

# Gefäßversuch zur Phosphorverfügbarkeit aus Klärschlammrecyclaten

Wie kann die P-Verfügbarkeit und P-Effizienz von Klärschlammrecyclaten aus unterschiedlichen Herkünften und Verfahrensweisen anhand eines Gefäßversuches mit der Kultur Weidelgras auf einem P-Null-Substrat bemessen und beurteilt werden?

Auftrag: HMUKLV, Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz





## Versuchsplan P Rezyklate 2021

**Versuchs-Nr.:** G21-P-Rezyklate

**Versuchsfrage:** Wie kann die P-Verfügbarkeit und P-Effizienz von Klärschlammrecyclaten aus

unterschiedlichen Herkünften und Verfahrensweisen anhand eines

Gefäßversuches mit der Kultur Weidelgras auf einem P-Null-Substrat bemessen

und beurteilt werden?

Auftraggeber: HMUKLV/LHL

Verantwortlich: Dierk Koch; Carmen Bernhard, LLH Kassel

Beginn des Versuches: Frühjahr 2021

Dauer des Versuches: bis voraussichtlich Ende 2021

Versuchsmethodik: Gefäßversuch in Mitscherlich-Gefäßen, Gr. I

**Versuchsfrucht**: einjähriges Weidelgras

Versuchsboden: HGo TECH Substrat

Wasserhaushalt: angestrebte Zielmenge maximal 70 % von WK max (330 g H2O/kg Substrat)



## Versuchsanlage

#### Aufbau Mitscherlich-Gefäße

Gefäßoberteil mit HGo TECH Substrat

Einlagescheibe

Auffangschale



## Gefäßbefüllung und Aussaat





5 kg P-Null-Substrat mit Recyclatmenge auf Basis von 0,75 g Ges.-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; manuell gefäßweise vermischt



Füllstand des verdichteten Materials im Mitcherlichgefäß



Verteilung von 1,5 g Welschem Weidelgras je Gefäß



Abdeckung der Saat mit 200 g lufttrockenem Substrat



Startbewässerung mit 150 mL H<sub>2</sub>O



## Von der Bandanlage bis zur Ernte



# Zeitplan I

HESSEN

Datum		Beschreibung
29.04.2021	Gefäßbefüllung und Varianzdüngung	<ul> <li>Vermischung von jeweils 5 kg feuchtem Substrat mit der variantenspezifischen Recyclat- bzw. TSP-Menge</li> <li>Befüllung des Gefäßes – Verdichtung mittels Rüttelplatte</li> </ul>
29.04.2021	Aussaat	<ul> <li>Verteilung von 1,5 g Welsches Weidelgras der Sorte Gemini je Gefäß auf der Substratoberfläche</li> <li>Abdeckung der Saat mit 200 g lufttrockenem Substrat</li> <li>Erste Bewässerung mit 150 mL H<sub>2</sub>O mittels Minibrauseaufsatz</li> </ul>
31.05.2021	Fotodokumentation des	Erscheinungsbildes jeder Variante vor der ersten Schnittnutzung
31.05.2021	1. Schnitt	<ul> <li>Ermittlung des Biomasseaufwuchses je Einzelgefäß</li> <li>Bestimmung der Trockensubstanz der Variantenmischprobe (Umlufttrockenschrank bei 70 Grad)</li> </ul>
01.06.2021	Düngung	- NK-Düngung mit 1,65 g Yara Krista K (13,5 % N, 46 % $\rm K_2O$ ) je Gefäß als Lösung in 50 mL/Gefäß
17.06.2021	Fotodokumentation des	Erscheinungsbildes jeder Variante vor der zweiten Schnittnutzung
17.06.2021	2. Schnitt	<ul> <li>Ermittlung des Biomasseaufwuchses je Einzelgefäß</li> <li>Bestimmung der Trockensubstanz der Variantenmischprobe (Umlufttrockenschrank bei 70 Grad)</li> </ul>
18.06.2021	Düngung	- NK-Düngung mit 1,65 g Yara Krista K (13,5 % N, 46 % $\rm K_2O$ ) je Gefäß als Lösung in 50 mL/Gefäß

