



Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen

Abschlussbericht



abfall



Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen

Abschlussbericht

Impressum

Titel der Druckschrift:

Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlamm – Abschlussbericht

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 33

Redaktion:

LfU, Referat 33, Lars Zeggel, Heinz Riedel, Clemens Marb

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt
Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

Oktober 2015

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkung	6
1 Zusammenfassung	7
2 Einleitung	13
3 Phosphor – Vorkommen und Gewinnung	15
3.1 Geologie der Phosphatlagerstätten	15
3.2 Vorkommen und Abbau geogener Phosphate	15
3.3 Ressourcen, Reserven und Reichweite von Phosphatlagerstätten	16
3.4 Ressourcenverbrauch bei der Gewinnung von Rohphosphaten	18
4 Phosphor als Düngemittel	19
4.1 Absatz an Phosphatdüngemitteln in Deutschland und Bayern	19
4.2 Bedeutung des Ökolandbaus in Deutschland und Bayern	19
4.3 Düngemittelhersteller in Deutschland	22
4.4 Klärschlammaufkommen in Bayern, Phosphorpotenzial	23
4.5 Aufkommen und Phosphorpotenzial der Wirtschaftsdünger in Deutschland und Bayern	25
5 Rückgewinnungsverfahren und ihre Produkte	27
5.1 Grad der technischen Umsetzung	28
5.2 Rückgewinnungsprodukte und -raten	30
5.3 Betriebsstoffe der Verfahren	32
5.4 Reststoffe der Verfahren	35
5.5 Verfahren im Einzelnen	37
5.5.1 AirPrex [®] -Verfahren	37
5.5.2 Mephrec [®] -Verfahren	38
5.5.3 Seaborne-Verfahren	39
5.5.4 Stuttgarter-Verfahren	40
5.5.5 P-RoC-Verfahren	40
5.5.6 PEARL [®] -Verfahren	41
5.5.7 sePura-„Verfahren“	42
5.5.8 RecoPhos [®] -Verfahren	42
5.5.9 P-Bac-Verfahren	43

5.5.10	PASCH-Verfahren	43
5.5.11	ASH DEC-Verfahren	44
5.5.12	Weitere Verfahren	45
6	Analyse der Klärschlammaschen und Rückgewinnungsprodukte	47
6.1	Phosphatlöslichkeit nach Düngemittelverordnung [2]	48
6.1.1	pH-Wert	48
6.1.2	Gesamtphosphat (Methode: Mineralsäurelösliches Phosphat)	50
6.1.3	Wasserlösliches Phosphat	52
6.1.4	Zitronensäurelösliches Phosphat	53
6.1.5	Alkalisch-ammoncitratlösliches Phosphat	55
6.2	Phosphatlöslichkeit bei sequenzieller Extraktion nach Zeien und Brümmer [91]	57
6.3	Kohlenstoff und Makronährstoffe	59
6.3.1	Organischer Kohlenstoff	59
6.3.2	Gesamtstickstoff	61
6.3.3	Schwefel	62
6.4	Schwermetalle	63
6.4.1	Arsen	63
6.4.2	Blei	64
6.4.3	Cadmium	66
6.4.4	Chrom	67
6.4.5	Nickel	69
6.4.6	Quecksilber	70
6.4.7	Thallium	71
6.4.8	Spurennährstoffe	72
6.4.8.1	Kupfer	72
6.4.8.2	Zink	73
6.4.9	Uran	75
6.4.10	Schwermetalleintrag in den Boden	76
6.5	Organische Schadstoffe (PAK, PCDD/F, dl-PCB)	78

7	Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus Klärschlammaschen und Phosphatrückgewinnungsprodukten	81
7.1	Materialien und Versuchsdurchführung	82
7.1.1	Versuchsböden	82
7.1.2	Klärschlammasche/Rückgewinnungsprodukte	82
7.1.3	Saatgut	83
7.1.4	Versuchsdurchführung	83
7.2	Ergebnisse	84
7.2.1	Trockenmasseerträge (Pflanze)	84
7.2.1.1	Mais	84
7.2.1.2	Raps	86
7.2.2	Netto-P-Aufnahme (Pflanze)	86
7.2.2.1	Mais	86
7.2.2.2	Raps	87
7.2.3	Referenzdüngeräquivalent	88
7.2.3.1	Mais	88
7.2.3.2	Raps	88
7.2.4	Phosphataufnahme von Mais und Raps versus Phosphatlöslichkeit nach Düngemittelverordnung [2]	90
7.2.5	Phosphataufnahme von Mais und Raps versus pflanzenverfügbarem Phosphat im Boden nach CAL-Methode [121]	90
7.3	Bewertung	91
	Abkürzungsverzeichnis, chemische Formelzeichen, Einheiten	95
	Literatur	99

Vorbemerkung

Sämtliche in dem Abschlussbericht enthaltenen Aussagen zu Phosphor-Rückgewinnungsverfahren beruhen auf Recherchen des Bayerischen Landesamtes für Umwelt, die innerhalb der Laufzeit (August 2012 bis Juli 2014) des Vorhabens „Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen“ erhoben worden sind. Die daraus und aus den Analysen von und in Experimenten mit den Proben – sie wurden uns von den Verfahrensanbietern dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt – abgeleiteten Bewertungen wurden nach bestem Wissen und Gewissen erstellt. Diesen Bewertungen liegen Annahmen zugrunde, die wir auf der Basis der uns vorliegenden Informationen getroffen haben.

Die Bewertung orientierte sich vor allem an folgenden Kriterien:

- Phosphat-Rückgewinnungsgrad
- Einfaches oder komplexes Verfahren
- Technologischer Reifegrad
- Erfolgte Umsetzung in den Entsorgungsmaßstab
- Betriebserfahrungen
- Lösungsansätze für die Entsorgung eventuell entstehender Prozessabfälle
- Eigene Produktanalysen (Phosphate, Schadstoffe)
- Pflanzenverfügbarkeit der Recyclingphosphate

Andere Kriterien, z. B. Kosten, sind möglich, fanden aber aufgrund des Entwicklungsstandes und der technologischen Umsetzung der Mehrzahl der Verfahren keinen Eingang in die Bewertung.

1 Zusammenfassung

Seit der Jahrtausendwende wurde, vor allem im Rahmen von Forschungsprogrammen, eine Vielzahl von ein- und mehrstufigen Verfahren zur Rückgewinnung der Ressource Phosphor aus kommunalen Abwässern und Klärschlämmen entwickelt. Sie stellen hinsichtlich ihrer technischen Umsetzung unterschiedlichste Anforderungen an die Einsatzstoffe sowie an die Klär- und Verfahrenstechnik. Die generierten Düngeprodukte variieren in Abhängigkeit der Verfahrenstechnik in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Zu vielen Verfahren existieren Untersuchungsergebnisse, deren Umfang und Belastbarkeit dem jeweiligen Forschungsziel (z. B. prinzipielle Machbarkeit, Rückgewinnungsraten, Realisierung im Labor-, Technikums- oder Pilotmaßstab usw.) untergeordnet sind.

Die Daten zum bayerischen Klärschlammaufkommen und -phosphorgehalt belegen, dass rein theoretisch 49 % des jährlich in Bayern als Dünger eingesetzten Phosphats aus Klärschlämmen zurückgewonnen werden könnte. Bezogen auf eine Rückgewinnungsrate von 80 %, die bei der Behandlung von Klärschlammmasche zu erreichen ist, und unter alleiniger Berücksichtigung der Kläranlagen mit mehr als 10.000 Einwohnerwerten ergibt sich ein Rückgewinnungspotenzial von 33 %.

In diesem Kontext widmete sich das vom Bayerischen Umweltministerium geförderte Vorhaben „Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen“ folgenden Themen:

- Übersicht und Bewertung der in Diskussion befindlichen Phosphat-Rückgewinnungsverfahren¹⁾
- Physikalisch-chemische Charakterisierung (Summenparameter, Phosphatgehalte und -löslichkeiten, anorganische und organische Schadstoffe) von Klärschlammaschen und Recyclingdüngern
- Düngewirkung von Klärschlammaschen und Recyclingdüngern

Dazu wurden Ortseinsichten, Fachgespräche mit den Verfahrensentwicklern und Anlagenbetreibern über den Entwicklungsstand der Phosphat-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm geführt und zusammengefasst. Soweit Produktproben erhältlich waren, wurden anhand von physikalisch-chemischen Analysen die Sekundärrohstoffdünger mit konventionellen Phosphatdüngern verglichen. Mit diversen Proben – Voraussetzung: ausreichende Menge an Probematerial stand zur Verfügung – wurden mehrwöchige Gefäßversuche (jeweils in vier parallelen Ansätzen) mit den Kulturpflanzen Mais und Raps auf phosphatarmen Bodenmaterial durchgeführt. Die Düngewirkung (Pflanzenverfügbarkeit) der Phosphat-Sekundärrohstoffdünger (Klärschlammmasche, MAP- und weitere Recyclingdünger) wurde anhand eines Vergleichs des Pflanzenwuchses zu ungedüngten Böden (saurer Boden mit pH 4,8, kalkhaltiger Boden mit pH 7,8) als auch zu einem konventionellen, voll wasserlöslichen Phosphatdünger belegt.

Die nach der 17. BImSchV [1] genehmigten Entsorgungsanlagen zur Mono-Verbrennung/Vergasung von Klärschlämmen dienen überwiegend der ordnungsgemäßen Entsorgung von Klärschlämmen und weniger der Rückgewinnung von Phosphor. Die Düngemittelverordnung [2] lässt die Ausbringung von Klärschlammaschen zu, wenn sie den Vorgaben hinsichtlich Seuchen-/Phytohygiene, Schwermetall- und Dioxin-/Furangelhalten etc. genügen. Für Untersuchungen und Experimente zu diesen Fragestellungen standen maximal 19 Proben aus Verbrennungsanlagen {drei Wirbelschichtanlagen (1 + 3 + 4 = 8 Proben), zwei Rostverbrennungsanlagen (4 + 3 = 7 Proben) für kommunale Klärschlämme sowie

¹⁾ In diesem Kontext werden auch die Verbrennungs-/Vergasungsrückstände aus Monoklärschlammverbrennungs-/vergasungsanlagen als Produkte aus Phosphat-Rückgewinnungsverfahren bezeichnet.

zwei Wirbelschichtanlagen (1 + 1 = 2 Proben) für industrielle Klärschlämme} und einer Vergasungsanlage (2 Proben) zur Verfügung.

Von den Verfahren, die durch eine Behandlung des Abwassers, des Zentrats, des Klärschlammes oder der Klärschlammmasche phosphatreiche Sekundärrohstoffe gewinnen, konnten maximal 18 Proben eingehender betrachtet werden. Dabei bildeten die Magnesiumammoniumphosphat-Dünger, die meist auf einer Phosphatfällung mit Magnesiumchlorid beruhen, mit 5 Proben aus 4 Verfahren (2 + 1 + 1 + 1 = 5 Proben) eine wesentliche Gruppe. Die andere Gruppe mit weiteren Recyclingdüngern (13 Proben) stammt aus der Behandlung von Klärschlämmen (1 thermisches/metallurgisches Verfahren: 1 Probe) oder Klärschlammaschen {1 thermisches: 3 Proben, 1 biologisches: 5 Proben und 3 Mischungsverfahren (fest/flüssig: 1 Probe, fest/fest: 3 Proben)}, aus denen das Phosphat abgetrennt und/oder aufkonzentriert wird.

Die Charakterisierung der einzelnen Verfahren aus Literaturdaten, Gesprächen mit Entwicklern und Vor-Ort-Einsichten zeigt, dass sich insbesondere komplexere thermische und chemische Verfahren im Stadium des Labor- oder halbtechnischen Maßstabs befinden. Es bedarf noch etlicher Entwicklungsschritte und Investitionen, um sie großtechnisch umzusetzen. Derzeit sind einzig die MAP²⁾-Verfahren mit Rückgewinnungsraten zwischen 10 und 30 % im Vollmaßstab etabliert. Für etliche Standorte, vor allem in den Niederlanden, sind derzeit Großanlagen in Planung.

Thermische Mono-Behandlungsverfahren, bei denen Klärschlämme hohen Temperaturen (> 850 °C) ausgesetzt werden, führen zu Klärschlammaschen, die hygienisch unbedenklich und weitgehend frei von organischen Schadstoffen sowie von flüchtigen Schwermetallen sind. Die für Klärschlammaschen entwickelten Aufbereitungsverfahren für ein pflanzenverfügbares Phosphatdüngeprodukt mobilisieren in einem ersten Schritt das Phosphat aus der Aschematrix mittels Säure oder Säurebildnern (chemisch, biologisch). In einem zweiten Schritt kann gegebenenfalls eine Abtrennung der Schwermetalle notwendig sein, bevor das Düngeprodukt für die Anwendung formuliert und konfektioniert wird.

Die Düngemittelverordnung [2] schreibt für Phosphatdünger aus Klärschlamm(aschen) die Bestimmung von mineralsäurelöslichem Gesamtphosphat sowie des wasser- und zitronensäurelöslichen Phosphats vor. Für die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Chrom(VI), Nickel, Quecksilber und Thallium sind Schwellenwerte zur Kennzeichnung und Grenzwerte (Ausnahme Chrom) festgelegt. Für die Spurennährstoffe Kupfer und Zink sind Mindest- und Höchstgehalte vorgegeben. Bezüglich organischer Schadstoffe existieren Grenzwerte für Dioxine/Furane – Summe (PCDD/F, dl-PCB nach WHO) – und für polyfluorierte Tenside (PFT).

• Klärschlammaschen

Der Gesamtphosphatgehalt (P₂O₅) der untersuchten kommunalen Klärschlammaschen liegt im Bereich von 14 bis 29 %. Eine Wasserlöslichkeit von Phosphat ist kaum zu verzeichnen. Der zitronensäurelösliche Anteil am Gesamtphosphat beträgt zwischen 38 und 70 %.

Bei den relevanten Schwermetallen unterschreiten die untersuchten Proben die Grenzwerte (Ausnahme: 1 × Nickel) und in der Mehrzahl der Fälle auch die Kennzeichnungsschwellen (Ausnahmen: 5 × Blei, 17 × Nickel, 1 × Quecksilber) der Düngemittelverordnung [2]. Die Gehalte an den Spurennährstoffen Kupfer und Zink liegen über dem Mindestgehalt, zwei Proben überschreiten bei Kupfer den Höchstgehalt. Bezüglich dem in [2] nicht begrenzten Uran sind die Gehalte meist um mehr als eine Größenordnung geringer als in konventionellen Düngern. Bezüglich der bei der Düngung mit

²⁾ Magnesiumammoniumphosphat

Klärschlammaschen ausgebrachten Schwermetallfracht resultiert – unter Berücksichtigung des Schwermetallentzugs über alle Fruchtarten – eine Anreicherung im Boden vor allem mit Zink und Kupfer.

Bei den untersuchten organischen Spurenschadstoffen {polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F) und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB)} sind die Gehalte an PCDD/F und dl-PCB extrem niedrig; beide Grenzwerte der Düngemittelverordnung [2] von 30 ng bzw. 8 ng WHO-TEQ/(kg TS) für die Summe (PCDD/F, dl-PCB) werden meist um mindestens zwei bzw. eine Größenordnung unterschritten. Die PAK-Summenwerte liegen zwischen 1 und 18 mg/(kg TS); Benzo(a)pyren war in keiner Probe nachweisbar.

Die Aschen aus kommunalen Klärschlammmonoverbrennungsanlagen unterscheiden sich mit wenigen Ausnahmen in ihren Phosphatlöslichkeiten (gesamt, wasser-, zitronensäure-, alkalisch-ammonicitratlöslich) nicht wesentlich voneinander. Stellvertretend wurden daher mit einer Klärschlammasche einer Wirbelschichtverbrennungsanlage Gefäßversuche zur Düngewirkung durchgeführt. Sowohl hinsichtlich des Pflanzenwachstums (Trockenmasseertrag) als auch hinsichtlich Phosphataufnahme sind für die phosphatsensible Kultur Mais auf beiden Böden die Ergebnisse zu Versuchsende als unbefriedigend einzustufen. Dies gilt erst recht, wenn man die dabei ausgebrachte Schwermetallfracht (siehe oben) in die Betrachtung mit einbezieht.

- **MAP-Recyclingdünger**

Der Gesamtphosphatgehalt³⁾ (P_2O_5) der untersuchten Recyclingdünger aus der Magnesium-Ammonium-Phosphatfällung (MAP-Fällung) bewegt sich zwischen 13 und 27 %. Gegenüber den untersuchten Klärschlammaschen ist die Wasserlöslichkeit des Phosphats um eine Größenordnung höher und beträgt maximal 3 % des Gesamtphosphats. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den zitronensäurelöslichen Anteil am Gesamtphosphat, der für die einzelnen Produkte zwischen 80 und 112 % beträgt und damit in den Wertebereich konventioneller Phosphatdünger kommt.

Die Proben unterschreiten stets die Grenzwerte für Schwermetalle der Düngemittelverordnung [2] und schöpfen die Kennzeichnungsschwellen maximal zu 50 % (1 × Nickel) aus; die Gehalte an Spurennährstoffen liegen bei Kupfer stets unter und bei Zink einmal über dem Mindestgehalt. Bezüglich dem in [2] nicht begrenzten Uran sind die Gehalte um mehr als zwei Größenordnungen unter den Werten konventioneller Phosphatdünger. Bezüglich der Ausbringung der MAP-Recyclingdünger errechnet sich unter Berücksichtigung des Schwermetallentzugs über alle Fruchtarten eine Schwermetallabreicherung im Boden für alle Schwermetalle.

Bei den untersuchten organischen Spurenschadstoffen {polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/F) und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB)} sind die Gehalte an PCDD/F und dl-PCB sehr niedrig; beide Grenzwerte der Düngemittelverordnung [2] für die Summe (PCDD/F, dl-PCB) werden deutlich unterschritten. Die PAK-Summenwerte liegen zwischen 6 und 15 mg/(kg TS); Benzo(a)pyren war in keiner Probe nachweisbar.

In den Gefäßversuchen zur Düngewirkung erreichen der Ertrag und die Phosphataufnahme bei den Pflanzen Mais und Raps auf beiden Böden nahezu das Niveau des Referenzdüngers. Insgesamt ist die Düngewirkung bei Versuchsende als gut bis sehr gut einzustufen. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Düngern schneiden die MAP-Düngeprodukte mit am besten ab.

³⁾ Der Gesamtphosphatgehalt ist definiert als Gehalt an mineralsäurelöslichem Phosphat [3]; daher können sich bei Verwendung anderer Elutionsmittel (z. B. Zitronensäure) höhere Phosphatgehalte ergeben.

- **Weitere Recyclingdünger**

Die weiteren Recyclingdünger sind Produkte, (i) die aus einem thermisch-metallurgischen Prozess (Klärschlamm oder -asche) – Gruppe A – stammen, (ii) bei denen es sich um thermisch oder biologisch aufbereitete Klärschlammaschen – Gruppe B – handelt, (iii) bei denen Klärschlammaschen gemischt und mit Zusatzstoffen versetzt werden – Gruppe C – .

