

Phosphor-Rückgewinnung für eine effiziente Landwirtschaftliche Nutzung

Dr. Ute Arnold

Dr. Manfred Trimborn

Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und
Ressourcenschutz, Universität Bonn



1. Warum P-Rückgewinnung?

Bedarf, P-Umsätze

2. Welcher Rahmen?

Gesetzliche Rahmenbedingungen für den Einsatz von Rezyklaten in der Landwirtschaft

3. Was ist “effizient” für die Landwirtschaft?

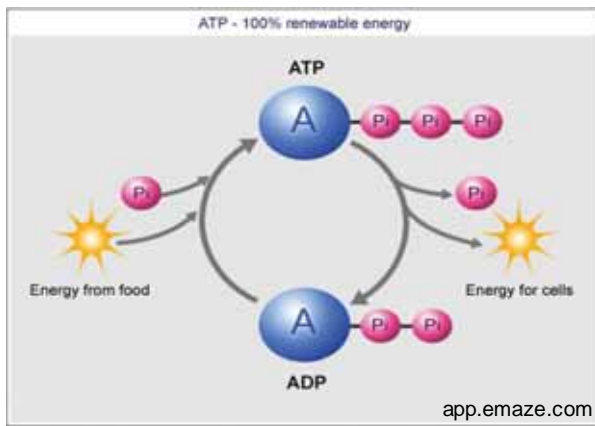
Unterschiede P-Formen, Wechselwirkungen mit Boden/Pflanze, Untersuchungsergebnisse

Phosphorbedarf

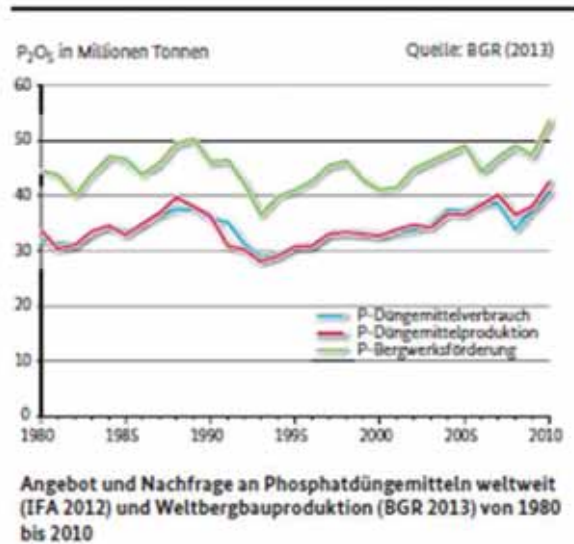


...für Lebewesen essenziell

- DNS – Erbgut
- ATP/ADP – Energieumsetzung
- Knochenaufbau
- Zellwände
- u.a.



Phosphorbedarf & Einsparmöglichkeiten



Düngemittel

Futtermittel

sonstiger Bedarf

Detergenzien, Lebensmittel,
industr. Produktionsprozesse

Potenzial zur Substituierung
und Einsparung begrenzt

Phosphorbedarf

P-Düngung in Deutschland jährlich ca.

