

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

PHOSPHOR RÜCKGEWINNUNG FÜR EINE EFFIZIENTE LANDWIRTSCHAFTLICHE NUTZUNG

Dr. Ute Arnold & Dr. Manfred Trimborn, Bonn

1 EINLEITUNG

Phosphor ist essenziell für die Ernährung von Pflanzen, Tieren und Menschen und kann nicht durch andere Stoffe substituiert werden. Verbrauch wird Phosphat in Deutschland zu ~90% in der Landwirtschaft und hier überwiegend zur Düngung um den durch die Ernte erfolgten P-Entzug zu ersetzen (Pinnekamp 2011). Phosphorrückgewinnung aus Sekundärrohstoffen dient dem Ziel, die endlichen Rohphosphat-Ressourcen zu schonen, indem der rückgewonnene Phosphor zum Beispiel direkt als Dünger oder anstelle von abgebautem Apatit als alternative P-Quelle in der Düngemittel-Industrie eingesetzt wird (Montag et al. 2010).

Nicht jede Phosphat-Verbindung ist gleichermaßen als Dünger geeignet. Um das Pflanzenwachstum zu fördern, ist eine ausreichende Wirksamkeit erforderlich, für die insbesondere die Phosphat-Verfügbarkeit entscheidend ist. Daneben sind der Gesamt-P-Gehalt, sowie wirksame bzw. hemmende Nebenbestandteile wichtige Charakteristika eines Düngers. Außerdem hängt die Wirkung des Phosphat-Düngers auch von der Beschaffenheit des Bodens und den Eigenschaften der Pflanze ab. Um recyceltes Phosphat effizient zu verwerten sind bei der Entwicklung von Verfahren zur P-Rückgewinnung auch Erfordernisse hinsichtlich Düngerchemie und das Zusammenwirken von Dünger, Boden und Pflanze zu beachten.

2 GESETZLICHE GRUNDLAGEN DER ZULASSUNG ALS DÜNGEMITTEL

Grundsätzlich sind bei der Anwendung eines Düngers die Anforderungen des Düngemittelrechts zu erfüllen. In Deutschland gilt die Düngemittelverordnung (DüMV, in der Fassung von 2012) für das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. Parallel dazu gilt das entsprechende EU Recht, nach dem EG-Düngemittel gemäß Anhang I der EG-Verordnung Nr. 2003/2003 zugelassen sind.

In der Düngemittelverordnung sind u.a. die zulässigen Ausgangsstoffe, erlaubte Zusammensetzung (Nährstoffanteile), sowie einzuhaltenden Schadstoff-Grenzwerte festgelegt. Auch Klärschlämme, die als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt werden fallen in den Geltungsbereich der DüMV. Ab 2015 dürfen nur noch Klärschlämme auf Böden ausgebracht werden, die bei Untersuchungen keine Überschreitungen der Grenzwerte der AbfklärV und DüMV aufweisen. Damit haben landwirtschaftlich verwertete Klärschlämme zusätzlich die Grenzwerte für Arsen, Chrom (VI), Thallium und Benzo(a)-pyren, Perfluorierte Tenside, PFT (PFOA, PFOS) einzuhalten.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Daneben gelten u.a. die Vorschriften zur Ausbringung (AbfKlärV, DüV), sowie des BBodSchG bzw. der BBodSchV. Die Düngeverordnung (DüV) regelt die gute Fachliche Praxis resp. die Anwendung von Düngemitteln. Sie verlangt z.B. nach §3, Abs. 4: „ [...] , dass verfügbare oder verfügbar werdende Nährstoffe den Pflanzen weitest möglich zeitgerecht in einer dem Nährstoffbedarf der Pflanzen entsprechenden Menge zur Verfügung stehen“.

3 KENNTNISSTAND ZU REZYKLATEN

Der Kenntnisstand zur Wirksamkeit von Rezyklaten ist beschränkt, wenngleich eine Reihe von Rezyklaten aus Abwasser und Klärschlamm in verschiedenen Forschungsprojekten auf ihre Zusammensetzung und Wirksamkeit untersucht wurden.

Da viele Verfahren des P-Recyclings erst im Labor- oder Technikums-Maßstab laufen und so noch Veränderungen in der Herstellung vorgenommen werden, ist es schwierig, abschließende Aussagen über die Beschaffenheit und Düngerqualität zu geben. So konstatieren Severin et al. (2013) beim Vergleich eigener Untersuchungen zur P-Löslichkeit trotz gleichnamiger Rezyklate deutliche Unterschiede zu den Ergebnissen anderer Autoren.