# Zeitplan II

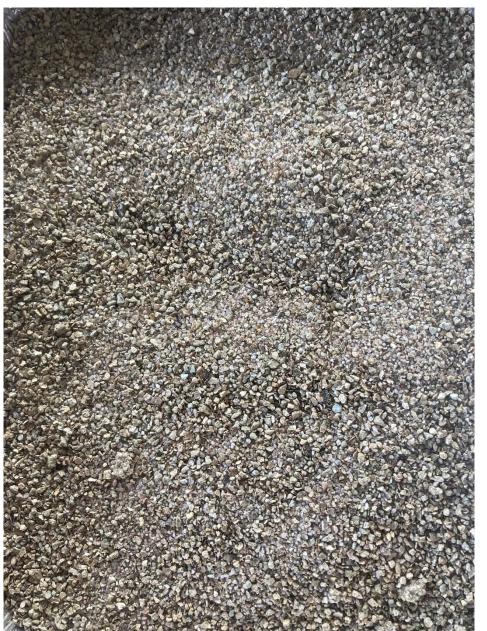


Datum		Beschreibung
12.07.2021	Fotodokumentation des	Erscheinungsbildes jeder Variante vor der dritten Schnittnutzung
12.07.2021	3. Schnitt	<ul> <li>Ermittlung des Biomasseaufwuchses je Einzelgefäß</li> <li>Bestimmung der Trockensubstanz der Variantenmischprobe (Umlufttrockenschrank bei 70 Grad)</li> </ul>
12.07.2021	Düngung	- NK-Düngung mit 1,65 g Yara Krista K (13,5 % N, 46 % $\rm K_2O$ ) je Gefäß als Lösung in 50 mL/Gefäß
30.07.2021	Fotodokumentation des	Erscheinungsbildes jeder Variante vor der dritten Schnittnutzung
30.07.2021	4. Schnitt	<ul> <li>Ermittlung des Biomasseaufwuchses je Einzelgefäß</li> <li>Bestimmung der Trockensubstanz der Variantenmischprobe (Umlufttrockenschrank bei 70 Grad)</li> </ul>
30.07.2021	Düngung	- NK-Düngung mit 1,65 g Yara Krista K (13,5 % N, 46 % $\rm K_2O$ ) je Gefäß als Lösung in 50 mL/Gefäß
19.08.2021	Fotodokumentation des	Erscheinungsbildes jeder Variante vor der dritten Schnittnutzung
19.08.2021	5. Schnitt	<ul> <li>Ermittlung des Biomasseaufwuchses je Einzelgefäß</li> <li>Bestimmung der Trockensubstanz der Variantenmischprobe (Umlufttrockenschrank bei 70 Grad)</li> </ul>
24.08.2021	Düngung	- NK-Düngung mit 1,65 g Yara Krista K (13,5 % N, 46 % K <sub>2</sub> O) je Gefäß als Lösung in 50 mL/Gefäß

Kassel, 27.09.2021

### **HGoTECH Substrat**

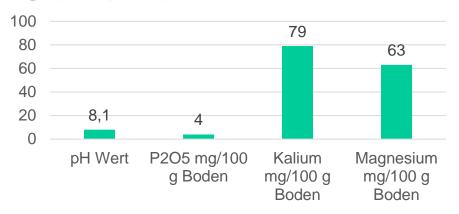
- Ergänzungsdüngung der Nährstoffe Kalium und Nitrat ist notwendig
- andere Nährstoffe müssen nicht ergänzt werden
- Wasserhaltekapazität 33%