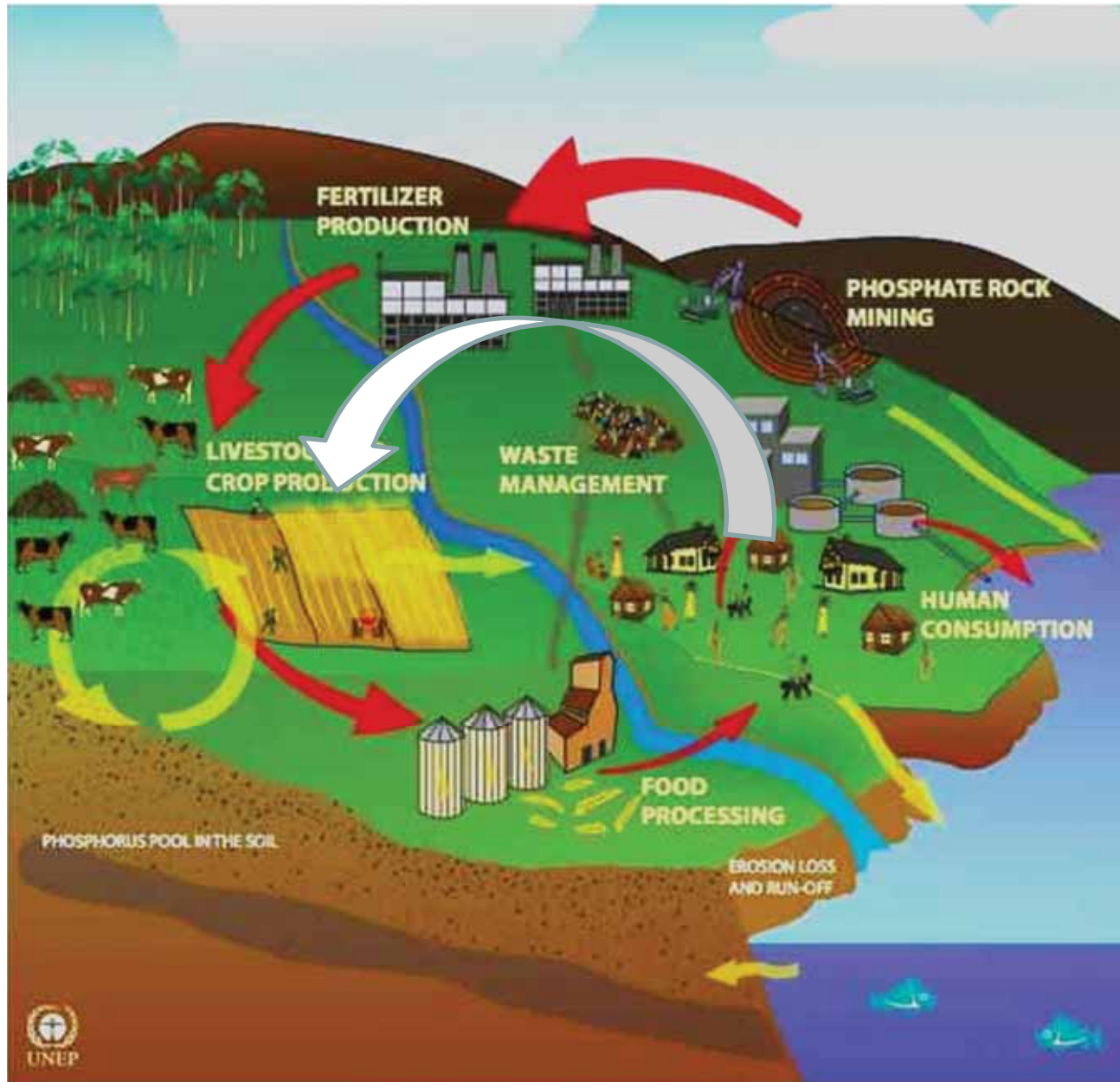


- **120.000 t P Mineraldünger**
- 280.000 t P Wirtschaftsdünger
- 35.000 t P Gärreste
- 15.000 t P Klärschlämme

Potenziell zur P-Rückgewinnung:

- 50.000 t P Abwasser/Klärschlämme
- 24.000 t P tierische Nebenprodukte

P-Recycling aus P-Senke Abwasser?



- Abwasser
- Schlammwasser
- Klärschlamm
- Klärschlammmaschen

Rahmenbedingungen für den Einsatz von P-Rezyklaten in der Landwirtschaft

Zulassung nach Düngemittelrecht

(DüMV, EG-Verordn. 2003/2003)

Regelungen zur Ausbringung (DüV, AbfKlärV)

Düngemittelverordnung - DüMV

- Düngemitteltypen, Deklaration
- Zulässige Ausgangsstoffe zur Herstellung
- Inhaltsstoffe (Nährstoff-, Schadstoffkonzentrationen)
- P-Löslichkeitsprüfung

Regelungen DüMV - Ausgangsstoffe

Zugelassene Ausgangsstoffe für Phosphatdünger neben Rohphosphat u.a.

6.2 Phosphatdünger aus der [Bezeichnung nach Spalte 1] nach Anlage 1 Nummer 1.2.9			
6.2.1	Verkohlung von Knochen tierischer Herkunft	Stoffe nach Tabelle 7.2 Nummer 7.2.1	
6.2.2	Verbrennung von Stoffen tierischer Herkunft	Brennraumaschen von tierischen Ausgangsstoffen nach Tabelle 7.2 nach Maßgabe von Zeile 7.3.16	In granulierter oder staubgebundener Form, Siebdurchgang – bei 0,1 mm max. 0,2 %, – bei 0,05 mm max. 0,05 %, – bei 0,01 mm max. 0,005 %.
6.2.3	Verbrennung von Klärschlämmen	Aschen von Klärschlämmen nach Tabelle 7.4 Nummer 7.4.3 nach Maßgabe von Zeile 7.3.16	In granulierter oder staubgebundener Form, Siebdurchgang – bei 0,1 mm max. 0,2 %, – bei 0,05 mm max. 0,05 %, – bei 0,01 mm max. 0,005 %.
6.2.4	Phosphatfällung	Fällen mineralischer Phosphate mit <ul style="list-style-type: none"> • Calciumchlorid, • Kalkmilch, • Magnesiumchlorid, • Magnesiumoxid oder -hydroxid 	Soweit nicht Düngemittel nach Anlage 1 Abschnitt 1.2 Nummer 1.2.1 oder Nummer 1.2.2.
6.2.5	Schmelzvergasung	Stoffe nach Tabelle 7	Prozesstemperatur $\geq 1\ 450\ ^\circ\text{C}$ Keine Zugabe von Stoffen nach Tabelle 8.3.