Im Gegensatz zu Klärschlämmen, die regelmäßig untersucht wurden (UBA 2007, UBA 2012, Wiechmann et al. 2013, Hartmann et al. 2004, DWA 2004, Dimaczek 2012), sind zu Rezyklaten nur einige Untersuchungen zu anorganischen Schadstoffen bekannt (Schick 2010, Pinnekamp et al. 2011), zu organischen Schadstoffen gibt es nur sehr vereinzelt Analysen. Hygienische Parameter sind ebenfalls kaum untersucht.

In einer aktuellen Untersuchung haben Krüger & Adam (2014) Aschen von 24 der 26 in Deutschland bestehenden Klärschlammmonoverbrennung analysiert und insgesamt 252 Proben ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass Aschen, insbesondere von Kläranlagen mit höherem industriellem Abwasseranteil, die Schwermetall-Grenzwerte der DüMV oft überschreiten. In etwa 2/3 der Aschen überstiegen die Metallkonzentrationen den Grenzwert, v.a. für Ni und Pb sowie für Hg, Cd und As. Von den ~18.800 t Phosphor in Klärschlammaschen würden nur ~1/3 der Aschen, d.h. 5.300 t P die Anforderungen der DüMV hinsichtlich der Schwermetallbelastung für eine Anwendung im Feld erfüllen. Wenngleich geringe organische Reste in den Klärschlammaschen gefunden wurden (Krüger & Adam 2014, Pinnekamp et al. 2011), dürften die Restgehalte an organischen Schadstoffen sehr gering sein. Allerdings liegen den Autoren bisher keine Erkenntnisse aus Klärschlamm-Verbrennungsanlagen vor, die darüber Auskunft geben, ob Verbrennungsprodukte wie PCDD/F oder PAK (UBA 2014a, UBA 2014b, UBA 2012) entstehen.

Eine weitere Aufarbeitung, die auch im Hinblick auf die P-Verfügbarkeit sinnvoll ist, kann dann eine Schwermetall-Entfernung der übrigen Aschen mit vorsehen. Nach Schick (2010) führt die thermochemische Behandlung (mit $MgCl_2$ bzw. $CaCl_2$) zu einer signifikanten Entfrachtung von Cd, Cu, Pb und Zn sowie einer geringfügig Reduzierung von As, Al, Cr, Fe und Ni.

Bei den im Rahmen des Projekts PhoBe untersuchten P-Rezyklaten (Pinnekamp et al. 2011), zeigten sich in drei (von 16) Rezyklaten aus verschiedenen Herstellungsverfahren Grenzwertüberschreitungen für Ni und As. Die Fällungsprodukte lagen unter den Schwermetall-Grenzwerten.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Für eine effiziente landwirtschaftliche Nutzung ist die Düngewirkung entscheidend. Sicherzustellen ist, dass mit dem Dünger keine weiteren Stoffe in den Boden eingetragen werden, die Grundwasserressourcen oder Lebewesen schädigen.

4 DÜNGEWIRKUNG

Zur Beurteilung der Düngewirkung werden verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet. Neben der gesetzlich vorgeschriebenen Löslichkeitsuntersuchung des Düngers (P-Löslichkeit nach DüMV), werden Untersuchungen des Bodens bzw. Bodenlösung nach Düngung vorgenommen (z.B. CAL), sowie Tests mit Pflanzen nach Düngung (Gefäß-, Feldversuche).

4.1 Untersuchung der Löslichkeit und deren Einflussfaktoren

Zur Charakterisierung der P-Dünger schreibt die Düngemittel-Verordnung (DüMV) insgesamt zehn Phosphat-Löslichkeitsprüfungen vor, die je nach Düngertyp anzuwenden sind.

Die Wasserlöslichkeit gibt den sofort löslichen und somit pflanzenverfügbaren Anteil an. Extraktionsmittel wie Ammoniumcitrat (neutral/alkalisch), Zitronensäure oder Ameisensäure berücksichtigen in unterschiedlichem Maße die Fähigkeit des durchwurzelten Bodens weitere Phosphatanteile pflanzenverfügbar zu machen. Der Gesamt-P-Gehalt wird über die Mineralsäure-Löslichkeit erfasst.