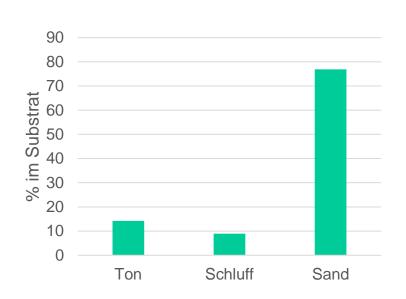


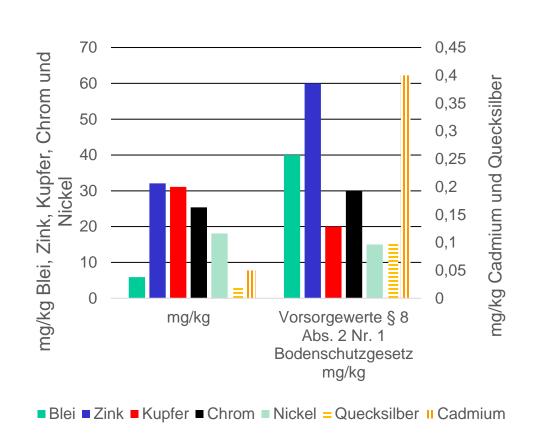
Kassel, 27.09.2021



## Untersuchungsergebnisse HGo Tech Substrat





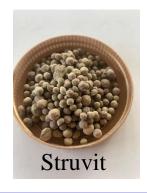


# Übersicht der eingesetzten Produkte

Prod. Nr.	Variante	Produkt	Firma, Verfahren	Ausgangsmaterial	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/Gef.	P <sub>2</sub> O <sub>5-Ges</sub> %	Recyclat g/Gef.	K2O <sub>Ges</sub> %	MgO <sub>Ges</sub>	N <sub>Ges</sub> %	S <sub>Ges</sub>
	1	Kontrolle			0						
	2	TSP			0,75	46	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00
1	3	Struvit	MSE GmbH Stuttgarter Verfahren	Faulschlamm	0,75	28,7	2,61	0,19	16,20	4,91	0,44
		Schwermetall	Werkstätte heatingsystems GmbH								
2	4	abgereicherte Verbrennungs- asche	Verbrennung im wassergekühlten Drehrohrofen	Entwässerter Klärschlamm	0,75	30,5	2,46	0,33	3,88	0,25	0,35
		Danada	Infraserv GmbH	M:							
3	5	Doppelsuper- phosphat	Säureaufschluss mit an-schließender Granulierung	Klärschlamm- verbrennungs-asche	0,75	42,4	1,77	0,61	1,53	0,25	0,82
		Glühphosphat	SePura GmbH								
4	6	Rhenania- phosphat	Calcinierung im Drehrohrofen (erweitertes Outotec-Verfahren)	Klärschlammasche	0,75	18,9	3,97	1,01	3,83	0,25	0,27
			SePura GmbH	Klärschlamm,							
5	7	Klärschlamm- asche	Verbrennung im Wirbelschichtofen	überwiegend aus Bio-P- gefälltem Klärschlamm	0,75	12,7	5,91	0,89	2,64	0,25	0,88
6	8	Klärschlamm-	Pyreg GmbH	Klärschlamm	0,75	14,8	5,07	12,50	1,78	1,26	1,07
0	0	karbonisat	Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor	Kiaischianini	0,75	14,0	5,07	12,50	1,70	1,20	1,07
			TerraNova Energy GmbH,	Entwässerter							
7	9	Calcium- phosphat	Hydrolyse/Hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/Kristallisations-reaktor	Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	0,75	15,1	4,97	0,04	0,22	0,81	0,17
			Kopf SynGas GmbH	I/Iä vo alala va va							
8	10	Asche	Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht- Vergaser	Klärschlamm (90% TS)	0,75	10,1	7,43	0,22	0,88	0,25	2,56
9	11	<b>₽</b>			0,75	13,6	5,51	1,86	5,28	0,25	0,82
10	12	Struvit	CNP Cycles GmbH AoPrex Fällung im belüfteten Reaktor	Faulschlamm	0,75	26,8	2,80	0,04	14,30	2,61	0,04



MSE GmbH Stuttgarter Verfahren Faulschlamm Werkstätten Heatingssytems GmbH/Drehrohrofen entw. Klärschlamm Infraserv GmbH Säureaufschluss mit Granulierung Verbrennungsasche Sepura GmbH Calcinierung im Drehohrofen Klärschlammasche Sepura GmbH Verbrennung im Wirbelschichtofen Klärschlamm





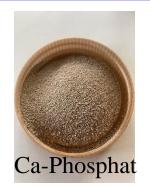






Pyreg GmbH Karbonisierung Doppelschnecken Reaktor/Klärschlamm Terranova Energy GmbH Hydrothermale karbonisierung/ entw. klärschlamm Kopf Syngas GmbH Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschichtvergase CNP Cycles GmbH AoPrex Fällung im bel. Rektor/Faulschlamm