Regelungen DüMV - Inhaltsstoffe

- Nährstoffe

Kennzeichnung der P-Konzentration

Kennzeichnungsschwelle für P_2O_5 unterschieden nach Düngemitteltypen

- Kennzeichnungsschwelle für Cu, Zn

- Schadstoffe

Kennzeichnung und Grenzwerte für

- As, Pb, Cd_{ges} , $Cd_{P_2O_5}$, Cr_{ges} , Cr VI, Ni, Hg, Tl;
- PFT, Dioxine

DüMV-Grenzwerte erfüllbar für Rezyklate?

- Klärschlammaschen aus Monoverbrennung
 - Überschreitung bei ~ 2/3 der untersuchten 252 Aschen bei Ni, Pb, Hg, Pb, As, Cd
- KSA nach thermochemischer Behandlung
 - einzelne Überschreitungen Ni, As, Cd
- Fällungsprodukte
 - i.d.R.

Schwermetallgehalte in aschebasierten Rezyklaten

Tab. 5.1: Schwermetallgehalte in aschebasierten P- und PK-Düngern im Vergleich zu Klärschlamm und mineralischen P-haltigen Düngemitteln (FAL-Datenbank, 2006; UBA, 2003; eigene Analysen)

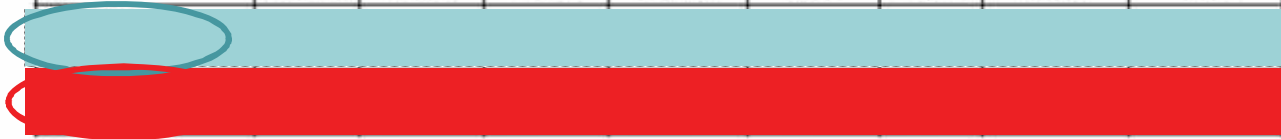
	Schwermetallgehalt in mg/kg TM							
	As	Cd	mg/ Cd kg P ₂ O ₅	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Klärschlamm (zur landw. Verwertung)	5	1,1	21	42	305	27	49	746
Klärschlamm ¹⁾	37	3,9	16	105	1166	87	349	2710
thermochemisch behandelte Klärschlamm ²⁾								
• P	21	0,17 ³⁾	0,95	64	415	44	7	431
• PK	12	0,16 ⁴⁾	1,55	63	140	32	6	229
Mineraldünger								
• TSP	10	14	31	131	5	18	10	159
• NP	11	8	17	63	5	16	5	121
• PK	5	5	26	80	12	18	4	128
• NPK	2	5	35	18	47	6	6	232
Gesetzliche Grenzwerte								
AbfKlarV (alle Böden)	n.v.	10	n.v.	900	800	200	900	2500
- saure/sandige Böden		5						2500
DüMV Grenzwert	40	1,5	50	n.v.	n.v.	80	150	n.v.
DüMV Kennzeichnungswert	20	1,0	20	300	n.v.	40	100	n.v.

¹⁾MW: KSA 2-4; ²⁾MW der im Versuch verwendeten aschebasierten 8 P- bzw. 5 PK-Dünger; ³⁾von 8 reinen P-Düngern, 3 Produkte unter der Bestimmungsgrenze; ⁴⁾von 5 aschebasierten PK-Düngern: 1 Produkt unter der Bestimmungsgrenze

Schwermetallgehalte in Rezyklaten aus verschiedenen Verfahren

Tabelle 5.7: Gesamtgehalte (Königswasser-Extrakt) ausgewählter Schadelemente der Produkte des P-Recyclings sowie Einordnung nach DüMV (2009)

Düngerprodukt	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cd/P ₂ O ₅ *	Pb	
	[mg/kg]								
Ca-P AW	P-RoC 2008	4,74	5,23	2,80	21,42	2,46	< 0,10	-	2,40
	P-RoC 2009	3,11	2,45	7,79	90,83	< 0,83	0,04	0,29	3,60
MAP KS	MAP Gifhorn	9,42	12,36	55,47	93,12	1,42	< 0,33	-	5,40
	MAP Stuttgart	13,79	4,81	92,63	279,17	1,56	0,42	1,09	6,01
	Seaborne	10,53	16,83	147,93	264,64	1,55	< 0,33	-	3,90
Ca-P KS	FIX-Phos	2,29	2,12	2,93	1,66	< 0,83	0,04	0,23	5,03
	SESAL	< 0,33	0,20	4,50	20,73	27,93	0,07	0,21	3,37
Al-P KSA	Al-P	42,13	32,50	610,38	1196,96	13,56	2,88	30,31	81,35
	Al-Pentfrachtet	40,46	27,13	342,28	903,14	12,65	1,15	12,73	80,86
Ca-P KSA	PASCH I	14,78	17,17	39,38	< 20,00	6,64	< 0,10	-	29,31
	PASCH II	16,23	9,35	88,68	< 1,67	7,00	0,03	0,15	19,74
Mg-P KSA	PASCH III	13,90	14,48	347,67	< 1,67	10,73	0,03	0,20	14,67
	Ash Dec 2008	167,89	110,10	286,26	602,13	4,48	0,38	1,68	14,34
Ca-P TmA	Ash Dec 2009	120,67	111,77	254,97	117,73	3,98	0,10	0,61	4,80
	BAM	104,40	44,61	90,19	90,88	21,72	0,04	0,19	1,38
	Ulophos	59,53	34,73	174,02	48,31	3,33	< 0,33	-	3,54
	TSP	116,80	47,22	28,69	510,80	12,65	20,19	48,55	1,57
	RP	150,80	22,27	14,49	207,26	5,26	5,44	12,94	4,95