Für die verschiedenen P-Rezyklate sind allein aufgrund der chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Löslichkeiten zu erwarten, da primäre Phosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{Me}^+$) gut wasserlöslich, sekundäre bedingt wasserlöslich sind. Die tertiären Phosphate sind nicht mehr wasserlöslich. Außerdem wird die Löslichkeit durch die Elementeeigenschaften des gebundenen Kations beeinflusst. So sind bei den sekundären Phosphaten nur die Alkali-Phosphate noch in nennenswerten Mengen wasserlöslich. Da die Rezyklate aber in der Regel aus Gemischen verschiedener Phosphor-Salzen bestehen, lässt sich die Gesamt-Löslichkeit anhand der chemischen Zusammensetzung nur ungefähr abschätzen.

Für die bisher hergestellten Rezyklate zeigen die publizierten Daten keine nennenswerten Anteile an wasserlöslichem Phosphat; Struvite ($\text{MgNH}_4\text{-P}$) oder Calciumphosphate weisen jedoch Löslichkeit in anderen Lösemitteln, z.B. Ammoniumcitrat auf (Pinnekamp et al. 2011). Durch thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen mit verschiedenen Substanzen kann die Löslichkeit der P-Rezyklate beeinflusst werden (Schick 2010). Auch die Veränderung von Prozessparametern, wie z.B. Prozesstemperatur kann zu einem deutlichen Effekt führen (Adam 2008). Unterschiedliche P-Löslichkeiten können auch in Abhängigkeit von der Körngröße zu beobachten sein, wie z.B. bei Rezyklaten aus dem Mephrec-Verfahren (Heinitz et al. 2013).

4.2 Bodenuntersuchungen

Die Pflanze nimmt Phosphor gelöst aus der Bodenlösung auf. In dieser Form befindet sich allerdings der geringste Anteil des Boden-Phosphats, mehr P liegt in labilen Formen (z.B. primäre oder sekundäre Ca-Phosphate) und noch mehr in stabilen Phosphat-Formen (lithogenes, gebunden an Oberflächen von Tonmineralen oder eingebaut in Huminstoffen) vor (Scheffer 2002). Um den Nährstoffbedarf der Pflanze zu decken muss daher laufend P aus anderen Formen in die Bodenlösung nachgeliefert werden (mittlerer P-Entzug mit der Ernte: 20 - 50 kg P/ha a).

Hierbei bestimmen Bodeneigenschaften wie pH, Bodenart, Humusgehalt, Bodenmikroorganismen oder Tonminerale maßgeblich die Nachlieferung und die Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat. Unter günstigen Bedingungen gelangt ausreichend Phosphat in Lösung. Ungünstige Bedingungen können u.U. dazu führen, dass gut lösliche P-Verbindungen nach der Düngung im Boden als schwer lösliche Phosphate festgelegt werden und so für die Pflanzen nicht mehr verfügbar sind. Darüber hinaus kann ein Überschuss an Eisen im gedüngten Rezyklat sogar dazu führen, dass dieses bodenbürtige Phosphat bindet und so zu P-Mangel führen oder geringeren Erträge als eine ungedüngten Variante erbringen (Römer & Samie 2001).

Verschiedene, zum Teil sehr aufwendige Methoden ermöglichen die Differenzierung der P-Fractionen im Boden. Daneben existieren einfache Extraktionsverfahren zur Bestimmung eines pflanzenverfügbaren P-Gehaltes im Boden, (z.B. die Calcium-Acetat-Lactat (CAL), Doppellactat (DL) Analyse, u.a.).

In Untersuchungen mit ausgewählten Rezyklaten beobachteten Cabeza Perez et al. (2011) relativ enge Korrelationen zwischen der Phosphor-Aufnahme der Pflanzen und den Phosphor-Konzentrationen der Bodenlösungen sowie des isotopisch austauschbaren Phosphates. Beide P-Fractionen wurden durch Düngung mit MAP-Rezyklaten ebenso angehoben wie durch Düngung mit Tripelsuperphosphat. Ein klarer Anstieg des isotopisch austauschbaren Phosphates wurde auch für die Kupolofenschlacke im neutralen Boden gefunden, wo sie eine gute Phosphor-Versorgung der Pflanzen bewirkt hatte – im Gegensatz zum sauren Sandboden, wo diese Fraktion deutlich niedriger war. Das gleiche Ergebnis in umgekehrter Weise ergab sich für das Ca-Phosphat, das auf dem sauren Boden gut, auf dem neutralen Boden aber kaum wirksam wurde.