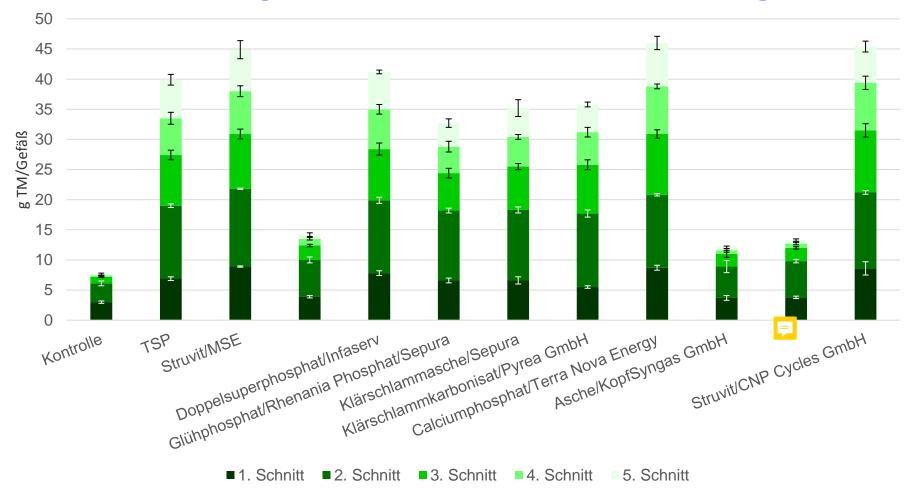






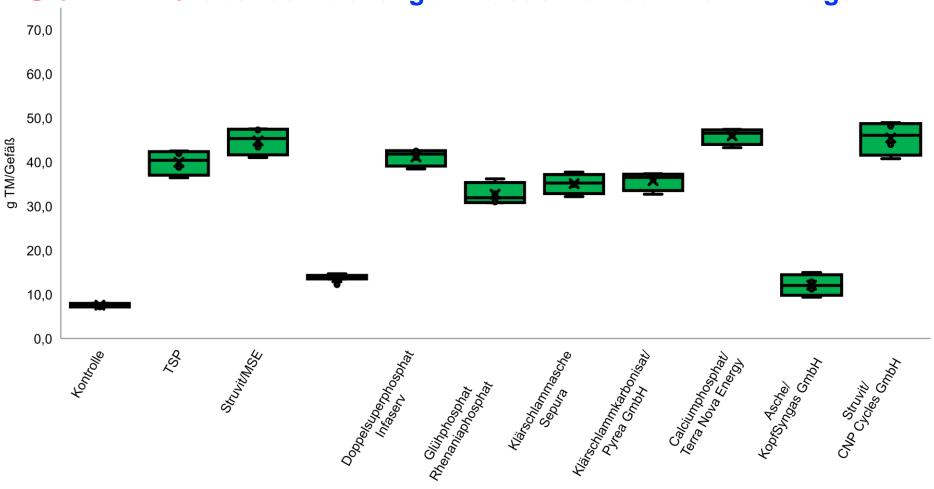


# Entwicklung der Trockenmasseproduktion [g/Gefäß] über den bisherigen Versuchzeitraum von 112 Tagen



### Trockenmasseproduktion insgesamt [g/Gefäß] der ersten drei

# Schnitte über den bisherigen Versuchzeitraum von 112 Tagen





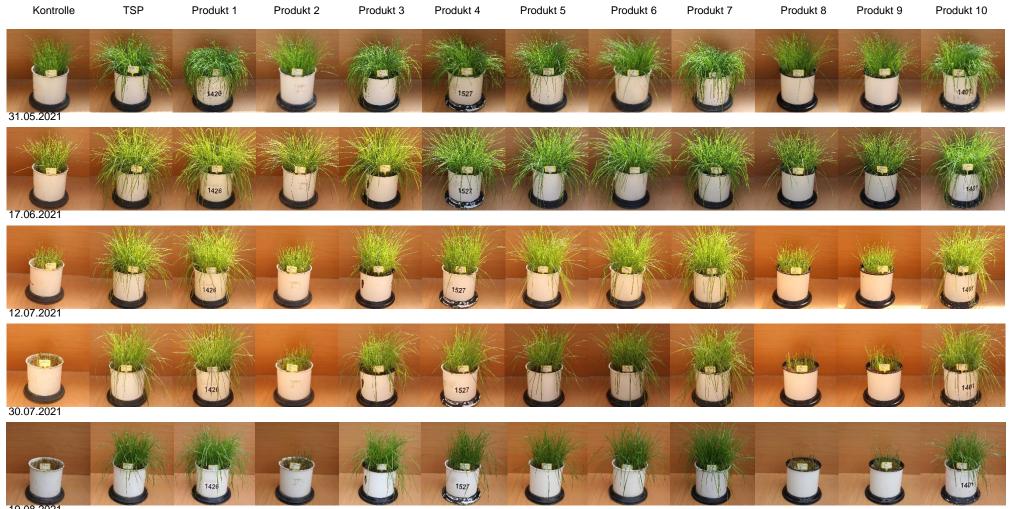
# Tabelle der Signifikanzen zur "TSP"-Variante der Trockenmasseergebnisse zu den Schnitterminen und insgesamt

