

Recycling-P als Düngemittel einsetzbar – wo besteht Entwicklungsbedarf ?

Wilhelm Römer¹

Gemeinsame Informationsveranstaltung des BMU und des UBA
Bonn, 9. Oktober 2013

¹ Universität Göttingen, Department für Nutzpflanzenwissenschaften, Abteilung Pflanzenernährung und Ertragsphysiologie, Carl-Sprengel-Weg 1, 37075 Göttingen, awroemer@web.de

Tab. 1: Jährlicher Anfall P-haltiger Abfälle in Deutschland
(nach DWA, 2005; www.fleischindustrie.de, STN, 2007).

P-haltiger Abfall	TM / Jahr	P-Gehalt		P-Menge	
		t	%		t
Klärschlamm	2,4 Mill.	x	2	=	48.000
Tiermehle	400000	x	ca. 3	=	12.000
Fleischknochenmehl	160000	x	ca. 6	=	9.600
Summe					ca. 70.000
Verbrauch an Mineraldünger-P		2006/2007 ¹⁾		116.000	
		2008/2009 ¹⁾		76.000	
		2009/2010 ¹⁾		103.000	
		2010/2011		124.000	

¹⁾ Nach Stat. Jahrbuch 2012 für die Bundesrepublik Deutschland

2004 starteten das Bundesministerium für Forschung und das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit die Förderinitiative: „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe – insbesondere Phosphor.“ Schlusspräsentation 2011 in: „Gewässerschutz.Wasser.Abwasser“
Nr. 228, RWTH, Aachen.

Übersicht über Prozesse des Phosphorrecyclings

1. Thermische Verfahren

1a:

Aufarbeitung von Klärschlammaschen (KSA) aus der Monoverbrennung:

Die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) in Berlin und die Ash Dec Umwelt AG, Wien, entwickelten folgendes Verfahren:

- Aschen werden mit Chloriden gemischt und nochmals auf 1.000 °C erhitzt.
- Schwermetalle (SM) gehen als Chloride in die Gasphase und es kommt zur SM-Abreicherung der Aschen.
- Diese Aschen enthalten 6 – 11 % Phosphor (P) und kommen als P-Dünger in Frage.

1. Thermische Verfahren

1b:

Aufarbeitung von Klärschlamm und Tiermehlen mit dem „Mephrec-Prozess“:

- Klärschlamm und/oder Tiermehle werden zu Briketts gepresst und in einem Ofen (Kupolofen) bis auf 2.000 °C erhitzt.
- Wie im Hochofen schmelzen die Metalle und nehmen Schwermetalle auf.
- Durch Zugabe von Kalk entsteht eine P-haltige Schlacke, die 2 – 6 % P enthält.

(Lieferant: VTI, Thüringer Verfahrenstechnisches Institut, Saalfeld, Scheidig et al., 2009.)

1. Thermische Verfahren

1c:

Aufarbeitung von Tiermehlen mit dem Drehrohrofen (Sinterphosphat)

- Tiermehle werden mit Soda (Na_2CO_3) und Quarzsand bei 1.000 °C umgesetzt.
- Es dürfen Ca-Na-Phosphate entstehen.
- Das Produkt heißt ULO-Phos (Schiefer GmbH, Thüringen KG, Unterloquitz)

1d:

P-Rückgewinnung aus Pflanzenaschen

- Bei der Verbrennung von nachwachsenden Rohstoffen wie Holz, Stroh, Getreide etc. fallen Aschen an, die zur Düngung geeignet sein können (Prüfung Universität Rostock).

2. Chemische Verfahren

2a:

P-Rückgewinnung aus Klärschlämmen (KS)

- Nach dem Verlassen des Faulturms kann KS mit konzentrierten Säuren „aufgeschlossen“ werden.
- Nach Abtrennung der festen Reste können Schwermetalle (SM) mit H_2S oder Na_2S als Sulfide gefällt und abgetrennt werden.
- Durch Anhebung des pH-Wertes und Zugabe von gelösten Mg-, Ca- oder Fe-Salzen fallen entsprechende Phosphate aus (Seaborne-Verfahren in Owschlag / Schleswig-Holstein).
- Werden zu einer phosphathaltigen Lösung Mg^{2+} - und NH_4^+ -Ionen zugegeben, so fällt $\text{Mg NH}_4 \text{ PO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (= MAP = Struvit) aus.