4.3 Pflanzenversuche

Die Löslichkeit und die Bodeneigenschaften bilden jedoch die komplexe Situation im bewachsenen Boden noch nicht gänzlich ab. So wirken Wurzelauausscheidungen von Pflanzen direkt oder indirekt über Mikroorganismen auf die Nährstoffverfügbarkeit, sodass die in Pflanzenversuchen festgestellten Biomassebildung, der P-Aufnahme oder anderen Parametern nicht immer mit der P-Löslichkeit korreliert wie sich auch bei Schick (2010) in ihren Versuchen mit Rezyklaten zeigte. Eine wesentliche Rolle bei der P-Mobilisierung kommt der Ausscheidung von organischen Säuren und Phenolen zu (Marscher 1995). Schick (2010) untersuchte in Gefäßversuchen die Wirksamkeit verschiedener Klärschlammaschen, die thermochemisch nachbehandelt worden waren. Die Ausgangsaschen unterschieden sich in ihrer

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Elementzusammensetzung (u.a. Fe, Al, Ca); die Eisen-Gehalte variierten z.B. von 2 % - 11 %. Die thermochemische Nachbehandlung war durch Erhitzen (1000 °C, 30 Minuten) unter Zugabe von $MgCl_2$, $CaCl_2$ oder KCl erfolgt. Für die Gefäßversuche wurde ein sehr gering P versorgter Boden (Gehaltsklasse A) mit pH-Wert 5,1 eingesetzt. Bei Mais und Winterweizen beobachtet Schick (2010) positive Düngeeffekte einiger thermochemisch behandelter Klärschlammaschen gegenüber der Nullvariante. Während die Erträge der mit $MgCl_2$ behandelten Aschen nur tendenziell (nicht signifikant) höher als die mit $CaCl_2$ behandelten lagen, lieferten die Ergebnisse bei der P-Aufnahme signifikant höhere Werte. Im Rahmen des Projekts PhoBe wurden insgesamt 16 Rezyklate, die nasschemisch oder thermisch aus Abwasser, Klärschlamm, Klärschlammasche, Tier- und Knochenmehlen gewonnen worden waren untersucht (Waida 2011, Pinnekamp et al. 2011). Feldversuche auf Sand und zwei unterschiedlichen Lößlehm sowie Gefäßversuche in der Klimakammer mit Mais untersuchten die Sofort- und Nachwirkung der Rezyklate. Hinsichtlich der P-Düngungseigenschaften zeigten die Versuche keine Ertragsunterschiede zwischen den untersuchten P-Recyclingprodukten und TSP-Referenz (statistisch nicht nachweisbar), bedingt durch hohe Streuung der einzelnen Versuchswiederholungen. Aufgrund der guten Ausgangsversorgung des Bodens waren in einzelnen Versuchsreihen die Referenzdünger im Ertrag nicht besser als die Nullvariante.

Die Gefäß- und Feldversuche, die von Cabeza-Perez (2010) im Rahmen des P-Recycling Projekts in Göttingen durchgeführt wurden (Claassen et al. 2011), umfassten insgesamt acht verschiedene P-Rezyklate (MAP, Ca-Phosphat, Kupolofenschlacke, Tiermehlasche) auf drei unterschiedlichen Böden beim Anbau von Mais. Die Standorte der Feldversuche in der Umgebung von Göttingen wiesen im Boden einen sauren bzw. neutralen pH auf. Hier zeigten sich MAP-Produkte hinsichtlich Ertrag und P-Aufnahme, sowie bei der Erhöhung der P-Konzentration in der Bodenlösung so effizient wie das Tripelsuperphosphat. Das Ca-Phosphat war nur auf dem stark sauren Boden wirksam (vgl. Rohphosphat). Kupolofenschlacke zeigten in saurem Boden nur eine minimale Wirksamkeit, im neutralem Boden eine dem Tripelsuperphosphat vergleichbare Wirkung. Die chemisch gefällten Rezyklate waren tendenziell wirksamer als die thermisch gewonnenen.