(Dunnett-Test, 90%-, 95%- und 99%-Konfidenzintervall)

	1. Schnitt	2. Schnitt	3. Schnitt	4. Schnitt	5. Schnitt	Gesamt
Kontrolle						
Produkt 1	+++					++
Produkt 2						
Produkt 3						
Produkt 4						
Produkt 5					-	-
Produkt 6						
Produkt 7	+++		++	+++		+++
Produkt 8						
Produkt 9						
Produkt 10	+++		+++	+++		++

#### Darstellung der jeweiligen Varianten vor der Schnittnutzung





31.05.2021

### Darstellung der jeweiligen Varianten vor der Schnittnutzung

12.07.2021

30.07.2021

17.06.2021



19.08.2021

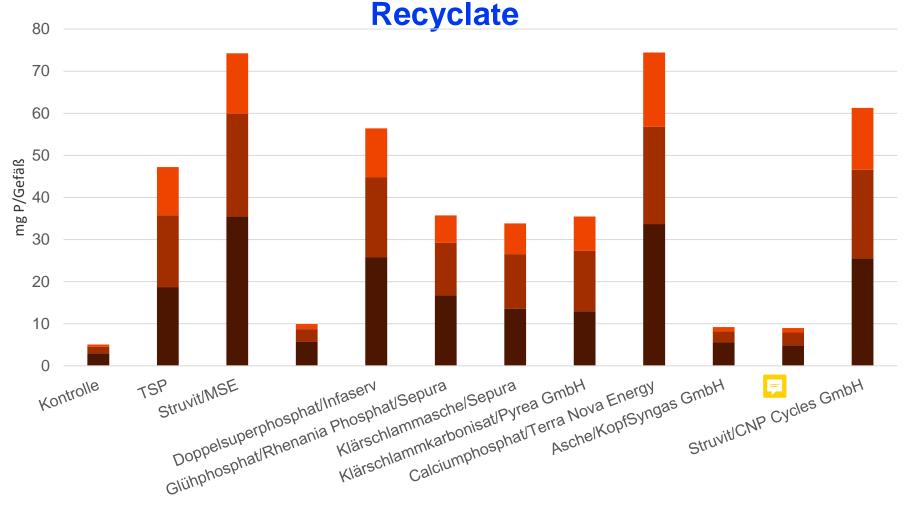
Konttrolle

Calcium-Phosphat

Klärschlam -masche

Phosphoraufnahme des Aufwuches [mg/Gefäß] über den bisherigen Versuchzeitraum von 42 Tagen, bei einer PGes-Gabe von 0,75 g P/Gefäß durch die eingesetzten P-