Gruppe A. Der metallurgische Prozess führt zu einem glasartigen Produkt, das einen Gesamtphosphatgehalt (P_2O_5) von 13 % erreicht und am unteren Ende der untersuchten kommunalen Klärschlammaschen liegt. Die Wasserlöslichkeit von Phosphat (0,2 %) ist gering und liegt im oberen Bereich der Klärschlammaschen. Der zitronensäurelösliche Anteil am Gesamtphosphat beträgt 24 % und erreicht nicht das Niveau der Klärschlammaschen.

Die Kennzeichnungsschwellen für Schwermetalle der Düngemittelverordnung [2] werden stets deutlich unterschritten; ebenso die Mindestgehalte für Spurennährstoffe. Die Ausbringung des Produkts führt unter Berücksichtigung des Schwermetallentzugs über alle Fruchtarten bei Chrom und Kupfer zu einer leichten Anreicherung im Boden.

In den Gefäßversuchen (Mais: kalkhaltiger Boden, Raps: beide Böden) kommt der Trockenmasseertrag nicht über den der ungedüngten Kontrolle hinaus. Bei der Phosphatverfügbarkeit schneidet das Produkt mit am schlechtesten ab.

Gruppe B. Die P_2O_5 -Gehalte liegen in einem Wertebereich von 21 bis 37 %. Die Wasserlöslichkeit des Phosphats ist bis auf eine Ausnahme (35 %, thermisch behandelte Klärschlammasche) gering (< 2 %). Die Zitronensäurelöslichkeit erreicht Werte von über 70 % bei der thermisch behandelten Klärschlammasche, bei der biologisch behandelten liegt sie einmal unter 4 % und einmal bei 96 %.

Der in der Düngemittelverordnung [2] für Nickel enthaltene Grenzwert wird von zwei, die Kennzeichnungsschwellen für Cadmium von einer und für Nickel von allen Proben des thermischen Verfahrens überschritten; die Spurennährstoffe (Kupfer, Zink) liegen bei allen Proben des thermischen Verfahrens über den Mindestgehalten. Bei der biologisch behandelten Klärschlammasche kommen jeweils zwei Proben über die Kennzeichnungsschwellen für Arsen und Thallium, bei den Mindestgehalten der Spurennährstoffe trifft dies auf jeweils eine Probe zu. Bezüglich Uran erreichen zwei Proben des thermischen Verfahrens zweistellige mg/kg-Werte und kommen damit in den Bereich konventioneller Phosphatdünger. Die Düngung führt bei dem thermischen Produkt zu einer Anreicherung (Ausnahme Quecksilber und Cadmium), bei dem biologisch behandelten Produkt zu einer Abreicherung der Schwermetalle unter Berücksichtigung des Schwermetallentzugs über alle Fruchtarten.

Die Gehalte an organischen Spurenschadstoffen liegen für alle Proben für die Summe (PCDD/F, dl-PCB nach WHO) deutlich unter beiden Grenzwerten der Düngemittelverordnung [2]. Gegenüber der biologisch behandelten weist die thermisch behandelte Probe einen um den Faktor 25 höheren Wert auf. Die PAK-Summenwerte liegen bei 2 (thermisch behandelte Probe) und 13 mg/(kg TS) (biologisch behandelte Probe); Benzo(a)pyren war nicht nachweisbar.

Bei den Gefäßversuchen liegen die Trockenmasseerträge für Mais meist leicht unter den Erträgen des Referenzdüngers, für Raps ergeben sich keine Unterschiede. Die Phosphatverfügbarkeit der thermisch behandelten Klärschlammasche ist bei Mais im sauren Boden als unzureichend, im kalkhaltigen Boden als gut, bei Raps als gut (saurer Boden) bzw. sehr gut (kalkhaltiger Boden) zu bezeichnen. Die biologisch behandelte Klärschlammasche zeigt bei Mais im sauren Boden eine gute, im alkalischen Boden eine unzureichende Phosphatverfügbarkeit; bezüglich Raps ist die Verfügbarkeit als befriedigend bis unzureichend einzustufen.

Gruppe C. Die mit Phosphorsäure aufbereitete Klärschlammasche weist sowohl einen hohen P_2O_5 -Gehalt (37 %) als auch eine hohe Wasserlöslichkeit des Phosphats (41 %) auf. Die mit anorganischen Zuschlagsstoffen versetzten Klärschlammaschen erreichen Phosphatgehalte bis 22 %, deren Wasserlöslichkeit ist gering ($< 0,5$ %). Die Zitronensäurelöslichkeiten der Phosphate liegen bei den Aschen dieser Gruppe mit Werten zwischen 38 und 59 % im Bereich der unbehandelten Klärschlammaschen.

Die Schwermetallgehalte überschreiten in zwei Fällen die Kennzeichnungsschwelle (Nickel) der Düngemittelverordnung [2]. Die Gehalte an Kupfer und Zink liegen bei drei bzw. vier Proben oberhalb der Mindestgehalte. Die Ausbringung der Düngemittel unter Berücksichtigung des Schwermetallentzugs über alle Fruchtarten führt zu einer Anreicherung an Zink, Kupfer und Chrom im Boden.

Bei den untersuchten organischen Spurenschadstoffen sind die Gehalte an PCDD/F und dl-PCB extrem niedrig; die Grenzwerte der Düngemittelverordnung [2] von 30 ng bzw. 8 ng WHO-TEQ/(kg TS) für die Summe (PCDD/F, dl-PCB) werden um zwei bzw. eine Größenordnung unterschritten. Die PAK-Summenwerte liegen zwischen 4 und 15 mg/(kg TS); Benzo(a)pyren war in keiner Probe nachweisbar.

Der Trockenmasseertrag kommt bei der mit Phosphorsäure aufbereiteten Klärschlammasche auf saurem Boden mit Mais in den Bereich des Vergleichswerts (Referenzdünger), während sich der Ertrag bei der Klärschlammaschemischung kaum von der ungedüngten Kontrolle unterscheidet. Die Pflanzenverfügbarkeit der Recyclingdünger ist bei Mais für beide Böden unzureichend.

Resümee

Die Verfahren, deren Entwicklung noch nicht abgeschlossen bzw. deren Machbarkeit aus grundsätzlichen Erwägungen oder aus der Überlagerung der Ergebnisse einfacher Experimente im Kleinstmaßstab entstanden ist, haben noch etliche verfahrenstechnische Hürden zu überwinden. Dies betrifft vor allem das Scale-up (nicht lineares System) als auch die Schnittstellenproblematik zur Kläranlage und zu Düngemittelproduktionsanlagen. Auch die oftmals fehlende Erfahrung der Verfahrensanbieter mit Genehmigungsverfahren ist nicht zu unterschätzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass vielfach die Düngemittel noch keinen gleichbleibenden Qualitätsstandard aufweisen, wie die Streuung der untersuchten Parameter bei Proben des an sich gleichen Verfahrens (chemische Analysen, Gefäßversuche) belegt.

Bei etlichen Proben wurde die Bestimmungsmethode zitronensäurelösliches Phosphat [3] mehrfach hintereinander durchgeführt. Die Extraktionsergebnisse belegen, dass in bestimmten Fällen der tatsächlich verfügbare P-Anteil bei einer einfachen Elution nicht vollständig erfasst wird. Ob bei der Einführung neuartiger Düngemittel die derzeit vorgeschriebenen Untersuchungsmethoden [2, 3] in Anbetracht der Ergebnisse der Gefäßversuche ausreichen, ist zu hinterfragen.

Ein marktfähiges Recyclingdüngemittel hat unterschiedliche Anforderungen zu erfüllen: Die Eigenschaften müssen an die konventioneller Dünger heranreichen, die Belange des Boden- und Gewässerschutzes müssen berücksichtigt und der Preis marktgerecht sein.

Offene Fragen sind

- Verfahrenstechnik: Scale-up und Übergang von einem diskontinuierlichen zu einem vollautomatisierten (quasi-)kontinuierlichen Prozess
- Düngewirkung: Ein abschließendes Urteil über die Düngewirkung lässt sich nicht immer treffen, da die Ergebnisse zu verschieden sind.

- **Kosten:** Der derzeitige Entwicklungsstand der Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm-
aschen erlaubt keine Angaben von Kosten, da oben genannte Punkte ungeklärt sind.

Die zu erwartende Festschreibung der Phosphorrückgewinnung durch den Gesetzgeber kann die Entwicklung zwar beschleunigen, doch ohne weitere öffentliche Förderung wird es schwer sein, nachhaltige Verfahren zu etablieren.

2 Einleitung

Die Phosphatlagerstätten auf der Erde sind begrenzt. Derzeit erscheint die mittel- bis langfristige Versorgung mit Phosphor hinsichtlich der statischen Reichweite nicht übermäßig kritisch. Problematischer ist die geographische Verteilung der bekannten Vorkommen auf wenige Länder (vor allem Marokko); die Europäische Union ist fast vollständig auf Phosphorimporte angewiesen [4]. Viele importierte Rohphosphate sind mit Cadmium und Uran kontaminiert, die mit der mineralischen Phosphordüngung auf die Ackerflächen gelangen. In Deutschland werden jährlich rund 167 Mg Uran durch die mineralische Phosphatdüngung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht [5]. Die energieintensive Phosphatgewinnung in den Erzeugerländern ist mit gravierenden Umweltbelastungen von Böden und Gewässern mit Säuren und toxischen Stoffen verbunden. Der Energieverbrauch für den Transport des Phosphats von den Erzeuger- zu den Abnehmerländern ist nicht zu vernachlässigen.

Im Unterschied zu anderen benötigten Materialien handelt es sich bei Phosphor um einen für alle Organismen essentiellen, nicht substituierbaren Rohstoff. Die höchsten Rückgewinnungspotenziale für Phosphor liegen im Abwasser und vor allem in Klärschlämmen, da ein wesentliches Ziel der Abwasserreinigung die Elimination von Phosphat ist.

Organische Schadstoffe, Rückstände von Arzneimitteln sowie umwelthygienische Aspekte stellen eine direkte landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes zunehmend in Frage. Andererseits sind großtechnische energie- und kosteneffiziente Verfahren zur weiteren Behandlung des Klärschlammes notwendig, um den Nährstoff Phosphor in den Stoffkreislauf zurückzuführen.

Die Schadstoffsенke Klärschlamm bzw. die hieraus gewonnene Klärschlammasche bietet sich somit als geeignetes Material für ein Phosphor-Recycling an, wie die Studie [6] bzw. die Veröffentlichung [7] belegen. In den vergangenen Jahren war sie Ausgangspunkt für die Entwicklung etlicher Phosphorrückgewinnungsverfahren.

Die „Konsultative Mitteilung zur nachhaltigen Verwendung von Phosphor“ der EU [8], die geplante Verordnung zur Phosphorrückgewinnung [9] in Deutschland und die Aktivitäten der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall sowie zahlreiche aktuelle nationale und internationale Forschungsprojekte⁴⁾ belegen den hohen Stellenwert, den das Thema Rückgewinnung von Phosphor auf europäischer Ebene innehat. Die Europäische Kommission hat im Mai 2014 ein Memorandum (Entwurf) [14] mit der Liste der 20 kritischen Rohstoffe veröffentlicht, zu denen erstmals Phosphatgestein gehört.

So strebt die Bundesregierung in dem am 08.03.2012 vom Deutschen Bundestag verabschiedeten Deutschen Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess) [15] an, die Rohstoffproduktivität gegenüber dem Jahr 1994 bis zum Jahr 2020 zu verdoppeln. Dem ressourcenschutzrelevanten Stoff Phosphor kommt dabei eine wichtige Rolle zu. Im Koalitionsvertrag „Deutschlands Zukunft gestalten“ [16, S. 84] haben CDU, CSU und SPD am 16.12.2013 vereinbart, die Klärschlammausbringung zu Düngezwecken zu beenden und Phosphor sowie andere Nährstoffe zum Schutz der Gewässer zurückzugewinnen.

⁴⁾ GLOBAL TraPs [10], P-REX [11], ZwiPhos [12], RecoPhos [13] (hier EU-Projekt, nicht identisch mit dem im Forschungsvorhaben beschriebenen Rückgewinnungsverfahren)

Der Bayerische Ministerrat hat bereits im Jahr 2001 mit dem Ministerratsbeschluss „Strategie für eine zukunftsfähige Klärschlamm Entsorgung in Bayern“ [17, 18] den Grundstein für eine verantwortungsvolle Verwertung von Klärschlamm gelegt. Der Ausstieg aus der landwirtschaftlichen und Ausbau der thermischen Klärschlammverwertung sowie die Rückgewinnung von Nährstoffen sind in der Verordnung über den Abfallwirtschaftsplan Bayern vom 05. Dezember 2006 festgeschrieben [19].

Seitdem wurden unter der Federführung vom Bayerischen Umweltministerium diverse Schritte zur Umsetzung einer zukunftsorientierten Klärschlammverwertung und Phosphorrückgewinnung unternommen. So fand im Jahr 2008 das Internationale Klärschlamm Symposium in Fürstfeldbruck statt. Im Oktober 2012 erschien die Initialstudie „Phosphorstrategie in Bayern – Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen“, in der verschiedene Szenarien dargestellt und Handlungsempfehlungen für eine bayernweite Phosphorrückgewinnungsstrategie gegeben werden [20]. Weiter hat sich der Freistaat Bayern bei der Gründung der Deutschen Phosphor-Plattform [21] am 15.11.2013 verpflichtet, diese national und international agierende Einrichtung und deren Bestrebungen, Recyclingtechnologien voranzubringen, den Erfahrungsaustausch zu fördern etc., zu unterstützen. Dazu trug auch auf der IFAT 2014 das vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz initiierte Forum Phosphor-Recycling [22] bei.

Das Forschungsvorhaben „Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen“ ergänzt die vorangegangenen Untersuchungen um eine kritische Betrachtung der aktuellen Rückgewinnungsverfahren. Darüber hinaus werden die daraus gewonnenen Düngeprodukte hinsichtlich ihres Dünge- und Schadstoffpotenzials umfassend charakterisiert.

3 Phosphor – Vorkommen und Gewinnung

3.1 Geologie der Phosphatlagerstätten

Bezogen auf die chemische Zusammensetzung der Lithosphäre ist Phosphor ein relativ häufiges Element. Es liegt mit 0,12 Gew. % nach Magnesium, Titan und Wasserstoff an elfter Stelle. Wirtschaftlich interessante Anreicherungen an Phosphor mit P_2O_5 -Gehalten zwischen 10 und 30 % beschränken sich im Wesentlichen auf zwei Arten von Vorkommen. Die sedimentären Lagerstätten dominieren mit einem Anteil von 75 %. Der Anteil magmatogener Lagerstätten beträgt 15 – 20 %, während 1 – 2 % der Vorkommen biogenen Ursprungs (Guano von Vögeln oder Fledermäusen) sind. Daneben existieren Erze aus Verwitterungsprodukten sowie in metamorphen Gesteinen [23].

Die phosphorreichen Gesteine der sedimentären Lagerstätten, die sogenannten Phosphorite, sind marinen Ursprungs. Ihre Entstehung geht auf nährstoffreiches Wasser zurück, das in den Schelfbereichen aufströmt. In der photischen (lichtdurchfluteten) Zone werden infolge erhöhter mikrobiologischer Aktivität größere Mengen Phosphor als Polyphosphat in der Biomasse festgelegt. Dieses wird im Sediment zu Hydroxylapatiten umgewandelt. Bei diesem Vorgang spielen Bakterien mit erhöhtem Phosphor-Stoffwechsel eine besondere Rolle. Aktuelles Beispiel für diese Art der Phosphorakkumulation ist das Küstengebiet vor Namibia [24].

Die magmatogenen Lagerstätten sind an Karbonatite gebunden. Dies sind magmatische Gesteine mit einem modalen Gehalt an Karbonaten von mehr als 50 %. Karbonatite sind Edukte des Erdmantels und keine Assimilate von Karbonatgesteinen. Sie treten häufig in Intra-Plattenbereichen oder innerkontinentalen Riftzonen auf. Ein heute noch existierender Karbonatit-Vulkan ist der Oldoinyo Lengai in Tansania.

3.2 Vorkommen und Abbau geogener Phosphate

Abbauwürdige Vorkommen von Phosphaten beschränken sich auf wenige Länder. In Tab. 1 sind die zehn Länder mit den größten derzeit bekannten Reserven aufgeführt [25, S. 119]. Sie besitzen zusammen 96 % der weltweiten Reserven. Marokko/West-Sahara hat dabei allein einen Anteil von 75 %. Die Anteile der anderen genannten Länder liegen bereits im einstelligen Prozentbereich. Der Anteil der restlichen Länder (mehr als 12 Länder, insgesamt 2,41 Mrd. Mg) beläuft sich auf 3,6 %.

Land	Reserve [Mrd. Mg]	Anteil
Marokko, West-Sahara	50,00	74,6 %
China (große Minen)	3,70	5,5 %
Algerien	2,20	3,3 %
Syrien	1,80	2,7 %
Südafrika	1,50	2,2 %
Russland	1,30	1,9 %
Jordanien	1,30	1,9 %
USA	1,10	1,6 %
Australien	0,87	1,3 %
Peru	0,82	1,2 %
Restliche Länder	2,41	3,6 %
Summe	67,00	100,0 %

Tab. 1:
Die zehn Länder mit den größten Reserven an Phosphaterzen, Stand 2013 [25, S. 118f.]

Die Produktion von Rohphosphaten aus Erzen konzentriert sich nach Tab. 2 auf die Länder China, USA und Marokko/West-Sahara, die 70 % der Weltproduktion liefern.

Land	Produktion [Mio. Mg] Phosphaterz	Anteil
China (große Minen)	97,00	43,3 %
USA	32,30	14,4 %
Marokko, West-Sahara	28,00	12,5 %
Russland	12,50	5,6 %
Jordanien	7,00	3,1 %
Brasilien	6,74	3,0 %
Ägypten	6,00	2,7 %
Tunesien	4,00	1,8 %
Peru	3,90	1,7 %
Israel	3,60	1,6 %
Restliche Länder	22,96	10,3 %
Summe	224,00	100,0 %

Tab. 2:
Die zehn größten Erzeugerländer von Phosphaterzen im Jahr 2013 [25, S. 118f.]

Rund 90 % des weltweit abgebauten Rohphosphates geht in die Düngemittelherstellung. In der Industrie und zur Nahrungsmittelherstellung werden 7 %, für Futtermittel 3 % benötigt [26].

3.3 Ressourcen, Reserven und Reichweite von Phosphatlagerstätten

Zur Darstellung der Verfügbarkeit von Rohstoffen verwendet man die Begriffe Ressource, Reserve und statische Reichweite. In Abb. 1 ist die Gliederung von Reserven und Ressourcen in Anlehnung an die Klassifikation des US Geological Surveys (USGS) [25] und der Internationalen Rahmen-Vorratsklassifikation der Vereinten Nationen [27, S. 124 – 149] dargestellt.

Danach wird zwischen bekannten und angenommenen Ressourcen unterschieden. Von Letzteren wird die Existenz angenommen, ohne direkte geologische Beweise zu haben. Die bekannten Ressourcen werden weiter aufgeteilt in

- geologisch sichere Ressourcen, wenn Aufschlüsse, Bohrungsergebnisse und Proben der Lagerstätte in sehr hoher Dichte vorliegen;
- geologisch wahrscheinliche Ressourcen, wenn die Datenlage lückenhaft, aber eine Kontinuität der Lagerstätte zwischen den Messpunkten anzunehmen ist;
- geologisch mögliche Ressourcen („inferred resources“), wenn ein Mineralvorkommen identifiziert, aber die Datenbasis unzureichend ist.