Ergebnisse von Nanzer et al. (2014), die ebenfalls thermochemisch, mit $MgCl_2$ und $CaCl_2$ behandelte Klärschlammaschen untersuchten, bestätigen eine höhere P-Aufnahmerate bei den Mg-Aschen im Vergleich zu den Ca-Aschen. Die in den Untersuchungen mit Welchem Weidelgras (*Lolium multiflorum*) erfolgten auf drei Böden mit pH-Werten von 4,5, 6,5 und 8,2. Während die Effizienz der Mg-behandelten Klärschlammasche im sauren und neutralen bei 88 % bzw. 71 % lag, blieb diese im alkalischen Boden wirkungslos. Ca-behandelte KSA erreichte in keinem Boden mehr als 24 % im Vergleich zur Mineraldüngervariante.

Simons (2008) zeigte in seinen Gefäßversuchen mit Welschem Weidelgras (*Lolium multiflorum*) und Rotklee (*Trifolium pratense*) beim Vergleich verschiedener aus Abwasser und Klärschlamm erzeugter P-Rezyklate für Klärschlamm aus Kläranlagen mit Fe-Fällung die geringste und für MAP die höchste P-Aufnahme und Trockenmassebildung. Als Versuchsboden hatte er einen sandiger Lehm mit pH 6 verwendet.

4.4 Düngewirkung ausgewählter P-Rezyklate

Entscheidend für einen möglichen Einsatz als Dünger ist die Düngewirkung resp. Pflanzenverfügbarkeit des im Dünger enthaltenen Nährstoffs. Bewertet wird diese am besten über die Ausnutzung im Vergleich zu einem Superphosphat oder Tripel-Superphosphat und zu einer Nullvariante. Wenngleich ein Vergleich verschiedener Gefäß-/Feldversuche durch die Unterschiede in den Versuchsansätzen nur mit Einschränkung möglich ist und für Rezyklate nur wenige belastbare vergleichende Untersuchungen vorliegen, lassen sich - ausgehend von der chemischen Form - gewisse Tendenzen erfassen (Römer 2013a,b Cabeza Perez 2012, Schick 2011, Waida 2011, Simons 2008, Nanzer et al. 2014, Rex et al. 2013, Drissen 2012, Heinitz et al. 2013, Römer 2006a,b).

Ca-Phosphate entstehen bei verschiedenen Herstellungsverfahren - bei der Sorption, Calcium Silikat Hydrat (CSH) oder bei der Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus Abwasser, Klärschlamm oder Klärschlammaschen, nach verschiedener Vorbehandlung (P-Roc 09, Fix-Phos, SESAL-Phos, Ashdec/Outotec). In den Versuchen zeigten sie unterschiedliche Wirkung, i.d.R. geringe bis mittlere Effizienz, zum Teil in Abhängigkeit der Bodenreaktion. So wirken Ca-Phosphate im sauren Boden besser (Cabeza Perez et al. 2011).

Die in Konverterschlacken aufgeschlossenen phosphathaltigen Aschen (Ca-Siliko-Phosphate) zeigten im Pflanzenversuch Ergebnisse deutlich über der Nullvariante, vergleichbar zur Wirkung von Thomasphosphat. Unter bestimmten Bedingungen konnten Rex et al. (2013) im Feldversuch z.T. sogar eine bessere Wirkung als für die TSP-Referenz erreichen.

Interessant wäre jeweils die Kenntnis der Zusammensetzung, resp. der Anteil an primären, sekundären und tertiären Ca-Phosphaten und Apatit um die Qualität der Rezyklate einzuschätzen bzw. diese im Hinblick auf eine bessere Verfügbarkeit zu optimieren, da mit der Zunahme an tertiären Phosphaten bis hin zum Apatit die Phosphor-Verfügbarkeit kontinuierlich abnimmt.

Für Mg-Phosphate, die bei der Fällung behandelter Klärschlämme oder aus thermochemisch aufgeschlossenen Klärschlammaschen (Seaborne, Ash dec/Outotec) entstehen, legen die Befunde von Nanzer et al. (2014) und Schick (2010) eine bessere Phosphor-Verfügbarkeit der Mg-Phosphate im Vergleich zu den Ca-Phosphaten nahe, sowie eine höhere Effizienz im sauren Boden.