Produkte von:

- Seaborne, Owschlag, Schleswig-Holstein
- Klärwerk, Gifhorn (Pilotanlage), Niedersachsen
- Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart (Laborprodukt)

2. Chemische Verfahren

2b:

P-Rückgewinnung in Form von Ca-Phosphaten

- Werden P-haltige Lösungen mit CaO oder CaCO₃ oder Ca(OH)₂ versetzt, fallen Ca-Phosphate aus (primäre, sekundäre, tertiäre Phosphate und / oder Apatit).
- Wird der pH-Wert anders angehoben, werden solche Phosphate auch mit CaCl₂-Zugabe gefällt.
- Lieferant: Petzelt, TU Darmstadt; Seaborne, Owschlag; Montag, RWTH Aachen)
- Werden P-haltige Abwässer über Ca-Silikat-Hydrat-Oberflächen geleitet, so wird Phosphat kristallin (z.B. als Apatit) gebunden.

Lieferant: Berg, Forschungszentrum Karlsruhe; Petzelt, TU Darmstadt.

2 Geschichten zur P-Verfügbarkeit:

1. Tri-Calciumphosphat und Apatit

1827/28 hält Carl Sprengel die ersten Vorlesungen über Agrikulturchemie an einer deutschen Universität in Göttingen.

1828 Sprengel im „Journal f. Tech. u. Ökonom. Chemie“: „Wenn eine Pflanze 12 Stoffe zu ihrer Ausbildung bedarf, so wird sie nimmer aufkommen, wenn nur ein einziger fehlt,...“

1840 erscheint Liebigs Buch „Die org. Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“. Damit greift er in die Diskussion um die Pflanzenernährung ein.

Liebigs Experiment zur P-Ernährung der Pflanzen:

Er mahlt Knochen, um sie als P-Dünger zu nutzen.

Der Effekt: gleich Null! Die Pflanzen wachsen nicht besser!

Liebig übergießt das Knochenmehl mit Schwefelsäure!

Das Produkt wirkt super! Das Superphosphat ist geboren. Die ersten Fabriken arbeiten aber in England ab 1855.

Erkenntnis: Das Tricalciumphosphat und der Apatit der Knochen und der Rohphosphate ist für Pflanzen nicht nutzbar! Das gilt auch heute noch!

2. Eisenphosphate

Unser Ziel war, die P-Düngewirkung von Klärschlamm (KS) zu prüfen.