Die (ab)bauwürdigen Reserven entsprechen dem Anteil der geologisch sicheren und wahrscheinlichen Ressourcen (nach USGS-Klassifikation zusammengefasst zu den „demonstrated resources“), der zum momentanen Zeitpunkt ökonomisch gewinnbar ist. Ein weiterer Anteil, die marginal (ab)bauwürdigen Reserven, sind unter der Voraussetzung als ökonomisch anzusehen, dass sich die wirtschaftlichen oder technologischen Bedingungen signifikant ändern. Einen letzten Teil stellen die submarginal (ab)bauwürdigen Reserven dar. Sie werden als unwirtschaftlich betrachtet.

Die Zuordnung von Rohstoffvorräten zu Reserven oder Ressourcen ist somit nicht statisch, sondern unterliegt in Abhängigkeit der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, der geologischen Beweisdichte und der technischen Machbarkeit einem fortwährenden Wandel.

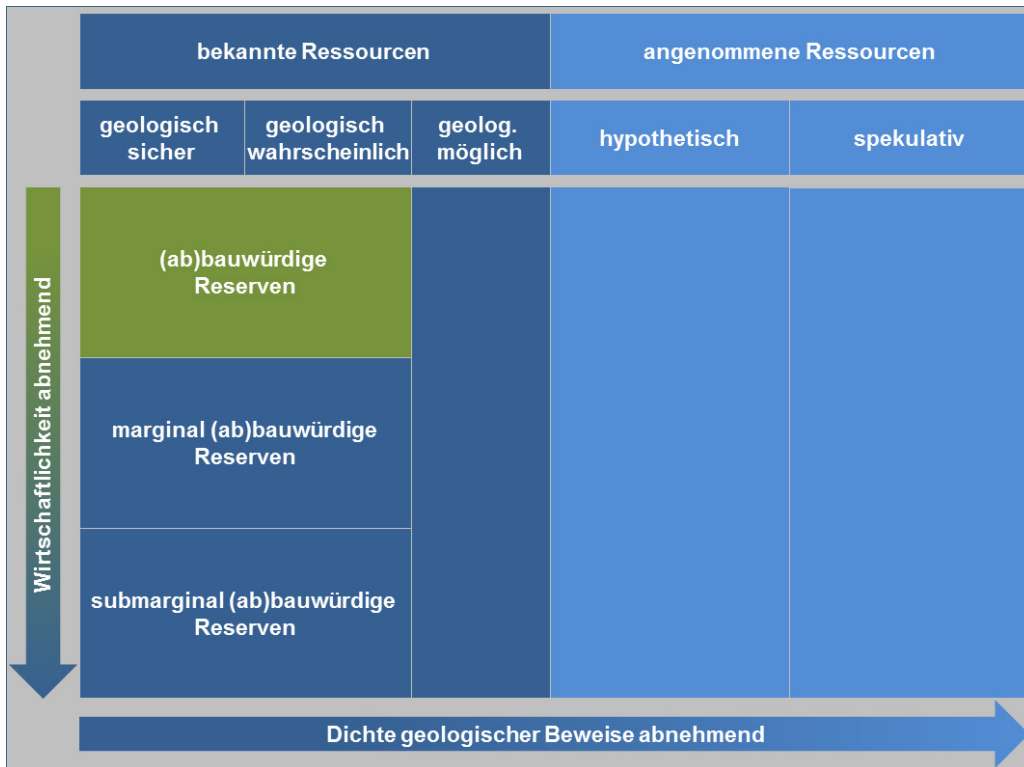


Abb. 1: Klassifizierung von Reserven und Ressourcen in Anlehnung des United States Geological Survey (USGS) [25, S. 193ff.] und der Vereinten Nationen [27, S. 124 – 149]

Der USGS weist für 2013 weltweite Reserven von 67 Mrd. Mg aus [25, S. 119]; die im Jahr 2013 produzierte Menge an Phosphaterz wird mit 224 Mio. Mg angegeben. Daraus resultiert eine statische Reichweite von 299 Jahren.

Die weltweiten bekannten Ressourcen werden vom USGS mit mehr als 300 Mrd. Mg beziffert [25, S. 119] und vom International Fertilizer Development Center (IFDC) auf 290 Mrd. Mg taxiert [28, S. 42]. Daraus ergibt sich aus heutiger Sicht eine statische Reichweite von mindestens 1.295 Jahren. Unter Berücksichtigung der Vorräte in geologisch bekannten Gebieten Marokkos (einem Teil der „angenommenen Ressourcen“) werden die weltweiten Ressourcen auf 460 Mrd. Mg geschätzt [28, S. 42], was zu einer statischen Reichweite von 2.054 Jahren führt.

Der weltweite Verbrauch an Phosphor als Nährstoff ist in den einzelnen Regionen der Erde recht unterschiedlich. Während in Westeuropa, Nordamerika und Afrika der Bedarf zurückgeht oder stagniert, steigt er in Ostasien (unter anderem China, Japan, Korea) stark an [29] (vergleiche Abb. 2).

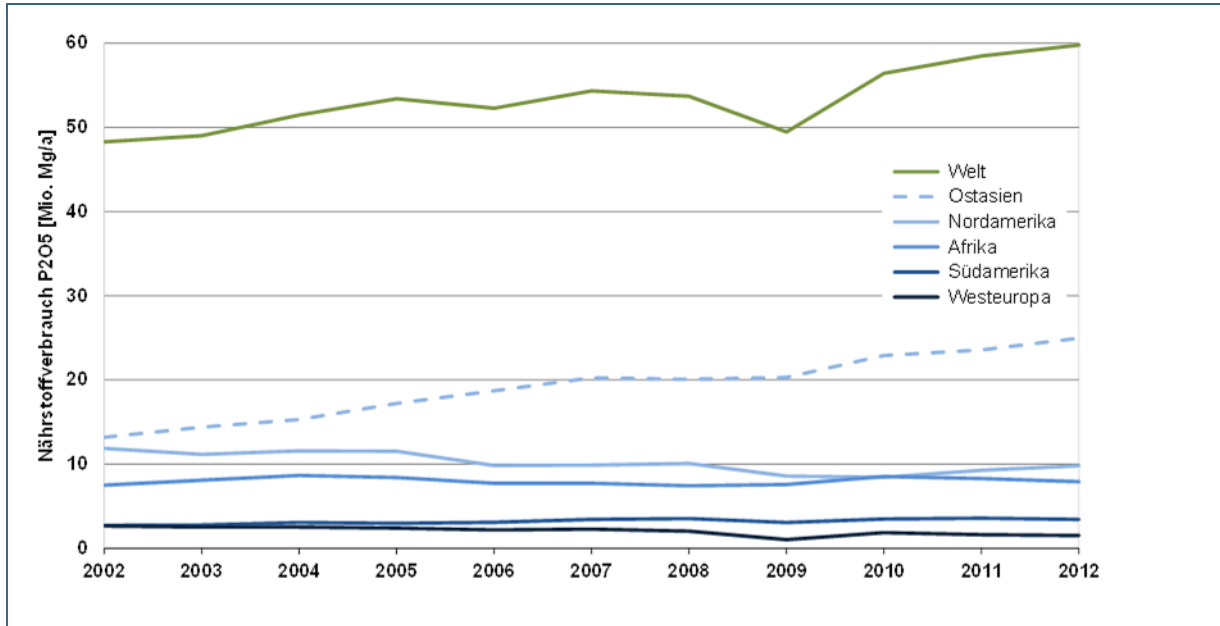


Abb. 2: Entwicklung des Nährstoffverbrauchs an Phosphor in der Welt und in ausgewählten Regionen in den Jahren 2002 bis 2012 nach [29]

3.4 Ressourcenverbrauch bei der Gewinnung von Rohphosphaten

Die Gewinnung der Rohphosphate führt in den Erzeugerländern zu einem erheblichen Ressourcenverbrauch. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) hat in einer Untersuchung die Mengenströme und Energieaufwendungen ermittelt [30]. Die in Tab. 3 genannten Daten beziehen sich auf die Produktion von Rohphosphat, einem aufbereiteten Erz mit üblicherweise 33 % P_2O_5 . Die errechneten Werte sind Mittelwerte aus verschiedenen Lagerstätten und Gewinnungsverfahren und berücksichtigen 61,5 % (entsprechend 23,9 Mio. Mg P_2O_5) der Weltproduktion im Jahr 1994.

Tab. 3: Energiemengen und Mengenströme zur Produktion von Rohphosphat mit 33 % P_2O_5 , bezogen auf 1 Mg P_2O_5 [30]

	Einsatz von	Entnahme aus der Natur von	Reststoffe genutzt	Reststoffe ungenutzt
Grube	697 MJ Strom	21,8 Mg Abraum	17,3 Mg Abraum	4,5 Mg Abraum
	125 MJ Diesel	9,5 Mg Erz	–	Abwasser
	3,3 MJ Sprengstoff	–	–	–
Aufbereitung	1.128 MJ Strom	–	–	6,47 Mg Abgänge
	396 MJ Diesel für Trocknung	–	–	–
	Flotationsreagenzien	–	–	–
	Rezykliertes und Frischwasser	–	–	–

Bei den 21,8 Mg Abraum handelt es sich um abzutragende Deckschichten über dem Erz. Aus den Daten ergibt sich ein Energieverbrauch von rund 2.350 MJ pro Mg P_2O_5 . Der Energieverbrauch, der durch den Transport des Rohphosphates vom Ursprungsland nach Deutschland entsteht, wird von der BGR mit 4.980 MJ pro Mg P_2O_5 angegeben. Der Energieaufwand für den Transport ist damit mehr als doppelt so hoch wie zur Gewinnung. Der durch den Abbau der Phosphate verursachte jährliche Flächenverbrauch wird auf mindestens 80 km² geschätzt.

4 Phosphor als Düngemittel

4.1 Absatz an Phosphatdüngemitteln in Deutschland und Bayern

In den Jahren 2007/2008 bis 2012/2013 bewegte sich nach [31 – 33] in Deutschland der Inlandsabsatz an phosphathaltigen Düngemitteln zwischen 175 (2008/09) und 315 Tsd. Mg P₂O₅ (2007/08).

Der prozentuale Anteil Bayerns am Düngemittelabsatz lag in einem Korridor von 12,4 bis 15,6 %. Mit Ausnahme des Wirtschaftsjahres 2008/09 schwankte der Absatz von P-Dünger in Bayern um die 40.000 Mg pro Wirtschaftsjahr (vergleiche Tab. 4). Die Zahlen belegen, dass es sich bei über 90 % der abgesetzten P-Düngemittel um Mehrnährstoffdünger handelt; davon entfielen mehr als Dreiviertel auf stickstoffhaltige P-Dünger.

Den Absatz der Ein- und Mehrnährstoffdünger beeinflussen sowohl die jeweilige wirtschaftliche Situation, der Preis als auch der Nährstoffbedarf der Böden. So brach in 2008/2009 der Phosphatdüngerabsatz infolge der um die 500 % angestiegenen Preise für aufgeschlossenes Phosphat [34] drastisch ein.

Tab. 4: Inlandsabsatz von Phosphordüngemitteln in Bayern, angegeben in Mg P₂O₅

Jahr	Insgesamt	Einnährstoffdünger		Mehrnährstoffdünger		
		Superphosphat	Andere P-Dünger	PK-Dünger	NP-Dünger	NPK-Dünger
2007/08 [31]	44.064	967	3.265	9.158	13.490	17.184
2008/09 [31]	21.672	410	706	1.870	9.823	8.863
2009/10 [32]	36.609	1.317	1.701	6.379	18.813	8.399
2010/11 [32]	44.735	1.393	2.028	7.411	21.589	12.314
2011/12 [33]	37.737	546	1.568	4.192	20.842	10.589
2012/13 [33]	39.812	514	1.367	6.968	19.954	11.009

4.2 Bedeutung des Ökolandbaus in Deutschland und Bayern

Die Bundesregierung fördert den ökologischen Landbau mit der „Nationalen Nachhaltigkeitsstrategie“ [35, S. 91 – 92]; der Fortschritt bei der Landbewirtschaftung wird anhand der beiden Indikatoren Stickstoffüberschuss und Ökologischer Landbau beurteilt. Mittelfristig soll der Anteil des ökologischen Landbaus an der landwirtschaftlich genutzten Fläche auf 20 % steigen [35, S. 30].

Der ökologische Landbau dient der Erzeugung qualitativ hochwertiger Lebensmittel, dem schonenden Umgang mit den natürlichen Ressourcen und wirkt sich insgesamt positiv auf Natur und Umwelt aus. Insbesondere in strukturschwachen Regionen ist der ökologische Landbau ein bedeutender Wirtschaftsfaktor mit Wachstumspotenzial.

Nach Tab. 5 lagen im Jahr 2010 32,7 % der landwirtschaftlichen Betriebe und 18,8 % der landwirtschaftlichen Flächen Deutschlands in Bayern. Rund 5,5 % bzw. 5,9 % der landwirtschaftlichen Betriebe Deutschlands bzw. Bayerns betrieben ökologischen Landbau. Die ökologisch bewirtschafteten landwirtschaftlichen Flächen machen in Deutschland einen Anteil von 5,9 % und in Bayern von 6,2 % aus.

Tab. 5: Anzahl der landwirtschaftlichen Betriebe und dazugehörige Flächen gesamt und mit ökologischem Landbau in Deutschland und Bayern im Jahr 2010

	Betriebe			Fläche		
	Gesamt	Mit ökologischem Landbau		Gesamt [ha]	Mit ökologischem Landbau	
		Gesamt	%		Gesamt [ha]	%
Deutschland [36, S. 62]	299.134	16.532	5,5	16.704.044	980.851	5,9
Bayern [36, S. 64]	97.873	5.732	5,9	3.136.843	194.065	6,2
Anteil Bayerns	32,7 %	34,7 %	–	18,8 %	19,8 %	–

Die Entwicklung des ökologischen Landbaus in Bayern in den Jahren 2000 bis 2010 [37] wird anhand der Abb. 3 deutlich⁵⁾. So erhöhten sich in diesem Zeitraum pro Jahr die Anzahl der Öko-Erzeugerbetriebe um durchschnittlich 316 Betriebe und die Öko-Landbauflächen um 10.600 ha.

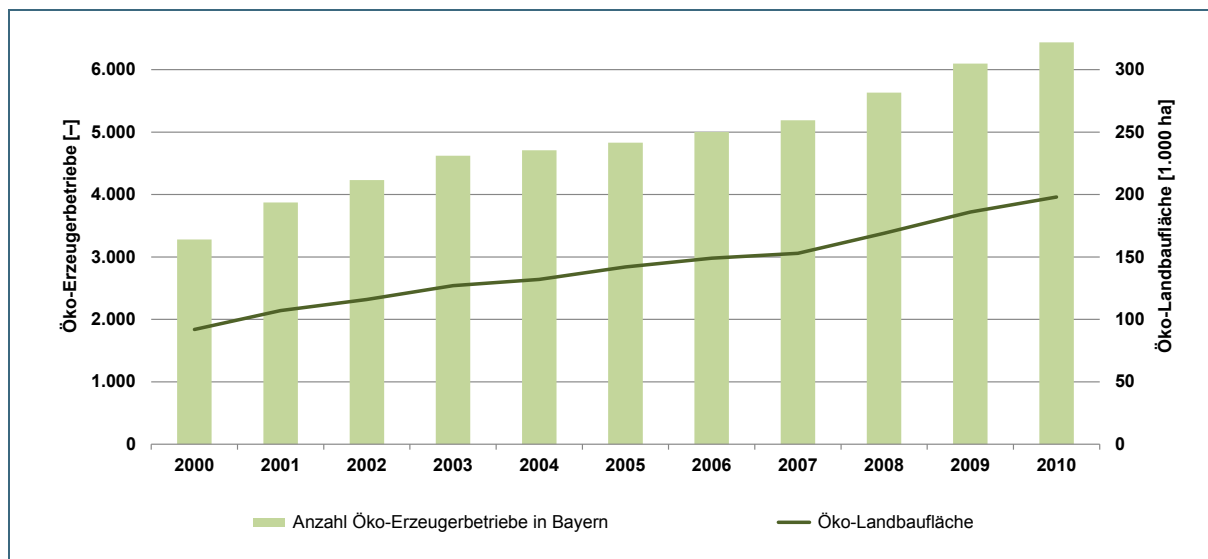


Abb. 3: Entwicklung der Anzahl ökologischer Erzeugerbetriebe und der ökologisch bewirtschafteten Landbaufläche in Bayern in den Jahren 2000 bis 2010 laut [37]

Die Mehrzahl der Betriebe mit ökologischem Landbau gehören Öko-Landbau-Verbänden an, die auf der Basis der EG-Öko-Verordnung [38] und Durchführungsvorschriften [39] die Interessen der Betriebe bei der Erzeugung ökologischer Produkte vertreten und Richtlinien für die Lebensmittelproduktion festlegen. In der Begründung zur Verordnung (EG) Nr. 834 [38] heißt es unter Absatz 11: „Der ökologische/biologische Landbau sollte in erster Linie erneuerbare Ressourcen in lokal organisierten landwirtschaftlichen Systemen nutzen. Um so wenig wie möglich auf nicht erneuerbare Ressourcen zurückzugreifen, sollten Abfälle und Nebenerzeugnisse pflanzlichen und tierischen Ursprungs verwertet werden, um den Anbauflächen die Nährstoffe wieder zuzuführen.“

⁵⁾ Hinweis: Die vom Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten veröffentlichten Zahlen [37] sind mitunter nicht identisch mit den vom Statistischen Bundesamt veröffentlichten [36].

Im Bereich der Düngung sind dies vor allem die Wirtschaftsdünger aus der betriebseigenen Tierhaltung oder Pflanzenproduktion. Sind nicht erneuerbare oder außerbetriebliche Produktionsmittel für eine ökologische/biologische Produktion unabdingbar, sind externe Produktionsmittel unter Einschränkung nutzbar. Dabei hat sich nach Artikel 4 Verordnung (EG) Nr. 834 [38] die ökologische/biologische Produktion auf den Einsatz schwer löslicher mineralischer Düngemittel zu beschränken.

Dieser Forderung tragen die Öko-Landbau-Verbände in ihren Erzeugerrichtlinien Rechnung, siehe Tab. 6.

