung. Dem gegenüber steht die Langzeitwirkung, die sich mit den vier zuvor angebaute Pflanzen abschätzen lässt. Es lässt sich sagen, dass das Pyreg Produkt zwar eine mäßige kurzfristige P-Verfügbarkeit hat (65% von TSP) aber eine gute Nachlieferung von P gewährleistet, wie die summierte P-Aufnahme von Sommergerste, Spinat, Weidelgras und Mais über eineinhalb Jahre zeigt (Abb. 20). Dies lässt sich mit den P-Formen erklären, die während der Pyrolyse im Pyreg-Reaktor entstehen. Hier werden hauptsächlich tertiäre Calciumphosphate (wie Whitlockit) gebildet (Steckenmesser et al., 2017; Appel und Friedrich, 2016a). Weiterhin ist es möglich, dass durch die Pyrolyse nicht alle Eisen- oder Aluminiumphosphate umgewandelt werden, sodass diese in Teilen im Karbonisat verbleiben können und dort ebenfalls Einfluss auf die P-Pflanzenverfügbarkeit haben. Römer (2006) hat in einem 21-tägigen Keimpflanzenversuch tertiäre Calciumphosphate untersucht und eine relative Verfügbarkeit von 60% (% von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) festgestellt. Es wird vermutet, dass diese Phosphate eine gute Nachlieferung von P in die Bodenlösung gewährleisten, da die Pflanzen in der Lage sind durch Ausscheidung von Säureanionen und Protonen das Phosphat aus dem tertiären Calciumphosphat verfügbar zu machen. Das BAM Produkt $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ sowie das Produkt ohne HCl zeigen eine hohe kurzfristige Verfügbarkeit von P (85% und 89% von TSP) als auch eine gute Nachlieferung innerhalb des Versuchszeitraumes (eineinhalb Jahre). Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls auf die P-Formen zurückführen. Durch die Behandlung mit Na_2SO_4 entsteht CaNaPO_4 , welches eine hohe Pflanzenverfügbarkeit hat (Wragge et al., 2015). Scheinbar besitzt CaNaPO_4 ebenfalls die Fähigkeit über einen längeren Zeitraum P nachzuliefern, ohne dass P in Form von tertiären Calciumphosphaten festgelegt wird. Eine vorgeschaltete HCl -Behandlung zur Schwermetallabreicherung wirkt sich nicht negativ auf die Behandlung mit Na_2SO_4 aus.

5.4.2. Feldversuch: Gladbacherhof

Das Produkt Pyreg 550 °C + BAM $\text{HCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ wies im Containerversuch eine Düngewirkung auf, die vergleichbar war zu TSP. Im Feldversuch konnten allerdings keine Unterschiede zwischen den mit P ungedüngten Varianten und den anderen Varianten gefunden werden. Es scheint ein generelles Problem mit Feldversuchen zu geben, da auch in anderen Arbeitsgruppen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten. Das Problem liegt hier offensichtlich an den unzureichenden Mitteln der Bestimmung des tatsächlichen pflanzenverfügbaren P im Boden. Das in Mitteleuropa verbreitete CAL-Extrakt (nach VDLUFA) scheint den verfügbaren Anteil an P im Boden zu unterschätzen. Das bedeutet, Böden, die eigentlich über ausreichend P-Reserven verfügen, werden als mit P unterversorgt dargestellt. Um also einen geeigneten Standort für Feldversuche finden zu können, muss auch eine geeignete Methode zur Bestimmung des tatsächlich pflanzenverfügbaren P im Boden gefunden werden. Die Bundesanstalt für Materialforschung

und -prüfung hat sich einer neuen Methode angenommen, die dieses Problem eventuell in näherer Zukunft lösen könnte – die sogenannte DGT-Methode („Diffusive Gradients in Thin-films“).

5.4.3. Feldversuch: Rödgen

Im Feldversuch Rödgen sind ähnliche Probleme zu nennen, wie auf dem Versuchsfeld Gladbacherhof. Auch hier konnten aufgrund der hohen Hintergrundgehalte an P keine Unterschiede zwischen den Varianten gefunden werden. Allerdings ist in der P-Konzentration in der Pflanze ein klarer Einfluss der P-Düngung zu erkennen.

5.4.4. Modellexperiment

Mit Hilfe des Modellexperiments sollte der Einfluss der P-Fällung auf die P-Transformation und die P-Pflanzenverfügbarkeit genauer untersucht werden. Das Experiment zeigte, dass deutliche Unterschiede in der P-Pflanzenverfügbarkeit zwischen den drei untersuchten reinen P-Formen vorliegen (FePO_4 , AlPO_4 und Poly-P). Hierbei stellt sich Poly-P als am besten pflanzenverfügbar dar, was sich mit Ergebnissen aus anderen Arbeiten deckt (Torres-Dorante et al., 2005). Anders als Römer (2006), konnte jedoch kein Unterschied in der P-Pflanzenverfügbarkeit von FePO_4 und AlPO_4 festgestellt werden.

Alle drei P-Formen zeigen eine deutliche Steigerung durch eine NTK und im Verbund mit der organischen Matrix. Dies zeigt sich am deutlichsten für AlPO_4 . Diese Ergebnisse decken sich teilweise mit den Untersuchungen der realen KS der vorliegenden Arbeit. Der KS aus der kombinierten Fällung (Bio-P: biologisch und Al-Salz) konnte durch eine NTK bei 500°C in seiner P-Pflanzenverfügbarkeit ebenfalls verbessert werden. Der chemisch, mit Fe-Salzen gefällte, KS (Chem-P) zeigte allerdings keine Verbesserung durch die NTK. Zur Erklärung für die Erhöhung der Pflanzenverfügbarkeit durch eine NTK kommen mehrere Ansätze in Frage. Es wird angenommen, dass FePO_4 während der NTK bereits teilweise in Calciumphosphate übergeht, wie auch bei der Untersuchung des realen KS Chem-P gezeigt wurde (siehe Abb. 4). Die zusätzlich vorhandenen Calciumphosphate können durch das Weidelgras, durch das Ausscheiden von Protonen und Säureanionen, aktiv gelöst werden. Diese Calciumphosphate sind schwerlösliche Phosphate (wie Whitlockit), wie auch in den Untersuchungen an den realen KS herausgefunden wurde. Es wird vermutet, dass die Nachlieferung aus diesen Calciumphosphaten in die Bodenlösung besser ist als bei FePO_4 . Ein weiterer Aspekt, der nicht außer Acht gelassen werden darf und der zu einer Erhöhung der P-Pflanzenverfügbarkeit des FePO_4 -Modellklärschlamm geführt haben könnte, ist das die organische Matrix der NTK Kohlen einen Vorteil gegenüber der reinen P-Form sein könnte. Pyrolyse-Produkte wirken basisch und könnten möglicherweise den pH-Wert des Bodens partiell, das heißt auf der Aggregatoberfläche, in unmittelbarer Nähe der P-Verbindungen,

angehoben haben und begünstigen somit das Lösungsverhalten von FePO_4 . Da aber der pH-Wert bei 6,5 lag, wird ein anderer Mechanismus vermutet.

Im Falle der AlPO_4 -Variante decken sich die Ergebnisse mit denen der Untersuchungen von Bio-P (siehe Abb. 5). Die P-Pflanzenverfügbarkeit von reinem AlPO_4 konnte durch eine NTK bei 500°C deutlich gesteigert werden. Es wird vermutet, dass unter den pyrolytischen Bedingungen eine Transformation des eigentlich sehr stabilen AlPO_4 stattfindet. In der Literatur ist AlPO_4 mehrfach als thermisch stabil (d.h. bis ca. 750°C) dargestellt (Peplinski et al., 2009; Adam et al., 2009; Zhang et al., 2001). Dennoch ist denkbar, dass durch die Pyrolyse eine besser pflanzenverfügbare Form entsteht oder, ähnlich wie bei FePO_4 , eine indirekte Wirkung der organischen Matrix dazu führt (pH-Wert Anhebung), dass AlPO_4 besser verfügbar ist.

Eine thermochemische Nachbehandlung mit Na_2SO_4 wirkt sich nur im Falle von FePO_4 steigernd aus; für AlPO_4 und Poly-P ist hier keine zusätzliche Steigerung zu verzeichnen. Dies deckt sich mit den Untersuchungen der realen Klärschlämme, bei denen im Falle des Al-gefällten KS keine Steigerung durch eine Nachbehandlung erreicht werden konnte. Darüber hinaus, befinden sich die Nachbehandlungen mit Na_2SO_4 alle auf gleicher Ebene und erreichen nur ca. 60% von TSP (außer für Poly-P) weshalb vermutet wird, dass eine Limitierung des angestrebten Prozesses, nämlich der Bildung von CaNaPO_4 , vorliegen muss. Es wird vermutet, dass aufgrund der hohen Siliziumkonzentrationen im Modellklärschlamm, eine signifikante Störung der Nachbehandlung mit Na_2SO_4 stattgefunden hat. Na wird in Na-Silikate inkorporiert und steht für die Bildung von CaNaPO_4 nicht mehr zur Verfügung, was sich wiederum negativ auf die Pflanzenverfügbarkeit auswirkt.

Das Ca/P-Verhältnis scheint nur im Falle des FePO_4 und des Poly-P eine Auswirkung zu haben. Der AlPO_4 -Schlamm zeigt keinen Effekt des Ca/P-Verhältnisses. Hier wird vermutet, dass durch ein höheres Ca/P-Verhältnis ein größerer Teil an schwerlöslichen Calciumphosphaten entsteht, der sich wiederum negativ auf die Pflanzenverfügbarkeit auswirkt.

6. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die entwickelten Verfahren haben gezeigt, dass aus Klärschlamm hochwertige und schadstoffarme P-Düngemittel hergestellt werden können. Im untersuchten Projekt wurden zwei vielversprechende Ansätze erarbeitet. Zum einen der dezentrale Weg, bei dem schadstoffarmer Klärschlamm aus der biologischen Abwasserreinigung durch Pyrolyse zu einem pflanzenverfügbaren P-Dünger verarbeitet werden kann. Dies ist insbesondere für kleine und mittlere Kläranlagen interessant und ohne hohe finanzielle Belastung realisierbar. Zum anderen der dezentrale Weg, bei dem chemisch gefällter Klärschlamm sowie Klärschlamm

mit hohen Schwermetallgehalten thermochemisch behandelt wird. Die thermochemische Behandlung stellt eine größere finanzielle Belastung für Unternehmen da, jedoch kann sich dies als langfristige Investition für große Abwasserbetriebe bzw. –verbände rechnen. Die Düngemittel-Produkte können nach Granulierung von einem mittelständischen Unternehmen auf dem Markt, insbesondere im Ökologischen Landbau abgesetzt werden. Dadurch können problematische biogene Reststoffe wie Klärschlamm sowohl energetisch als auch stofflich genutzt werden, mit positiven Effekten auf Energie- und Kreislaufwirtschaft. Die Substituierung der Rohphosphate im Ökologischen Landbau durch schadstoffarme und hoch pflanzenverfügbare Recyclingprodukte würde zudem die Belastung der landwirtschaftlichen Flächen mit Cadmium und Uran deutlich verringern.