Regelungen DüMV - Löslichkeit

- Pflanze kann nur gelöstes ortho-Phosphat aufnehmen -

Unterschiedliche Nachweise für verschiedene Düngertypen

Löslichkeit in

- **Wasser**
- **Ammoncitrat-**
- Zitronensäure
- Ameisensäure
- **Mineralsäure**

4.2.1	wasserlösliches Phosphat
4.2.2	neutral-ammoncitratlösliches Phosphat
4.2.3	neutral-ammoncitratlösliches und wasserlösliches Phosphat
4.2.4	ausschließlich mineralsäurelösliches Phosphat
4.2.5	alkalisch-ammoncitratlösliches Phosphat (Petermann)
4.2.6	in 2 %iger Zitronensäure lösliches Phosphat
4.2.7	Gesamtphosphat, davon mindestens 75 % des angegebenen
4.2.8	Gesamtphosphat, davon mindestens 55 % des angegebenen
4.2.9	Gesamtphosphat, davon mindestens 45 % des angegebenen an P_2O_5 wasserlösliches Phosphat
4.2.10	in 2 %iger Zitronensäure und in alkalischem Ammoncitrat (Petermann)
4.2.11	Gesamtphosphat (Methode: mineralsäurelösliches Phosphat)

Löslichkeit u.a. abhängig vom Protonierungsgrad und Begleitungen

- Zusammensetzung des Ausgangsmaterials
- Herstellungsprozess

Löslichkeit von Rezyklaten?

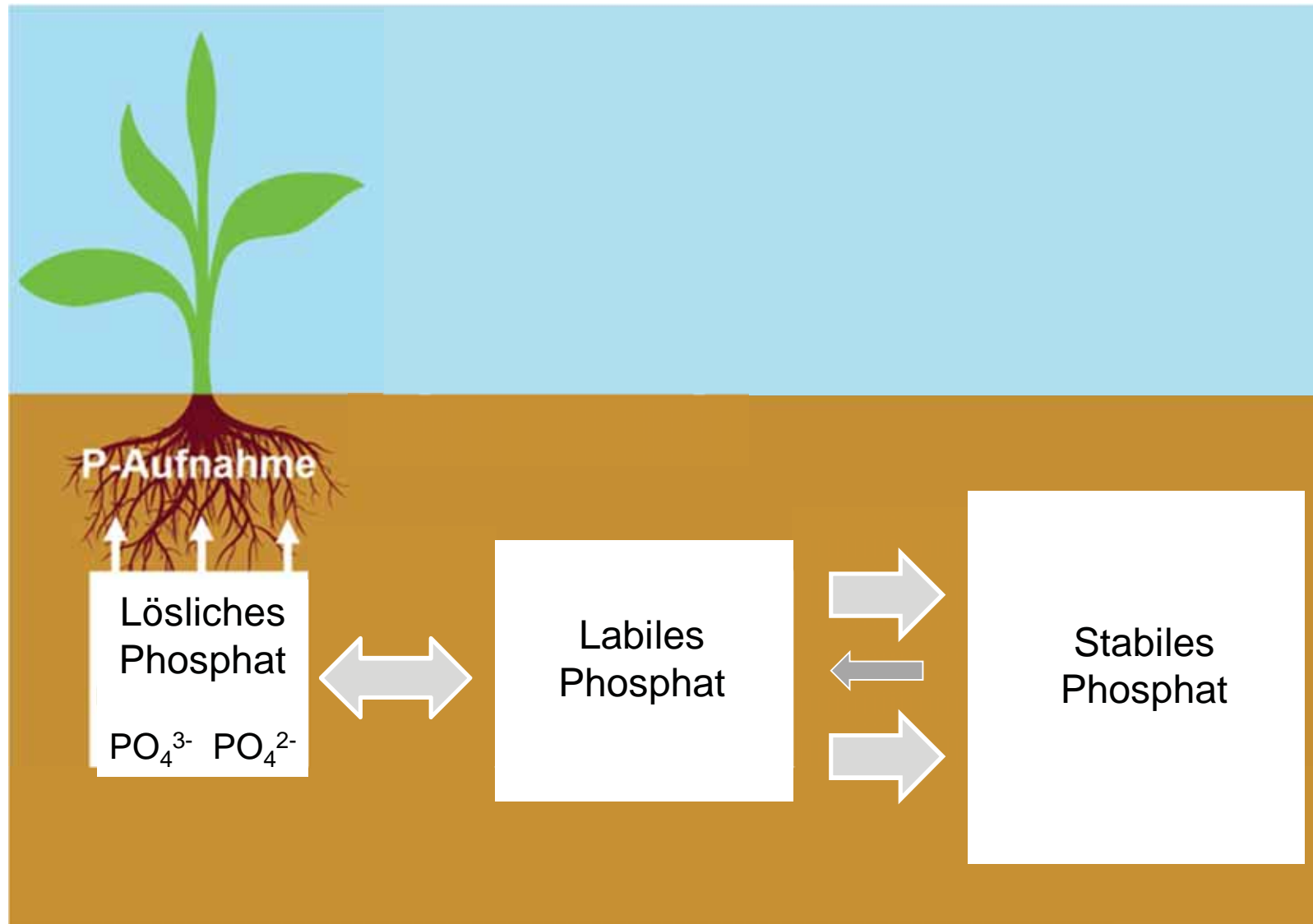
- Wasserlöslichkeit i.d.R. nicht vorhanden
- Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln
- Unterschiede durch
 - Behandlung (KSA < als thermochem. behandelte KSA)
 - Ion (Ca < Mg)
 - Körnung
 - Charge