Tab. 6: Übersicht über die Anzahl der zu den Verbänden des ökologischen Landbaus gehörigen Betriebe (mit Flächen) in Deutschland (Stand: 2013) und der dort zugelassenen mineralischen Phosphatdünger

Verband	Anzahl Betriebe [40]	Fläche [ha]	Zugelassene P-Mineraldünger
Biokreis [41, S. 26]	975	37.046	<ul style="list-style-type: none"> • Weicherdiges Rohphosphat (eventuell mit Magnesium) • Rohphosphat (mit kohlesauerm Kalk aus Meeresalgen) • Rohphosphat (mit kohlesauerm Magnesiumkalk) • Aluminium-Calciumphosphat • Thomasphosphat (Analyse und Genehmigung durch Verband erforderlich)
Bioland [42, S. 47]	5.783	281.274	<ul style="list-style-type: none"> • Rohphosphat (gemahlen, weicherdig, nicht teilaufgeschlossen) • Thomasphosphat
Biopark [43; S. 11]	635	136.247	<ul style="list-style-type: none"> • Thomasphosphat • Weicherdiges Rohphosphat
Demeter [44, S. 15]	1.449	69.324	<ul style="list-style-type: none"> • Natürliche schwermetallarme Phosphate (Rohphosphate) • Thomasmehl (Bedarf ist der Kontrollstelle nachzuweisen)
Ecoland [45]	36	2.060	<ul style="list-style-type: none"> • Keine
Ecovin [46, S. 4]	250	1.900	<ul style="list-style-type: none"> • Rohphosphat (zugelassen unter Vorlage einer aktuellen, maximal 3 Jahre alten Bodenanalyse oder einer schriftlichen Beraterempfehlung)
Gäa [47, S. 64]	355	29.813	<ul style="list-style-type: none"> • Weicherdiges Rohphosphat • Aluminiumphosphat • Calciumphosphat • Thomasphosphat (Gehalt von 90 mg Cd/(kg P₂O₅) darf nicht überschritten werden)
Naturland [48, S. 40]	2.616	139.498	<ul style="list-style-type: none"> • Schwermetallarme Rohphosphate • Thomasphosphat <p>Bei der Auswahl der Dünger ist deren Schwermetallgehalt zu berücksichtigen, mögliche Einträge sind zu minimieren; ein Gehalt von 90 mg Cd/(kg P₂O₅) darf bei den Phosphatdüngern nicht überschritten werden.</p>
Verbund Ökohöfe [49]	151	18.141	<ul style="list-style-type: none"> • Weicherdiges Rohphosphat (Cadmiumgehalt höchstens 90 mg/(kg P₂O₅)) • Aluminiumcalciumphosphate (Cadmiumgehalt höchstens 90 mg/(kg P₂O₅); nur auf alkalischen Böden zu verwenden (pH > 7,5))
Gesamt	12.250	715.303	

Die mitgliederstärksten Verbände sind Bioland, Naturland und Demeter. Der Einsatz von weicherdigem, das heißt fein vermahlenem Rohphosphat ist bei den meisten Verbänden erlaubt. Thomasphosphat (auch als Thomasmehl bezeichnet) – ein Phosphordünger aus Thomas-Stahlwerksschlacke, der in West-Deutschland bis in die 1960er Jahre in der Landwirtschaft eingesetzt wurde – und Aluminium-

Calciumphosphat sind bei einigen Verbänden zulässige Alternativen; diese sind jedoch in Deutschland schlecht oder gar nicht mehr im Handel erhältlich, so dass Rohphosphat als einzige Möglichkeit zur mineralischen P-Düngung bleibt.

Entscheidender Nachteil dieses Düngers ist seine schlechte P-Verfügbarkeit, die nur auf sauren Böden (daher die Bezeichnung „Moordünger“) oder aber bei entsprechender Fruchtfolge P-mobilisierender Pflanzen wie Raps als ausreichend zu bezeichnen ist.

In Tab. 7 sind die ökologisch bewirtschafteten Betriebe bzw. Flächen für Deutschland und Bayern anhand ihrer betriebswirtschaftlichen Ausrichtung dargestellt. Bezüglich der Verteilung existieren zwischen Deutschland und Bayern keine nennenswerten Unterschiede. Ein Großteil der Betriebe und Flächen (60 %) ist dem Futterbau zuzuordnen. Darunter befinden sich vornehmlich Grünlandflächen (Wiesen und Weiden). Der Ackerbau nimmt einen Anteil von circa 20 % ein. Weitere 13 % der Betriebe in Bayern (16 % in Deutschland) gehören zur Gruppe Pflanzenbau-Viehhaltungsverbund (Kombination pflanzlicher wie tierischer Erzeugung sowie Grünlandbewirtschaftung).

Tab. 7: Übersicht über die betriebswirtschaftliche Ausrichtung der landwirtschaftlichen Betriebe mit ökologischem Landbau (Stand 2010)

Betriebswirtschaftliche Ausrichtung	Deutschland [36, S. 44]		Bayern [36, S. 46]	
	Betriebe	Landfläche [ha]	Betriebe	Landfläche [ha]
Ackerbau	3.105	194.310	1.267	42.052
Gartenbau	372	4.838	80	889
Dauerkulturen	1.102	18.415	113	1.080
Futterbau (Weidevieh)	9.144	545.353	3.459	116.877
Veredlung	282	9.743	72	1.924
Pflanzenbauverbund	393	20.079	74	3.254
Viehhaltungsverbund	362	36.526	95	3.548
Pflanzenbau-Viehhaltungsverbund	1.772	151.587	572	24.441
Gesamt	16.532	980.851	5.732	194.065

4.3 Düngemittelhersteller in Deutschland

Eine Übersicht über die Düngemittel-Herstellungskapazitäten gibt Tab. 8. Von den ehemals ein Dutzend Phosphat-Düngemittelherstellern in Deutschland produzierte nach [50] im Jahr 2013 die Firma ICL Fertilizers in Ludwigshafen Phosphate für Düngemittel; von den Stickstoff- und Kali/Magnesium-Düngemittelherstellern hat die Firma COMPO Mehrnährstoffdünger mit Phosphor im Programm [50, S. 6].

Die Daten zeigen, dass in Deutschland die Produktionskapazität für Phosphordünger aus Rohphosphat (Primärrohstoff) vergleichsweise gering ist. Inwieweit diese Kapazität für eine Substitution des Rohphosphats durch rezyklierte Phosphate genutzt werden kann, bleibt offen.

Tab. 8: Stickstoff (N)-, Phosphat (P)-, Kali, Magnesium (K, Mg)-Düngemittelkapazitäten in Deutschland (Stand 2013) [50]

Produktionsfirma	Produktionsort, Bundesland	Produktionskapazität [1.000 Mg/a]		
		N	P	K, Mg
AlzChem AG	Trostberg, Bayern	145	–	–
BASF SE	Ludwigshafen, Rheinland-Pfalz	975	–	–
COMPO GmbH & Co. KG	Krefeld, Nordrhein-Westfalen	250	–	–
Deusa International GmbH	Bleicherode, Thüringen	–	–	90
DOMO Caproleuna GmbH	Leuna, Sachsen-Anhalt	250	–	–
ICL Fertilizers Deutschland GmbH	Ludwigshafen, Rheinland-Pfalz	–	275	–
INEOS Köln GmbH	Köln, Nordrhein-Westfalen	35	–	–
K+S Kali GmbH	Kassel, Hessen	–	–	9.800
SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH	Lutherstadt, Sachsen-Anhalt	600	–	–
YARA GmbH	Brunsbüttel, Schleswig-Holstein	600	–	–
YARA GmbH & Co. KG	Rostock, Mecklenburg-Vorpommern	1.500	–	–
Gesamt		4.355	275	9.890

4.4 Klärschlammaufkommen in Bayern, Phosphorpotenzial

Von den 2.694 Kläranlagen in Bayern (Stand 2009, [51]) besitzen 1.296 Anlagen eine Ausbaugröße von weniger als 1.000 Einwohnerwerten (EW); weitere 800 Anlagen haben eine Ausbaugröße zwischen 1.000 und 5.000 EW (vergleiche Tab. 9). Dies ergibt einen Anteil von insgesamt rund 78 %. Die Betrachtung der angeschlossenen EW zeigt, dass die Kläranlagen bis zu einer Ausbaugröße von 5.000 EW trotz ihrer Vielzahl circa 10 % der EW repräsentieren. Rund 84 % der EW sind den großen Kläranlagen (377 Anlagen) mit mehr als 10.000 EW zuzurechnen.

Tab. 9: Ausbaugröße und Anzahl kommunaler Kläranlagen in Bayern [51, S. 10]. EW: Einwohnerwert

Ausbaugröße [EW]	Größenklasse nach AbwV [52]	Anzahl kommunaler Kläranlagen	Anteil	Gesamtausbaugröße [Mio. EW]	Anteil
< 1.000	1	1.296	48,1 %	0,46	1,7 %
1.000 – 5.000	2	800	29,7 %	2,14	7,9 %
5.001 – 10.000	3	221	8,2 %	1,70	6,3 %
10.001 – 100.000	4	341	12,7 %	10,29	38,2 %
> 100.000	5	36	1,3 %	12,34	45,8 %
Summe Bayern	–	2.694	–	26,93	–

Laut Statistischem Bundesamt wurde in Deutschland im Jahr 2012 an Klärschlamm 1.846.441 Mg TS entsorgt [53]. Im Bundesdurchschnitt lag die landwirtschaftliche Verwertung bei 29 %, während der Anteil im Landschaftsbau mit 13 % geringer ist; der Anteil der thermischen Verwertung betrug 55 %.

In Bayern belief sich im Jahr 2012 das Klärschlammaufkommen auf 266.761 Mg TS [53; 54, S. 85]. Der Anteil an thermisch entsorgtem Klärschlamm betrug 57 %, der Rest wurde stofflich verwertet (18 % in der Landwirtschaft, im Landschaftsbau 25 %). Im Jahr 2012 wurden 126.621 Mg TS (47 %) der bayerischen Klärschlämme in ein anderes Bundesland verbracht.

Der durchschnittliche P-Gehalt im Klärschlamm beträgt in Bayern nach einer unveröffentlichten Auswertung 7,3 % P_2O_5 [55] (Klärschlammanalysen der Jahre 2011/12) des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU). Dieser Wert deckt sich mit den in [56] veröffentlichten Zahlen für Baden-Württemberg aus dem Jahr 2002 und liegt über dem Wert von 5,5 % P_2O_5 der DWA-Klärschlammprobe aus dem Jahr 2003 [57] für Deutschland. Die Tab. 10 zeigt die sich daraus ergebenden Rückgewinnungspotenziale in Bayern. Ausgehend von einem mittleren Phosphordüngemittelabsatz in Bayern von 40.000 Mg P_2O_5 pro Jahr – vergleiche Tab. 4 – ergibt sich in Anbetracht der oben angeführten Klärschlammmasse bei vollständiger P-Rückgewinnung ein Substitutionspotenzial von rund 49 % (siehe Tab. 10).

Betrachtet man ausschließlich die Kläranlagen (KA) mit mehr als 10.000 EW, resultiert ein Rückgewinnungspotenzial von 41 %. Bei einem Wirkungsgrad von 20 %, wie er für Verfahren mit einer Magnesiumammoniumphosphat (MAP)-Fällung typisch ist, errechnet sich der substituierbare Anteil zu 9,8 % bzw. 8,2 % (KA EW > 10.000). Bei 80 % Wirkungsgrad ergeben sich Substitutionsraten von 39,1 % bzw. 32,9 % (KA EW > 10.000).

Tab. 10: Klärschlamm- [53, 54] und daraus berechnetes Phosphataufkommen in Bayern sowie erzielbarer Substitutionsgrad bei einer Phosphatrückgewinnung mit unterschiedlichem Wirkungsgrad (100 %, 20 %, 80 %). EW: Einwohnerwert, KA: Kläranlage, P_2O_5 : Phosphorpentoxid, TS: Trockensubstanz

	Klärschlamm TS [Mg/a]	Phosphorpentoxid [Mg/a]	Substitutionsgrad ^{*)} [%]
Aufkommen (= Potenzial bei 100 % Rückgewinnung)			
Bayern	266.761	19.560	48,9
KA mit EW > 10.000	224.079	16.430	41,1
Potenzial bei 20 % Rückgewinnung aus			
KA gesamt		3.912	9,8
KA mit EW > 10.000		3.286	8,2
Potenzial bei 80 % Rückgewinnung aus			
KA gesamt		15.648	39,1
KA mit EW > 10.000		13.144	32,9

^{*)} bezogen auf den Phosphorbedarf in Bayern: 40.000 Mg P_2O_5/a

4.5 Aufkommen und Phosphorpotenzial der Wirtschaftsdünger in Deutschland und Bayern

Allgemein bezeichnen Wirtschaftsdünger flüssige wie feste organische Substanzen tierischer Herkunft aus landwirtschaftlichen Betrieben. Eine Übersicht verschiedener Wirtschaftsdünger zeigt Tab. 11.

Tab. 11: Herkunft verschiedener Wirtschaftsdünger

Wirtschaftsdünger	Herkunft	
Flüssig	Gülle	Gemisch aus Kot und Harn von Nutztieren, teilweise vermischt mit Wasser
	Jauche	Harn von Nutztieren
	Flüssiger Biogas-Gärrest	Aus der Vergärung pflanzlicher oder tierischer Materialien in Biogasanlagen
Fest	Festmist	Festes, stapelfähiges Gemisch aus Kot, Harn und Einstreu, eventuell mit Futterresten und Reinigungs- oder Niederschlagswasser (hier ohne Hühner- und Putenmist)
	Geflügeltrockenkot, Hühner- und Putenmist	Geflügelkot, -frischkot oder einstreuarmer Geflügelmist, eventuell mit Futterresten und Reinigungs- oder Niederschlagswasser
	Fester Biogas-Gärrest	Aus der Trennung des flüssigen vom festen Biogas-Gärrest in Biogasanlagen; in seltenen Fällen aus der Trockenfermentation von Festmist in Biogasanlagen

Ein erheblicher Teil des in der Landwirtschaft eingesetzten Phosphats wird über die Ausbringung von Wirtschaftsdüngern auf Acker- und Grünland im Kreislauf geführt. In Deutschland bzw. Bayern übersteigt die über Wirtschaftsdünger ausgebrachte (vergleiche Tab. 12) die über mineralische Düngemittel ausgebrachte Phosphatfracht (284.168 Mg/a P_2O_5 für Deutschland bzw. 39.812 Mg/a P_2O_5 für Bayern im Wirtschaftsjahr 2012/13 [33]). Im Vergleich zu anderen Wirtschaftsdüngern hat Rindergülle trotz des geringeren Phosphatgehalts (siehe Tab. 12) aufgrund der ausgebrachten Menge die größte Bedeutung. Dies gilt insbesondere für Bayern, aber auch für Deutschland. Weitere wichtige, dennoch bedeutend geringere P-Quellen stellen der Festmist, die flüssigen Biogas-Gärreste und die Schweinegülle dar. Geflügeltrockenkot hat trotz seines hohen P-Gehaltes kaum Einfluss auf das Phosphoraufkommen aus Wirtschaftsdüngern. In Abhängigkeit der regionalen Struktur können die Beiträge einzelner Wirtschaftsdünger zur P-Düngung in den anderen Bundesländern (hier nicht gezeigt) anders verteilt sein.

Tab. 12: Wirtschaftsdüngeraufkommen und resultierende ausgebrachte Phosphorfracht in Deutschland und Bayern

Wirtschaftsdünger	Aufkommen		P_2O_5 -Gehalt [58, 59]	P_2O_5 -Fracht	
	Deutschland [60]	Bayern [60]		Deutschland	Bayern
Rindergülle	115.012 Tsd. m ³	39.293 Tsd. m ³	0,17 %	195.520 Mg	66.798 Mg
Schweinegülle	36.654 Tsd. m ³	5.524 Tsd. m ³	0,28 %	102.631 Mg	15.467 Mg
Geflügel-, sonstige Gülle	431 Tsd. m ³	0 Tsd. m ³	0,60 %	2.586 Mg	0 Mg
Jauche	7.024 Tsd. m ³	1.816 Tsd. m ³	0,03 %	2.107 Mg	545 Mg
Flüssiger Biogas-Gärrest	31.568 Tsd. m ³	6.985 Tsd. m ³	0,23 %	72.606 Mg	16.066 Mg
Festmist	25.707 Tsd. Mg	5.119 Tsd. Mg	0,5 %	128.535 Mg	25.595 Mg
Geflügeltrockenkot	1.665 Tsd. Mg	87 Tsd. Mg	2,01 %	33.467 Mg	1.749 Mg
Fester Biogas-Gärrest	915 Tsd. Mg	170 Tsd. Mg	0,5 %	4.575 Mg	850 Mg
Gesamt	—	—	—	542.028 Mg	127.069 Mg

Mit der direkten Rückführung des Phosphors innerhalb der landwirtschaftlichen Betriebe sind auch Risiken verbunden. Grundsätzlich besteht die Gefahr, mit den Düngern auch human- oder veterinärpathogene Erreger auf den Acker auszubringen. Ein weiteres Gefahrenpotenzial ergibt sich aus den in der Tierhaltung verwendeten Antibiotika. Die Dritte Datenerhebung zur Antibiotikaabgabe in der Tiermedizin [61] weist seit dem Jahr 2011 mit 1.706 Mg auf 1.452 Mg im Jahr 2013 einen Rückgang um 15 % aus. Dabei fällt auf, dass die Abgabemenge von Antibiotika der jüngeren Generation gering ist, aber durchaus ansteigt. Die Medikamente werden von den Tieren zu 90 % wieder ausgeschieden und gelangen so auf die Acker- oder Grünlandflächen. Je nach Wirkstoff sind diese Substanzen so stabil, dass sie sich im Boden über mehrere Düngegaben hinweg anreichern können [62]. Untersuchungen belegen, dass sich daraus im Boden eine Zunahme resistenter Keime ergeben kann [63]. Die einfachere und kostengünstigere Gülleausbringung auf hofnahen Flächen führt zu einem Überschuss an Nährstoffen, insbesondere an Phosphor. Eine Behandlung der Wirtschaftsdünger im Sinne einer Phosphorrückgewinnung könnte für ein besseres Nährstoffmanagement dieser Flächen sorgen und eine Überdüngung verhindern.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass durch die Verwendung von Wirtschaftsdünger ein Großteil des in der Landwirtschaft eingesetzten Phosphats zurückgeführt wird. Dennoch sollte aufgrund der oben geschilderten Nachteile für Rinder- und Schweinegülle eine Phosphorrückgewinnung diskutiert werden. So kann durch eine Phosphorrückgewinnung einer Überdüngung hofnaher Acker- und Grünlandflächen entgegengewirkt und ein effizienterer und nachhaltigerer Einsatz von Wirtschaftsdünger erreicht werden. Derlei Ansätze fördert die deutsche Bundesregierung mit der Deutschen Antibiotikaresistenzstrategie (DART) [64].

5 Rückgewinnungsverfahren und ihre Produkte

Die Tab. 13 zeigt eine Übersicht der im Forschungsvorhaben betrachteten/untersuchten Rückgewinnungsverfahren in Anlehnung an die in [65, S. 5; 66, S. 276] vorgenommene Einteilung. Phosphor kann entlang des Klärprozesses aus dem Klärschlamm (ent- bzw. nicht entwässert), aus dem Zentrat (aus der Klärschlammwässerung) oder aus der Klärschlammasche einer nachgeschalteten thermischen Klärschlammbehandlung gewonnen werden. Die einzelnen Verfahren wurden auf Basis dieser Ausgangsstoffe unterteilt.