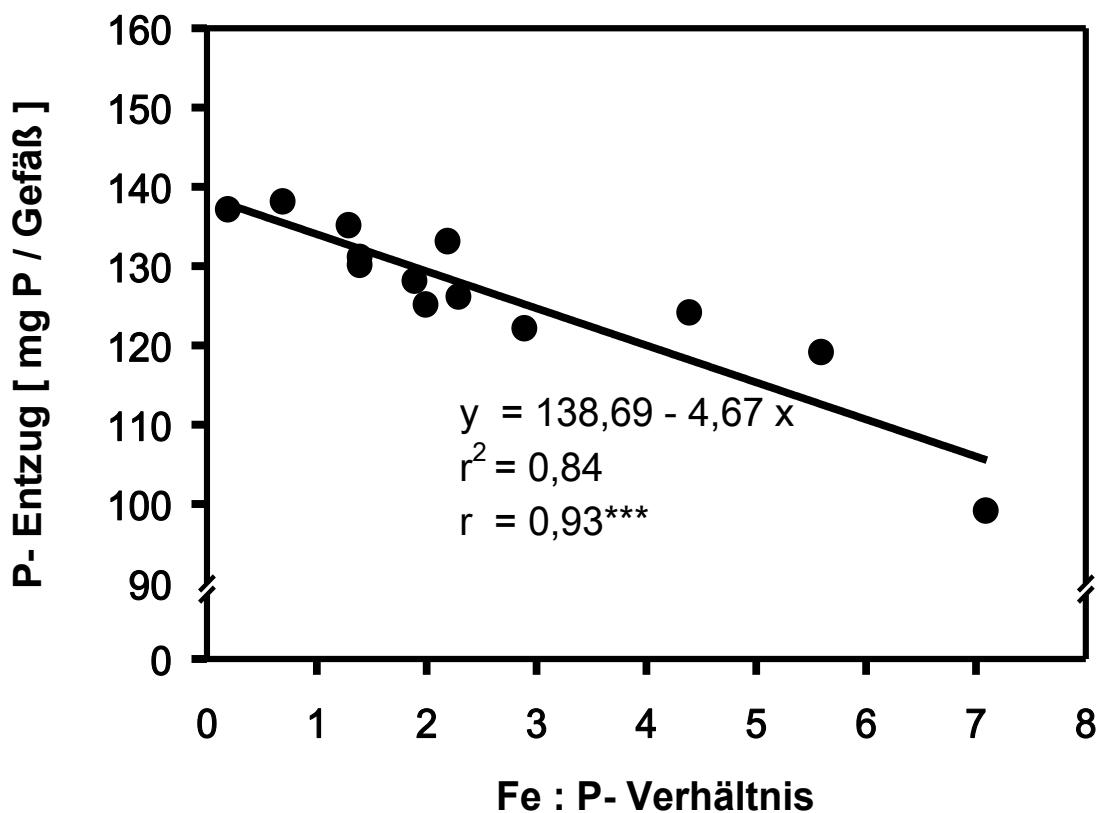
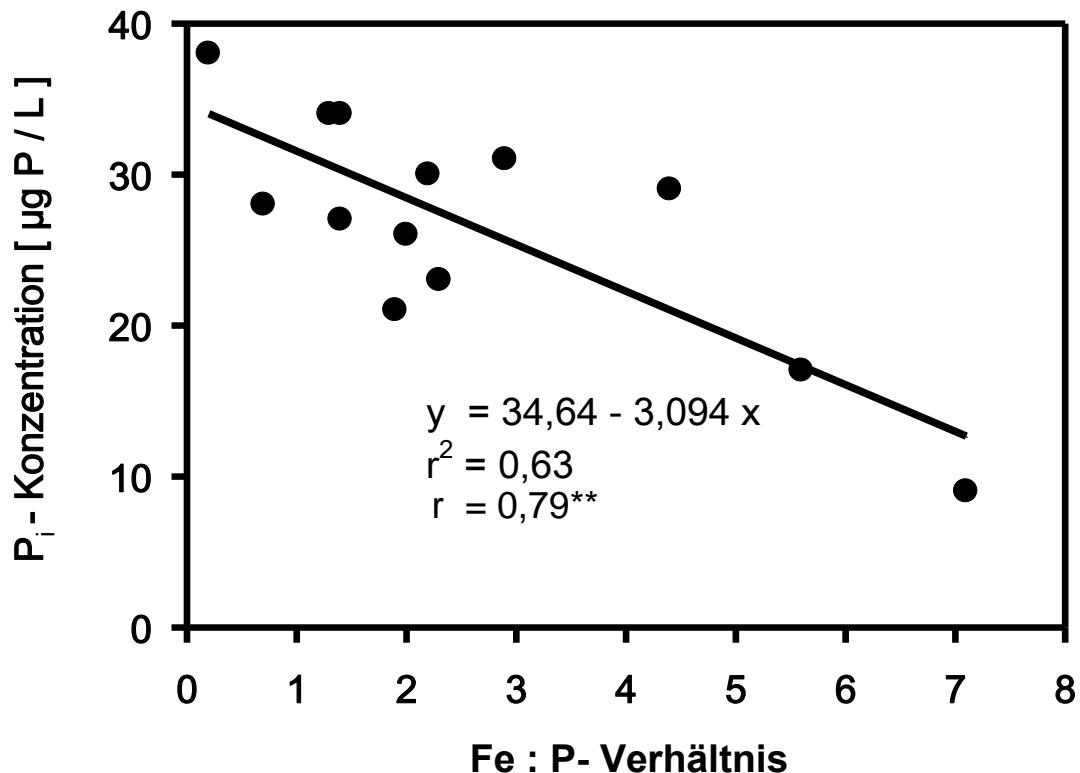
- Gefäßversuch: P armer Boden, Mais, Einsatz von KS und Superphosphat.