7. Gegenüberstellung der geplanten mit den erreichten Zielen

Das übergeordnete Ziel mit den untersuchten Verfahren pflanzenverfügbare und schadstoffarme P-Dünger aus KS zu erstellen muss in kleinere untergeordnete Ziele unterteilt werden. Das Unterziel Pflanzenverfügbarkeit wurde hinlänglich erreicht. Eine Behandlung mit Na_2SO_4 schafft es, gut verfügbare CaNaPO_4 zu bilden. Bei einer Behandlung mit MgCl_2 hingegen überwiegen schwerlösliche Calciumphosphate. Über diese Kenntnisse hinaus wurden Ansatzpunkte für weitere Forschungen hinsichtlich der Transformation von P-Verbindungen während thermochemischer Behandlungen von Klärschlamm gesetzt. Eine weiterführende Fragestellung diesbezüglich betrifft die Bildung von CaNaPO_4 . Es wurde gezeigt, dass während der Transformation von tertiären Calciumphosphaten hinzu CaNaPO_4 Mischphosphate entstehen können. Der Mechanismus und die Parameter die hinter der Bildung dieser Mischphosphate stehen sind zurzeit unklar. Auch wurde vermutet, dass durch eine NTK bei 400°C sekundär Polyphosphate entstehen können, die sich positiv auf die Pflanzenverfügbarkeit auswirken. Die Bildung, sowie die Bildungsbedingungen dieser Polyphosphate stellen weitere Ansatzpunkte dar.

Das Unterziel der Schadstoffabreicherung, speziell der Schwermetallabreicherung, wurde in Teilen erreicht. Chrom und Nickel können nur durch wirtschaftlich und sicherheitstechnisch nicht vertretbar hohe Gehalte an Chlorgas bei hohen Temperaturen (ca. 1000°C) abgetrennt werden. Durch die Verwendung von MgCl_2 oder Na_2SO_4 können diese hingegen nicht ausreichend abgereichert werden. Jedoch eignete sich eine Behandlung mit MgCl_2 oder HCl-Gas dazu alle Schwermetalle, außer As, Ni und Cr, abzureichern. Durch die Verwendung von Na_2SO_4 können nur Cd, Pb und Hg im ausreichenden maße abgereichert werden.

Um das übergeordnete Ziel des Phosphorrecyclings zu erreichen, muss also ein Kompromiss gesucht werden zwischen den Zielen P-Pflanzenverfügbarkeit und Schwermetallabreicherung. Die meisten Klärschlämme aus kommunalen Kläranlagen

können durch die untersuchten Verfahren zu schadstoffarmen und pflanzenverfügbaren P-Düngern verarbeitet werden. Jediglich einige Klärschlämme mit einem hohen Zulauf an industriellen Abwasser können zum Teil durch zu hohe Schwermetallgehalte (Nickelgrenzwert von 80 mg/kg ist kritisch) nicht behandelt werden.

8. Zusammenfassung

Phosphor (P) muss in näherer Zukunft aus Klärschlamm (KS) recycelt werden; dies wird durch die Novellierung der Klärschlammverordnung ab 2025 eine Pflicht für Kläranlagen einer bestimmten Größe (> 50.000 EW). Klärschlämme dieser Kläranlagen dürfen sodann nicht mehr direkt als Dünger in der Landwirtschaft verwendet werden. Es muss also ein Weg gefunden werden, den P auch unter ökologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten aus Klärschlamm zu recyceln. Um ein möglichst ökologisch und wirtschaftlich nachhaltigen Weg zu finden um P zu recyceln, wird ein gesamtheitliches Konzept benötigt. Im Rahmen dessen hat das Stoffstrommanagement den höchsten Stellenwert. Das Stoffstrommanagement beinhaltet z.B. die Beratung und Informierung der Kläranlagen hinsichtlich der P-Recyclingpfade und der Einbettung dieser in ein gesamtheitliches P-Recycling-Konzept. Das bedeutet, dass Kläranlagen aufgrund der individuellen Klärschlammbehandlung auch unterschiedlich in das Konzept miteinbezogen werden können. Dies wiederum setzt ein Stoffstrommanagement voraus, welches verschiedene Lösungen anbietet. Die vorliegende Arbeit liefert hinsichtlich dieses gesamtheitlichen Konzepts grundlegendes Wissen hinsichtlich der Behandlung unterschiedlicher Klärschlammarten, d.h. Klärschlämmen unterschiedlicher Fällung. Abbildung 31 zeigt schematisch welche möglichen Recyclingpfade aus KS existieren (es sind hier lediglich thermische Recyclingprozesse mit einbezogen). Durch das vorliegende Projekt wurden zwei vielversprechende Wege des Phosphorrecyclings herausgearbeitet. Einer dieser Wege ist der dezentrale Weg, der über den Einsatz von kleinen Pyrolysereaktoren führt, die in der Lage sind bei relativ niedrigen Temperaturen (400-600°C) P-Recyclingdünger herzustellen (Abb. 31). Diese Reaktoren können dezentral an Kläranlagen zum Einsatz kommen und die dabei entstehenden Recycling-Dünger können lokale Anwendung finden. Auf Grundlage der Ergebnisse wird empfohlen, dass diese Pyrolysereaktoren hauptsächlich an Kläranlagen zum Einsatz kommen, die zum einen eine biologische P-Eliminierung durchführen und zum anderen unbedenkliche Mengen an Schwermetallen im produzierten KS haben. Diese Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen (500°C) ist nur begrenzt in der Lage schwerlösliche P-Verbindungen – die durch chemische P-Eliminierung entstehen können – zu besser löslichen P-Verbindungen zu transformieren. Es wird vermutet, dass Polyphosphate, primäre Phosphate und sekundäre Phosphate eine entscheidende Rolle für die P-Verbindungen im KS-Karbonisat haben, da durch die relativ niedrigen Temperaturen (400-500°C) sekundäre Di-

und Triphosphate entstehen können, die gut pflanzenverfügbar sind. Weiterhin ist das dezentrale Verfahren nicht in der Lage mit Schwermetallen belastete KS zu behandeln, da mittel- und schwerflüchtige Schwermetalle nicht abgereichert werden können.

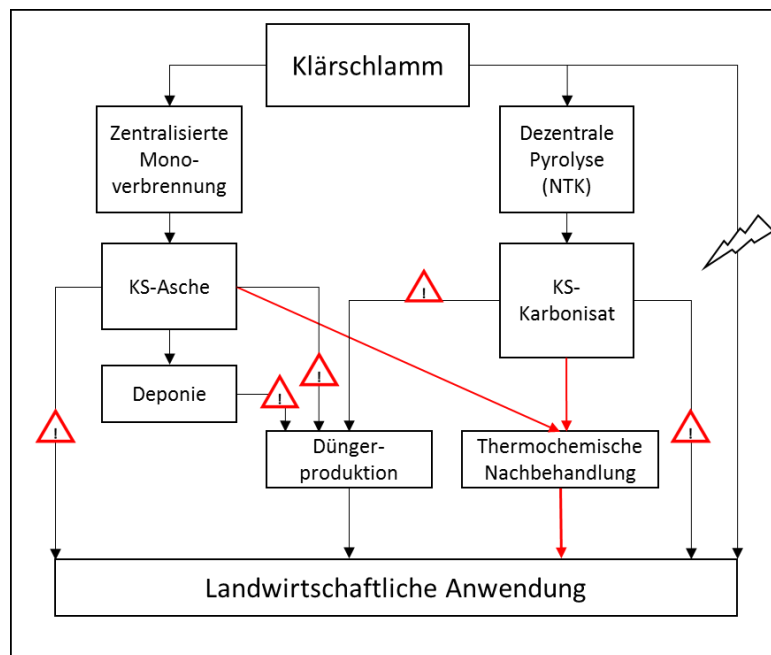


Abbildung 31: Schematische Darstellung der verschiedenen Recyclingpfade von Klärschlamm (KS).

Für Klärschlamm, die eine chemische P-Eliminierung erfahren haben und/oder die mit Schwermetallen hoch belastet sind, eignet sich eine thermochemische Behandlung bzw. Nachbehandlung bei hohen Temperaturen (Abb. 31). Diese ist in der Lage aus schwerlöslichen P-Verbindungen (AlPO_4 , FePO_4 oder tertiäre Calciumphosphate) leichtlösliche, gut pflanzenverfügbare CaNaPO_4 zu schaffen. Thermochemische Nachbehandlungen sind aufgrund ihrer hohen Temperatur (950°C) alle in der Lage leichtflüchtige Schwermetalle abzureichern (Hg, Cd, Pb). Darüber hinaus können durch den Einsatz von verschiedenen Additiven zusätzlich mittelflüchtige Schwermetalle abgereichert werden. In der vorliegenden Arbeit eignete sich eine Behandlung mit MgCl_2 und HCl dazu alle Schwermetalle, außer As, Ni und Cr, abzureichern. Na_2SO_4 hingegen ist nicht in der Lage As, Ni, Cr und in Teilen auch Zn und Cu abzureichern. Es muss hier also ein Kompromiss gesucht werden zwischen den Zielen P-Pflanzenverfügbarkeit und Schwermetallabreicherung.

Es wurde herausgefunden, dass unter niedrigen Temperaturen (500°C) bereits Calciumphosphate (Whitlockit) gebildet wurden und dass diese über Intermediate ($\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$) zu CaNaPO_4 transformiert werden. Diese Intermediate zeigten eine geringere Pflanzenverfügbarkeit, weshalb das Ziel sein muss, eine möglichst hohe CaNaPO_4 -Ausbeute zu erreichen. Wie das Modellexperiment, aber auch unserer Untersuchungen an echten Klärschlämmen gezeigt haben, spielt die Fällung während der

Abwasserreinigung eine sehr wichtige Rolle, da der Erfolg der Bildung von CaNaPO_4 offensichtlich stark von dieser abhängt. Neben der Fällung und der P-Form, spielt das Si/P-Verhältnis eine wichtige Rolle, da hier ein negativer Effekt auf die Bildung von CaNaPO_4 während der Behandlung mit Na_2SO_4 ausgeht.

Die aus der großtechnischen Umsetzung gewonnenen Produkte wurden im Containerversuch sowie im Feldversuch getestet. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigten, dass sich die Verfahren in die Praxis übertragen lassen. Mit dem Containerexperiment konnte gezeigt werden, dass nach einer Verarmung des Bodens an P und nach einer erneuten Düngung eine deutliche Düngewirkung der P-Recyclingprodukte erzielt werden kann. Weiterhin konnte auch in einem Feldversuch gezeigt werden, dass zumindest in der P-Konzentration ein deutlicher Trend der Düngewirkung zu erkennen war. P-Recyclingprodukte aus der thermochemischen Behandlung sind also in der Lage als P-Düngemittel in der Praxis zu dienen. Darüber hinaus weisen sie teilweise deutlich geringere Schwermetallfrachten als herkömmliche mineralische P-Dünger auf und stellen somit ein umweltfreundliches Substitut für den ökologischen Landbau dar.