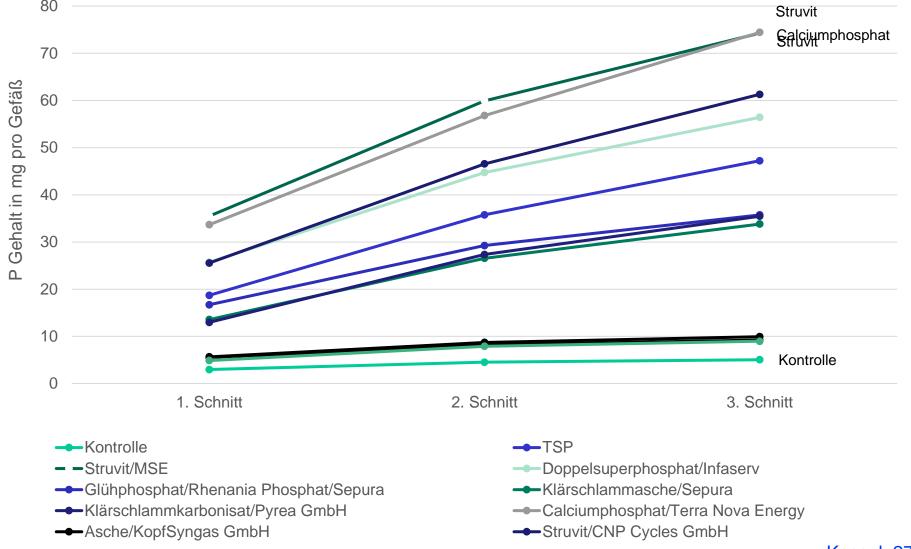




■ 1. Schnitt ■ 2. Schnitt ■ 3. Schnitt

# Phosphoraufnahme des Aufwuches [mg/Gefäß] über den bisherigen Versuchzeitraum von 42 Tagen (kummuliert), bei einer PGes-Gabe von 0,75 g P/Gefäß durch die eingesetzten P-Recyclate

