

Möglichkeiten der P-Recyclingdüngemittel im Ökologischen Landbau

Wilhelm Römer¹

KTBL-Fachgespräch: “ Organische Handelsdüngemittel tierischer
und pflanzlicher Herkunft für den Ökologischen Landbau“

Fulda, den 23. 10. 2014

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	400.000	x	ca. 3	=	12.000
Fleischknochenmehl	160.000	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 Briquets 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 ($\text{Na}_2 \text{CO}_3$) und Quarzsand bei $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt.
- Es dürften 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 CaCO_3 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 CaCl_2 -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.

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 Milch-
reife)
-Weizen

Versuchsorte: -Klimakammern,
-Gewächshäuser,
-Drahhalle

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

P-Vergleichsvarianten:

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

Berechnung der Dünger-P-Ausnutzung:

P-Aufnahme der Pflanzen ohne Phosphat-Düngung (Kontrollen) = 100 %.

Die Aufnahme aus den Recyclingprodukten sowie den Varianten mit Rohphosphat bzw. Superphosphat wurde relativ auf die Werte der Kontrollen bezogen.

Tab. 3: Eigenschaften der Böden; nach Cabeza, 2010
und Waida, 2011.

Ort	Ton	Schluff	Org.		pH	CAL-P
			Sand	Substanz		
	----- % -----				CaCl ₂	mg / 100 g
Düshorn	2	5	93	5,3	4,4-4,7	2,4
Satten- hausen	11	87	2	1,7	5,6	1,9
Giebolde- hausen	25	65	10	2,8	6,8	2,1
Scheyern	17	55	28	2,4	5,4	3,3

Tab. 4: Erträge (g/kg Boden) von Mais und P-Aufnahme (mg/kg Boden) nach P-Düngung mit 60 mg P/kg Boden in wasser-löslicher Form (Triplesuperphosphat).

Boden	Erträge					P-Aufnahme						
	ohne P			mit P		ohne P		mit P				
	g	rel.		g	rel.	mg	rel.	mg	rel.			
Düshorn	8	a	100	18	bc	225	12,5	a	100	23	b	184
Satten- hausen	16,3	ab	100	19	bc	115	17,5	ab	100	28	d	160
Giebolde- hausen	10,5	ab	100	19,5	e	185	11	ab	100	22	e	200

Unterschiedliche Buchstaben (a, b, c) geben signifikante Differenzen zwischen den Versuchsgliedern bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $p=5\%$ an.

**Tab. 5: P-Aufnahme der Maispflanzen in mg P / kg Boden
(nach Cabeza, 2010)**

Dünger	Düshorn			Sattenhausen			Gieboldehausen		
	mg P	rel.		mg P	rel.		mg P	rel.	
Ohne Phosphat	12,5	100	a ¹	17,5	100	ab	11	100	ab
Roh-Phosphat	15	120	a	17,5	100	ab	9	82	a
Calcium-Phosphat	21	168	b ¹	17,5	100	ab	11,5	104	ab
Ulo-Phos	20	160	b	22	126	bc	18	163	bc
Klärschlammasche	15	120	a	20	114	ab	16	145	b
Kupolofen-Schlacke	15	120	a	-	-	-	22	200	e
Tiermehlasche	15	120	a	17	97	ab	13	118	ab
						cd			
MAP (Struvit), Seaborne	26,5	212	c ¹	24,5	140	¹	22,5	204	e ¹
MAP (Struvit), Stuttgart	22	176	b	28	160	d	23	209	e
MAP (Struvit), Gifhorn	18,5	148	b	22	126	c	22	200	e
Triphosphat (TSP)	23	184	c	28	160	d	22	200	e

¹= Unterschiedliche Buchstaben (a, b, c ...) geben signifikante Differenzen zwischen den Versuchsgliedern bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von p=5 % an.

Tab. 6: Gefäßversuch (Klimakammer-Versuch): P-Aufnahme von Mais (Sorte: KX-5011, Erstfrucht)

aus einem Sandboden (pH: 4,7 (CaCl₂), CAL-P: 5,7 mg/100 g Boden)

nach Applikation von 60 mg P/ kg Boden aus verschiedenen P-Recyclingprodukten, sowie von Rohphosphat und TSP;

nach Abb. 5.27, 1. Versuchsreihe von Waida und Weinfurtner, 2011.