Die höchste Ausnutzung zeigte sich bei Magnesium-Ammonium-Phosphaten (Struviten). Mit dem MAP Stuttgart wurden auf vier Böden in zwei Untersuchungen Werte der Phosphor-Aufnahme von 81 % bis 106 %, für MAP Seaborne von 64 % bis 129 % erzielt. Hohe Phosphor-Aufnahmeraten aus MAP waren bereits früher von Scherer & Werner (2002), Simons (2008) und Römer (2006) nachgewiesen worden. MAP Gifhorn erreichte Werte zwischen 50 % und 92 % (Cabeza Perez 2010, Römer 2013). Ursache für die schwächere Wirkung des MAP aus der Anlage in Gifhorn könnten die verwendeten eisenreichen Klärschlämme sein. Das Endprodukt enthielt mit 5,5 % deutlich mehr Eisen als die anderen MAPs (0,4-1 %; Cabeza et al., 2011).

Tendenziell lässt sich bezogen auf die chemische Zusammensetzung folgende Reihenfolge in der Düngewirkung feststellen: MAP (sehr gut-gut), Mg-Phosphate (gut), Ca-Phosphate (gut- mäßig), Al-, Fe-Phosphate (kaum bzw. nicht wirksam).

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Allerdings ist zu beachten, dass die Wirkung des Rezyklats oder Düngers stets von verschiedenen weiteren Faktoren abhängig ist. So ist die Abhängigkeit vom Boden pH und der Sorptionskapazität für manche Dünger entscheidend. Auch die Aufschlussfähigkeit bestimmter Pflanzen beeinflusst die Aufnahmeeffizienz und somit die Düngewirkung.

4.5 Düngemittelherstellung

Sofern das sekundäre Produkt den gleichen phosphoräquivalenten Nutzen aufweist wie z.B. die Düngemittel Singlesuperphosphat (SSP) und Tripelsuperphosphat (TSP) kann das Rezyklat direkt als Dünger ein- bzw. ggf. auch einem anderen Düngemittel zugesetzt werden. Ansonsten ist eine Einspeisung in den Prozess der Düngemittelherstellung möglich. Da insbesondere das Phosphat in den nasschemischen Verfahren wie PASCH und Stuttgarter Verfahren schon aufgeschlossen wurde, ist eine Einspeisung in die nach dem Säureaufschluss verbleibenden Behandlungsschritte denkbar. Das sind im Wesentlichen Vermahlung und Granulierung.

Problematisch für die Herstellung sind schwankende Qualitäten der Sekundärprodukte. Daher könnte es auch sein, dass die Sekundärphosphate nur entsprechend ihrem Phosphorgehalt Rohphosphat ersetzen und wie dieses den gesamten restlichen Produktionsprozess durchlaufen müssen. Dies ist bei der Vergabe von Gutschriften zu berücksichtigen.

Das Rezyklat von dem NuReSys und Stuttgarter-Verfahren liegt als MAP vor und enthält daher Ammonium und Magnesium. Beides kann ebenso zur Substitution entsprechender N- und Mg-Dünger beitragen. Die Verfügbarkeit aus den Sekundärprodukten im Boden und die Qualitätseinschätzung dieser sind aber noch unsicherer als im Falle von Phosphor. Daher ist das Substitutionspotenzial nur schwer abschätzbar.

Neben der Wirksamkeit sind grundlegende technische Eigenschaften, wie Körnung, Lagerfähigkeit, Homogenität, Geruch passen. Ebenso erforderlich ist ein angemessener Verkaufspreis, um die notwendige Akzeptanz beim Anwender zu erreichen.

5 FAZIT

Aus landwirtschaftlicher Sicht sind wirksame, pflanzenverfügbare und umweltverträgliche Dünger erforderlich, die gut zu handhaben sind (Eigenschaften wie Körnung, Lagerfähigkeit, Homogenität, Geruch) und einen angemessenen Verkaufspreis besitzen.

Es ist unerheblich, aus welchem Verfahrensschritt der Abwasserbehandlung der Phosphor stammt. Bedeutsam für die Qualität des Endprodukts kann allerdings das Ausgangsmaterial sein. So weisen Abwässer/Klärschlämme aus industriellen Einzugsgebieten häufig höhere Schwermetallgehalt auf.