9. Literatur

- (2003): Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilizers.
- Adam, C., G. Kley, R. Brenneis (2005): Process of Removal of Heavy Metals from Incinerated Sewage Sludge.
- Adam, C., B. Peplinski, M. Michaelis, G. Kley, F.-G. Simon (2009): Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste management* (New York, N.Y.) 29, 3/2009, S. 1122–1128.
- Appel, E. (2016): Umsetzung der novellierten Klärschlammverordnung aus kommunaler Sicht. Vortrag, 2016.
- Appel, T., K. Friedrich (2016a): Der Schatz aus der Kläranlage. *DLG-Mitteilungen*, 6/2016, S. 28–31.
- Appel, T., K. Friedrich (2016b): Phosphorrecycling mit Karbonisaten aus Klärschlamm. Abschlussbericht Projekt 03FH088PX2. gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung.
- Bayer, E. (1995): Theorie und Praxis der Niedertemperaturkonvertierung zur Rezyklierung von Abfällen. Vortragsband. Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften, 412/1995, S. 7–34.
- Becker, H. G. O., R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick (2001): *Organikum*. Wiley-Vch, Weinheim (Germany).
- Cao, X., W. Harris (2010): Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource technology* 101, 14/2010, S. 5222–5228.
- Chang, S. C., M. L. Jackson (1956): Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science*, 84/1956, S. 133–144.
- FAO (2015): *World fertilizer trends and outlook to 2018*. Food & Agriculture Organization of United Nations, Rome.
- Fraissler, G., M. Jöller, H. Mattenberger, T. Brunner, I. Obernberger (2009): Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48, 1/2009, S. 152–164.
- Frossard, E., J. P. Bauer, F. Lothe (1997): Evidence of vivianite in FeSO₄-floculated sludges. *Water research* 31, 10/1997, S. 2449–2454.
- Grazulis, S., D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail (2009): Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography* 42, Pt 4/2009, S. 726–729.
- Grazulis, S., A. Daskevici, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quiros, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, A. Le Bail (2012): Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic acids research* 40, Database issue/2012, D420-7.
- Harrison, E. Z., S. R. Oakes, M. Hysell, A. Hay (2006): Organic chemicals in sewage sludges. *The Science of the total environment* 367, 2-3/2006, S. 481–497.
- Herzel, H., O. Krüger, L. Hermann, C. Adam (2016): Sewage sludge ash — A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of The Total Environment* 542, 2016, S. 1136–1143.
- Hu, Y., G. Li, M. Yan, C. Ping, J. Ren (2014): Investigation into the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater sewage sludge and its resulting pyrolysis bio-oils. *The Science of the total environment* 473-474, 2014, S. 459–464.
- Huang, R., Y. Tang (2015): Speciation Dynamics of Phosphorus during (Hydro)Thermal Treatments of Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology* 49, 24/2015, S. 14466–14474.

- Huang, X.-L., M. Shenker (2004): Water-Soluble and Solid-State Speciation of Phosphorus in Stabilized Sewage Sludge. *Journal of Environment Quality* 33, 5/2004, S. 1895.
- Inguanzo, M., A. Domínguez, J. Menéndez, C. Blanco, J. Pis (2002): On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, 1/2002, S. 209–222.
- Jung, P. (2016): Einfluss der P-Fällung mit Eisen- und Aluminiumsulfat auf die P-Löslichkeit und P-Speziierung von Klärschlammaschen und -Carbonisaten. Masterthesis, Giessen.
- Kroeger, C., E. Fingas (1933): Die Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 212/1933, S. 257–268.
- Krüger, O., C. Adam (2015): Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste Management* 45, 2015, S. 400–406.
- Liu, K., W. Xie, Z.-B. Zhao, W.-P. Pan, J. T. Riley (2000): Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fly Ash from Fluidized Bed Combustion Systems. *Environmental Science & Technology* 34, 11/2000, S. 2273–2279.
- Löhde, K. (2014): Klärschlamm zu Dünger, Biomasse zu Pflanzenkohle. *Umweltmagazin* 44, 2014, S. 92–93.
- Mastral, A. M., M. Callén, R. Murillo (1996): Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel*, 75 (13)/1996, S. 1533–1536.
- Mattenberger, H., G. Fraissler, T. Brunner, P. Herk, L. Hermann, I. Obernberger (2008): Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser: variables influencing heavy metal removal during thermochemical treatment. *Waste management (New York, N.Y.)* 28, 12/2008, S. 2709–2722.
- Mattenberger, H., G. Fraissler, M. Jöller, T. Brunner, I. Obernberger, P. Herk, L. Hermann (2010): Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): Influences of ash and granulate type on heavy metal removal. *Waste management (New York, N.Y.)* 30, 8-9/2010, S. 1622–1633.
- Munk, H., Lösing (1959): Die Anwendung der Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. *Landwirtschaftliche Forschung*, 12/1959, S. 125–132.
- Nanzer, S., A. Oberson, T. Huthwelker, U. Eggenberger, E. Frossard (2014): The molecular environment of phosphorus in sewage sludge ash: implications for bioavailability. *Journal of environmental quality* 43, 3/2014, S. 1050–1060.
- Nowak, B., L. Perutka, P. Aschenbrenner, P. Kraus, H. Rechberger, F. Winter (2011): Limitations for heavy metal release during thermo-chemical treatment of sewage sludge ash. *Waste management (New York, N.Y.)* 31, 6/2011, S. 1285–1291.
- Nowak, B., A. Pessl, P. Aschenbrenner, P. Szentannai, H. Mattenberger, H. Rechberger, L. Hermann, F. Winter (2010): Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. *Journal of hazardous materials* 179, 1-3/2010, S. 323–331.
- Peplinski, B., C. Adam, M. Michaelis, G. Kley, F. Emmerling, F.-G. Simon (2009): Reaction sequences in the thermochemical treatment of sewage sludge ashes revealed by X-ray powder diffraction – A contribution to the European project SUSAN. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements* 2009, 30/2009, S. 459–464.
- Pergal, M. M., Ž. L. Tešić, A. R. Popović (2013): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Temperature Driven Formation and Behavior during Coal Combustion in a Coal-Fired Power Plant. *Energy & Fuels* 27, 10/2013, S. 6273–6278.
- Qian, T.-T., H. Jiang (2014): Migration of Phosphorus in Sewage Sludge during Different Thermal Treatment Processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2, 6/2014, S. 1411–1419.

- Römer, W. (2006): Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169, 6/2006, S. 826–832.
- Stadlbauer, E. A., S. Bojanowski, A. Frank (2003): Untersuchungen zur thermokatalytischen Umwandlung von Klärschlamm und Tiermehl. *KA-Abwasser*, 50/2003, S. 1558–1562.
- Steckenmesser, D., C. Vogel, C. Adam, D. Steffens (2017): Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance. *Waste Management*, 2017.
- Stemann, J., B. Peplinski, C. Adam (2015): Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium salt additives for phosphorus fertilizer production – Analysis of underlying chemical reactions. *Waste Management* 45, 2015, S. 385–390.
- Torres-Dorante, L. O., N. Claassen, B. Steingrobe, H.-W. Olf (2005): Hydrolysis rates of inorganic polyphosphates in aqueous solution as well as in soils and effects on P availability. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168, 3/2005, S. 352–358.
- Tuominen, J. (1990): Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Method Development in Supercritical Fluid Chromatography. Doctoral thesis, Espoo (Finland).
- United Nations (2015): World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables. Abrufbar unter https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/World_Population_2015_Wallchart.pdf.
- Vogel, C., C. Adam (2011): Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid. *Environmental science & technology* 45, 17/2011, S. 7445–7450.
- Vogel, C., C. Adam, B. Peplinski, S. Wellendorf (2010): Chemical reactions during the preparation of P and NPK fertilizers from thermochemically treated sewage sludge ashes. *Soil Science and Plant Nutrition* 56, 4/2010, S. 627–635.
- Vogel, C., C. Adam, R. Sekine, T. Schiller, E. Lipiec, D. McNaughton (2013): Determination of phosphorus fertilizer soil reactions by Raman and synchrotron infrared microspectroscopy. *Applied spectroscopy* 67, 10/2013, S. 1165–1170.
- Vogel, C., O. Krüger, C. Adam (2016): Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium additives under reducing conditions analyzed by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 123, 2/2016, S. 1045–1051.
- Wakeel, A., D. Steffens, S. Schubert (2010): Potassium substitution by sodium in sugar beet (*Beta vulgaris*) nutrition on K-fixing soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 173/2010, S. 127–134.
- Wang, T., M. Camps-Arbestain, M. Hedley, P. Bishop (2012): Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. *Plant and Soil* 357, 1-2/2012, S. 173–187.
- Weber, B. (2010): Niedertemperaturkonvertierung biogener Reststoffe zum rohstofflichen Recycling von Kohlenstoff und Phosphor. Cuvillier, Göttingen.
- Wollrab, A. (2009): Organische Chemie. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Yao, H., I. Naruse (2005): Combustion Characteristics of Dried Sewage Sludge and Control of Trace-Metal Emission. *Energy & Fuels* 19, 6/2005, S. 2298–2303.
- Zhang, F.-S., S.-i. Yamasaki, M. Nanzyo (2001): Application of waste ashes to agricultural land — effect of incineration temperature on chemical characteristics. *Science of The Total Environment* 264, 3/2001, S. 205–214.
- Zielinska, A., P. Oleszczuk (2016): Effect of pyrolysis temperatures on freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in sewage sludge-derived biochars. *Chemosphere* 153, 2016, S. 68–74.
- Zielińska, A., P. Oleszczuk (2015): The conversion of sewage sludge into biochar reduces polycyclic aromatic hydrocarbon content and ecotoxicity but increases trace metal content. *Biomass and Bioenergy* 75, 2015, S. 235–244.

10. Veröffentlichungen zum Projekt

Bereits veröffentlicht:

Vogel, C., R. Radtke, U. Reinholz, F. Schäfers, C. Adam (2015): Chemical State of Chromium, Sulfur and Iron in Sewage Sludge Ash based Phosphorus Fertilizers. *ACS Sustainable Chem. & Eng.*, 3(10), S. 2376-2380

Vogel, C., O. Krüger, C. Adam (2016): Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium additives under reducing conditions analyzed by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 123, S. 1045–1051.

Jung, P. (2016): Einfluss der P-Fällung mit Eisen- und Aluminiumsulfat auf die P-Löslichkeit und P-Speziierung von Klärschlammaschen und -Carbonisaten. Masterthesis, Gießen.

Großmann, M. (2017): Einfluss der P-Fällung mit Eisen- und Aluminiumsulfat auf die P-Pflanzenverfügbarkeit von Mais und Lupine. Bachelorarbeit, Gießen

Steckenmesser, D., C. Vogel, D. Steffens (2016): P-Verfügbarkeit von Recyclingprodukten. *VDLUFA-Schriftenreihe* 73, S. 57-73.