**Der Effekt des KS: Gleich Null!
Pflanzen nahmen nicht mehr P auf
und sogar im Boden verfügbares P
wurde noch festgelegt!**

- Besuch im Göttinger Klärwerk:
Technologie der P-Elimination: Zugabe von Fe_2SO_4 ins Belebungs-becken, FeCl_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zum Konditionieren des KS.

Folgen: Der KS enthielt viel hoch reaktives Eisen-Hydroxid bzw. Oxidhydrat, das im Boden befindliches freies P gebunden hat, also den P-Fällungsprozeß im Klärwerk im Boden fortsetzte!

Ein Experiment mit 13 KS unterschiedlichen Fe-Gehaltes zeigt ganz klar:



**Mit weiter werdendem Fe:P–Verhältnis
sinkt die Konzentration an Ortho-
phosphat in der Bodenlösung und da-
mit auch die P-Aufnahme der Pflanzen.**

**(Römer et al. 2002, 114. VDLUFA-
Kongress Leipzig)**

**Dieser Befund hat Konsequenzen für das
P-Recycling!**

Wer hat die agronomischen Tests durchgeführt?

- Frau Judith Schick,

Julius-Kühn-Institut Braunschweig
(vormals: FAL)

- Frau Christine Waida,

Universität Gießen

- Herr Ricardo Cabeza,

Universität Göttingen

Die vorzustellenden Resultate entstammen den Dissertationen und Veröffentlichungen der drei WissenschaftlerInnen.

Tab. 2: Welche Produkte kamen wie oft zur Anwendung?

Anzahl	Produkte
12	Ascheprodukte; FAL-Braunschweig
9	Ascheprodukte; Ash Dec, Wien
2	Ascheprodukte; BAM, Berlin
1	Tiermehlasche; VTI, Saalfeld, Thüringen
1	ULO-Phos (Sinterphosphat); VTI, Saalfeld, Thüringen
1	Kupolofenschlacke; VTI, Saalfeld, Thüringen
6	Ca-Phosphate (Kristallisation); Karlsruhe, Darmstadt
7	Ca-Phosphate (Fällung); Darmstadt, Aachen, Owschlag
3	Mg-Phosphate; Owschlag
11	Struvitpräparate (MAP); Owschlag, Gifhorn, Stuttgart
2	Eisenphosphate; Owschlag, Chemische Fabrik Budenheim

Anmerkungen zu den Gefäßversuchen

Gefäße: Meist Mitscherlich-Gefäße,
ca. 6,5 kg Boden

Böden:

	pH-Werte	mg CAL-P / 100 g Boden
Sandböden	4,4 – 4,7	2 – max. 5,4
Lehmböden	5,4 – 6,8	2 – 3

Versuchspflanzen: Mais (Ernte vor der Milchreife)

Weizen

Versuchsorte: Klimakammern,
Gewächshäuser,
Drahthalle

P-Gaben (im Mittel): Im Mittel 60 mg P/kg Boden

P-Vergleichsvarianten:

- Kontrollgefäß ohne P
- Gefäße mit wasserlöslichem P: Super-P bzw. TSP
- Gefäße mit Rohphosphat (Dolophos)

Berechnung der Dünger-P-Ausnutzung:

P-Aufnahme der Pflanzen mit Superphosphat-Düngung **minus** P-Aufnahme der Kontrollen (ohne P) = 100 %.

Die Aufnahme aus den Recyclingprodukten wurde relativ auf die Superphosphat-Variante bezogen.

Tab. 3: Relative P-Aufnahme von **Mais** aus aufbereiteten **Klär-schlammmaschen**, P-Aufnahme aus Superphosphat = 100 %.