Bei der Entwicklung von Strategien sollte daher nicht nur die Verwertung von Klärschlämmen oder Klärschlammaschen betrachtet werden, sondern auch die Möglichkeiten bei der Abwasserbehandlung mit einbezogen werden. So hemmt z.B. Eisen die P-Verfügbarkeit, wenn es in zu hoher Konzentration im Düngersubstrat bzw. im Boden vorkommt. Um aus Abwasser wirksame P-Rezyklate zu generieren wäre daher die biologische Phosphorelimination zu bevorzugen.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Es muss sichergestellt sein, dass durch recyceltes P keine Schadstoffe eingetragen werden, die Boden oder Grundwasser belasten, Bodenlebewesen schädigen, oder -über Pflanzen aufgenommen- die Nahrungskette Tier-Mensch belasten.

Wenngleich der Untersuchungsumfang zur Wirksamkeit von neuen Rezyklaten noch eingeschränkt ist, lässt sich festhalten, dass für eine hohe Wirksamkeit wären vorrangig primäre und sekundäre Phosphate gewünscht sind. Dieser Anforderung müssen sich die Rückgewinnungstechnologien stellen und die Sorptions- und Fällungsprozesse so steuern, dass die erwünschten Phosphorverbindungen entstehen. Ggf. müssten z.B. wenig wirksame Ca-Phosphate wieder mit H_2SO_4 oder H_3PO_4 aufgeschlossen werden, wie es konventionell mit den Rohphosphaten geschieht (Herstellung von Super- oder Tripelsuperphosphat).

Von den existierenden P-Rezyklaten zeigt sich MAP geeignet als Phosphor-Dünger. Um die volle Wirksamkeit zu erreichen, sind Verunreinigungen zu verhindern, sodass möglichst reines Struvit gefällt wird. Aufgrund mangelnder Wirksamkeit können Rezyklate mit überwiegend Al-P- und Fe-P-Verbindungen nicht empfohlen werden. Vor der Herstellung eines Mehrnährstoffdüngers aus Asche-Produkten durch Zusatz von wasserlöslichen Phosphor-Komponenten zu einem NPK-Dünger wird gewarnt, da sie u.U. sogar zu einer Festlegung von verfügbarem Phosphat führen.

Für ein erfolgreiches Recycling reicht es daher nicht aus, eine große Menge Phosphor zurückzugewinnen. Auch der P-Gesamtgehalt in einem potenziellen Düngerprodukt ist nicht das maßgebliche Kriterium. Entscheidend ist der nutzbare P-Anteil in Rezyklaten oder dem daraus gewonnenen Dünger. Ziel eines effizienten P-Recyclings muss daher ein möglichst hoher für die Pflanze verwertbarer P-Anteil sein.

Wir danken dem Umweltbundesamt für die Förderung, durch die im Rahmen des Umweltforschungsplans – FKZ 3713 26 301 – diese Recherchen unternommen werden konnten.

6 Literatur

- Cabeza Perez, R.A. (2010): Phosphorus dynamics in soil and plant availability of fertilizers from phosphorus recycling evaluated in field and pot experiments. Dissertation. Cuvillier Verlag Göttingen.
- Cabeza Perez, R.A.; Steingrobe, B.; Römer, W.; Claassen, N. (2011): Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 91, 173-184.
- Dimaczek, O. (2012): Phosphorstrategie für Bayern - Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen, Bericht des Fraunhofer-Umsicht für das Bay. Staatsministerium, Sulzbach Rosenberg.
- Drissen, P. (2012): Ressourceneffiziente Herstellung von Dünger aus Stahlwerksschlacke und P_2O_5 haltigen Reststoffen Institut für Baustoffforschung, Duisburg.
- DüV (2006): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung - DüV), in der Fassung der Bekanntmachung vom 27. Februar 2007 (BGBl. I S.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