Varianten	1. Anbau	
	--- P-Aufnahme ---	
	mg P / Gefäß	relativ (%)
Ohne Phosphat	165	100
Roh-Phosphat	183	111
Ash-Dec 08	179	108
MAP Stuttgart	259	157
MAP Gifhorn	206	125
Mg-Phosphat Seaborne	258	156
Pasch I	208	126
P-Roc 08	200	121
Triplesuperphosphat	259	157

**Tab. 7: Gefäßversuch wie Tab. 4, aber mit einem Lösslehm-
boden (pH: 5,4 (CaCl₂), CAL-P: 3,3 mg/100 g Boden),
Mais-Erstfrucht,**

nach Abb. 5.30 (2. Versuchsreihe) von Waida und Weinfurtner,
2011)

Variante	----- P-Aufnahme -----	
	mg P / Gefäß	relativ (%)
Ohne Phosphat	219	100
Roh-Phosphat	218	99
Ash-Dec 09	233	106
P-Roc 09	203	93
Fix-P	204	93
SESAL	203	93
Triphosphat (TSP)	262	120

Tab. 8: Gefäßversuch wie Tab. 4, P-Aufnahme von Mais (Erstfrucht) auf einem Sandboden (3. Versuchsreihe) mit einem Produkt der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM);
nach Abb. 5.31 von Waida und Weinfurtner, 2011.

Variante	----- P-Aufnahme -----	
	mg P / Gefäß	relativ (%)
Ohne Phosphat	129	100
Roh-Phosphat	129	100
BAM - Asche	161	125
Pasch II	170	132
Pasch III	161	125
Triple superphosphat (TSP)	200	155

**Tab. 9: Gefäßversuch wie Tab. 4 (3. Versuchsreihe),
P-Aufnahme von Mais (1. und 2. Frucht) auf einem
Lösslehm Boden (pH: 5,4 (CaCl₂), CAL-P: 3,3 mg/100 g
Boden)**

nach Abb. 5.32 von Waida und Weinfurtner, 2011.

Variante	----- P-Aufnahme -----			relativ (%)
	mg P/Gefäß			
	1. Frucht	2. Frucht	Summe	
Ohne Phosphat	143	183	326	100
Roh-Phosphat	133	202	335	103
BAM ¹ - Asche	172	187	359	110
Pasch II	170	214	384	117
Pasch III	171	215	386	118
Triphosphat (TSP)	194	200	394	120

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, wie Tab.6.

Schlussfolgerung

Insgesamt ergibt sich, dass aus dem P-Recycling durchaus Produkte hervorgehen können, die für den Ökolandbau geeignet sein können, wie z.B. Sinterphosphat (Ulo-Phos) und MAP (Struvit).

Aschen, sowohl aus Klärschlämmen als auch Tiermehlen waren in ihrer P-Düngewirkung unbefriedigend und sind generell als P-Dünger nicht zu empfehlen.

Die Anbauverbände des Ökolandbaues sind angesprochen, sich mit der P-Problematik ihrer Betriebe zu befassen und die zur Zeit in der Erprobung befindlichen Technologien zu hinterfragen, inwieweit deren P-Produkte für ihre Landwirte zur Anwendung gelangen können.

Agronomische Gesichtspunkte:

- Die bisher durchgeführten agronomischen Experimente sind mit aussichtsreichen Produkten in Form von längerfristigen **Feldversuchen** fortzuführen.
- 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>

Literatur

- Adam, C., Peplinsk, B., Kley, G., Kratz, S., Schick, J., Schnug, E., 2008: Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmaschen – Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN. Österr. Wasser- und Abfallwirtschaft. Heft 3-4 (Sonderausgabe „IFTAT 2008“), S. 55-64.
- Bauer, F., von Tucher, Sabine, Schmidhalter, U., 2013: P-Wirkung von Recycling Produkten aus Klärschlamm und Klärschlammmasche in einem sauren Boden. Jahrestagung der DGP, Weihenstephan, 2013, Poster 15, Kurzsassungen S. 39.
- Berg, U., 2005: P-Roc – Ein Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwässern durch Abscheidung von Calciumphosphat-Mineralphasen an Tobermorit. 75. Darmstädter Seminar. Abwassertechnik. Schriftenreihe WAR 1679. Darmstadt, 2005.
- Berg, U., Knoll, G., Kaschka, E., Kreutzer, V., Weidler, P., Nüesch, R., 2007: P-ROC- phosphorus recovery from waste water by crystallisation of Ca phosphate compounds. J. of Residuals Sci. Techn. 4, 121-126.
- 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.
- Dohmann, M., 2011: Entstehung und Begleitung der Förderinitiative P-Recycling. Gewässerschutz · Wasser · Abwasser, GWA 228, 1/1-1/7.
- Ehbrecht, A., Patzig, D., Schönauer, S., Schwotzer, M., Schuhmann, R., 2009: Crystallisation of calcium phosphate from sewage: efficiency of batch mode technology and quality of the generated products. In: K. Ashley et al., (Eds.), Intern. Conf. on Nutrient Recovery from waste water streams. IWA Publishing, London, pp. 521-530.
- Günther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Müller, J., Urban, I., Phan, L., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K., Bayerle, N., 2008: Technical and scientific monitoring of the large-scale seaborne technology at the WWTP Gifhorn. Water Pract. Technol. 3 (1). Doi: 10.2166/wpt.2008.006
- Heinzmann, B., Engel, G., 2003: Phosphor-Recycling bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination. In: Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des UBA, Berlin, 6.-7 Febr. 2003, 13/1-13/13.
- Montag, D., 2008: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung. Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in Kommunalen Kläranlagen. Dissertation, RWTH, Aachen.
- Montag, D., Gethke, K., Pinnekamp, J., 2009: Different strategies for recovering phosphorus: technologies and costs. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (eds.) International Conference on nutrient recovery from waste water streams. Vancouver, Canada. IWA Publishing, London, pp 159-167.
- Myint, K. (2005): Short and long term P dynamics of various P fractions in the field and in the rhizosphere. Dissertation, Fakultät für Agrarwissenschaften der Universität Göttingen.
- Nanzer, S., Janousch, M., Huthwelker, T., Eggenberger, U., Hermann, L., Oberson, A., Frossard, E., 2009: Phosphorus speciation of sewage sludge ashes and potential for fertilizer production. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (eds.) International Conference on nutrient recovery from waste water streams. Vancouver, Canada. IWA Publishing, London, pp 609-614.
- Petzelt, S., Cornel, P., 2010: Neue Wege des Phosphorrecyclings aus Klärschlammmaschen. Korrespondenz Abwasser, Abfall (2010), (57), Nr. 4.