Steckenmesser, D., C. Vogel, C. Adam, D. Steffens (2017): Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance. *Waste Management*, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.02.019

Geplante Veröffentlichungen:

Vogel, C., R. Sekine, D. Steckenmesser, E. Lombi, D. Steffens, C. Adam (2017): Bioavailability of Recovered Phosphorus-Fertilizers determined by the Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Technique. (Eingereicht bei *J. Plant Nutr. Soil Sci.*)

Steckenmesser, D., C. Vogel, L. Böhm, C. Adam (2017): Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on the fate of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

11. Anhang

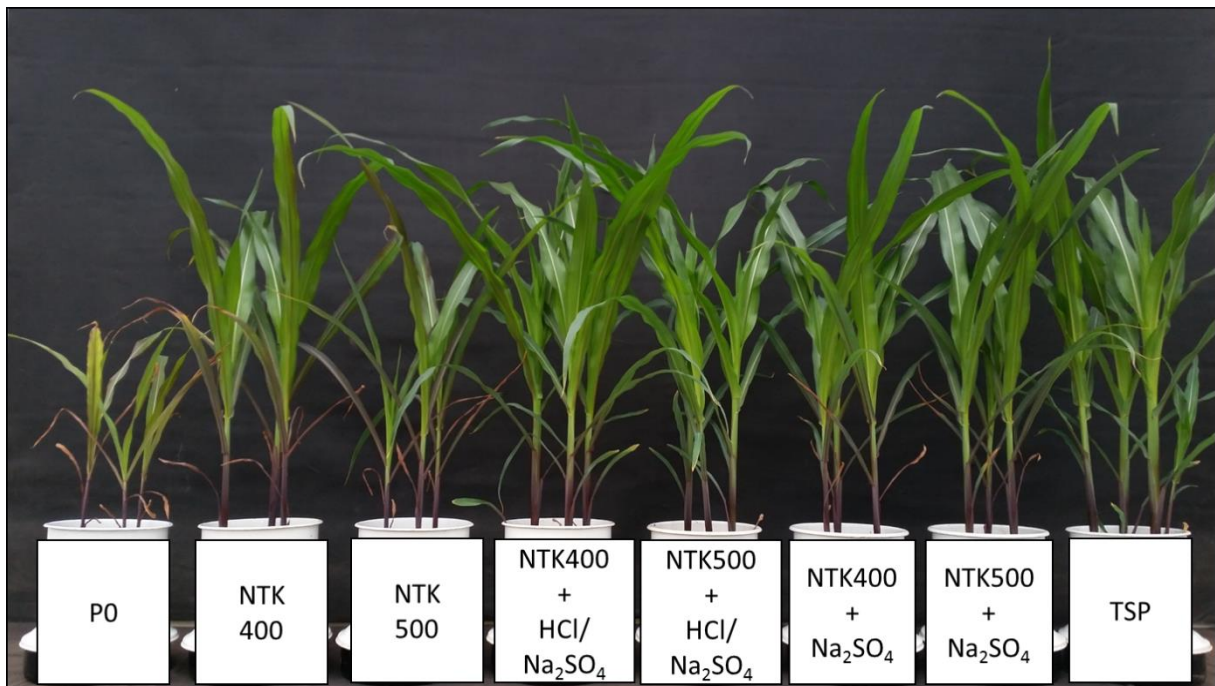


Abbildung A 1: Einfluss von NTK und thermochemischer Nachbehandlung des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) auf das Wachstum von Mais. Als Kontrolle dienen eine P0-Variante und eine Tripelsuperphosphat (TSP)-Variante

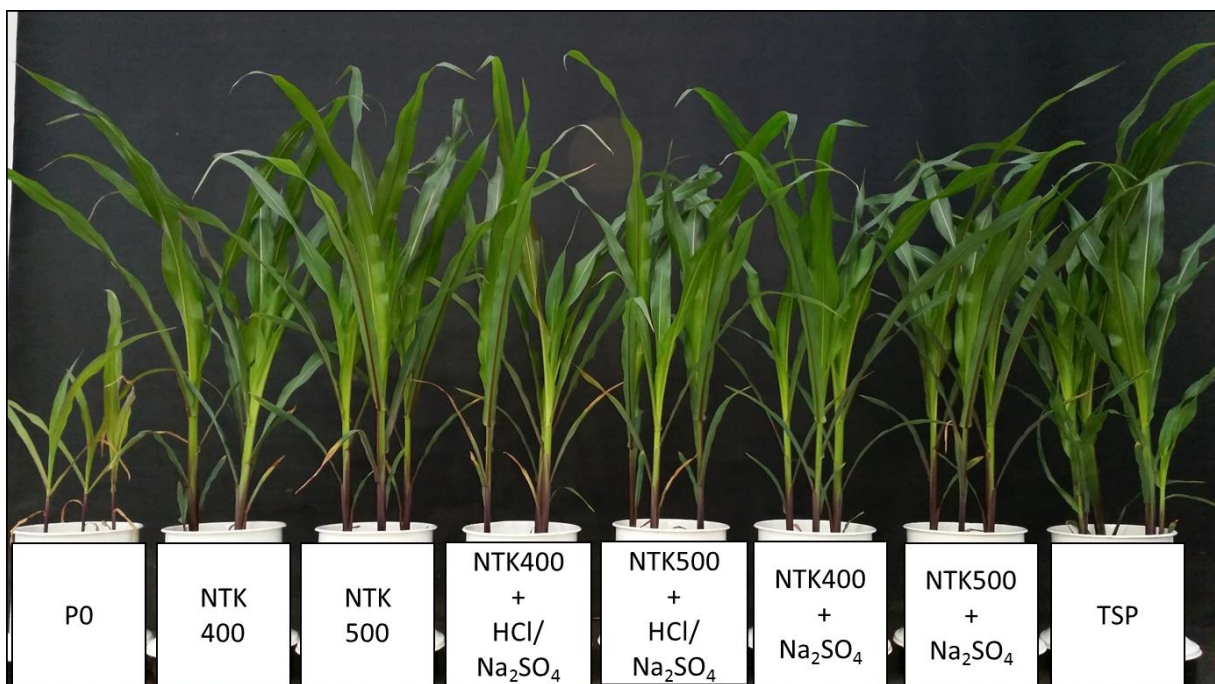


Abbildung A 2: Einfluss von NTK und thermochemischer Nachbehandlung des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) auf das Wachstum von Mais. Als Kontrolle dienen eine P0-Variante und eine Tripelsuperphosphat(TSP)-Variante

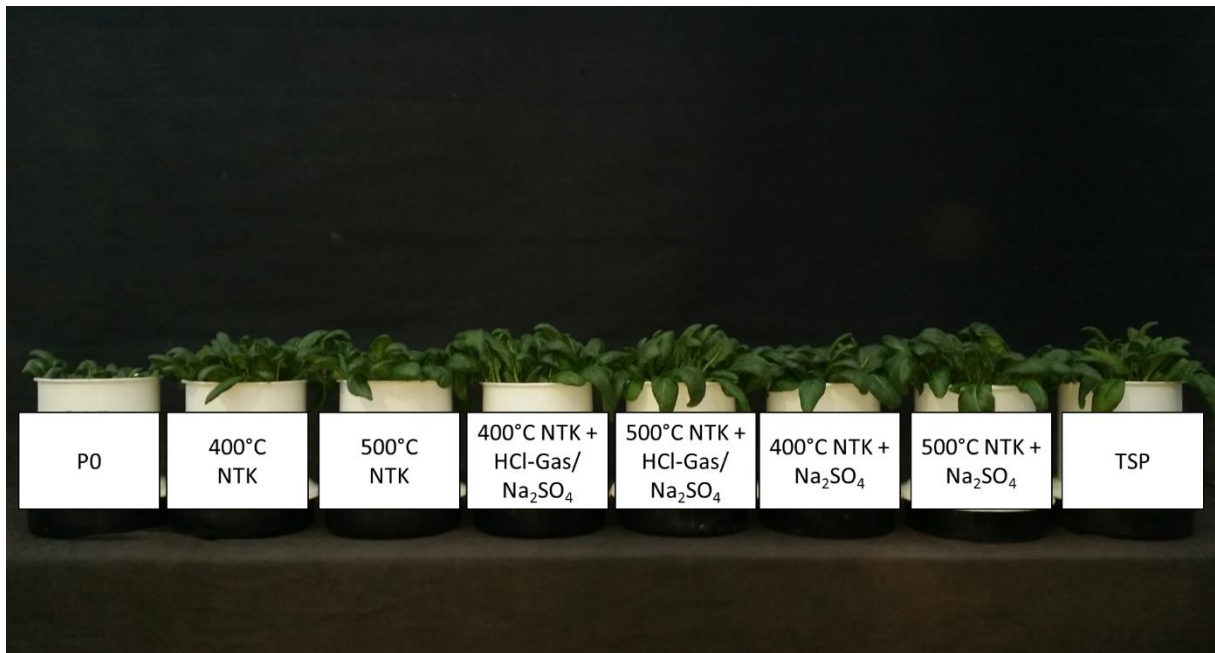


Abbildung A 3: Einfluss von NTK und thermochemischer Nachbehandlung des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) auf das Wachstum von Spinat



Abbildung A 4: Einfluss von NTK und thermochemischer Nachbehandlung des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) auf das Wachstum von Spinat

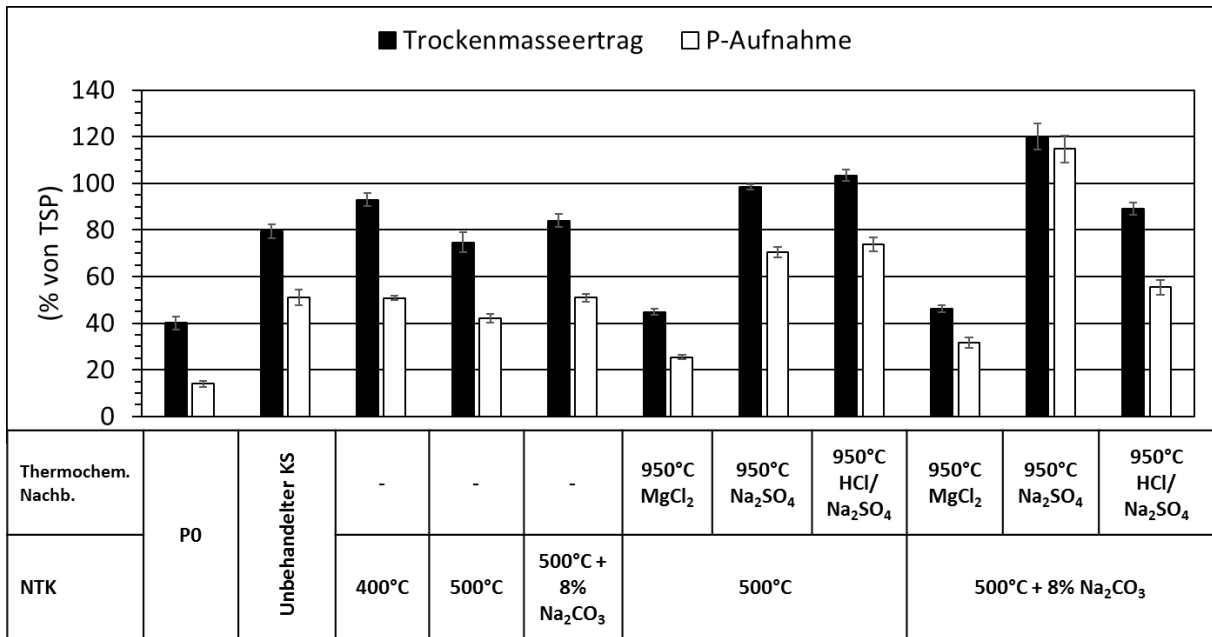


Abbildung A 5: Trockenmasseertrag und P-Aufnahme von Spinat in % von Tripelsuperphosphat (TSP) des unbehandelten Klärschlamm Chem-P, sowie dessen Recyclingprodukte aus NTK und thermochemischer Nachbehandlung. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