- 221), zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 36 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212).
- DWA (2004) Klärschlämme – Inhaltstoffe und Bewertung, DWA Arbeitsgruppe „Einfluss von Sekundärrohstoffen auf das Grundwasser“ Hennef
- Hartmann, E.; Bischoff, W.-A.; Kaupenjohann, M. (2004): Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. UBA-FB Nr.: 000495, Förderkennzeichen: 298 33 757, Serie: Texte - Umweltbundesamt; 20/04, Berlin (Deutschland, Bundesrepublik), 228 S.
- Heinitz, F.; Farack, K.; Albert, E. (2013): Verbesserung der P-Effizienz im Pflanzenbau, Schriftenreihe des LfULG, Heft 9/2013.
- Krüger, O.; Adam, C. (2014): Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. TEXTE 49/2014 Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 37 11 33 321 UBA-FB 001951, Berlin.
- Krüger, Oliver; Adam, Christian (2014): Fachgespräch Klärschlammasche Monitoring. Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger 28., 29.01.2014, BAM, Berlin
- Marscher, H. (1995): Mineral Nutrition of higher plants. Academic Press, London
- Montag, D.; Everding, W.; Pinnekamp, J. (2010): Phosphorrückgewinnung im Bereich der Abwasserreinigung – Potenziale und Techniken. VDI-Fachkonferenz Klärschlammbehandlung: Technologien – Wertstoffrückgewinnung – Entwicklungen. 27. und 28. Oktober 2010 in Offenbach.
- Nanzer, S.; Oberson, A.; Berger, L.; Berset E.; Hermann, L.; Frossard E. (2014): The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by ³³P labeling techniques, Plant Soil (2014) 377:439–456
- Pinnekamp J.; Weinfurter, K.; Sartorius, C.; Gäth, S. (2011): Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe). Abschlussbericht zum BMBF-Verbundvorhaben FKZ: 02WA0805-02WA0808.
- Rex, M.; Drissen, P.; Bartsch, S.; Breuer, J.; Pischke, J. (2013): Pflanzenverfügbarkeit von Phosphaten aus Klärschlamm- und Tiermehlaschen nach Aufschluss in flüssiger Konverterschlacke, VDLUFA Tagungsband 244-253, Berlin.
- Römer, W. (2006a): Vergleichende Untersuchung zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling Produkten im Keimpflanzenversuch. J. Plant Nutrition and Soil Science 169: 826-832.
- Römer, W. (2006b): Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger. KA Korrespondenz Abwasser Abfall 53(5): 483
- Römer, W. (2013a): Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten, KA Korrespondenz Abwasser Abfall 60, 3, 202.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

- Römer, W. (2013b): Phosphordüngewirkung neuer Phosphatrecyclingprodukte, Zeitschrift für Agrarpolitik und Landwirtschaft 91(1): 483.
- Römer, W.; Samie, I.,F. (2001): Einfluss eisenhaltiger Klärschlämme auf Kenngrößen der P-Verfügbarkeit in Ackerböden. J. of Plant Nutr. a. Soil Sci. Volume 164, Issue 3, pages 321–328.
- Scheffer, F. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Auflage, Heidelberg
- Scherer, H.W.; Werner, W. (2002): Plant availability of phosphorus, nitrogen and magnesium applied with magnesium-ammonium-phosphate (Struvite) derived from animal slurry. International Conference "From Nutrient removal to recovery", The Netherlands, International Water Association.
- Schick, J. (2010): Untersuchungen zu P-Düngewirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch behandelte Klärschlammaschen. Fakultät für Lebenswissenschaften. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina. Dissertation.
- Severin, M.; Ahl, C.; Kücke, M.; Greef, J.-M. Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung - Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren. VDLUFA Tagung Berlin, S. 254-262
- Simons, J. (2008): Eignung nährstoffreicher Substrate aus zentraler und dezentraler Abwasserbehandlung als Düngemittel, Dissertation, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn
- UBA (2007): Einträge von Schadstoffen durch Klärschlämme in landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden. Mitteilung des Umweltbundesamtes, Stand Juni 2007. Zugriff 04.02.2009
- UBA (2012): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe - Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? Hintergrundpapier <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4372.pdf>, Zugriff 01.09.2014
- UBA (2014a): Dioxine, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>
- UBA (2014b): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffgruppen/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffe>
- Waida, C. (2011) Bewertung verschiedener Sekundärrohstoffe aus dem Phosphor Recycling, Dissertation, Gießen, 141 S.
- Werner, W. (2006): Düngung von Böden. Kap. 6.4, 1-63. In Blume H.-P. et al. (Eds.) Handbuch der Bodenkunde. 26. Ergänzung Lfg. 11/06 - Ecomed, Landsberg.
- Wiechmann, B.; Dienemann, C.; Kabbe, C.; Brandt, S.; Vogel, I.; Roskosch, A. (2013): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt, Dessau-Röblau

Anschrift der Verfasser:

Dr. Ute Arnold / Dr. Manfred Trimborn
Institut für Nutzpflanzenwissenschaften
und Ressourcenschutz der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms Universität
Karlrobert-Kreiten-Str. 13
53115 Bonn