Tab. 13: Einteilung der Phosphorrückgewinnungsverfahren nach den Ausgangsstoffen auf der Grundlage von [65, S. 5; 66, S. 276]

Basis	Behandlungsart	Verfahren				
Schlamm	Ohne Laugung	AirPrex®	NuReSys®	PHOSPAQ™	PhoStrip	
	Mit Laugung	Crystalactor®	Seaborne	Stuttgarter-Verfahren	KREPRO	
	Thermisch	EUPHORE	LysoPhos	Mephrec® ⁶⁾		
	Adsorption	FixPhos				
Zentrat	Kristallisation	P-RoC	PEARL®			
Asche	Unbehandelt	sePura				
	Mit Laugung	CleanMAP®	LeachPhos	PASCH	P-Bac	RecoPhos®
	Thermisch	ASH DEC				

Bei dem Verfahren sePura handelt es sich im eigentlichen Sinn nicht um ein Rückgewinnungsverfahren, da aus der unbehandelten Asche direkt ein Dünger produziert wird, siehe Abschnitt 5.5.7.

Für die eigentlichen Rückgewinnungsverfahren sind unabhängig vom Ausgangsstoff bestimmte Grundprozesse verfahrenstechnisch notwendig, die unterschiedlich realisiert werden. Diese sind:

Phosphataufschluss

Das Aufschließen der Phosphate (Klärschlamm, -asche) geschieht in den meisten Fällen durch eine Behandlung mit Säure. Diese wird in der Regel direkt zugegeben oder innerhalb des Verfahrens durch biologische Prozesse oder thermisch aus Säurebildnern generiert. Die Phosphate gehen dabei in Lö-

⁶⁾ Grundsätzlich ist auch eine Mischung mit Klärschlammaschen möglich [67, S. 12]

sung oder werden direkt in neue Mineralphasen umgewandelt. Einige Verfahren (AirPrex[®], NuReSys, PHOSPAQ und PhoStrip) verzichten auf einen derartigen Schritt.

Phosphatfällung

Ein weiterer Verfahrensschritt ist die Ausfällung der Phosphate – meist als Magnesium-Ammonium-Phosphat. Realisiert wird die Fällung durch eine Anhebung des pH-Werts und die Zugabe eines Fällmittels (in der Regel Magnesiumsalze). Die Verfahren EUPHORE, ASH DEC, CleanMAP[®], Mephrec[®], RecoPhos[®] und sePura kommen ohne diesen Verfahrensschritt aus.

Schwermetallabtrennung

Generell bestimmen die Klärschlamminhaltsstoffe – und in welcher Modifikation sie in Zentrat oder Klärschlammasche enthalten sind – die Notwendigkeit einer Schwermetallabtrennung.

Die Abtrennung der Schwermetalle (SM) erfolgt bei den verschiedenen Verfahren in der Regel durch Chemikaliengabe (z. B. Natriumsulfid, Zitronensäure oder organische Lösungsmittel). Bei dem ASH DEC Verfahren gehen etliche Schwermetalle (z. B. Quecksilber, Cadmium, Blei, Zink) aufgrund der hohen Prozesstemperatur (1.000 °C) vollständig oder teilweise in die Gasphase über.

Reststoffbehandlung

Erfolgt eine Abtrennung der Schwermetalle, sind diese Reststoffe mindestens getrennt zu lagern, meistens jedoch auch von unerwünschten Begleitstoffen zu befreien oder physikalisch-chemisch in auslaugungsbeständigere Verbindungen umzuwandeln. Für den mineralischen Restanteil mit seinen geringen Schwermetallgehalten bestehen in der Regel Verwertungsmöglichkeiten oder eine kostengünstigere Entsorgung.

Düngemittelkonditionierung

Nicht zuletzt sind Aufbereitungsprozesse des Düngeproduktes für die Vermarktung von entscheidender Bedeutung. So erhöht eine Abtrennung von Fremd-/Störstoffen die Produktqualität, während die Trocknung und die Granulierung des Düngemittels die Verarbeitung, die Handhabbarkeit und Anwendung verbessern. Dies und eine bedarfsgerechte Formulierung des Düngers sind wesentliche Voraussetzungen für eine hohe Marktakzeptanz.

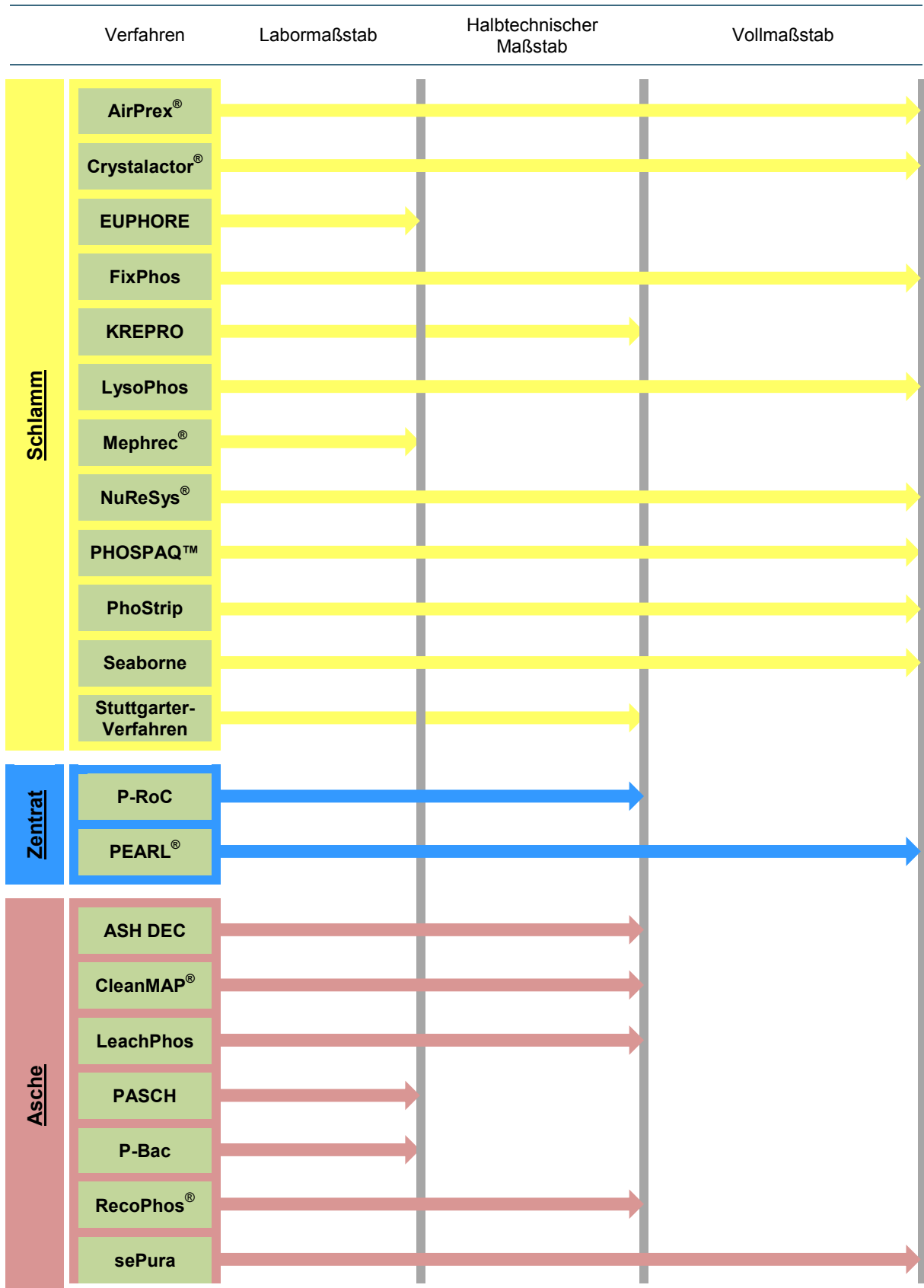
5.1 Grad der technischen Umsetzung

Vor allem in Deutschland, aber auch in anderen Ländern wie den Niederlanden und Belgien, wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Phosphorrückgewinnungsverfahren entwickelt. In Deutschland förderten unter anderem das Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie die Deutsche Bundesstiftung Umwelt diverse Projekte [67, 68]. Dabei stand die Rückgewinnung von Phosphor im Fokus.

Zur Vermeidung unkontrollierter Ausfällungen von Struvit (ein MAP mit sechs Kristallwasser) innerhalb des Klärprozesses wurden vor allem MAP-basierte Verfahren zur Eliminierung von Phosphat entwickelt. So kommen etliche MAP-Verfahren (z. B. Seaborne-, AirPrex[®]-Verfahren) im Vollmaßstab an Kläranlagen zum Einsatz.

Auch das PEARL[®]-Verfahren der Firma Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc., das Phosphat aus dem Zentrat des entwässerten Faulschlamms zurückgewinnt, wird im großtechnischen Maßstab betrieben.

Tab. 14: Derzeitiger Umsetzungsgrad (Maßstab) bekannter Phosphor-Rückgewinnungsverfahren



Die genannten Verfahren zur Eliminierung des Phosphats zeichnen sich durch eine bessere Entwässerbarkeit des Faulschlammes, eine Verhinderung der Struvitausfällungen oder eine geringere Phosphat-Rückbelastung des Klärprozesses durch das Zentrat aus.

Unter Einhaltung der Vorgaben der Düngemittelverordnung [2] hinsichtlich Schwermetallen und organischen Schadstoffen können schadstoffarme Klärschlammaschen direkt als Dünger ausgebracht werden. Dies haben sich in den vergangenen Jahren einige Firmen {Firma sePura GmbH, Firma reco-phos Consult GmbH (chemisch behandelte Klärschlammasche)} zunutze gemacht.

Bei den Verfahren EUPHORE, KREPRO, Mephrec[®], Stuttgarter-Verfahren, P-RoC, ASH DEC, Clean-MAP[®], LeachPhos, PASCH und P-Bac ist der Entwicklungsschritt vom Labor- oder halbtechnischen Maßstab bzw. Pilotmaßstab in eine Großanlage noch nicht vollzogen. Großtechnisch realisiert sind bereits die Verfahren Crystalactor[®] (wird derzeit umgestellt auf MAP), FixPhos, LysoPhos, PhoStrip, NuReSys[®] und PHOSPAQ[™], wobei die Verfahren NuReSys[®] und PHOSPAQ[™] auf Abwässer der Lebensmittelindustrie angewandt werden.

Nach Aussagen der Verfahrensentwickler stehen die Kläranlagenbetreiber der Phosphorrückgewinnung grundsätzlich positiv gegenüber. Derzeit scheitert eine Umsetzung vorrangig an den Kosten und an den Risiken des Einsatzes einer oftmals nicht hinreichend erprobten Technologie. Zudem stellen langfristige Lieferverträge über die Abnahme von Klärschlammaschen oder aus heutiger Sicht fehlende Absatzmöglichkeiten für die Düngeprodukte Investitionshemmnisse dar. Auch die seit langem in der Diskussion befindliche novellierte Klärschlammverordnung [69] bildet wegen fehlender Rahmenbedingungen keine belastbare Basis für eine Entscheidungsfindung; eine ähnliche Aussage gilt für das in Arbeit befindliche neue EU-Düngemittelrecht [70].

In Bayern wird zurzeit an drei Standorten die großtechnische Umsetzung von Phosphorrückgewinnungsverfahren geplant. In Neuburg a. d. Donau wurde das P-RoC-Verfahren im halbtechnischen Maßstab an der Kläranlage erprobt; eine Umsetzung im Vollmaßstab wird geprüft. Die Stadt Nürnberg (Klärschlamm-Trocknung) hat sich für das Mephrec[®]-Verfahren ausgesprochen. Die Verantwortlichen der Kläranlage Straubing (Klärschlamm-Verbrennung) haben sich für das PASCH-Verfahren entschieden. Aufgrund des hohen Investitionsvolumens, der offenen Detailfragen und der technischen Unwägbarkeiten hängt das weitere Vorgehen in den genannten Fällen neben genehmigungsrechtlichen Fragen vor allem von einer finanziellen Zusage durch die öffentliche Hand oder der Bewilligung von Forschungsgeldern ab.

5.2 Rückgewinnungsprodukte und -raten

Die Tab. 15 nennt für die einzelnen Verfahren nach aktuellem Stand die zurückgewonnenen Phosphate und Rückgewinnungsraten bezogen auf die Ausgangsstoffe (Schlamm, Zentrat, Asche).

Bei der Behandlung von Faulschlamm oder Zentrat ist in den meisten Fällen Magnesiumammoniumphosphat (MAP bzw. Struvit) das bevorzugte Produkt, um die insbesondere bei einer biologischen P-Fällung auftretenden Inkrustationen in Leitungen oder Pumpen der Kläranlage zu unterbinden. Beim Seaborne-Verfahren entstehen zusätzlich Magnesium- und Magnesiumhydrogenphosphate. Die Verfahren AirPrex[®], Seaborne und P-RoC erzielen Rückgewinnungsraten von 10 – 20 %. Verantwortlich für diese vergleichsweise geringen Raten sind die geringen Phosphatkonzentrationen im Faulschlammwasser bzw. Zentrat und der limitierte Stoffübergang bei der Bildung schwerlöslicher Phosphate (Fällung). Für das Stuttgarter-Verfahren liegt die Rückgewinnungsrate bei maximal 50 %. Diese gegenüber dem vergleichbaren Seaborne-Verfahren deutlich höhere Ausbeute ist vor allem auf den niedrigeren pH-Wert bei der Laugung des Faulschlammes zurückzuführen.

Tab. 15: Art des Sekundärphosphats und Rückgewinnungsrate bezogen auf den Kläranlagenzulauf

	Verfahren	Rückgewinnungsprodukt	Rückgewinnungsrate
Schlamm	AirPrex[®]	MAP ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	10 %
	Crystalactor[®]	Ca-Phosphat/MAP	–
	EUPHORE	K-Phosphat	–
	FixPhos	MAP	0 % ^{*)}
	KREPRO	Fe-Phosphat	–
	LysoPhos	MAP	–
	Mephrec[®]	Calciumsilikatphosphat ($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5, 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	80 %
	NuReSys[®]	MAP	–
	PHOSPAQ[™]	MAP	70 – 95 %
	PhoStrip	MAP an Calcit bzw. Calciumsilikathydrat (CSH)	–
	Seaborne	MAP, Magnesiumhydrogenphosphat	10 – 20 %
	Stuttgarter-Verfahren	MAP	Bis zu 50 %
Zentrat	P-RoC	MAP an Calciumsilikathydrat (CSH)	12 %
	PEARL[®]	MAP	20 – 30 %
Asche	ASH DEC	Klärschlammasche und Rohphosphat aufgeschlossen, SM-abgereichert	80 %
	CleanMAP[®]	Mono-/Di-Ammonium-Phosphat	–
	LeachPhos	Ca-Phosphat	> 70 %
	PASCH	Ca- und Al-Phosphate	80 %
	P-Bac	Fe- und Ca-Phosphate	80 %
	RecoPhos[®]	Klärschlammasche aufgeschlossen mit H_3PO_4	80 %
	sePura	Klärschlammasche angereichert mit $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{CaCO}_3$	80 %

*) keine Abtrennung des Phosphats aus dem Klärschlamm

Das metallurgische Mephrec[®]-Verfahren, bei dem getrockneter Klärschlamm vergast wird, liefert ein Produkt ähnlich der Thomasschlacke (Calciumsilikatphosphat); es erreicht mit 80 % eine ähnlich hohe Rückgewinnungsrate wie die auf Klärschlammasche basierenden Verfahren, siehe unten.

Bei den auf Klärschlammasche basierenden Verfahren sind die bei der Klärschlammverbrennung entstehenden Calcium- und Magnesiumphosphate sowie untergeordnet Eisen-, Aluminiumphosphate die Ausgangsstoffe für die Rückgewinnungsprodukte. Die Rückgewinnungsraten der verschiedenen Behandlungsverfahren erreichen Werte zwischen 70 und 80 %.

5.3 Betriebsstoffe der Verfahren

In Tab. 16 sind die für die einzelnen Phosphat-Rückgewinnungsverfahren notwendigen Betriebsstoffe gegenübergestellt.

Betriebsstoffe zur Laugung (Aufschluss)

Der bei etlichen Verfahren durchgeführte Laugungsschritt (Aufschluss) wird oftmals mit Schwefel- (KREPRO, Seaborne, Stuttgarter-Verfahren, CleanMAP[®], LeachPhos, P-Bac) oder Salzsäure (EUPHORE, ASH DEC, PASCH) durchgeführt. Dabei werden die Säuren entweder direkt dem Prozess zugegeben oder im Prozess indirekt {thermisch aus Chloriden ($MgCl_2$): EUPHORE, ASH DEC; mikrobiell aus Schwefel: P-Bac⁷⁾} erzeugt.

Das Crystalactor[®]-Verfahren setzt Essigsäure zur Laugung ein, während beim RecoPhos[®]-Verfahren Phosphorsäure zugegeben wird. Letzteres führt zu einer Aufstockung des Phosphatgehalts.

Betriebsstoffe zur Fällung

Die MAP-Fällung wird im leicht basischen Milieu durchgeführt. Dazu wird der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge (Crystalactor[®], Seaborne, Stuttgarter-Verfahren, PEARL[®]) angehoben. Unter Zugabe von Magnesiumsalzen fällt MAP aus, da Ammonium-Stickstoff in ausreichendem Maß vorhanden ist.

Alternativ kann auf die Zugabe von Natronlauge verzichtet werden, wenn der pH-Wert durch andere Maßnahmen angehoben werden kann (AirPrex[®], FixPhos, LysoPhos, NuReSys, PHOSPAQ, PhoStrip).

Bei den Verfahren, die auf der Laugung von Klärschlammasche basieren, fällt kein MAP aus. Die im Klärschlamm enthaltenen Ammoniumverbindungen werden beim Verbrennungsprozess weitgehend zerstört oder in das Abgas überführt und sind damit für die MAP-Bildung nicht verfügbar.

Die Phosphorverbindungen in der Asche (vor allem Whitlockit) reagieren unter Einwirkung der direkt bzw. indirekt zugegebenen Säure (siehe oben) und Zugabe von Calciumverbindungen (LeachPhos, PASCH, P-Bac) zu Calciumphosphaten, im Falle des PASCH-Verfahrens auch zu Aluminiumphosphaten.

Einen Sonderfall stellt das Mephrec[®]-Verfahren dar. Durch Zugabe von Calciumhydroxid entstehen in dem metallurgischen Prozess Calciumsilikatphosphate (Thomasschlacke).

⁷⁾ Schwefelsäure wird durch Schwefel oxidierende Bakterien, z. B. der Gattung Acidithiobacillus, erzeugt. Diese Mikroorganismen gewinnen ihre Energie durch die Oxidation von elementarem Schwefel und erzeugen dabei Schwefelsäure. Beim P-Bac-Verfahren wird als Nährmedium elementarer Schwefel zugeführt. Der Prozess ist im Bergbau als „Acid Rock Drainage“ für die Laugung von Erzen bekannt.