Böden	Produkte	Relative P-Aufnahmen (%)	Autoren
	Superphosphat	100 %	
Gemisch aus Sandboden und anmoorigem Boden	8 Klärschlammaschen mit CaCl_2 erhitzt (1.000 °C)	0 10 40 20 0 20 20 30	Schick, 2009
Sandboden (Düshorn)	Ash Dec Umwelt AG, Wien	14 29	Cabeza, 2010
Lehm Boden (Gieboldehausen)		52 39	
Lehm Boden (Sattenhausen)		32	
Sandboden	Ash Dec 08		Waida u.
1. Anbau		24	Wein-
2. Anbau		33	furtner,
Lehm Boden	Ash Dec 09	40	2011
Sandboden (3. Versuchsreihe)	BAM*	45	
	BAM*	49	
Spannbreite		0-52	
Mittelwert		28	

* BAM = Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung, Berlin

Tab. 4: Relative Phosphor (P)-Aufnahme von **Mais** aus **Tiermehlasche, Sinterphosphat und Kupolofenschlacke**, bezogen auf die P-Aufnahme aus Superphosphat (= 100 %).

Böden	Produkte	Relative P- Aufnahme (%)	Autoren
	Superphosphat 100 %		
Sandboden (Düshorn)	Tiermehlasche	9	Cabeza, 2010
Lehm Boden (Gieboldehausen)		30	
Lehm Boden (Sattenhausen)		20	
Sandboden (Düshorn)	Sinterphosphat (ULO-Phos)	87	Cabeza, 2010
Lehm Boden (Gieboldehausen)		65	
Lehm Boden (Sattenhausen)		74	
Sandboden (Düshorn)	Kupolofen- schlacke	24	Cabeza, 2010
Lehm Boden (Gieboldehausen)		121	

Tab. 5: Relative P-Aufnahmen von Mais aus **14 Calcium (Ca)-Phosphaten**,
bezogen auf die P-Aufnahme aus Superphosphat (= 100 %).

Böden	Produkte	Relative P-Aufnahmen (%)	Autoren
	Superphosphat	100 %	
Ca-Phosphate aus der Kristallisation			
Sandboden	Ca-Phosphat	87	Cabeza, 2010
Sandboden	P-ROC-08	34	Waida/Weinfurtner, 2011
Lehm Boden	P-ROC-09	0	
	Fix-Phos	0	
	SESAL	0	
	Ca-Phosphat	25	Cabeza, 2010
	Ca-Phosphat	15	
Ca-Phosphate aus der Ca-Fällung			
Sandboden	Pasch I	34	Waida/Weinfurtner, 2011
	Pasch II	55	
	Pasch III	45	
Sandboden	Ca-Phosphat	87	Cabeza, 2010
Sand	Seaborne Ca-P	63	Römer, 2006
Lehm Boden	Pasch II	51	Waida/Weinfurtner, 2011
	Pasch III	51	

Tab. 6a: Relative Phosphor (P)-Aufnahme von **Mais** aus diversen **Magnesium (Mg)-Phosphaten und Calcium (Ca)-Phosphaten**, bezogen auf die P-Aufnahme aus Superphosphat (= 100 %).

Böden	Produkte	Relative P- Aufnahme (%)	Autoren
	Superphosphat	100 %	
Sandböden	Mg ₃ PO ₄ ·4 H ₂ O	101	Römer, 2006
	Mg-Phosphat von Seaborne	110	Römer, 2006
	Mg-Phosphat von Seaborne	107	Waida/Weinfurtner, 2011
	Ca-Phosphat von Seaborne	63	Römer, 2006

Tab. 6b: Relative Phosphor (P)-Aufnahme von **Mais** aus **Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat = MAP)**, bezogen auf die P-Aufnahme aus Superphosphat (= 100 %).

Böden	Produkte	Relative P- Aufnahme (%)	Autoren
	Superphosphat	100 %	
	Mg NH₄ PO₄ = MAP = Struvit		
Sandböden	von Seaborne	129	Cabeza, 2010
	von Stuttgart	81	Waida/Weinfurtner, 2011
	von Stuttgart	103	Waida/Weinfurtner, 2011
	von Gifhorn	64	Cabeza, 2010
	von Gifhorn	45	Waida/Weinfurtner, 2011

Tab. 6c: Relative Phosphor (P)-Aufnahme von **Mais** aus **Magnesium-Ammonium-Phosphaten (= MAP)**, bezogen auf die P-Aufnahme aus Superphosphat (= 100 %).

