



Doctoral Thesis

Evaluation of a phosphate fertilizer from sewage sludge ashes A journey from the molecule to the field

Author(s):

Nanzer, Simone

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009765901> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 20898

**EVALUATION OF A PHOSPHATE FERTILIZER FROM SEWAGE SLUDGE
ASHES: A JOURNEY FROM THE MOLECULE TO THE FIELD**

A dissertation submitted to ETH ZÜRICH
for the degree of Doctor of Sciences

presented by

SIMONE NANZER

Dipl. Ing. Agr. ETH Zürich

Born 18.01.1979

Citizen of Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. E. Frossard, examiner

Dr. A. Oberson, co-examiner

Prof. Dr. D. L. Sparks, co-examiner

Prof. Dr. R. Schulin, co-examiner

2012

ABSTRACT

Phosphorous (P) is a finite resource and it must be cycled efficiently. Global P reserves decline and at the same time human activities cause an accumulation of P in the soil and in waste streams. The interest in P recovery technologies from waste streams, in particular waste water, steadily increases. One option is the P recovery from ashes of incinerated sewage sludge (SSA). A newly developed thermo-chemical process to remove heavy metals from sewage sludge ashes (SSA-tr) is a promising technology for P recovery. But before a P recycling product from this process can be recommended for fertilizer application in agricultural fields, its P availability to crops and environmental risks must be assessed. Since SSA-tr are a complex substrate containing potentially various P forms which may undergo different reactions in the soil and, in turn, could have a different availability for crops, the thesis ranges from an investigation of the molecular environment of P in sewage sludge ashes to the field scale where SSA was tested as P fertilizer. Furthermore, we used zinc (Zn) as model to assess the fate of heavy metals contained in SSA in the soil-plant system.

The P speciation in thermo-chemically treated depleted sewage sludge ashes (SSA-tr) was studied using complementary direct speciation methods including X-ray powder diffraction, X-ray absorption spectroscopy techniques and solid-state ^{31}P nuclear magnetic resonance techniques. The P speciation in SSA-tr was influenced by the composition of the sewage sludge ash and the type of chemical additive used during the process. Sewage sludge ashes which were thermo-chemically treated with CaCl_2 (SSA Ca) had a high content of chlorapatite. The P speciation in sewage sludge ashes receiving a MgCl_2 treatment (SSA Mg) was dominated by stanfieldite. The crystallinity of different SSA Ca and SSA Mg ranged from 47% to 86% and was highest in samples with a high molar Ca:P ratio.

The dissolution of P from SSA Ca and SSA Mg was assessed by extraction with differently conditioned cation and anion exchange membranes creating a gradient in chemical properties between SSA-tr and the extraction solution. The reactivity of the SSA-tr was found to be influenced by the crystallinity of the sample. Furthermore, the dissolution of P from SSA-tr revealed to be controlled by the supply of protons and by the concentration of P or Ca in the surrounding solution. At a pH of < 5 , SSA-tr were almost fully dissolved. At a neutral or alkaline pH, SSA Mg was up to 10 times better soluble than SSA Ca.

Abstract

The P transfer from SSA-tr to the shoots of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) was assessed by an isotope dilution approach with ^{33}P . The fertilizer P recovery from SSA Mg was similar to the fertilizer recovery of a water soluble P source and accounted for 14% on an acidic soil with low P availability. Only at an alkaline soil pH the recovery of P from SSA Mg in plants was inferior to the fertilizer recovery of the water soluble P source. Furthermore, 82%-91% of the P in SSA Ca and 56-80% of the P in SSA Mg entered soil P pools, which did not significantly contribute to the P supply of plants.

The thermo-chemical treatment efficiently removed Zn from sewage sludge ashes with a removal rate greater than 70% and the Zn loads related to a P fertilization with SSA-tr will be accordingly low. Availability of Zn contained in SSA-tr to plants was highest on a soil with low soil Zn availability and it was as available as water soluble ZnSO_4 . The relative availability of Zn in SSA-tr compared to ZnSO_4 decreased from an acidic to an alkaline soil.

SSA-tr present a valuable fertilization option because the P availability of SSA-tr on acidic to neutral soil conditions is good and because it reduces remarkably the risk of heavy metal soil contamination in comparison to sewage sludge or untreated sewage sludge ash. Options to improve the P availability of SSA-tr on alkaline soil conditions e.g. through the modification of the thermo-chemical process or biological mechanisms of plants and microorganisms, should be tested in future research.