Gesetzliche Rahmenbedingungen

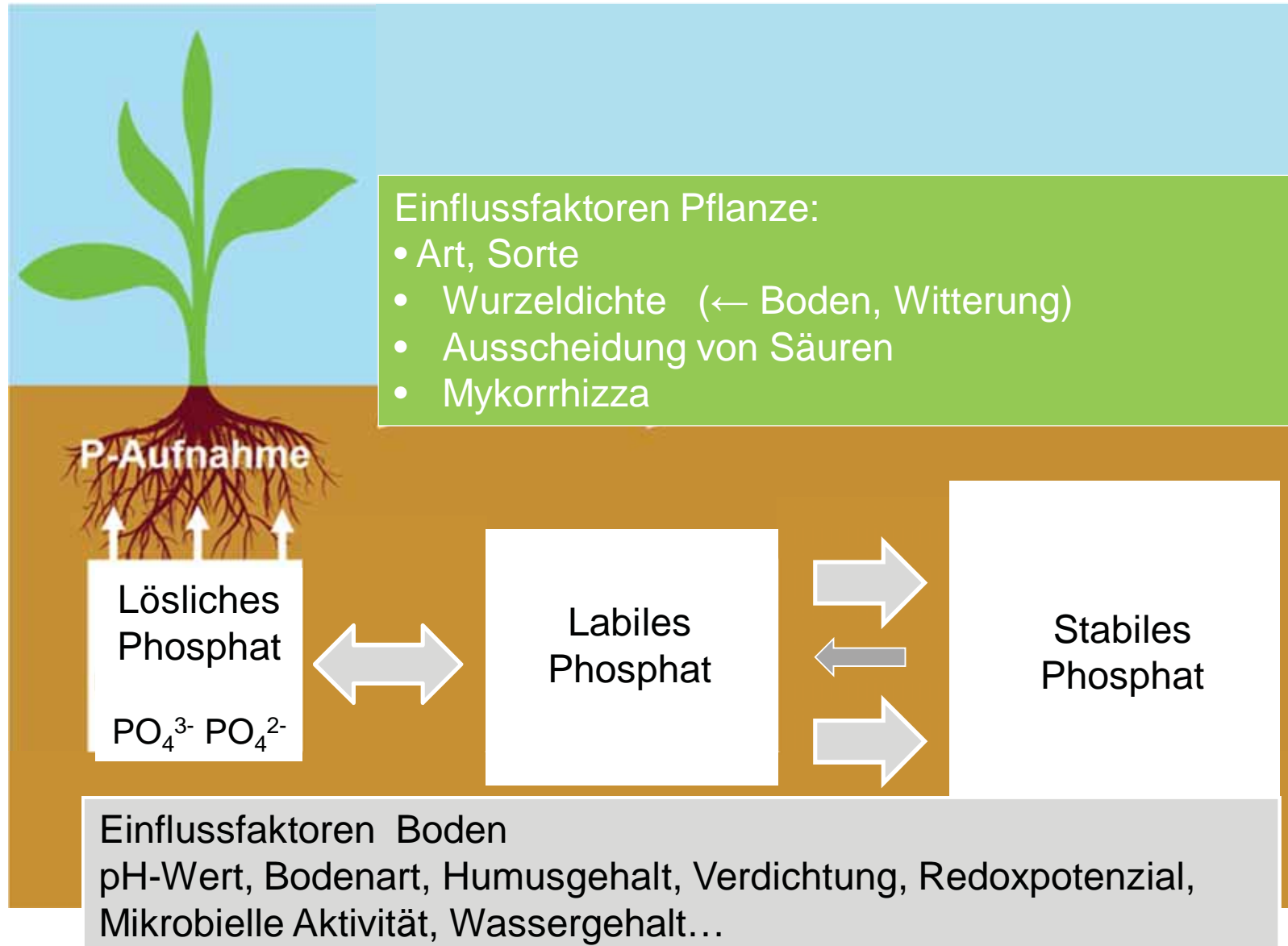
Rezyklate wie KSA, Fällungsprodukte im Prinzip zugelassen als Dünger oder zur Düngerherstellung