Tab. 16: Übersicht über die bei den Verfahren eingesetzten Betriebsstoffe

Verfahren	Betriebsstoffe für Verfahrensschritt				
	Laugung	Fällung	SM-Abtrennung	Weitere	
Schlamm	AirPrex®	–	MgCl ₂	–	–
	Crystalactor®	C ₂ H ₄ O ₂	Ca(OH) ₂ , künftig NaOH, MgCl ₂	–	–
	EUPHORE	MgCl ₂	–	MgCl ₂	–
	FixPhos	–	–	–	CSH
	KREPRO	H ₂ SO ₄	FeCl ₃	–	–
	LysoPhos	–	MgCl ₂	–	–
	Mephrec®	–	–	Fe-Schrott	Koks, O ₂ , Ca(OH) ₂
	NuReSys®	–	MgCl ₂	–	–
	PHOSPAQ™	–	MgO	–	–
	PhoStrip	–	–	–	CaCO ₃ , CSH
	Seaborne	H ₂ SO ₄	NaOH, Mg(OH) ₂	Na ₂ S, H ₂ O ₂	–
	Stuttgarter-Verfahren	H ₂ SO ₄	NaOH, MgO	C ₆ H ₈ O ₇	–
Zentrat	P-RoC	–	–	–	CSH
	PEARL®	–	NaOH, MgCl ₂	–	–
Asche	ASH DEC	MgCl ₂	–	MgCl ₂	–
	CleanMAP®	H ₂ SO ₄	–	–	–
	LeachPhos	H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	–	–
	PASCH	HCl	Ca(OH) ₂ , künftig CaO	Alamin, n-TBP, Exxal, Ketrul, NH ₃ - Lösung, NH ₄ HCO ₃	FeCl ₃
	P-Bac	S	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	–
	RecoPhos®	H ₃ PO ₄	–	–	CaHPO ₄ , Ca ₃ (PO ₄) ₂
	sePura	–	–	–	–

Betriebsstoffe zur Schwermetallabtrennung

Die Schwermetallgehalte der Recyclingprodukte sind für die Einhaltung der Grenzwerte der Düngemittelverordnung [2] entscheidend. Das Erfordernis einer Schwermetallabtrennung hängt dabei nicht nur vom Rückgewinnungsprozess selbst ab, sondern auch von der Belastung des Klärschlammes bzw. der Klärschlammasche.

Die MAP-Verfahren beruhen auf der Ausfällung von Phosphat aus Klärschlamm/-wasser. Dabei werden keine nennenswerten Mengen an Schwermetallen in das Kristallgitter eingebaut; damit ist für die Phosphorrückgewinnung keine Schwermetallabtrennung notwendig.

Das Seaborne-Verfahren verfügt über die Option einer Schwermetallabtrennung, um durch Zugabe von Natriumsulfid die Schwermetalle als Sulfid zu fällen. Mit dieser Option lassen sich die Schwermetallgehalte im Ablauf der Kläranlage reduzieren.

Bei dem Mephrec[®]-Verfahren gehen leichtflüchtige Schwermetalle in das Abgas über, schwerflüchtige Metalle sammeln sich während des Schmelzvorgangs in einer separaten Phase. Diese wird von der Schlacke abgestochen. Um die Ausbildung einer metallischen Phase zu erreichen, war in der Versuchsanlage die Zugabe von Eisenschrott notwendig.

Klärschlammasche enthält verfahrensbedingt schwerflüchtige Schwermetalle, die beim Aufbereitungsprozess für eine Phosphorrückgewinnung mobilisiert werden. Damit diese Schwermetalle nicht in das Düngeprodukt gelangen, kann eine Abtrennung der Schwermetalle notwendig sein.

Beim ASH DEC-Verfahren werden Schwermetalle, die leichtflüchtige Metallchloride bilden, durch Zugabe von Magnesiumchlorid im Drehrohrofen in das Abgas überführt. Die Schwermetalle werden anschließend aus dem Abgas abgetrennt.

Aufwändig ist die Separation der Schwermetalle beim PASCH-Verfahren. Die bei der Laugung gelösten Schwermetalle werden mittels Flüssig/flüssig-Extraktion in eine organische Phase überführt. Aus dieser werden sie anschließend durch Zumischen einer Ammoniak-Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Die Schwermetallabtrennung aus der Flüssigphase stand nicht im Vordergrund der bisherigen Untersuchungen [71, S. 230].

Das P-Bac-Verfahren erreicht eine Schwermetallabtrennung durch die Zugabe von Calciumhydroxid. Derzeit werden Überlegungen zu einer sulfidischen Abtrennung angestellt.

Bei dem RecoPhos[®]- und sePura-Verfahren kommt keine Schwermetallabtrennung zur Anwendung.

Weitere Betriebsstoffe

Beim FixPhos-, PhoStrip- und P-RoC-Verfahren werden feste Calciumsilikathydrat-Phasen zugegeben, die mit dem im Abwasser oder Klärschlamm vorhandenen Phosphat zu Calciumphosphat-Phasen reagieren. Während der Freisetzung der Calciumionen aus dem Calciumsilikathydrat wird gleichzeitig der pH-Wert angehoben. Hierdurch kann sich zusätzlich MAP bilden, das sich an der festen Phase abscheidet. Dabei ist keine Zugabe von Natronlauge oder Magnesiumverbindungen erforderlich.

5.4 Reststoffe der Verfahren

An festen bzw. flüssigen Reststoffen der einzelnen Phosphorrückgewinnungsverfahren bleiben übrig (vergleiche Tab. 17):

- (i) Laugung: P-arme Faulschlämme und P-arme Klärschlammaschen,
- (ii) Schwermetallabtrennung: schwermetallhaltige Abgasreinigungsrückstände und Eisenlegierungen, ein Zentrat mit komplexierten Schwermetallen, ein Fe-reicher Reextraktionsrückstand und schwermetallhaltiges Abwasser,
- (iii) weitere Verfahrensschritte: P-arme Faulschlämme, ein Abgasreinigungsrückstand, neutralisiertes Prozesswasser und Natriumsulfat.

Mit Ausnahme des Stuttgarter- und PASCH-Verfahrens können die P-armen Faulschlämme und Klärschlammaschen den üblichen Entsorgungsweg (Verbrennung, Deponierung) gehen. Beim Stuttgarter-Verfahren entsteht bei der Laugung ein stark saurer Klärschlamm und bei der MAP-Fällung ein wässriger Überstand, in dem Metalle durch Zitronensäure komplexiert sind. Die Entsorgung dieser Reststoffströme ist großtechnisch noch nicht gelöst. Eine entsprechende Aussage gilt für das PASCH-Verfahren, bei dem ein Rückstand mit einem pH-Wert von Null und ein ammoniakreiches schwermetallhaltiges Abwasser entstehen.

Inwieweit die bei dem Mephrec[®]-Verfahren entstehenden Reststoffe als Wertstoffe genutzt werden können, hängt im Großmaßstab stark von der Prozessführung ab und ist derzeit schwer einschätzbar. Ähnlich ist der schwermetallhaltige Abgasreinigungsrückstand bei dem ASH DEC-Verfahren zu bewerten.

Bei FixPhos, RecoPhos[®] wie bei sePura werden keine Stoffströme aus dem Klärschlamm bzw. aus der -asche ausgeschleust, so dass keine Reststoffe zu entsorgen sind.

Tab. 17: Übersicht über die bei den Verfahren entstehenden Reststoffe

Verfahren	Reststoffe aus Verfahrensschritt			
	Laugung	Schwermetallabtrennung	Weitere	
Schlamm	AirPrex®	–	–	P-armer Faulschlamm
	Crystalactor®	P-armer Faulschlamm	–	–
	EUPHORE	–	SM-haltiger Abgasreinigungsrückstand	–
	FixPhos	–	–	–
	KREPRO	P-armer Faulschlamm	–	–
	LysoPhos	–	–	P-armer Faulschlamm
	Mephrec®	–	SM-haltige Eisenlegierung	Abgasreinigungsrückstand
	NuReSys®	–	–	P-armer Faulschlamm
	PHOSPAQ™	–	–	P-armer Faulschlamm
	PhoStrip	–	–	P-armer Faulschlamm
	Seaborne	P-armer Faulschlamm	SM-haltiger Schlamm	–
	Stuttgarter-Verfahren	P-armer Faulschlamm (pH 2)	Zentrat mit komplexierten SM	–
Zentrat	P-RoC	–	–	P-armer Faulschlamm
	PEARL®	–	–	P-armer Faulschlamm
Asche	ASH DEC	–	SM-haltiger Abgasreinigungsrückstand	–
	CleanMAP®	P-arme Klärschlammasche	–	Analog PASCH
	LeachPhos	P-arme Klärschlammasche	–	–
	PASCH	P-arme Klärschlammasche (pH 0)	SM-haltiges Abwasser, Fe-reicher Reextraktionsrückstand	Neutralisiertes Prozesswasser
	P-Bac	P-arme Klärschlammasche	SM-Rückstand	Na ₂ SO ₄
	RecoPhos®	–	–	–
	sePura	–	–	–

5.5 Verfahren im Einzelnen

5.5.1 AirPrex®-Verfahren

Das Verfahren wurde für die Abwasserbehandlung im Klärwerk Berlin-Waßmannsdorf (1 Mio. EW) entwickelt. In der Kläranlage kam es nach Einführung der Bio-P-Elimination, bei der Phosphat aus dem Abwasser durch Mikroorganismen im aeroben Milieu entfernt wird, zur Rücklösung des Phosphats in dem abschließenden anaerob ablaufenden Faulungsprozess. Daraus resultierten hohe Phosphatfrachten im Faulschlammwasser, die zu einer Ausfällung der Phosphate – z. B. als Struvit (MAP) – an den Rohrleitungsoberflächen (innen) führten. Mit den hohen Phosphatgehalten ging eine schlechtere Entwässerbarkeit des Faulschlammes einher. Um diesen verfahrenstechnischen Schwierigkeiten zu begegnen, entschloss man sich, den Phosphor nicht nur aus dem Abwasser zu entfernen, sondern auch aus dem Faulschlamm.

Dazu wurde in den Verfahrensablauf ein Reaktionsbehälter für den Faulschlamm voll (nicht im Bypass) integriert. Durch das Einblasen von Luft wird aus dem Faulschlamm Kohlendioxid ausgetrieben (CO₂-Strippung), wodurch sich der pH-Wert von 7,2 auf 8 erhöht. Durch die gleichzeitige Zugabe von Magnesiumchlorid fällt MAP aus [72]. Nachdem anfangs die MAP-Kristalle mit dem Schlamm entsorgt wurden, wird das MAP inzwischen über einen Hydrozyklon vom Schlamm abgetrennt und als Düngeprodukt vermarktet. Generell hat sich die MAP-Fällung nicht vorrangig als P-Rückgewinnungsverfahren etabliert, sondern sie ist vielmehr eine notwendige Folge der Bio-P-Elimination. Bei einer chemischen P-Elimination durch Eisen- oder Aluminiumverbindungen ist die MAP-Fällung hinfällig, da die Phosphate schon durch Eisen bzw. Aluminium festgelegt sind.

Der tägliche Zulauf an Phosphor in das Klärwerk Waßmannsdorf beträgt 2.355 kg P [72, S. 1ff.], davon gehen 2.153 kg P in den Faulschlamm; die MAP-Fällung reduziert den P-Gehalt im Faulschlammwasser von 310 mg/l auf 50 mg/l (–84 %). Nach [73] werden jährlich rund 900 Mg MAP-Dünger produziert. Die Vermarktung des Düngers erfolgt zum einen durch die Berliner Wasserbetriebe unter dem Namen „Berliner Pflanze“ und zum anderen direkt an die Landwirtschaft über einen Nürnberger Düngemittelvertrieb [74].

Die AirPrex®-Technologie vertreibt die Firma Pollution Control Service GmbH, Hamburg. Neben Berlin und Mönchengladbach-Neuwerk (995 Tsd. EW) ist eine weitere Anlage in den Niederlanden (Kläranlage Echten, 190 Tsd. EW) in Betrieb. Eine Anlage in Amsterdam (Kläranlage Amsterdam-West, 1 Mio. EW) mit einer Kapazität von 4 – 5 Mg/Tag MAP befindet sich in Bau (Fertigstellung 2014 geplant). In Deutschland ist die Anwendung an zwei Kläranlagen, in Braunschweig (Kläranlage Steinhof, 275 Tsd. EW) und Uelzen (Kläranlage Uelzen, 83 Tsd. EW), geplant [73]. Der Abwasserverband Wolfsburg hat Interesse am Verfahren bekundet. Weiterhin gibt es Interessenten aus den USA. So ist eine Anlage für Denver mit einer Kapazität von 4.500 m³/Tag Klärschlamm angedacht.

Die weltweiten Patentrechte liegen bei der Firma cnp-Technology Water and Biosolids Corp., Kenosha, Wis. [75].

Künftige Ziele sind neben einer weiteren Optimierung des Verfahrens, z. B. die weitere Aufreinigung des Phosphats, eine zentrale Vermarktung des MAP. Seitens der SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH, Lutherstadt Wittenberg, existiert Interesse an der Entwicklung eines Mehrnährstoffdüngers unter Verwendung des MAP-Produktes.

AirPrex®	+	Einfache Technologie
	+	An etlichen Kläranlagen erprobtes Verfahren
	+	Neben Magnesiumchlorid keine Zusatzchemikalien
	-	Bio-P-Fällung notwendig
	-	Geringes Rückgewinnungspotenzial: 10 – 12 %
	-	Mikrobiologische Unbedenklichkeit ungeklärt

5.5.2 Mephrec®-Verfahren

Es handelt sich um ein metallurgisches Verfahren in einem Schachtreaktor (Kupolofen), in dem der Schmelzvergasungsprozess (Gegenstrom) bei Temperaturen um 2.000 °C abläuft. Das Verfahren wurde an einer Kleinkupolofenanlage (lichte Weite Ofenschacht 0,4 m, Schütthöhe 2,0 m) der TU Bergakademie Freiberg im Batchbetrieb (circa 400 kg/Ansatz) demonstriert [67]. Die P-haltigen Einsatzstoffe (unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Klärschlamm, -asche und Tiermehl) wurden mit Bindemitteln (z. B. Zement) brikiert. Damit wird sichergestellt, dass das sich Richtung Schmelze bewegendes Schüttgut {Briketts, Satzkoks und Gusseisen (für die metallische Phase)} im Gegenstrom von den Schmelzgasen erwärmt und die organischen Bestandteile der Briketts vergast werden, während die mineralischen Bestandteile in die Schmelze wandern. Der Schmelzprozess wird durch den Satzkoks und das Einblasen von Heißwind und technischem Sauerstoff (Verhältnis Luft : technischer Sauerstoff ≈ 10 : 1) aufrecht erhalten. Die Abstichtemperatur für die in einem Wasserbad abgeschreckte und glasig erstarrte Phosphatschlacke – daneben fällt eine schwermetallhaltige Metallschmelze an – betrug im Mittel 1.450 °C. Das Düngeprodukt Phosphatschlacke weist einen Gesamtgehalt von rund 10 % P₂O₅ auf, mineralogisch handelt es sich bei der düngewirksamen Verbindung um ein Calciumsilikatphosphat (3CaO·P₂O₅, 2CaO·SiO₂) [76]. Die Zitronensäurelöslichkeit wird mit rund 90 % angegeben.

Ausgehend von den Versuchsergebnissen [67, 76] gehen die Verfahrensentwickler für den Entsorgungsmaßstab von einem Schmelzschachtofen (1,7 m lichte Weite, wirksame Schütthöhe 3,5 m) mit einer Durchsatzleistung von 4 Mg/h an Klärschlammbricketts und 0,6 Mg/h an Satzkoks aus. Für den Schmelz- und Vergasungsprozess sind 2.600 m³/h Heißwind und 340 m³/h technischer Sauerstoff erforderlich. Es entstehen circa 2,8 Mg/h Schlackegranulat mit 15,5 % P₂O₅.

Die Stadtentwässerung und Umweltanalytik Nürnberg plant eine großtechnische Anlage an dem Standort Klärwerk Nürnberg.

Mephrec®	+	Hohe P-Rückgewinnungsrate: 80 %
	+	Energetische Nutzung des Synthesegases
	-	Komplexe, im Entsorgungsmaßstab nicht erprobte Hochtemperaturtechnologie
	-	Hoher Energieeinsatz (Koks, Sauerstoff)
	-	Optimierungspotenzial in Bezug auf quasi-kontinuierlichen Prozess
	-	Entwicklungsstand: Technikumsmaßstab

5.5.3 Seaborne-Verfahren

Das Verfahren wurde von der Fa. Seaborne EPM AG, Owschlag, an einer Pilotanlage am Firmensitz entwickelt und sollte an der Kläranlage Gifhorn (50 Tsd. EW) im Entsorgungsmaßstab realisiert werden [77]. Die mittels Bio-P und Eisen gefällten Phosphate werden mit Schwefelsäure aus dem Faulschlamm zurückgelöst. Aus dem Zentrat der mechanischen Faulschlammmentwässerung werden mit Natriumsulfid die Schwermetalle gefällt und abgetrennt. Unter Zugabe von Natronlauge (Anhebung des pH-Wertes) und Magnesiumhydroxid fallen Magnesiumphosphate (Ammonium- und Hydrogenphosphat) aus. Als letzter Verfahrensschritt wird nach pH-Anhebung mit Natronlauge das im Überstand gelöste Ammoniak mit Luft gestrippt und mit Schwefelsäure Diammoniumsulfat gebildet.

An der Kläranlage Gifhorn wurden alle Rückgewinnungsstufen installiert. Die seit der Inbetriebnahme auftretenden Probleme (apparate- und prozesstechnischer Art bei der fest-flüssig-Trennung sowie Ausfällungen an der Stripp-Kolonne) ließen sich unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten (Verhältnismäßigkeit) nicht abstellen und führten schließlich trotz vielfältiger Prozessoptimierungen zu einer Außerbetriebnahme der Schwermetallabscheidung und der Ammoniak-Strippung [78].

Nach Aussage des Kläranlagenbetreibers sind die Vorlagebehälter für die Säure zu klein und die Reaktionsbehälter zu groß dimensioniert. Die Tagesproduktion liegt bei 500 kg Düngemittel mit 16 % P_2O_5 . Bei einem pH-Wert von 5 in der Extraktionsstufe liegt die Rückgewinnungsrate bezogen auf den Kläranlagenzulauf bei 10 – 20 %.

Derzeit wird der Dünger direkt an Landwirte abgegeben; der Absatz erfolgte zeitweise über den Landhandel. Die Rückgewinnung kann momentan kostendeckend betrieben werden. Dies ergibt sich in erster Linie aus dem Einsparpotenzial, das eine bessere Entwässerbarkeit, eine geringere Rückbelastung des Schlammes und Personaleinsparungen in der Schlammbehandlung mit sich bringt. Die Gesamtinvestition für die Rückgewinnung und den Umbau und Erweiterung vorhandener Anlagentechnik beläuft sich auf 7,5 Mio. €. Die Hälfte davon hat das Land Niedersachsen aufgebracht.

Die Firma Seaborne hat mittlerweile alle Aktivitäten im Bereich des Phosphorrecycling eingestellt. Das auf der Kläranlage in Gifhorn betriebene abgeänderte Verfahren ist unter dem Namen Gifhorner-Verfahren bekannt.