Böden	Produkte	Relative P- Aufnahme (%)	Autoren
	Superphos- phat	100 %	
	Mg NH₄ PO₄ = MAP = Struvit		
Lehmböden	von Seaborne	102	Cabeza, 2010
(Gieboldehausen)	von Stuttgart	106	Cabeza, 2010
(Sattenhausen)	von Stuttgart	100	Cabeza, 2010
(Gieboldehausen)	von Gifhorn	92	Cabeza, 2010
(Sattenhausen)	von Gifhorn	50	Cabeza, 2010
Alle Böden	Mittelwerte: Seaborne und Stuttgart	103	
	Mittelwert: Gifhorn	63	

Tab. 7: Relative Phosphor (P)-Aufnahme von **Roggen** aus **Eisen (Fe)-Phosphaten**,
bezogen auf die P-Aufnahme aus Superphosphat (=100%).

Böden	Produkte	Relative P-Aufnahme (%)	Autoren
	Superphosphat	100 %	
Sandböden	Fe PO ₄ (chem. rein)	1	Römer, 2006
	Fe-Phosphat von Seaborne	13	Römer, 2006

Schlussfolgerungen

- **P-Aufnahmewerte, vergleichbar denen aus Superphosphat, werden nur von relativ reinem $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (Struvit, MAP) auf allen Testböden erreicht.**
- **Unakzeptabel niedrige P-Aufnahmen** werden aus **Eisen-Phosphaten, Tiermehlaschen und Klärslammassen (KSA)** erreicht. Die nochmalige Erhitzung der KSA mit Chloriden führte nicht zu Produkten mit guter P-Verfügbarkeit. Vermutlich muß das Phosphat aus den Aschen extrahiert werden, bevor es zu einem effektiven P-Dünger verarbeitet werden kann.
- Zwischen dem MAP und den Aschen sind die **Ca- und Mg-Sorptions- bzw. Fällungsprodukte** sowie P-haltige Schlacken einzuordnen, wobei **Mg-Phosphate** offenbar eine leichtere Umsetzbarkeit in den Böden haben als Ca-Phosphate und deshalb zu favorisieren sind.

- **Tertiäre Ca-Phosphate und Apatite sind als P-Dünger ungeeignet.** Sie müssen aufgeschlossen werden, bevor sie als P-Dünger dienen können (saurer oder basischer Aufschluß oder mittels Reduktion mit Kohlenstoff = Thermophosverfahren der Niederlande).
- **Akzeptable P-Aufnahmen** sind erreichbar mit **Sinterphosphat** aus Tiermehlen (z.B. **ULO-Phos**) auf sauren Böden und mit **Kupolofen-Schlacke** aus Klärschlammkvetts auf neutralen Lehmböden.

Agronomische Gesichtspunkte:

- Die bisher durchgeföhrten agronomischen Experimente sind mit aussichtsreichen Produkten in Form von längerfristigen **Feldversuchen** fortzuföhren.
- Das **Ziel** ist nicht unbedingt **eine einzige P-Verbindung**, die auf allen Böden hoch effektiv ist. Der P-Dünger muß sich nur gut in dem jeweiligen Boden umsetzen! Zu beachten ist: Der optimale Bereich von Sandböden liegt etwa bei pH 5,4 - 6,2; der von Lehmböden bei 6,0 - 6,8 und der von Tonböden bei 6,3 - 7,2 wenn der Humusgehalt kleiner 4% ist.

- Die Charakterisierung der Pflanzenverfügbarkeit neuer Produkte mit chemischen Extraktionsverfahren reicht nicht aus. Neue Produkte sind in **Gefäßversuchen mit verschiedenen Kulturpflanzen** zu prüfen. Die Bestimmung des **isotopisch verdünnbaren Phosphates** drei Wochen nach der Düngerapplikation (direkt vor der Saat) ergab eine gute Korrelation mit dem Phosphat, das von den Pflanzen aufgenommen wurde! Diese Methode kann damit zur Charakterisierung der potentiellen P-Verfügbarkeit empfohlen werden.

Literaturhinweis:

Ausführliche Darstellung (24 Seiten):

Römer, W. 2013: **Phosphordüngewirkung neuer Phosphatrecyclingprodukte**. Berichte über Landwirtschaft. Band 91, Ausgabe 1, Mai 2013, <http://buel.bmelv.de>