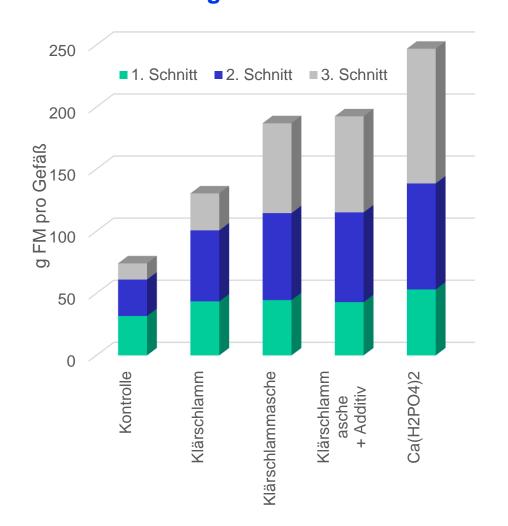


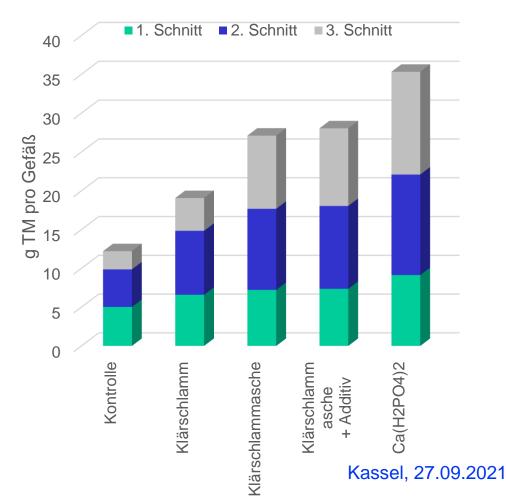


## Übersicht der eingesetzten Produkte

Prod. Nr.	Variante	Produkt	Firma, Verfahren	Ausgangsmaterial	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/Gef.	P <sub>2</sub> O <sub>5-Ges</sub> %	Recyclat g/Gef.	K2O <sub>Ges</sub>	MgO <sub>Ges</sub>	N <sub>Ges</sub>	S <sub>Ges</sub>
	1	Kontrolle			0						
	2	TSP			0,75	46	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00
1	3	Struvit	MSE GmbH Stuttgarter Verfahren	Faulschlamm	0,75	28,7	2,61	0,19	16,20	4,91	0,44
		Schwermetall	Werkstätte heatingsystems GmbH								
2	4	abgereicherte Verbrennungs- asche	Verbrennung im wassergekühlten Drehrohrofen	Entwässerter Klärschlamm	0,75	30,5	2,46	0,33	3,88	0,25	0,35
		Danaslavasa	Infraserv GmbH	M:							
3	5	Doppelsuper- phosphat	Säureaufschluss mit an-schließender Granulierung	Klärschlamm- verbrennungs-asche	0,75	42,4	1,77	0,61	1,53	0,25	0,82
		Glühphosphat	SePura GmbH								
4	6	Rhenania- phosphat	Calcinierung im Drehrohrofen (erweitertes Outotec-Verfahren)	Klärschlammasche	0,75	18,9	3,97	1,01	3,83	0,25	0,27
		·	SePura GmbH	Klärschlamm,							
5	7	Klärschlamm- asche	Verbrennung im Wirbelschichtofen	überwiegend aus Bio-P- gefälltem Klärschlamm	0,75	12,7	5,91	0,89	2,64	0,25	0,88
		Klärschlamm-	Pyreg GmbH	IZI"1 1	0.75	440	5.07	40.50	4.70	4.00	4.07
6	8	karbonisat	Karbonisierung im Doppelschnecken Reaktor	Klärschlamm	0,75	14,8	5,07	12,50	1,78	1,26	1,07
			TerraNova Energy GmbH,	Entwässerter							
7	9	Calcium- phosphat	Hydrolyse/Hydrothermale Karbonisierung im Adsorptions-/Kristallisations-reaktor	Klärschlamm, 25% TS nach Eisenfällung	0,75	15,1	4,97	0,04	0,22	0,81	0,17
			Kopf SynGas GmbH	Klärschlamm							
8	10	Asche	Vergasung mit Nachoxidation im Wirbelschicht- Vergaser	(90% TS)	0,75	10,1	7,43	0,22	0,88	0,25	2,56
9	11	P			0,75	13,6	5,51	1,86	5,28	0,25	0,82
10	12	Struvit	CNP Cycles GmbH AoPrex Fällung im belüfteten Reaktor	Faulschlamm	0,75	26,8	2,80	0,04	14,30	2,61	0,04

Versuch: Material Werkstätte Heatingsystems GmbH Versuchsboden: P armer Unterboden, der mit Quarzsand 1:1 gemischt wurde. pH-Wert des Boden/Sandgemisches 6,8 in 0,01 M CaCl2 Lösung. Mitscherlichgefäß mit 6 kg Boden, P-Düngung 0,45 g P/Gefäß, Versuchskultur Welsches Weidelgras







### Zusammenfassung

- Hgo Tech Substrat ist zur Durchführung von Vergleichsversuchen geeignet,
- Weidelgrasversuch wird mit 7 Schnittnutzungen umgesetzt,
- Vergleichsprodukte wurden mit unterschiedlichen Eigenschaften geprüft,
- Struvite und Calciumphosphat erzielen die höchsten Erträge und Phosphorentzüge
- Endbericht Recyclateversuch voraussichtlich Ende 2021





# Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit

#### Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen

1 1		-	-		A
	_	-	-	_	
					1

						TILOGETY
FIRMA	MSE	Werkstätten heating-	Infraserve-Hoechst	SePura_Bio-P	SePura_Rhenaniaph	PYREG
		systems GmbH			osphat	
Name				soliPur 180 P	soliPur 200 P	
Ausgangs-material	Faulschlamm	Klärschlamm-Verbrennungsasche aus einer dezentralen Monoverbrennung	Klärschlammverbrennungsa sche	Klärschlamm, überwiegend aus Bio-P-gefälltem Klärschlamm; KSVA des Klärwerkes Steinhäule; Neu-Ulm	Klärschlammasche, KSVA der Fa. Emter, Altenstadt	Klärschlamm des Abwasserzweckverbandes Linz-Unkel am Rhein
Einsatz-chemikalien	MgO, H2SO4, NaOH, Zitronensäure	keine. Die Rauchgasreinigung ist nachgeschaltet und die dort eingesetzten Additive kommen mit dem P-Rezyklat nicht in Kontakt.	Phosphorsäure	Nicht zutreffend	Natriumhydrogencarbonat	4% Kaliumacetat als Additiv zugemischt vor der Karbonisierung
Art des Verfahrens	Stuttgarter Verfahren	Die Verbrennung erfolgt in einem Drehrohrkessel nach dem Gleichstromprinzip. Das Drehrohr ist feuerfest ausgekleidet und wassergekühlt, sodass dem Glutbett frühzeitig die Temperaturen entzogen werden (750 – 850 °C). Die Rauchgastemperaturen liegen zwischen 800-1000 °C. Die Verweilzeiten sind justierbar und liegen bei rund 90-120 Minuten	Säureaufschluss mit anschließender Granulierung	Verbrennung	Calcinierung bei ca. 900 °C. Schlecht pflanzenverfügbares Tricalciumphosphat (Whitlockit) wird hierbei in gut pflanzenverfügbares Calciumnatriumphosphat umgewandelt. Die Phosphatlöslichkeit in neutralem Ammoncitrat steigt von ca. 35 % auf über 80 % an.	Karbonisierung im PYREG- Verfahren bei 600°C
Reaktortyp	Rundreaktor; mech. Rührwerk	Drehrohrofen	Wirbelschicht-Reaktor	Wirbelschichtfeuerung	Drehrohrofen	PYREG Doppelschnecken Reaktor
	handelt es sich hierbei um ein Produkt aus dem MSE Verfahren? MAP					
Produkt	Struvit NH4MgPO4 ·6H2O	Schwermetall abgereicherte Verbrennungsasche	Doppelsuperphosphat	Klärschlammasche	Glühphosphat, Rhenaniaphosphat	Klärschlammkarbonisat
P <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub> Gehalt in der Produkt- Trockenmasse	0,2653	0,159	0,4	18 % P2O5 . mineralsäurelösliches Phosphat, 9 % P2O5 . in neutralem Ammoniumcitrat lösliches	20 % P2O5 mineralsäurelöslich; 17 % P2O5 in neutralem Ammoniumcitrat löslich	0,14
Umsatz im Reaktor / P- Rückgewinnungsrate	> 70%	100%		Umsatz 100 %, P- Rückgewinnungsrate ca. 99 % (geringe Anteile an Filteraschen werden separat entsorgt)	Umsatz 100 %	
	Klärschlamm >65%	> 97 % (theoretisch bei 100 %, da kein P in Flugstäuben messbar)	100%		ca. 99 % (geringe Anteile an Filteraschen werden separat entsorgt)	100%
physikalische Feinheit des Produktes	Partikelgröße ca. 130 µm; Granulat 3-6 mm	staubförmig	2-6 mm Granulat	90 % < 0,63 mm, 75 % < 0,16 mm	90 % < 0,63 mm, 75 % < 0,16 mm	gemahlen mindestens 98 % Siebdurchgang bei 0,630 mm lichter Maschenweite

Kassel, 27.09.2021

	TarraNeva	Variation and Company	Futo a normal Bandan	HESS
FIRMA	TerraNova	Kopf SynGas	Entsorgung Region Zofingen (Schweiz)	CNP Cycles_Mönchengladba ch-Neuwerk
Name	Terra Nova@Ultra	SynGas-Asche	EuPhoRe-P	CalPrex P Recovery
Ausgangsmaterial	entwässerter Klärschlamm 25% TS nach Eisenfällung	Klärschlamm (90% TS)	Klärschlamm entwässert	Faulschlamm
Einsatzchemikalien	H2SO4, HNO3, CSH (zugelassen nach D-DüMV 1.2.9 Tabelle 6.2.4)	Kalkstein	Magnesiumchlorid	MgCl2
Art des Verfahrens	Klärschlammaufschluß Hydrolyse/Hydrothermale Karbonisierung, Rücklösung des Phosphors aus hydrolysiertem Schlamm mittels Säurezugabe, Abtrennung Feststoff, Adsorption/Kristallisation des Phoshors aus Filtrat mittels CSH (ähnlich P-Roc Verfahren).	Vergasung mit Nachoxidation	EuPhoRe-Verfahren	AirPrex Fällung /Kristallisation aus Faulschlamm
Reaktortyp	Adsorptions- /Kristallisationsreaktor gerührt	Wirbelschicht- Vergaser	Industry-Scale Drehrohr	Belüfteter Reaktor
Produkt	Ca-Phosphat zugelassen nach D- DüMV1.2.9 Tabelle 6.2.4	Asche	Mineralischer Recyclingdünger	Struvit
P <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub> Gehalt in der Produkt- Trockenmasse	>16%	0,1	25-30%	42,60%
Umsatz im Reaktor /	>70%	Aus Klärschlamm: 24% TS		>90%
P-Rückgewinnungsrate		Aus Asche: 100 % TS	83%	<10% (Rückgewinnung kann durch Modifizierung der Anlage erhöht werden)
physikalische Feinheit des Produktes	<1mm		Asche	0,25-5mm