Seaborne	+	Modulartiger Aufbau
	+	Erprobtes Verfahren
	-	Rückgewinnungspotenzial abhängig vom pH-Wert, bei pH 5: 10 – 20 %
	-	Hoher apparatetechnischer Aufwand
	-	Hoher Einsatz verschiedener Chemikalien
	-	Schwermetall-Abtrennung und Stickstoff-Rückgewinnung unwirtschaftlich

5.5.4 Stuttgarter-Verfahren

Dieses Verfahren wurde vom Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Wasserrecycling der Universität Stuttgart entwickelt und ist in einer Pilotanlage in der Verbandskläranlage des AZV Raum Offenburg im Teilstrom (5 % des Faulschlamm, entspricht 8 Tsd. EW) realisiert [79]. Die P-Fällung erfolgt auf chemischem Weg mittels Eisensalzen. Um das Phosphat wieder in Lösung zu bringen, wird der Faulschlamm vor der Entwässerung mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4,5 angesäuert. Der Faulschlamm wird auf einen Trockenrückstand von 30 – 35 % entwässert. Dem Zentrat wird Zitronensäure zur Komplexbildung von Schwermetallen und Eisen zugesetzt. Weiterhin erfolgt eine Zugabe von Magnesiumoxid, das sich in dem sauren Milieu löst. Die Anhebung des pH-Wertes auf 7 – 8,5 mittels Natronlauge führt zu einer Ausfällung von MAP.

Die Pilotanlage produziert täglich rund 50 kg MAP. Der entwässerte Faulschlamm mit pH-Werten um 4,5 sowie der schwermetallreiche Überstand aus der MAP-Fällung gehen in den Klärprozess zurück. Bei einem Scale-up des Verfahrens ist die Rückführung dieser beiden Reststoffströme wegen der Auswirkungen auf den Prozess nicht möglich; eine Lösung dieses Problems steht aus.

Stuttgarter-Verfahren	+	Direkt an bestehende Klärtechnik adaptierbar
	+	Rückgewinnungspotenzial: bis 50 %
	–	Technologisch aufwändiges Verfahren
	–	Hoher Einsatz verschiedener Chemikalien
	–	Entsorgung der Rückstände (saurer Faulschlamm, schwermetallreicher Überstand) ungelöst
	–	Verfahren bislang in Teilstrom erprobt

5.5.5 P-RoC-Verfahren

Ausgangspunkt des Verfahrens ist das Zentrat mit einer Phosphat-Konzentration von 30 – 60 mg/L (gelöstes ortho-Phosphat) aus der Entwässerung des ausgefaulten Schlamm. In einem Rührreaktor wird dem Zentrat Calciumsilikathydrat (CSH) zugegeben; pro Kubikmeter ist knapp 1 kg CSH erforderlich. Das CSH setzt Calciumionen frei, die mit Phosphat zu dem Kristallisationsprodukt Calciumphosphat reagieren. Dieses scheidet sich an der Oberfläche der festen CSH-Phase ab. Zusätzlich werden während der Freisetzung der Calciumionen auch Hydroxidionen gebildet, die den pH-Wert der Suspension anheben. Dadurch fällt gelöstes Phosphat an der CSH-Phase auch als MAP aus. In [80] finden sich Hinweise, dass es in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Abwassers auch zur Bildung anderer P-Phasen wie Brushit, Hydroxyapatit oder Calciumphosphat kommen kann.

Das Verfahren wurde vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, entwickelt [81]. In Zusammenarbeit mit der Stadt Neuburg an der Donau sowie den Firmen Cirkel GmbH & Co.KG, Haltern, und HeidelbergCement AG, Heidelberg, wurden eine Anlage im halbtechnischen Maßstab sowie zwei Pilotanlagen auf dem Klärwerksgelände der Stadt Neuburg/Donau realisiert.

Sowohl im halbtechnischen Maßstab wie in der Pilotanlage konnten bis zu 60 % des Phosphors aus dem Zentrat (12 % bezogen auf den Kläranlagenzulauf) entfernt werden. Bei einer jährlichen Zentratmenge von 50.000 m³ ergibt sich ein CSH-Bedarf von circa 40 Mg pro Jahr. Der Preis für das CSH wird mit 600 €/Mg angegeben.

Auf Grundlage der Ergebnisse der Pilotanlagen hat die Stadt Neuburg/Donau die Planung für eine Anlage im Entsorgungsmaßstab am Standort der kommunalen Kläranlage (67 Tsd. EW) in Auftrag gegeben.

P-RoC	+	Direkt an bestehende Klärtechnik adaptierbar
	+	Einfache Technologie, auch für kleinere Kläranlagen geeignet
	+	Gängige Zusatzchemikalie aus Baustoffindustrie
	–	Geringes Rückgewinnungspotenzial: 12 %
	–	Zentratsinhaltsstoffe können Kristallbildung inhibieren
	–	Verfahren bislang in Teilstrom (Pilotanlage) „manuell“ erprobt

5.5.6 PEARL[®]-Verfahren

Das Verfahren, mit Unterstützung diverser Firmen an der University of British Columbia, Vancouver (BC), entwickelt und heute von der Fa. Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc., Vancouver (BC), vertrieben, setzt am Zentrat des ausgefaulten Schlammes an. In einem Wirbelschichtreaktor werden MAP-Kristalle vom Zentrat fluidisiert. Durch Zugabe von Magnesiumchlorid fällt MAP (Struvit) aus dem Zentrat aus. Die MAP-Kristalle wachsen und sedimentieren am Reaktorboden. Gegebenenfalls ist die Zudosierung von Natronlauge notwendig, um den optimalen pH-Bereich von 7,2 – 8,0 zu erreichen. Die teilweise Rückführung des Zentrats erlaubt die Einstellung der Bedingungen (Verweilzeit der MAP-Kristalle etc.) im Reaktor. Die MAP-Partikel (Granulat) werden am unteren Teil des Reaktors abgezogen und anschließend getrocknet; sie sind direkt als Dünger einsetzbar. Für einen wirtschaftlichen Betrieb nennt die Fa. Ostara einen minimalen Gehalt an ortho-Phosphat von 75 mg/L im Zentrat. Als typische Ablaufkonzentration werden 20 – 30 mg/L angegeben, wobei geringere Gehalte verfahrenstechnisch möglich sind. Das erzeugte Produkt „Crystal Green[®]“ ist ein sehr reines MAP, da kaum Schwermetalle in das Kristallgitter eingebaut werden.

Der Hersteller bietet zwei Betreibermodelle – Kauf oder Leasing – an. Bei beiden Modellen erfolgt der Vertrieb des MAP-Produktes durch die Fa. Ostara.

Zusätzlich bietet die Fa. Ostara den Prozess WASSTRIP[®] an, ein Verfahren, das die Bildung von MAP während der anaeroben Faulung reduzieren soll. Dazu werden vor dem Faulprozess Phosphat (und Magnesium) in Lösung gebracht und abgetrennt. Diese Lösung wird mit dem Zentrat (Faulschlamm-entwässerung) dem PEARL[®]-Reaktor zugeführt. Dadurch soll eine Rückgewinnungsrate bezogen auf den Kläranlagenzulauf von bis zu 45 % erzielt werden.

Neben der PEARL[®]-Demonstrationsanlage in Edmonton sind in Nordamerika sieben und eine erste europäische Anlage in London in Betrieb. Die Fa. Ostara gibt weiter an, dass drei Anlagen in Nordamerika und eine in Europa in Planung sind.

PEARL[®]	+	Einfache Technologie
	+	An etlichen Kläranlagen erprobtes Verfahren
	+	Geringe Anzahl an Chemikalien
	–	Bio-P-Fällung notwendig
	–	Geringes Rückgewinnungspotenzial: maximal 30 %. Mit WASSTRIP-Prozess: 45 %
	–	Betreibermodelle ausschließlich unter dem „Dach“ von Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.

5.5.7 sePura-„Verfahren“

Die Firma sePura GmbH, Würzburg, vertreibt neben Chemikalien auch Düngemittel aus Primär- und Sekundärrohstoffen. Es werden Klärschlammaschen (Rostverbrennung) der Firma Emter GmbH, Altenstadt, sowie Aschen aus der Klärschlamm-Wirbelschichtverbrennungsanlage des Zweckverbandes Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm, verarbeitet. Die Aschen werden keinem Aufschlussverfahren unterzogen, sondern durch Additive mit Nährstoffen angereichert. Die Klärschlammasche der Firma Emter wird mit Kaliumsulfat aus der Biodieselherstellung versetzt. Der PKS-Dünger wird unter dem Produktnamen soliPur[®] angeboten.

Die Klärschlammasche aus Neu-Ulm wird mit Kalk angereichert. Aus patentrechtlichen Gründen vertreibt die Fa. sePura den phosphathaltigen Kalkdünger nicht mehr; er wird von der Firma DüKa Düngekalkgesellschaft mbH, Barbing, hergestellt und von der Firma DüKa weiterhin unter dem Namen DOLOPHOS[®] verkauft. Die Verkaufspreise liegen bei 60 €/Mg für das Produkt DOLOPHOS[®] und bei 120 €/Mg für das Produkt soliPur[®] (Preisstand 08/2012). Im Jahr 2012 vermarktete die Fa. SePura von Januar bis August 3.000 Mg Klärschlammaschedünger (soliPur[®] und DOLOPHOS[®]) in der Landwirtschaft.

sePura	+	Erprobtes, technologisch einfaches Verfahren
	+	Geringe Investitionskosten
	+	Keine Reststoffe
	-	Der Klärschlammverbrennung nachgeschaltetes „Verfahren“ (Mischung von Klärschlammaschen)
	-	Keine weitere Schwermetallabtrennung
	-	Produkteigenschaften maßgeblich von den Ascheeigenschaften bestimmt

5.5.8 RecoPhos[®]-Verfahren

Beim RecoPhos[®]-Verfahren, entwickelt von der Fa. reco-phos Consult GmbH, Jävenitz, werden Klärschlammaschen mit Phosphorsäure aufgeschlossen und gegebenenfalls um weitere Nährstoffe ergänzt. Die Mischung wird homogenisiert und getrocknet. Die Granulierung erfolgt dabei während der Trocknung. Anschließend wird der Dünger in eine Fein-, Mittel- und Grobfraktion klassiert. Laut der Offenlegungsschrift zum Patent des Verfahrens [82] kommt für den Aufschluss der Asche neben Phosphorsäure in einigen Anwendungsbeispielen auch Schwefelsäure infrage. Optional ist die Zugabe weiterer Makronährstoffe wie Harnstoff, Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat/-phosphat möglich. Die Sulfate reagieren während des Aufschlusses zu Gips, der mit dem Wasser aus der Phosphorsäure-Lösung als Granulat aushärtet.

In Zusammenarbeit mit der Chemischen Fabrik Tangermünde – inzwischen insolvent – wurden im Jahr 2012 am Standort Tangermünde 4.000 Mg Düngemittel produziert. Der einzige bis dahin verfügbare Dünger war ein reiner P-Dünger mit einem P₂O₅-Gehalt von 38 %.

Die Firma reco-phos Consult GmbH plant eine Neuanlage mit einer Kapazität von 4 Mg/h in Schönebeck/Elbe. Als mögliche Herkunft der Klärschlammaschen sind Berlin/Ruhleben und Nürnberg (Fa. remineral Rohstoffverwertung & Entsorgung GmbH & Co. KG, Duisburg) im Gespräch. Die Entwickler arbeiten außerdem an einer Rückgewinnung von Eisen und Aluminium für den Wiedereinsatz als Fällmittel und an einer Abtrennung silikatischer Anteile von der Asche. Der Firma reco-phos Consult GmbH wurde im November 2012 der Rohstoffeffizienzpreis verliehen [83]. Im Juni 2013 bekam das Verfahren den „IQ Innovationspreis Mitteldeutschlands“ [84].

RecoPhos®	+	Erprobtes, technologisch einfaches Verfahren
	+	Keine Reststoffe
	+	Flexibel in Bezug auf Mehrstoffdünger
	-	Voraussetzung: Klärschlammverbrennung (Mischung von Klärschlammaschen)
	-	Keine weitere Schwermetallabtrennung
	-	Produkteigenschaften maßgeblich von den Ascheeigenschaften bestimmt

5.5.9 P-Bac-Verfahren

In einem Rührreaktor werden in einem Schwefelsubstrat schwefeloxidierende sowie phosphatanreichernde Mikroorganismen kultiviert. Dabei entsteht Schwefelsäure, die als Laugungslösung dient. In einem Perkolator wird die Klärschlammasche mit der Laugungslösung berieselt. Ist die Rücklösung des Phosphors abgeschlossen, wird der pH-Wert leicht angehoben. Die phosphatakkumulierenden Mikroorganismen werden aktiv, nehmen Phosphat aus der Laugungslösung auf und speichern die Energie als Polyphosphat. Neben der Einlagerung in die Zelle kommt es zu einer Phosphatanlagerung an den Mikroorganismen. Durch Zentrifugation wird ein phosphatreicher Schlamm abgetrennt, der nach der Trocknung direkt als Dünger verwertet werden kann. Aus der Laugungslösung werden die Schwermetalle durch Zugabe von Calciumhydroxid ausgefällt. Die gereinigte und neutralisierte Lauge kann zurückgeführt und erneut als Substrat verwendet werden. Zur Begrenzung der Sulfatkonzentration ist eine Umkehrosmose zur Entsalzung notwendig. Neben Laborversuchen wurde das Verfahren im halbtechnischen Maßstab mit 8 – 10 m³ Klärschlammasche getestet. Produziert wurden Eisen- und Calciumphosphat.

Die Grundzüge des P-Bac-Verfahrens sind im Rahmen des Forschungsvorhabens „Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm“ (PASCH-Verfahren) an der RWTH Aachen unter Mitarbeit der Firma inocre® Umwelttechnik GmbH entstanden [71]. Die Firma hat dieses Verfahren auf eigene Kosten weiterentwickelt [85]. Seit 2012 ist inocre® eine Abteilung der Fritzsche Umwelttechnik GmbH und Co. KG, Großhelfendorf.

P-Bac	+	Technologisch einfaches Verfahren
	+	Hohe P-Rückgewinnungsrate: 80 %
	+	Schwermetallabtrennung
	-	Voraussetzung: Klärschlammverbrennung
	-	Mikrobiologischer Prozess erfordert für Stabilität konstante Milieubedingungen
	-	Entwicklungsstand: Labormaßstab

5.5.10 PASCH-Verfahren

Das Verfahren wurde an der RWTH Aachen entwickelt [71]. Grundlage ist die Laugung von Klärschlammasche. Gegenüber der bei anderen Verfahren typischen Laugung mit Schwefelsäure kommt beim PASCH-Verfahren verdünnte Salzsäure zur Anwendung. Nach der Laugung wird der feste Rückstand gewaschen; das Waschwasser kann zur Verdünnung der Laugungslösung wieder eingesetzt werden. In so genannten Mixer-Settler-Einheiten wird die mit Phosphat und Schwermetallen beladene salzsaure Lösung mit einer organischen Phase gemischt (Mixer); in einer Entmischungszo-

ne (Settler) bilden sich aus der Dispersion kohärente Phasen. Während das Phosphat in der wässrigen Phase verbleibt, werden die Schwermetalle in die organische Phase überführt. Das Phosphat wird mittels Kalkmilch als Calciumphosphat ausgefällt.

Die Schwermetalle werden mit einer Ammoniak-Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung aus der organischen Phase ausgefällt. Diese kann nach einer „Reaktivierung“ mit Salzsäure ebenfalls wiederverwendet werden. Die organische Phase ist ein Mehr-Komponenten-Gemisch mit unterschiedlichen Löslichkeiten der Einzelkomponenten; bei Zugabe von wässrigen Phasen (salzsaure Lauge, Salzsäure) ändert sich aufgrund des Stoffübergangs deren Zusammensetzung, was eine Überwachung und Zudosierung der organischen Einzelkomponenten erfordert.

Im Entsorgungsmaßstab soll die Kalkmilch zur Fällung des Phosphats durch die Löslichmachung von Branntkalk (Calciumoxid) gewonnen werden. Dieser wird außerdem zur Neutralisation der sauren Abwässer benötigt.

PASCH	+	Hohe P-Rückgewinnungsrate: 80 %
	+	Schwermetallabtrennung, gegebenenfalls -rückgewinnung
	-	Voraussetzung: Klärschlammverbrennung
	-	Technologisch komplexes Verfahren
	-	Hoher Einsatz verschiedener Chemikalien
	-	Entwicklungsstand: Labormaßstab

5.5.11 ASH DEC-Verfahren

In diesem Rückgewinnungsverfahren, entwickelt von der Fa. ASH DEC Umwelt AG, Wien, wird Klärschlammmasche mit Magnesiumchlorid und Wasser zu Pellets gepresst. Diese werden in einem Drehrohrofen auf rund 1.000 °C erhitzt. Dabei wandeln sich die Phosphatphasen der Klärschlammmasche in pflanzenverfügbare Formen um. Die Schwermetalle bilden Chloride (flüchtig) und werden mit dem Abgas ausgetragen. Das aus dem Drehrohrofen austretende Düngemittel ist bereits granuliert und kann direkt verwendet werden. In einer zweiten Variante wird anstelle des Magnesiumchlorids Natriumcarbonat (Soda) als Zuschlagstoff eingesetzt. Dabei bildet sich ein Düngemittel ähnlich dem Rhenania-Phosphat ($3\text{CaNaPO}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$). Die Abtrennung von Schwermetallen (insbesondere Kupfer) ist in dieser Variante nur bedingt zufriedenstellend.

Von 2008 – 2010 war in Leoben (A) eine Pilotanlage in Betrieb. Dort wurden 230 Mg Mehrnährstoffdünger für den Verkauf unter dem Namen PhosKraft® produziert. Derzeitig sind großtechnische Anlagen für Brandenburg und Zürich in der Diskussion.

ASH DEC	+	Hohe P-Rückgewinnungsrate: 80 %
	+	Schwermetallabtrennung, gegebenenfalls -rückgewinnung
	-	Voraussetzung: Klärschlammverbrennung
	-	Hoher Fremdenenergiebedarf für Drehrohrprozess
	-	Reststoffe aus Abgasreinigung
	-	Entwicklungsstand: Technikumsmaßstab

5.5.12 Weitere Verfahren

Neben den in den Abschnitten 5.5.1 bis 5.5.11 im Einzelnen dargestellten Verfahren, deren Phosphor-Rückgewinnungsprodukte untersucht wurden, existiert eine Reihe weiterer Rückgewinnungstechnologien. Diese sind entweder in ihrer Technologie anderen Verfahren sehr ähnlich, am Markt nicht mehr verfügbar oder konnten mangels Verfügbarkeit eines Rückgewinnungsprodukts nicht weiter untersucht werden.

Das **Crystalactor**[®]-Verfahren wurde bereits in den 1980er Jahren von der Firma DHV Water BV, Amersfoort, Niederlande, entwickelt und diente vorrangig zur Wasserenthärtung. Durch Zugabe von Essigsäure zum Klärschlamm wurde eine Rücklösung des Phosphors erreicht. Der Schlamm wurde anschließend entwässert und das Zentrat unter Zugabe von Kalkmilch und Sand (als Impfkristall) in einen Wirbelbettreaktor aufgegeben. Das Endprodukt war ein Calciumphosphat. Aktuell erfolgt unter Zugabe von Magnesiumchlorid und Natronlauge die Umstellung des Verfahrens auf die Produktion von MAP.