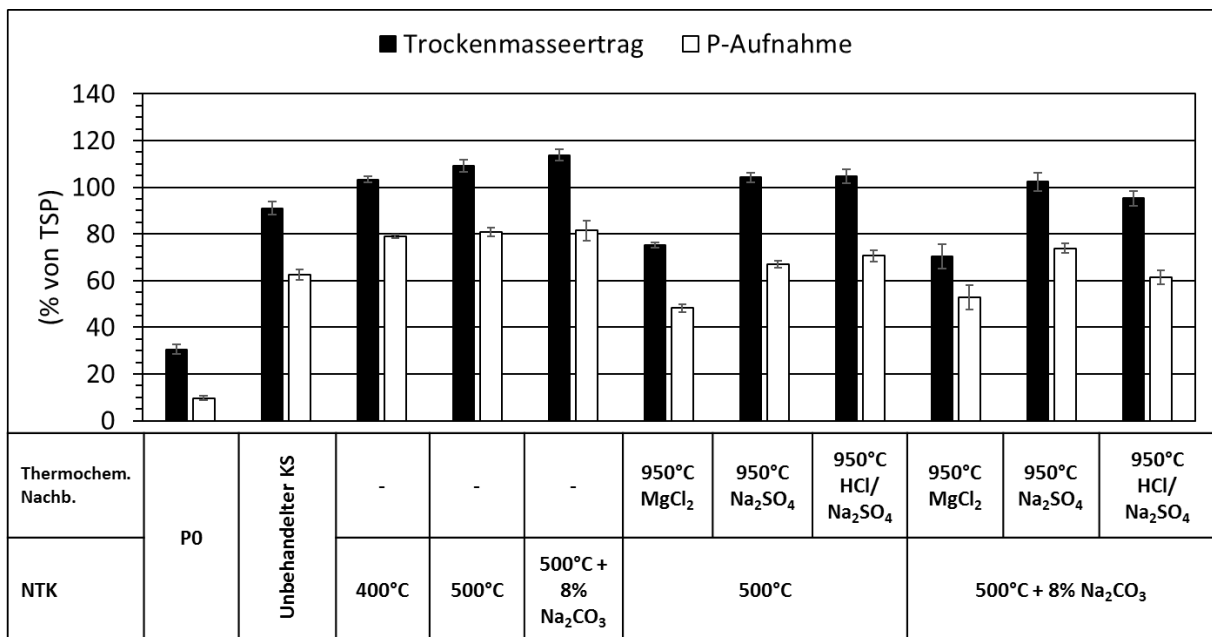


Abbildung A 6: Trockenmasseertrag und P-Aufnahme von Spinat in % von Tripelsuperphosphat (TSP) des unbehandelten Klärschlamm Bio-P, sowie dessen Recyclingprodukte aus NTK und thermochemischer Nachbehandlung. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

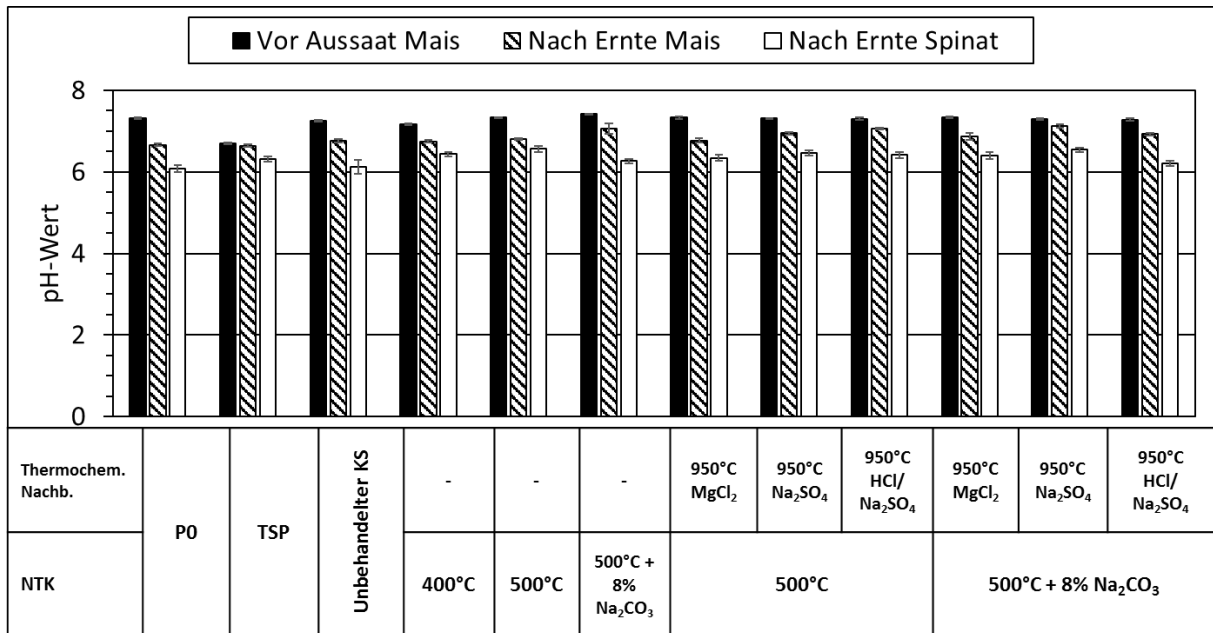


Abbildung A 7: Einfluss der NTK und der thermochemischen Nachbehandlung eines chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) auf den Boden-pH-Wert im Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Bodenproben wurden vor der Aussaat von Mais, nach der Ernte von Mais und nach der Ernte von Spinat gezogen und untersucht. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder.

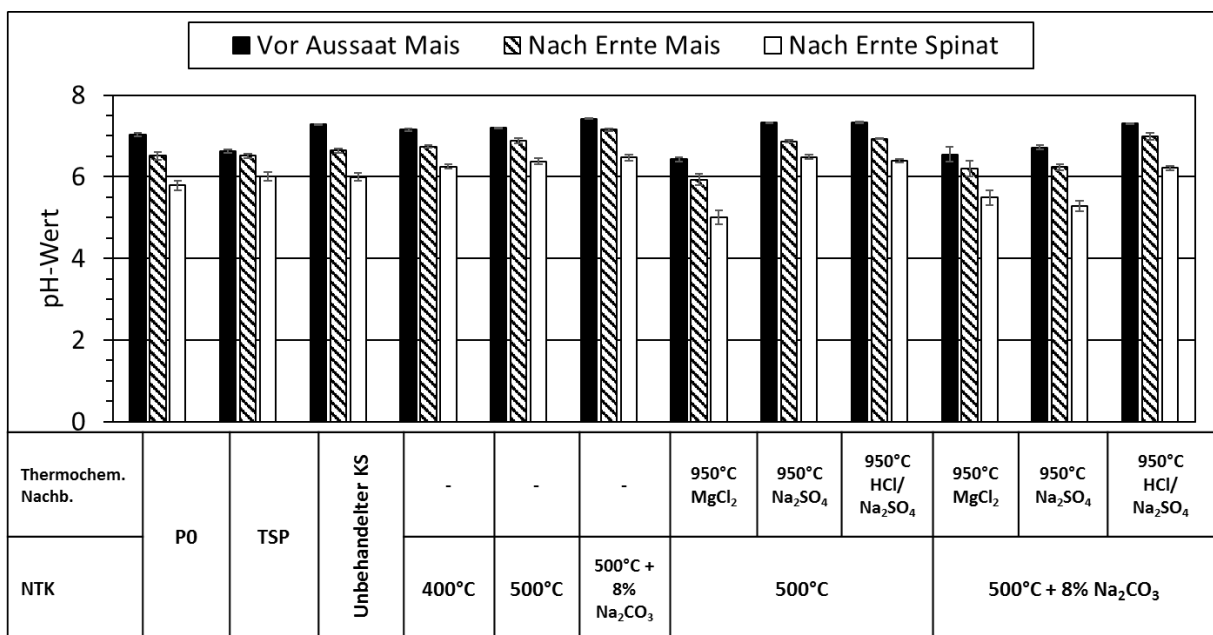


Abbildung A 8: Einfluss der NTK und der thermochemischen Nachbehandlung eines biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) auf den Boden-pH-Wert im Gefäßversuch mit Mais und Spinat. Bodenproben wurden vor der Aussaat von Mais, nach der Ernte von Mais und nach der Ernte von Spinat gezogen und untersucht. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler wieder.

Tabelle A 1: Schwermetallkonzentrationen des chemisch gefällten Klärschlammes (Chem-P) und dessen Produkte aus Niedertemperaturkonvertierung (NTK) und thermochemischer Nachbehandlung, angegeben in mg kg⁻¹. Standardabweichung (Stabw.) ist unter dem jeweiligen Wert angegeben (n = 3).