- Schadstoffkonzentrationen
 - Nur ein Teil der KSA für landwirt. Nutzung (DüMV) zugelassen
 - Aufarbeitung zur Reduzierung der Schadstoffgehalte
- Nährstoff-Mindestgehalte
- Löslichkeit
 - erster Anhaltspunkt zur Düngewirksamkeit
 - Düngewirkung im Feld von weiteren Faktoren abhängig

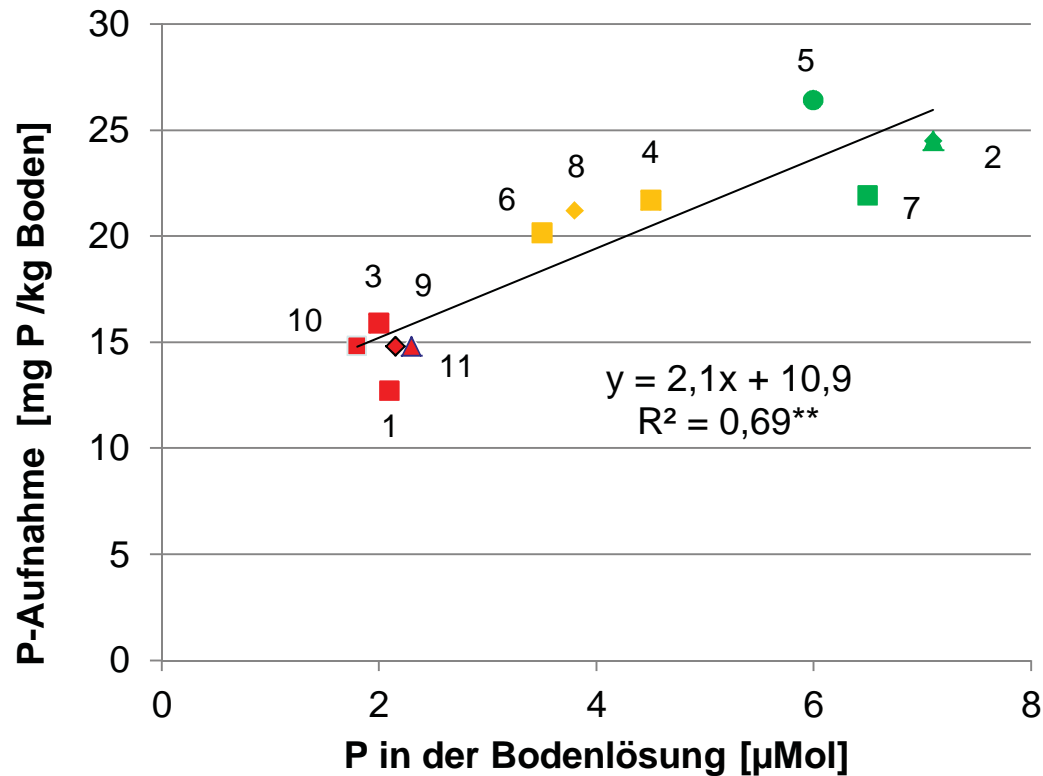
P-Ausnutzung



P-Ausnutzung



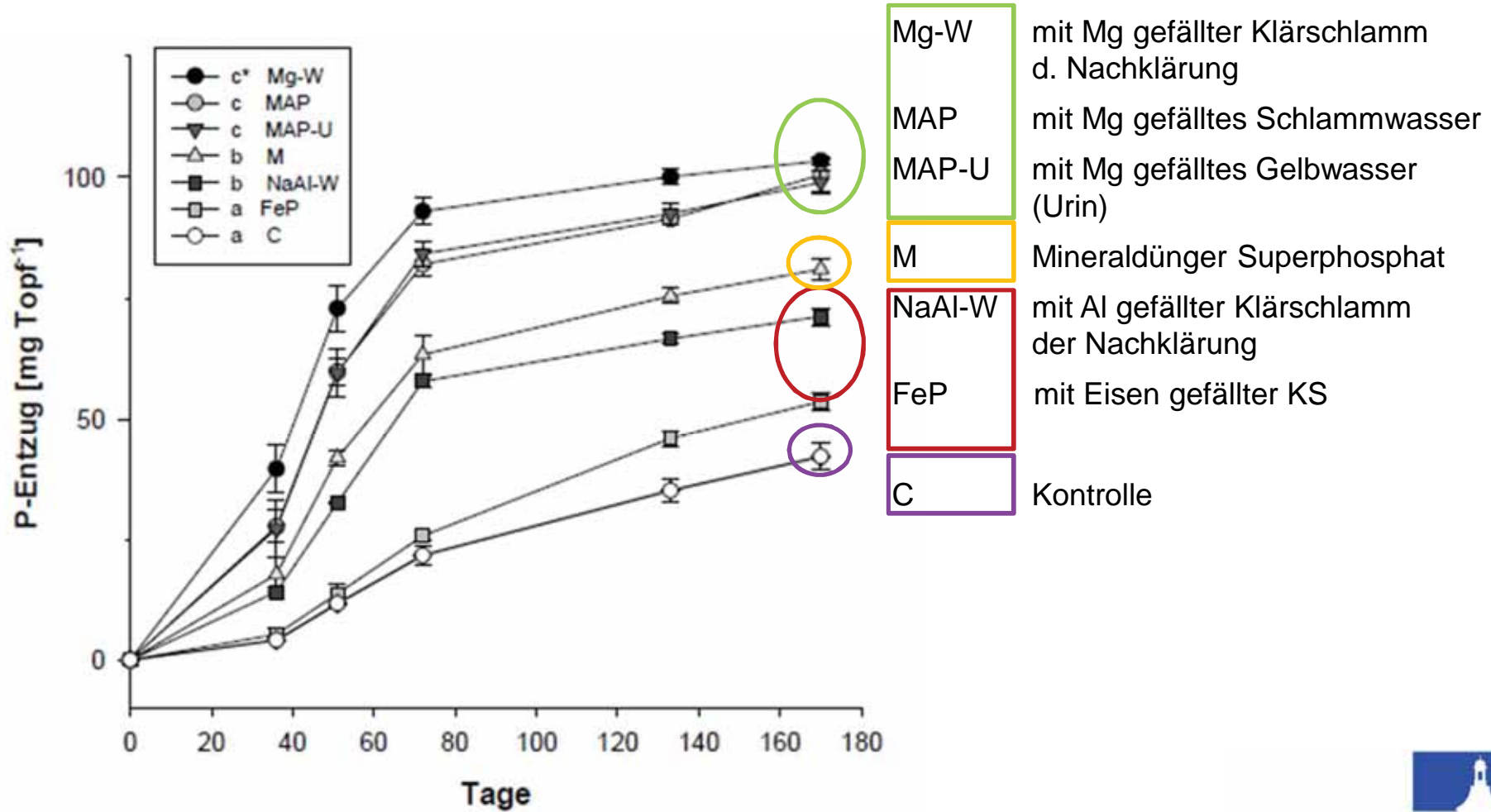
P-Aufnahme von Mais



- 1 P-0
- 2 Tripelphosphat
- 3 Rohphosphat
- 4 Ca-P
- 5 MAP-Seaborn
- 6 MAP-Gifhorn
- 7 MAP-Stuttgart
- 8 Sinter-P
- 9 KS-Asche
- 10 Mephrec
- 11 Tiermehl Asche

Korrelation zwischen der Phosphor-Aufnahme der Pflanzen und Phosphor-Konzentrationen in der Bodenlösung

P-Aufnahme im Gefäßversuch mit Weidelgras



Simons, 2008

Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Untersuchungen mit Rezyklaten

- Versuchsansätze unterschiedlich hinsichtlich Auswahl der/der Böden, Pflanze/n, Witterung, Management, Dauer des Versuchs
- Verschiedene Chargen oder Entwicklungsstadien des Rezyklats
- Weitere Inhaltsstoffe oft nur teilweise bekannt
- Untersuchungen in denen kein signifikanter Unterschied zwischen Nullvariante und Produkten u/o Mineraldünger



Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Untersuchungen mit Rezyklaten



Produktliste
Bsp.
Projekt Phobe
(2011)