ZUSAMMENFASSUNG

Phosphor (P) ist eine endliche Ressource und muss nachhaltig genutzt werden. Die globalen Rohphosphat-Reserven nehmen ab. Gleichzeitig nimmt die Anreicherung von P in landwirtschaftlichen Böden und im Abfall-Endlager zu. Das Interesse an P-Recycling-Technologien steigt stetig an, insbesondere für P-Recycling aus Abwasser. Eine vielversprechende P-Recycling-Technologie ist die thermo-chemische Schwermetall-Entfrachtung aus Klärschlammaschen. Aber bevor Produkte aus diesem Prozess als Düngemittel eingesetzt werden können, müssen Nutzen und Risiken abgeklärt werden. Diese Arbeit beschreibt die Spezierung von P in thermo-chemisch behandelten Klärschlammaschen (KSA-tr), ihre Löslichkeit und die Verfügbarkeit für die Pflanze im Gewächshaus und unter Feld Bedingungen. Zudem wird am Beispiel von Zink (Zn) das Risiko einer Schwermetallbelastung durch die Düngung mit KSA-tr untersucht.

Die P-Spezierung in KSA-tr wurde mittels verschiedener sich ergänzenden direkten Spezierungstechniken studiert. Die Verfahren beinhalteten X-ray powder diffraction, X-ray absorption spectroscopy und solid-state ^{31}P direct-polarization magic-angle spinning nuclear magnetic resonance. Es hat sich gezeigt, dass die P-Spezierung in KSA-tr sowohl durch die Zusammensetzung der Rohasche als auch durch die verwendeten chemischen Entfrachtungsmittel beeinflusst wird. Klärschlammaschen, welche mittels CaCl_2 entfrachtet wurden (KSA Ca), wiesen einen hohen Gehalt an Apatit auf. Wenn MgCl_2 zur Entfrachtung eingesetzt wurde (KSA Mg), war die magnesiumhaltige P-Phase Stanfieldite vorherrschend. Die Kristallinität von verschiedenen KSA Ca und KSA Mg bewegte sich zwischen 47% und 86%. KSA-tr mit einem hohen molaren Ca:P Verhältnis wiesen die höchste Kristallinität auf.

Die P-Löslichkeit von KSA Ca und KSA Mg wurde in einer Extraktion mit unterschiedlich gesättigten Anionen- und Kationenaustauschmembranen ermittelt. Es hat sich herausgestellt, dass die Reaktivität von KSA-tr durch die Kristallinität beeinflusst wird. Weiter wurde festgestellt, dass die Solubilisierung von P aus KSA-tr kontrolliert wird durch das Protonenangebot und die Calcium- und P-Konzentration in der KSA-Suspension. Bei einem pH kleiner als 5 wurde P aus KSA-tr komplett gelöst. Bei einem neutralen oder alkalischen pH war KSA Mg bis zu zehnmal besser löslich als KSA Ca.

Die P-Aufnahme aus KSA-tr durch italienisches Raigras (*Lolium multiflorum*) wurde mit einem ^{33}P Isotopenverdünnungsansatz ermittelt. Die Wiederfindung von P

Zusammenfassung

aus KSA Mg in der Pflanze war vergleichbar mit der Wiederfindung eines wasserlöslichen P-Düngers und betrug 14% auf einem sauren, P-armen Boden. Lediglich auf einem alkalischen Boden war die Verfügbarkeit von SSA-tr schlechter als die von wasserlöslichem P. Im Fall von SSA Ca wurden 82% bis 91% vom gesamten P im Dünger in Bodenfraktionen gefunden, welche nicht für die Pflanze verfügbar sind. Für SSA Mg waren es 56% bis 80%.

Das thermo-chemische Verfahren hat Zink mit einer Effizienz von mehr als 70% entfrachtet. Zn-Frachten, welche mit einer KSA-tr Düngung ausgebracht werden, sind entsprechend niedrig. Die relative Verfügbarkeit von Zn aus KSA-tr im Vergleich zu wasserlöslichem Zinksulfat nahm mit zunehmendem pH im Boden ab.

KSA-tr bieten eine gute Alternative zu konventionellen Düngerstrategien oder zur Ausbringung von Klärschlamm, weil sie ebenso effizient sind und das Risiko für eine Schwermetallbelastung drastisch reduzieren. Zukünftiger Forschungsbedarf besteht vor allem darin, die Verfügbarkeit von P aus KSA-tr auf alkalischen Böden zu verbessern. Dabei stehen im Vordergrund allfällige Modifikationen des thermo-chemischen Prozesses und der Einsatz von Pflanzen und Mikroorganismen, welche P aus KSA-tr mit einer höheren Effizienz nutzen können.