Petzelt, S., Peplinski, B., Cornel, P., 2011: Phosphorus and Aluminum recovery from sewage sludge ash by a novel two step wet chemical elution process (SESAL-Phos-Recovery Process). Proceedings of the WEF/IWA conference: Nutrient Recovery and Management 2011. Miami/Florida (USA).

Römer, W., Gerke, J., Lehne, P., 2004: Phosphatdüngung erhöht Stickstofffixierung bei Leguminosen. *Ökologie und Landbau* 4, 37-39.

Römer, W., 2006: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169, 826-832.

Römer, W., 2009: Ansätze für eine effizientere Nutzung des Phosphors auf der Basis experimenteller Befunde. *Berichte über Landwirtschaft. Zeitschrift für Agrarpolitik und Landwirtschaft.* Hrsg.: BMELV. Band 87 (1), 5-30. Mai 2009.

Römer, W., 2013: Phosphordüngewirkung neuer Phosphatrecyclingprodukte. *Berichte über Landwirtschaft.* Hrsg.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Bd 91, Heft 1, 1-24. <http://buel.bmelv.de>.

Römer, W., Gründel, M., Güthoff, F., 2010: U-238, U-235, Th-232 und Ra-226 in einigen ausgewählten Rohphosphaten, Phosphordüngern, Boden- sowie Pflanzenproben aus einem P-Düngungsversuch. *Journal für Kulturpflanzen*, 62 (6), S.200-210.

Scheidig, K., Schaaf, M., Mallon, J., 2009: Profitable recovery of phosphorus from sewage sludge and meat & bone meal by the Mephrec process – a new means of thermal sludge and ash treatment. In: K. Ashley et al., (Eds.), *Intern. Conf. on Nutrient Recovery from waste water streams.* IWA Publishing, London, pp. 563-566.

Schick, Judith, 2009: Untersuchungen zur P-Düngerwirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen. *Dissertation.* TU Braunschweig. Druckjahr: 2010.

Schiemenz, K., Eichler-Löbermann, B., 2010: Nutzung von Biomasseaschen für die Phosphorversorgung im Pflanzenbau (Schlussbericht für die Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. in Gülzow (Mecklenburg-Vorpommern).

Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., Yasuda, T., Waki, M., 2007: Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Science Direct - Bioresource Technology* 98, 1573-1578. www.sciencedirect.com.

Vesteager, N.O., 2003: Erfahrungen zur Phosphorrückgewinnung mit dem Seaborne-Verfahren. In: *Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“ des UBA, Berlin, 6.-7 Febr. 2003, 17/1-17/9.*

Waida, Christine, 2011: Bewertung verschiedener Sekundärrohstoffe aus dem Phosphor Recycling. *Diss. Justus-Liebig- Universität Gießen; In: Boden und Landschaft – Schriftenreihe zur Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie, Bd.56.*

Waida, Christine, Weinfurter, K.-H., 2011: Untersuchung der in der Förderinitiative erzeugten Produkte. Im Abschlussbericht: *Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe), Aachen, Nov. 2011, S. 97-162.*

Adresse des Autors: Prof. Dr. agr. habil. Wilhelm Römer
Georg-August -Universität, Department für Nutzpflanzenwissenschaften
Carl-Sprengel-Weg 1; 37075 Göttingen awroemer@web.de