NTK	Thermochem. Nachb.		Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	As	P
Unbehandelt		mg kg ⁻¹	0,60	0,55	54,34	356,20	655,61	89,20	21,34	1,90	46929,38
400°C	keine	mg kg ⁻¹	0,09	0,80	23,57	555,92	999,18	139,62	49,56	2,86	77420,53
		Stabw.	0,02	0,00	0,33	8,39	14,56	0,54	5,34	0,06	1475,36
500°C	keine	mg kg ⁻¹	0,09	0,87	25,50	603,11	1069,72	153,25	60,25	3,15	82850,74
		Stabw.	0,02	0,02	0,36	2,47	3,30	2,45	8,40	0,10	432,00
400°C + 8% Soda	keine	mg kg ⁻¹	0,07	0,70	19,90	476,80	855,50	126,82	44,55	2,55	65538,34
		Stabw.	0,01	0,02	1,19	19,32	33,59	13,39	3,38	0,17	2610,49
500°C + 8% Soda	keine	mg kg ⁻¹	0,07	0,77	21,96	521,63	933,43	127,38	46,37	3,38	72299,59
		Stabw.	0,00	0,04	0,53	3,63	18,28	2,72	1,81	0,76	1281,48
500°C	MgCl ₂	mg kg ⁻¹	0,25	0,00	9,04	708,62	13,66	217,23	72,81	4,48	108317,15
		Stabw.	0,08	0,00	0,60	8,35	2,75	4,11	0,58	0,14	688,95
	500°C + Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,11	0,24	18,93	607,56	917,74	154,77	55,39	3,05	76612,91
		Stabw.	0,02	0,03	0,79	11,90	12,69	0,63	1,83	0,22	1460,43
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	1,18	0,07	9,51	568,39	172,97	211,38	71,25	1,47	101640,10
		Stabw.	0,01	0,01	0,32	14,19	1,04	3,49	0,78	0,22	445,70
500°C + 8% Soda	MgCl ₂	mg kg ⁻¹	0,27	0,13	17,12	728,22	508,62	271,65	273,43	6,45	97301,09
		Stabw.	0,13	0,01	0,21	24,26	11,38	8,62	35,21	2,70	2080,37
	500°C + Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,10	0,07	20,22	585,43	788,89	150,44	54,79	3,34	79605,94
		Stabw.	0,03	0,01	0,76	23,26	147,08	2,68	0,59	0,20	4242,65
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,18	0,03	11,74	613,92	406,61	250,07	128,50	3,93	88616,36
		Stabw.	0,02	0,01	0,71	16,77	8,71	8,60	3,27	0,05	3741,83
Grenzwerte nach DüMV		mg kg ⁻¹	1	1,50	150	900	5000		80	40	

Tabelle A 2: Schwermetallkonzentrationen des biologisch gefällten Klärschlammes (Bio-P) und dessen Produkte aus Niedertemperaturkonvertierung (NTK) und thermochemischer Nachbehandlung, angegeben in mg kg⁻¹. Standardabweichung (Stabw.) ist unter dem jeweiligen Wert angegeben (n = 3).

NTK	Thermochem. Nachb.		Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	As	P
Unbehandelt		mg kg ⁻¹	0,43	0,88	54,94	231,77	1019,90	71,23	37,07	8,16	29935,93
400°C	keine	mg kg ⁻¹	0,08	1,25	82,69	328,28	1508,25	99,89	53,97	6,13	44686,72
		Stabw.	0,02	0,05	2,14	12,15	51,72	2,16	6,65	0,22	1592,23
500°C	keine	mg kg ⁻¹	0,08	1,34	88,22	354,36	1595,40	126,99	57,48	6,69	46823,44
		Stabw.	0,02	0,07	3,15	7,90	17,68	13,78	3,35	0,31	422,56
400°C + 8% Soda	keine	mg kg ⁻¹	0,06	1,15	74,07	306,03	1366,23	103,86	53,82	5,96	40088,90
		Stabw.	0,00	0,02	3,28	14,07	52,41	9,48	4,94	0,19	2093,54
500°C + 8% Soda	keine	mg kg ⁻¹	0,07	1,19	78,83	331,08	1471,80	98,62	49,51	6,29	42868,39
		Stabw.	0,00	0,04	1,11	0,98	0,87	1,43	0,78	0,25	188,24
500°C	MgCl ₂	mg kg ⁻¹	0,14	0,32	51,91	502,36	804,13	243,19	134,36	8,33	58151,55
		Stabw.	0,10	0,01	1,84	24,44	20,57	12,31	8,46	0,32	1625,19
	500°C + Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,12	1,06	78,09	344,20	1596,62	123,61	55,77	6,33	44253,51
		Stabw.	0,02	0,03	0,70	5,35	13,01	1,69	1,32	0,23	253,24
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,23	0,35	41,96	250,34	270,30	137,15	71,84	8,28	57095,14
		Stabw.	0,07	0,27	1,11	10,95	2,89	5,09	2,02	3,45	1741,23
500°C + 8% Soda	MgCl ₂	mg kg ⁻¹	0,19	0,24	52,91	341,89	1079,81	148,16	84,47	7,95	55560,78
		Stabw.	0,01	0,01	0,57	13,64	12,77	2,49	0,63	0,37	114,01
	500°C + Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,08	0,03	78,28	381,30	1588,48	123,56	59,33	7,46	48202,17
		Stabw.	0,01	0,01	1,09	5,58	12,50	0,52	1,72	0,11	621,24
	LTC 500°C + HCl/Na ₂ SO ₄	mg kg ⁻¹	0,18	0,14	42,70	316,81	785,20	180,81	109,75	6,73	48282,34
		Stabw.	0,01	0,02	0,81	3,61	6,46	1,89	1,39	0,10	439,21
Grenzwerte nach DüMV		mg kg ⁻¹	1	1,50	150	900	5000		80	40	

Tabelle A 3: Einfluss der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) des chemisch und biologisch gefällten KS (Chem-P und Bio-P) auf die Konzentration (in mg kg⁻¹) und auf die Abreicherungsrate (PAHR in %) der 16 PAKs. Die 16 PAKs sind nach ihrem molaren Gewicht in LMG (leicht), in MMG (mittel) und HMG (hoch) eingeteilt. Es ist die Standardabweichung (Stabw.) angegeben (n = 3). Die Bezeichnung „n.d.“ bedeutet nicht detektierbar.

		Chem-P					Bio-P					PAHR	Chem-P				Bio-P				
		Konz.	Unb.	400°C	500°C	400+Soda	500+Soda	Unb.	400°C	500°C	400+Soda		500+Soda	400°C	500°C	400+Soda	500+Soda	400°C	500°C	400+Soda	500+Soda
LMG	Naphthalen (Nap)	mg kg ⁻¹	0,023	0,077	0,118	0,051	0,066	0,032	0,088	0,078	0,073	0,172	%	-98,9	-188,1	-59,7	-85,9	-93,7	-62,4	-83,6	-292,9
		Stabw.	0,007	0,043	0,051	0,029	0,045	0,002	0,006	0,005	0,050	0,080	Stabw.	111,8	124,7	95,8	129,0	17,4	9,5	133,7	182,7
	Acenaphththylen (AcPy)	mg kg ⁻¹	0,127	0,121	0,086	0,152	0,068	0,299	0,192	0,055	0,103	0,102	%	42,3	61,4	12,7	65,0	54,8	87,8	73,7	75,1
		Stabw.	0,021	0,013	0,032	0,113	0,063	0,065	0,127	0,021	0,066	0,033	Stabw.	6,8	14,2	68,8	32,6	29,9	4,6	16,1	8,1
	Acenapthen (Acp)	mg kg ⁻¹	0,019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,019	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	%								86,6
		Stabw.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,001	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	Stabw.								
	Fluorene (Flu)	mg kg ⁻¹	0,094	0,054	0,034	0,070	0,021	0,140	0,108	0,023	0,048	0,047	%	65,5	79,3	45,9	85,5	45,8	89,2	73,8	75,4
		Stabw.	0,014	0,004	0,015	0,047	0,027	0,020	0,073	0,010	0,025	0,021	Stabw.	3,2	9,1	38,8	18,5	36,8	4,5	12,7	10,8
	Phenanthren (PA)	mg kg ⁻¹	0,091	0,296	0,042	0,065	0,027	0,290	0,483	0,052	0,173	0,102	%	-97,3	74,1	47,7	81,0	-16,7	88,0	54,0	74,3
		Stabw.	0,026	0,109	0,016	0,050	0,021	0,030	0,206	0,025	0,077	0,018	Stabw.	73,5	10,2	42,1	15,2	49,8	5,8	19,7	4,6
	Anthracen (Ant)	mg kg ⁻¹	0,028	0,084	0,012	0,016	0,004	0,148	0,144	0,035	0,104	0,074	%	-86,2	74,6	57,5	91,1	32,1	84,2	45,0	63,4
		Stabw.	0,021	0,031	0,013	0,017	0,007	0,040	0,062	0,007	0,020	0,034	Stabw.	69,5	26,0	45,6	15,5	29,0	3,1	11,7	17,1
MMG	Fluoranthren (FL)	mg kg ⁻¹	0,055	0,094	0,008	0,017	n.d.	0,168	0,097	0,004	0,047	0,014	%	-4,5	92,0	76,8		60,0	98,3	78,5	94,0
		Stabw.	0,005	0,061	0,007	0,008	n.d.	0,037	0,026	0,007	0,046	0,004	Stabw.	69,2	7,0	12,0		10,5	2,9	21,0	1,6
	Pyren (Pyr)	mg kg ⁻¹	0,066	0,143	0,025	0,056	0,013	0,137	0,141	0,038	0,122	0,040	%	-32,1	78,6	38,2	87,2	28,3	81,4	32,1	78,7
		Stabw.	0,012	0,059	0,021	0,020	0,013	0,038	0,041	0,010	0,070	0,013	Stabw.	55,6	18,6	22,6	12,9	20,8	4,8	38,1	7,0
	Benzo(a)anthracen (BaA)	mg kg ⁻¹	0,044	0,109	n.d.	0,024	n.d.	0,074	0,118	n.d.	0,075	0,010	%	-51,4		60,8		-12,4		23,0	90,6
		Stabw.	0,025	0,058	n.d.	0,010	n.d.	0,009	0,029	n.d.	0,066	0,009	Stabw.	81,7		17,4		29,1		68,9	8,8
	Chrysen (CHR)	mg kg ⁻¹	0,041	0,222	0,004	0,090	n.d.	0,125	0,198	0,010	0,147	0,020	%	-227,1	95,1	-58,6		-10,9	94,5	10,4	88,4
		Stabw.	0,012	0,038	0,006	0,038	n.d.	0,022	0,040	0,010	0,114	0,021	Stabw.	56,5	8,4	73,1		24,3	5,2	69,0	12,0
	Benzo(b)fluoranthren (BbF)	mg kg ⁻¹	0,062	0,082	n.d.	0,015	n.d.	0,151	0,095	n.d.	0,081	0,010	%	19,6		82,8		55,9		59,2	95,0
		Stabw.	0,011	0,047	n.d.	0,007	n.d.	0,133	0,033	n.d.	0,073	0,011	Stabw.	46,2		8,5		16,7		36,8	5,1
	Benzo(k)fluoranthren (BkF)	mg kg ⁻¹	0,020	0,019	n.d.	n.d.	n.d.	0,077	0,028	n.d.	0,013	n.d.	%	42,7				74,4		87,4	
		Stabw.	0,002	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	0,013	0,015	n.d.	0,012	n.d.	Stabw.	55,3				14,1		11,5	
HMG	Benzo(a)pyren (BaP)	mg kg ⁻¹	0,023	0,089	n.d.	0,030	n.d.	0,081	0,101	n.d.	0,094	0,012	%	-132,5		6,6		12,7		12,8	89,2
		Stabw.	0,002	0,037	n.d.	0,017	n.d.	0,047	0,017	n.d.	0,082	0,011	Stabw.	96,8		57,6		16,4		77,2	9,4
	Dibenz(a,h)anthracen (DBA)	mg kg ⁻¹	0,033	0,010	n.d.	0,006	n.d.	0,010	0,004	n.d.	n.d.	n.d.	%	81,5		86,9		74,6			
		Stabw.	0,058	0,009	n.d.	0,010	n.d.	0,000	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	Stabw.	16,7		22,6		43,9			
	Indeno(1,2,3)pyren (IND)	mg kg ⁻¹	0,021	0,049	n.d.	0,029	n.d.	0,023	0,022	n.d.	0,018	n.d.	%	-40,2		-0,6		36,1		44,1	
		Stabw.	0,019	0,008	n.d.	0,015	n.d.	0,020	0,020	n.d.	0,030	n.d.	Stabw.	24,4		55,2		60,0		96,8	
	Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	mg kg ⁻¹	0,028	0,088	n.d.	0,024	n.d.	0,005	0,085	0,003	0,107	0,017	%	-90,6		37,1			51,3		-171,3
		Stabw.	0,005	0,046	n.d.	0,015	n.d.	0,008	0,025	0,006	0,101	0,015	Stabw.	100,0		40,7		415,8	84,4	1718,9	243,2
Summe		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	1,537	0,329	0,645	0,199	1,769	1,905	0,298	1,204	0,621	%	-20,3	75,9	39,4	83,3	24,5	88,8	47,8	74,5
		Stabw.	Stabw.	0,463	0,065	0,376	0,174	0,251	0,674	0,048	0,671	0,128	Stabw.	37,0	4,9	37,8	14,8	27,1	1,7	28,1	5,2

Tabelle A 4: Einfluss der thermochemischen Nachbehandlung des chemisch und biologisch gefällten KS (Chem-P und Bio-P) auf die Konzentration (in mg kg⁻¹) und auf die Abreicherungsrate (PAHR in %) der 16 PAKs. Die 16 PAKs sind nach ihrem molaren Gewicht in LMG (leicht), in MMG (mittel) und HMG (hoch) eingeteilt. Die Bezeichnung „n.d.“ bedeutet nicht detektierbar.