Produkt des P-Recyclings	Materialtyp	Herstellungsschemie	Produktart
P-RoC 2008	Abwasser-Recyclat	nasschemisch durch Kristallisation mit CSH	Ca-Phosphat
P-RoC 2009			
MAP Gifhorn	Klärschlamm-Recyclat	nasschemisch durch Säureaufschluss, Sulfidbehandlung und Mg-Fällung	MAP
MAP Stuttgart		nasschemisch durch Säureaufschluss, Laugung und MAP-Fällung	MAP
Seaborne		nasschemisch durch Säureaufschluss, Sulfidbehandlung und Mg-Fällung	Mg-Phosphat
FIX-Phos		nasschemisch durch Kristallisation mit CSH	Ca-Phosphat
SESAL		nasschemisch durch Säureelution, Laugung und CaCl ₂ -Fällung	Ca-Phosphat
AI-P		Klärschlamm-Asche	nasschemisch durch Säureaufschluss
AI-Pentfrachtet	nasschemisch durch wiederholten Säureaufschluss		
PASCH I	nasschemisch durch Laugung, Solventextraktion durch org. Phase und Kalkmilch-Fällung		Ca-Phosphat
PASCH II			
PASCH III			
Ash Dec 2008	nasschemisch durch Säure- und Chloridbehandlung, thermische Nachbereitung		Ca-Phosphat
Ash Dec 2009			
BAM	thermochemisch unter Zugabe von Mg-Chloriden		Mg-Phosphat
Ulophos	Tiermehl-Asche	thermochemisch unter Zugabe von Additiven	Ca-Phosphat
TSP	Mineral-Dünger	nasschemisch durch Säureaufschluss	Ca-Phosphat
RP		unbehandelt	

Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Untersuchungen mit Rezyklaten

Effizienz der P-Aufnahme in Gefäß- und Feldversuchen
im Vergleich zu TSP-Mineraldünger (als Referenz 100%)

Nach Produktart:

- MAP hoch bis sehr hoch
- Mg-Phosphate mittel bis hoch
- Ca-Phosphate gering bis hoch
- Fe-Al-Phosphate gering

Nach Herstellungsverfahren:

Fällungs-/Kristallisationsprodukte besser als Aschen

Einsatz von P-Rezyklaten

aus KSA und Fällungsprodukten grundsätzlich möglich

- „direkt“ als Düngemittel
- als Ersatz für Rohphosphat in der Herstellung

Akzeptanz beim Düngemittelhersteller und Landwirt

- relevante Mengen gleichbleibender Qualität
- Handling (Ausbringung, Lagerung, Geruch)
- Wirtschaftlichkeit

Effizienter Einsatz von P-Rezyklaten

Wirksamkeit gewährleisten - keine P-Deponierung in Böden!

Gesamt-P-Gehalt zur Bewertung nicht ausreichend,
entscheidend ist Pflanzenverfügbarkeit bzw. P-Ausnutzung

- Phosphatform
- Weitere Bestandteile im Rezyklat (Hemmstoffe)
- Bedingungen im Feld (Boden, Pflanze, Witterung)

Nachweis durch Untersuchungen des Düngemittels

- Löslichkeit des Phosphats im Düngemittel
- Pflanzenverfügbare P-Gehalt im Boden nach Düngung
- Pflanzenversuch zur P-Ausnutzung der Pflanze im Gefäß- und Feldversuch, idealerweise über mehrere Jahre, Langzeitversuch

Effizienter Einsatz von P-Rezyklaten

Bisher

- Gute Wirksamkeit einiger Rezyklate nachgewiesen
- Wirksamkeit einiger Rezyklate (nur) unter bestimmten Bedingungen
- Geringe bis keine Wirksamkeit einiger Rezyklate und Aschen

Weitere Untersuchungen mit neuen / weiterentwickelten Produkten

Zur Verbesserung der Verfügbarkeit bei Herstellung und Anwendung im Feld

Zum Schließen von Kenntnislücken bei Schadstoffen, insbes. organische Schadstoffe, bestimmte Pathogene, & Aufnahmearten in die Pflanze

Effizienter Einsatz von P-Rezyklaten

Ganzheitliche Lösungen entwickeln

Interdisziplinär mit allen Beteiligten der „Wertschöpfungskette“ von Abwasserableitung, Kläranlagenbetreibern, Verfahrenstechnikern, Düngemittelherstellern, Landwirten, anderen Verwertern, Pflanzenernährern, Toxikologen, Verbrauchern

Erweiterung der Systemgrenzen

Bereitschaft zu verschiedenen Alternativen

In Kürze als Publikation

Berichtsnummer	UBA-FB 002120
Titel des Berichts	Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz
Autor(en) (Name, Vorname)	Montag, David; Pinnekamp, Johannes; Everding, Wibke; Malms, Susanne; Reinhardt, Joachim; Fehrenbach, Horst; Arnold, Ute; Trimborn, Manfred; Goldbach, Heiner; Klett, Wolfgang; Lammers, Thomas
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen University Mies-van-der-Rohe-Str. 1, 52074 Aachen Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz - Bereich Pflanzenernährung - Karlrobert-Kreiten-Str. 13, 53115 Bonn ifeu - Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH Wilckensstraße 3, 69120 Heidelberg Köhler & Klett Partnerschaft von Rechtsanwälten mbB Von-Werth-Straße 2, 50670 Köln