			Chem-P						Bio-P					
			500 MgCl ₂	500 Na	500 HCl/Na	500 + soda MgCl ₂	500 + soda Na	500 + soda HCl/Na	500 MgCl ₂	500 Na	500 HCl/Na	500 + soda MgCl ₂	500 + soda Na	500 + soda HCl/Na
LMG	Naphthalen (Nap)	Konz. (mg kg ⁻¹)	0,13	0,208	n.d.	0,057	0,042	0,176	0,085	0,054	0,089	0,051	0,042	0,121
		PAHR (%)	16,06	-89,89		36,25	42,59	-116,13	11,84	26,4	5,98	77,13	78,29	37,57
	Acenaphthylen (AcPy)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Acenaphthen (Acp)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	0,016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Fluorene (Flu)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)		43,45						67,28				
	Phenanthren (PA)	Konz. (mg kg ⁻¹)	0,04	0,062	0,011	0,022	n.d.	0,014	0,011	0,023	0,015	0,034	0,011	0,027
		PAHR (%)	26,46	-61,16	78,45	38,56		57,07	82,98	53,24	76,36	74,31	90,42	76,52
	Anthracen (Ant)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
MMG	Fluoranthren (FL)	Konz. (mg kg ⁻¹)	0,01	n.d.	n.d.	0,013	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)	1,24							-103,25				
	Pyren (Pyr)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	0,009	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)				48,46								
	Benzo(a)anthracen (BaA)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Chrysen (CHR)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Benzo(b)fluoranthren (BbF)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Benzo(k)fluoranthren (BkF)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
HMG	Benzo(a)pyren (BaP)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Dibenz(a,h)anthracen (DBA)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
	Indeno(1,2,3)pyren (IND)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		PAHR (%)												
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	Konz. (mg kg ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	PAHR (%)													
Summe 16 PAKs		Konz. (mg kg ⁻¹)	0,18	0,304	0,011	0,101	0,042	0,19	0,096	0,098	0,104	0,085	0,053	0,148
		PAHR (%)	58,18	0,14	97,28	62,25	80,81	22,03	74,06	65,21	71,38	89,43	92,41	78,83

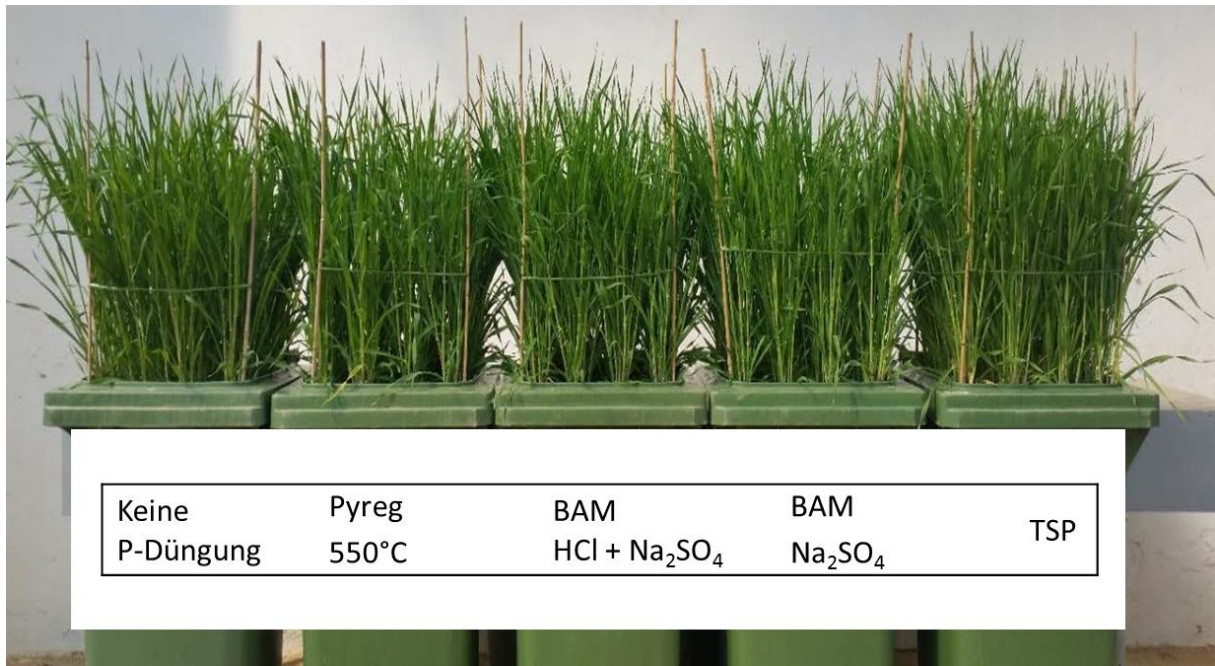


Abbildung A 9: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf das Pflanzenwachstum von Sommergerste vor der Reife, im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat.

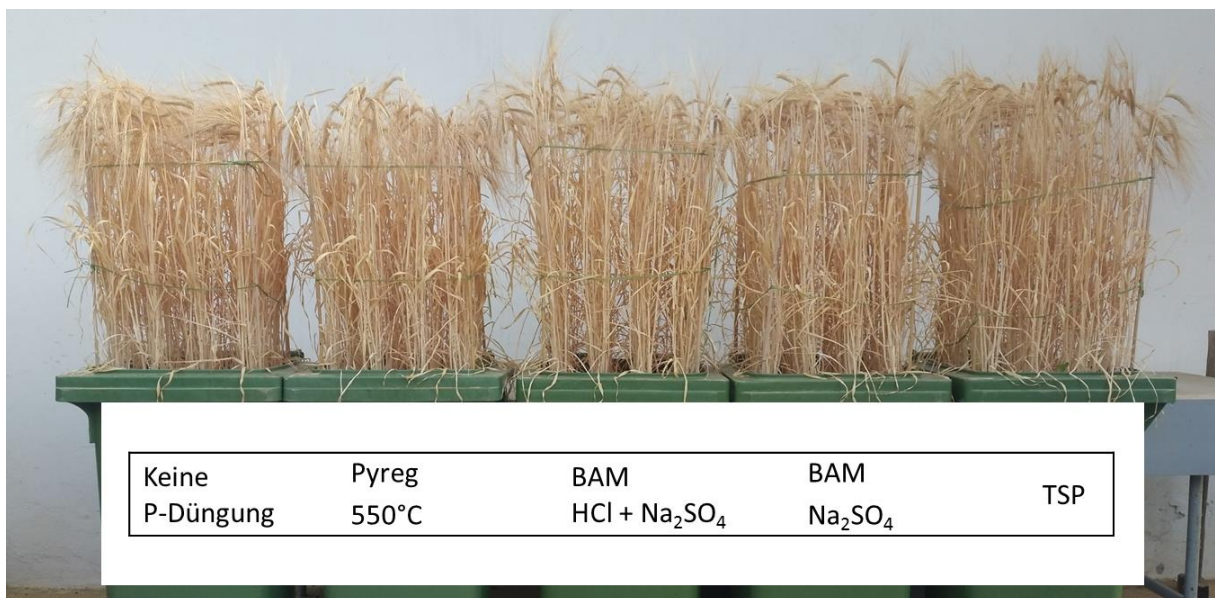


Abbildung A 10: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf das Pflanzenwachstum von Sommergerste zur Reife, im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat.

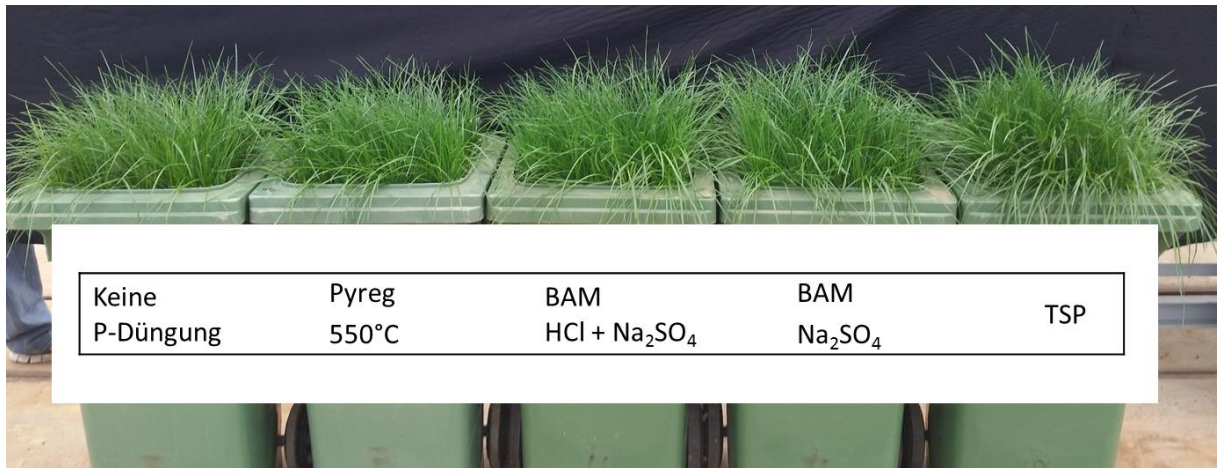


Abbildung A 11: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf das Pflanzenwachstum von Weidelgras, im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat.

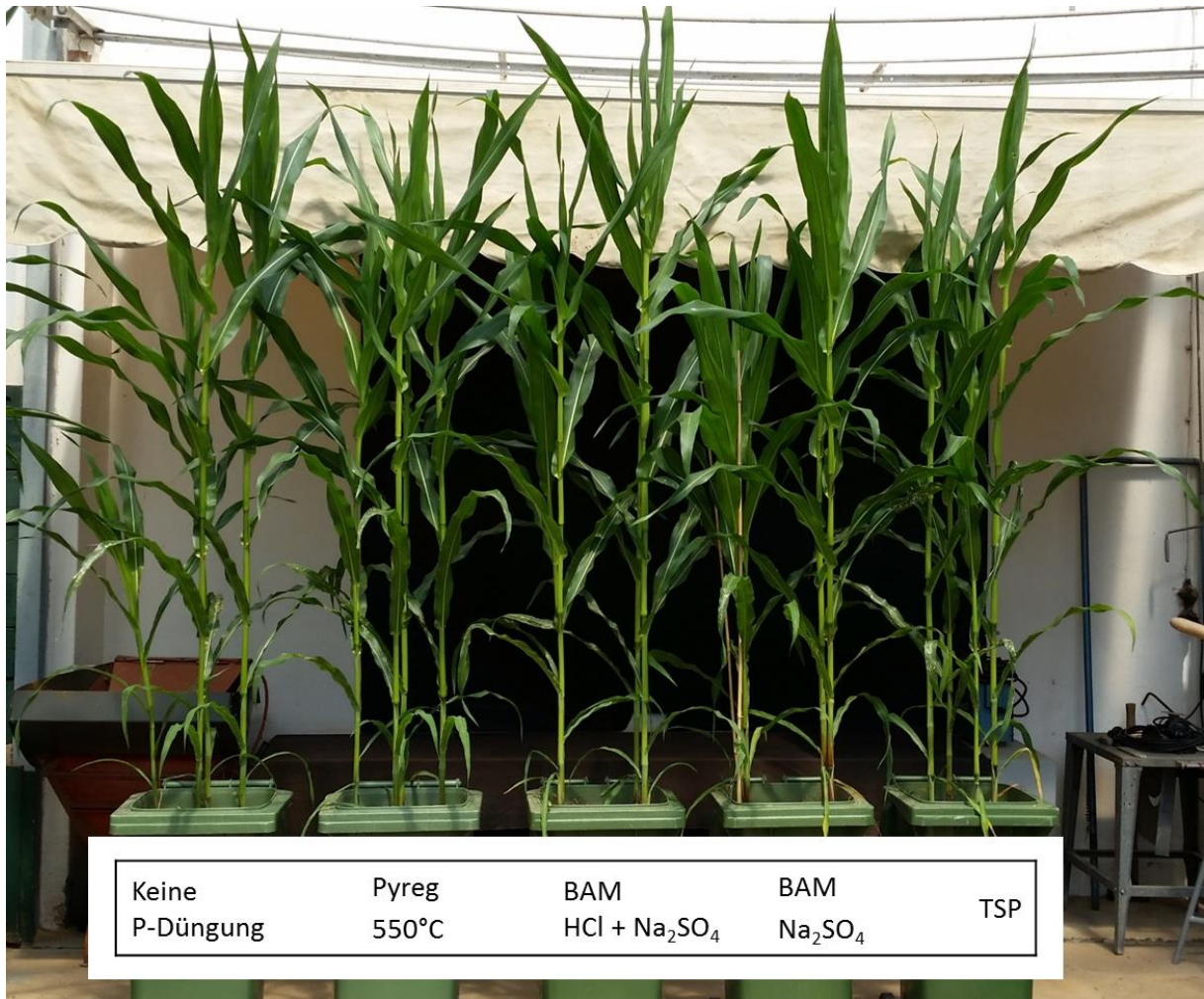


Abbildung A 12: Einfluss der großtechnischen NTK (Pyreg) und der thermochemischen Nachbehandlung (BAM) auf das Pflanzenwachstum von Mais, im Containerversuch. P0 ist eine Kontrolle ohne P-Düngung, TSP ist der Referenzdünger Tripelsuperphosphat.

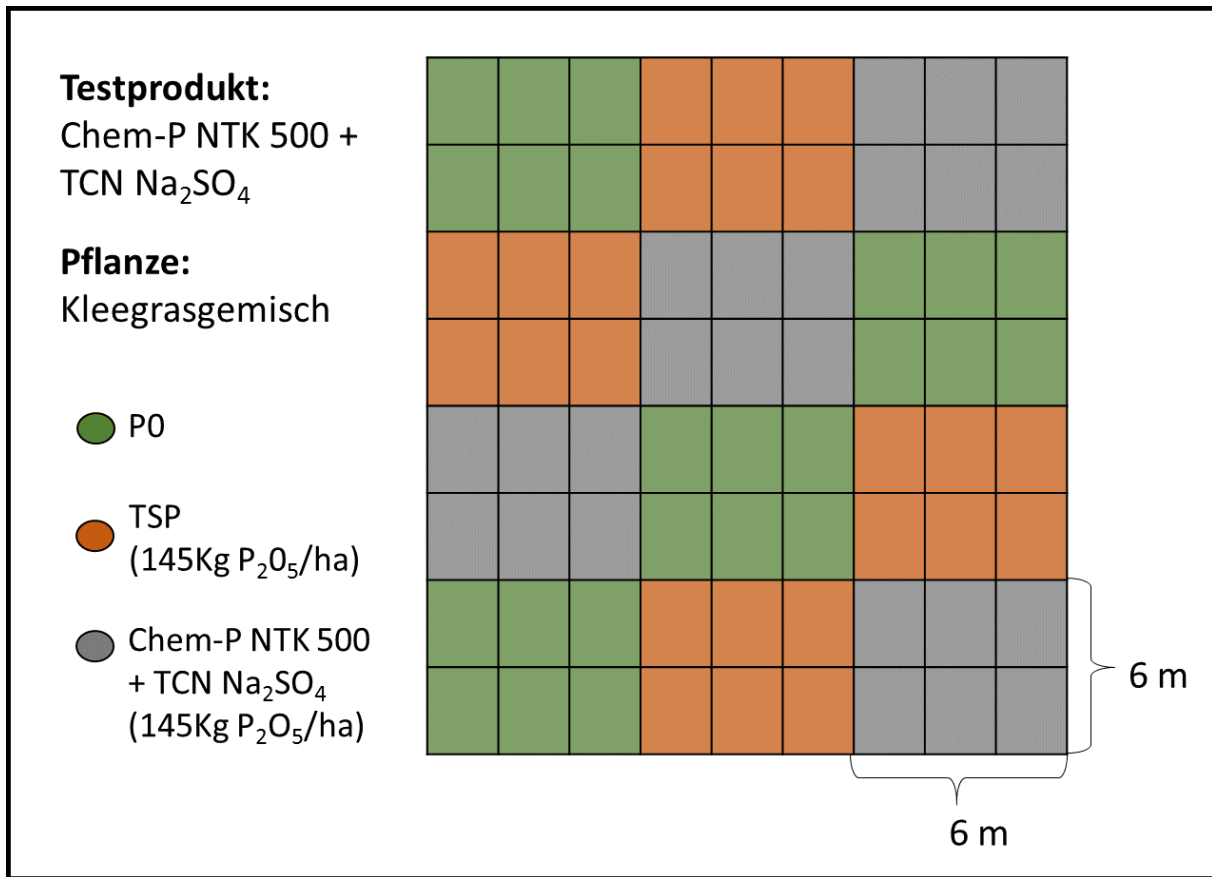


Abbildung A 13: Versuchsplan für den Feldversuch in Rödgen

Tabelle A 5: Anteile (in Gew.-%) der Elemente und deren Verbindungen am Modellklärschlamm.

Element	Verbindung	Anteil des Elements (Gew.-%)
P	FePO ₄ * 2H ₂ O	5,00
Ca	CaCO ₃	3,20
	Ca(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	1,80
Fe	FeSO ₄ * 7H ₂ O	1,00
Na	NaCl	0,50
K	Bereits vorhanden	
Mg	MgSO ₄ * 7H ₂ O	0,70
S	siehe andere Salze	1,50
Si	Quarz	5,00

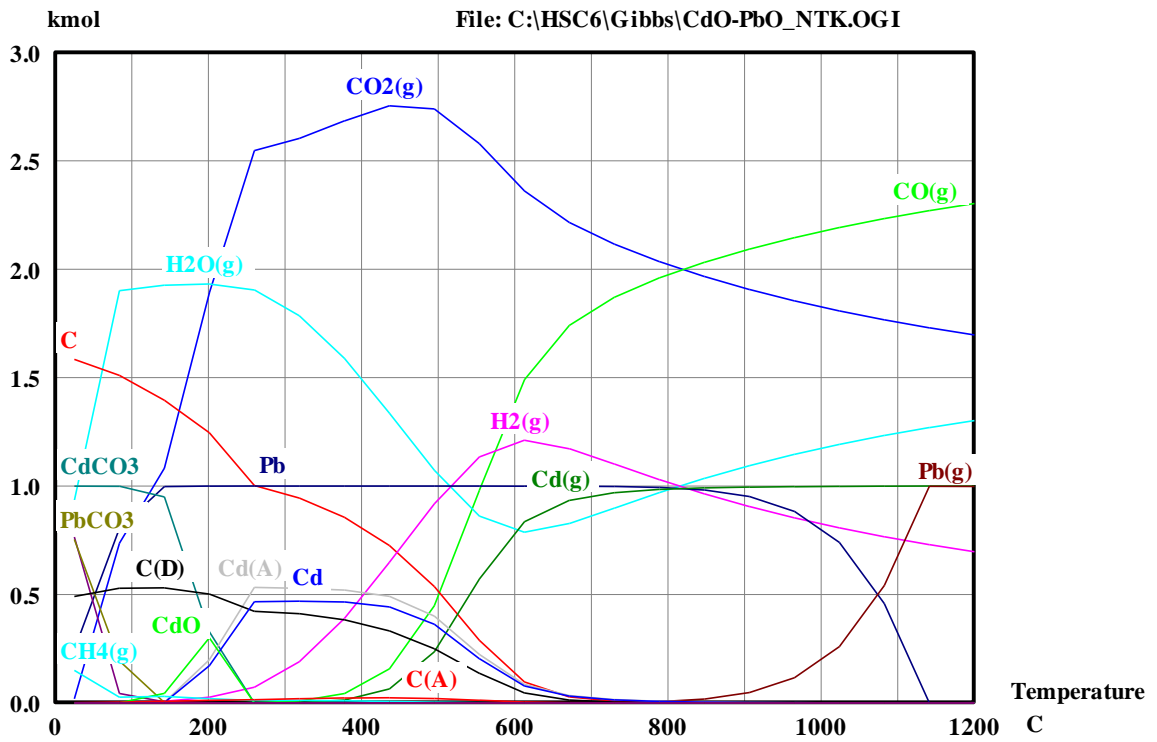


Abbildung A 14: Thermodynamische Berechnung für CdO und PbO unter reduzierenden Bedingungen und zunehmender Temperatur von 25°C bis 1200°C. (Vorgabe: 96 kmol N_2 , 2 kmol CO_2 , 1 kmol CO , 1 kmol CH_4 , 1 kmol CdO , 1 kmol PbO)