Das Redox-Verfahren **EUPHORE** der Firma EuPhoRe GmbH, Münster, ähnelt in seiner Technologie weitgehend dem ASH DEC-Verfahren. Anstelle Klärschlamm kommt Klärschlammasche zum Einsatz. Die thermische Behandlung im Drehrohr erfolgt in zwei Stufen: Anfangs wird durch reduzierende Bedingungen eine Pyrolyse bei circa 750 °C angestrebt, gefolgt von einer oxidativen Nachverbrennung bei 1.100 °C. Wie beim ASH DEC-Verfahren besteht die Möglichkeit, unter Zugabe von Salzen wie Magnesiumchlorid die Schwermetalle zu mobilisieren und über die Gasphase abzutrennen.

Im **FixPhos**-Verfahren, entwickelt am Institut IWAR der TU Darmstadt, kommt wie beim P-RoC-Verfahren (siehe Abschnitt 5.5.5) Calciumsilikathydrat zum Einsatz. Das Verfahren wird in der Kläranlage Hildesheim angewandt. Im Unterschied zum P-RoC-Verfahren erfolgt jedoch keine Abtrennung des beladenen Calciumsilikathydrats. Somit stellt dieses Verfahren keine P-Rückgewinnung im eigentlichen Sinn dar.

Im **KREPRO**-Verfahren der Firma Kemira Kemi AB, Helsingborg (SE), wird Klärschlamm unter Zugabe von Schwefelsäure auf über 100 °C erhitzt. Mit Hilfe von Eisenverbindungen und durch Anhebung des pH-Werts kommt es zur Ausfällung von Eisenphosphat. Eine großtechnische Umsetzung war in Malmö, Schweden, geplant. Aufgrund mangelnder Eignung des Eisenphosphats als Düngemittel wurde das Projekt aufgegeben.

Das **LysoPhos**-Verfahren der Firma Pollution Control Systems Inc., Milford (OH), stellt eine Erweiterung des AirPrex[®]-Verfahrens (siehe Abschnitt 5.5.1) dar. Dabei kommen neben der eigentlichen P-Rückgewinnung zwei weitere Verfahrensmodule hinzu: LysoGest für eine Trennung von Primär- und Überschussschlamm und Lysotherm für eine thermische Hydrolyse des Überschussschlammes. Beide Verfahrensmodule steigern die Rückgewinnungsrate gegenüber dem AirPrex[®]-Verfahren. Derzeit erfolgt eine großtechnische Umsetzung auf der Kläranlage in Lingen im Rahmen des BMUB-Umweltinnovationsprogrammes „Plus-Energie-Kläranlage mit Phosphorrückgewinnung“.

Das **NuReSys**[®]-Verfahren wird von der Firma Nutrients Recovery Systems bvba in Waregem, Belgien, vertrieben. Es findet vor allem in der Behandlung von Abwässern aus der Kartoffel verarbeitenden Industrie, zur Behandlung kommunaler Abwässer und von Rückständen aus der pharmazeutischen Industrie Anwendung. Derzeit sind sechs Anlagen in Betrieb. Diese produzieren rund 4 – 4,5 Mg/d Struvit (200 Mg/Jahr). Wie beim AirPrex[®]-Verfahren (siehe Abschnitt 5.5.1) ist eine Bio-P-Elimination Voraussetzung. Unter Verwendung von Magnesiumsalzen und einer Anhebung des pH-Werts zur Ausfällung von Struvit gleicht die Technologie weitgehend anderen MAP-Gewinnungsverfahren.

Das **PHOSPAQ**TM-Verfahren der Firma Paques bv, EL Balk, Niederlande, ist ebenfalls ein Verfahren zur MAP-Ausfällung für Abwässer aus der Kartoffel verarbeitenden Industrie. Als Fällmittel kommt Magnesiumoxid zum Einsatz.

Das **PhoStrip**-Verfahren, vertrieben von der Firma Multi Umwelttechnologie AG, Aue/Sachsen, stellt eine Variante der klassischen Bio-P-Elimination dar, die um eine P-Fällung mittels Calcit oder Calciumsilikathydrat (Tobermorit) erweitert wurde. Es wird an Kläranlagen in Deutschland (zwei) und Österreich (drei) eingesetzt.

Das **CleanMAP**[®]-Verfahren der Firma EasyMining Sweden AB, Uppsala, basiert wie das PASCH-Verfahren (siehe Abschnitt 5.5.10) auf einer Lösung des Phosphors mit Schwefelsäure und einer anschließenden Abtrennung mittels Lösungsmittelextraktion. Angegeben wird eine Anwendbarkeit sowohl für Klärschlamm- als auch für Aschen von Schlachtnebenprodukten und von Stalldung.

Im **LeachPhos**-Verfahren der Firma BSH Umweltservice AG, Sursee (CH), wird Klärschlammasche mit Schwefelsäure behandelt, um den Phosphor in Lösung zu bringen. Nach einer Fest-Flüssig-Trennung erfolgt die Fällung des Phosphors mittels Calcium- oder Natriumhydroxid. An der Klärschlammverbrennungsanlage in Bern wurden in einem großtechnischen Pilotversuch 6 Mg getrocknetes Calciumphosphat produziert.

6 Analyse der Klärschlammaschen und Rückgewinnungsprodukte

Die Proben umfassen kommunale Klärschlammaschen aus den bayerischen Monoverbrennungsanlagen Altstadt (Rostverbrennung SOG), München, Neu-Ulm (Wirbelschichtverbrennung M, NU) und Straubing (Rostverbrennung SR). Weiterhin wurden zwei kommunale Klärschlammaschen (Wirbelschicht) aus Balingen (Vergasung BL) und einer baden-württembergischen Großstadt (Verbrennung KAK) untersucht. Zwei Proben aus bayerischen Verbrennungsanlagen (Wirbelschicht KAI_I, KAI_II) mit einem hohen Industrieschlammanteil rundeten das Untersuchungsprogramm ab. Die analysierten Rückgewinnungsprodukte werden unterteilt in P-Dünger⁸⁾,

- die das Phosphat als MAP-Fällungsprodukt enthalten (AirPrex[®], Seaborne, Stuttgarter-Verfahren, P-RoC),
- die in einem metallurgischen Prozess aus Klärschlamm gebildet werden (Mephrec[®]),
- die die Klärschlammasche einer thermischen Aufbereitung unterziehen (ASH DEC),
- die das in der Klärschlammasche enthaltene Phosphat mikrobiell zurückgewinnen (P-Bio; fünf Proben, wobei die beiden Proben P-Bio1 aus einer Charge stammen),
- die die Klärschlammasche vollständig in das Düngeprodukt übernehmen (RecoPhos, KA_M).

Bei den Recyclingdüngern handelt es sich vielfach um Produkte (P-RoC, Mephrec[®], Ash Dec, P-Bio, RecoPhos), die aus Anlagen im Entwicklungsstadium (Technikumsmaßstab) stammen. Es ist davon auszugehen, dass sich die Produkteigenschaften bei einem Scale-up mit Optimierung und Übergang vom diskontinuierlichen in den kontinuierlichen Betrieb durchaus ändern können. Dies gilt auch für die Düngermischungen (KA_M) aus/mit Klärschlammaschen, die eine Marktnische auf dem Düngemarkt abdecken.

In den Proben wurden die Phosphatgehalte (siehe Abschnitt 6.1) sowie weitere Makronährstoffe wie Stickstoff und Schwefel (siehe Abschnitt 6.3.2 und 6.3.3) untersucht. Entscheidend für die Düngewirkung und das Nährstoffverhalten im Boden sind die Verfügbarkeiten der verschiedenen Nährstoffe für die Pflanzenernährung (siehe Abschnitt 6.3 und 7); für die Bestimmung der Phosphatlöslichkeiten existieren einschlägige Untersuchungsmethoden [3, Kap. 4.1.1 – 4.1.7]. Daneben sind auch die in der Düngemittelverordnung [2, S. 2516] genannten Schwermetallgrenzwerte (Arsen, Blei, Cadmium, Nickel, Quecksilber, Thallium) sowie die Mindest- und Höchstgehalte der als Spurennährstoffe wirkenden Schwermetalle (Kupfer, Zink [2, S. 2510]) einzuhalten, siehe Abschnitt 6.4.

⁸⁾ Der Begriff „Dünger“ wird in diesem Bericht auch für Produkte verwendet, die noch keine Zulassung als Dünger besitzen.

6.1 Phosphatlöslichkeit nach Düngemittelverordnung [2]

Während die Pflanzenverfügbarkeit von Makronährstoffen wie Stickstoff oder Kalium generell unkritisch ist, unterliegt die Verfügbarkeit des Phosphors in Abhängigkeit der Düngemittel und der biologisch-chemischen Bodenprozesse großen Schwankungen.

Die Düngemittelverordnung kennt elf Phosphatlöslichkeiten (z. B. ammoncitrat-, mineralsäure-, wasser-, in Ameisensäure oder Zitronensäure lösliches Phosphat) [2, Anlage 2, Tab. 4]. Die ermittelten Phosphatlöslichkeiten sollen die Pflanzenverfügbarkeiten und damit die Düngewirkung abbilden und somit eine effiziente Düngung gewährleisten zur Vermeidung von P-Bilanzüberschüssen im Boden. Die „genormten“ Laborprüfmethoden nach den Vorgaben der VDLUFA [3, Kap. 4.1.1 – 4.1.7] lassen vergleichbare Aussagen auf einer einheitlichen Untersuchungsgrundlage zu; inwieweit die Ergebnisse die realen Verhältnisse im Boden hinsichtlich der Düngewirkung unterschiedlicher Dünger tatsächlich widerspiegeln, bleibt offen [86].

Für die unterschiedlichen Phosphatdüngemittel (z. B. P-, NP-, PK-, NPK-Dünger) schreibt die Düngemittelverordnung die zu bestimmenden Löslichkeiten vor [2, Anlage 1, Abschnitte 2 und 5; Anlage 2, Tab. 5]. Die Phosphatdünger bestimmter Ausgangsstoffe werden in [2, Anlage 2, Tab. 6] gesondert erwähnt {im Wesentlichen Dünger aus der Verbrennung von Stoffen tierischer Herkunft bzw. von Klärschlämmen, der Phosphatfällung sowie der Schmelzvergasung (Mephrec[®]-Verfahren)}. Für diese Düngemittel sind nach Düngemittelverordnung [2, Anlage 2, Tab. 5] folgende Phosphatlöslichkeiten zu bestimmen: Gesamtphosphat (mineralsäurelöslich) sowie wasser- und zitronensäurelösliches Phosphat.

Bei den in den folgenden Abschnitten dargestellten Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen vorschriftsgemäß an nicht gemahlene oder gesiebte Originalproben vorgenommen wurden. Dadurch können sich bei gleichem Chemismus durch andere Gefüge oder Korngrößensamensetzungen der Proben abweichende Löslichkeiten ergeben. Da es sich ferner um ein sehr inhomogenes Probenspektrum handelt, besteht die Möglichkeit, dass die Lösungskapazität eines Eluenten durch die begleitende Ionenfracht unterschiedlich gesättigt wird. Dies kann dazu führen, dass durch eine einmalige Elution nicht der gesamte Anteil der eigentlich löslichen P-Spezies erfasst wird. Inwieweit die zur Verfügung gestellten Proben tatsächlich einem qualitätsgesicherten Produkt eines ausgereiften technischen Verfahrens entsprechen, bleibt offen.

6.1.1 pH-Wert

In Abb. 4 sind die nach [87, Methode A 5.1.1] in 0,01 molarer Calciumchlorid-Lösung ermittelten pH-Werte dargestellt.

Die kommunalen Klärschlammaschen weisen pH-Werte im Bereich von 7 – 12 auf; mitunter streuen die Werte einer Anlage relativ stark (bis zu 3 pH-Einheiten). Dieser Befund kann unter Umständen in der Alterung der Aschen begründet sein (Carbonatisierung führt zu einer Erniedrigung des pH-Werts). Die Aschen aus der Vergasung kommunaler und die aus der Verbrennung industrieller Klärschlämme sind mit pH-Werten um 12 stark basisch.

Bei den Düngeprodukten fallen die niedrigen pH-Werte zwischen 2,5 und 4 des ASH DEC- (die mit Rohphosphat versetzte Probe), RecoPhos[®]- und P-Bio-Produktes (sauer gefälltes Phosphat) auf; diese gehen auf den im jeweiligen Verfahren integrierten sauren Aufschluss {Zugabe von Säure(bildnern) bzw. mikrobielle Säurebildung} zurück. Die beiden restlichen ASH DEC-Proben und die zweite untersuchte P-Bio-Probe (alkalisch gefälltes Phosphat) sind dagegen stark alkalisch. Bei den MAP-, Mephrec[®]- sowie Mischungsprodukten aus Klärschlammaschen (KA_M) liegt der pH-Wert um bzw. über 8.

Bei den konventionellen Düngern zeigen die mit Schwefel- bzw. Phosphorsäure aufgeschlossenen harterdigen Rohphosphate (Super- bzw. Triplesuperphosphat) entsprechend niedrige pH-Werte um 3,5, während geglähtes harterdiges Rohphosphat (Thomasphosphat) stark alkalisch und aufgemahlenes weicherdiges Rohphosphat (Hyperphosphat) neutral reagiert.

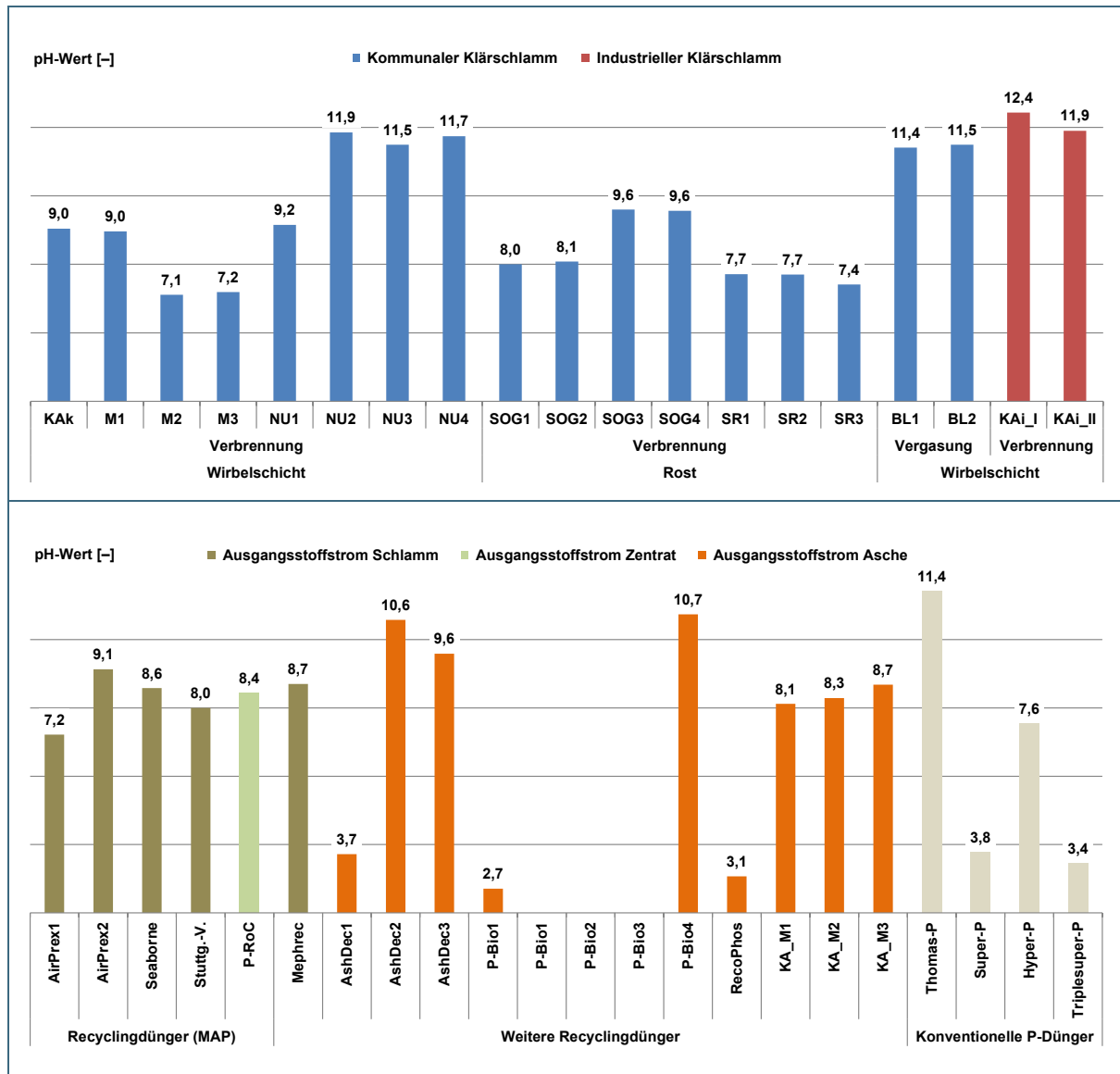


Abb. 4: pH-Werte der untersuchten Klärschlammaschen (oben) und der Klärschlammdünger sowie von konventionellen P-Düngern (unten)

6.1.2 Gesamtphosphat (Methode: Mineralsäurelösliches Phosphat)

Die P-Gesamtgehalte – angegeben als P_2O_5 -Gehalt (1 mg P entspricht 2,29 mg P_2O_5) – sind in Abb. 5 dargestellt. Die Proben wurden gemäß [3] mit Schwefelsäure aufgeschlossen (\equiv Mineralsäurelösliches Phosphat) und der Phosphorgehalt mittels ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma mit optischem Atomemissionsspektrometer) analysiert. Bei sechs Proben (grau hinterlegte Werteangaben) wurde auf Röntgenfluoreszenzanalysen (Feststoffanalysen) zurückgegriffen, da für den Nassaufschluss kein Probenmaterial zur Verfügung stand. Sämtliche Proben, bei denen die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Anwendung kam, wurden gefriergetrocknet. Eine Datenauswertung unterschiedlicher Aufschlussverfahren (Mineralsäure-, Königswasseraufschluss versus Röntgenfluoreszenzanalyse) bei 33 Proben belegt, dass es sich bei den RFA-Werten durchaus um belastbare Daten handeln kann.

Die Phosphatgehalte werden in erster Linie vom Abwasser und dem Klärprozess (z. B. Bio-P-Verfahren) bestimmt.

Die P_2O_5 -Gehalte bewegen sich für die kommunalen Klärschlammaschen aus Verbrennungsanlagen (drei mit Wirbelschicht-, zwei mit Rostverbrennung) zwischen 16 und 28 % (7 – 12 % P) und decken sich mit unabhängig gewonnenen Daten deutscher und niederländischer Klärschlammaschen [6, 88]. Die Proben gleicher Anlagen wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten genommen. Dabei fällt auf, dass die Wirbelschicht- gegenüber den Rostverbrennungssaschen stärkere P-Gehaltsschwankungen aufweisen und insgesamt um wenige Prozentpunkte höher liegen. Demgegenüber weisen die Aschen aus industriellen Klärschlämmen deutlich niedrigere Phosphatgehalte im einstelligen %-Bereich auf.

Die Phosphatgehalte der Recyclingdünger zeigen gegenüber den reinen Verbrennungs-/Vergasungsprodukten kommunaler Klärschlämme eine deutlich größere Schwankungsbreite. Die P-Recyclingdünger aus der Phosphat-Fällung erreichen Werte von 13,2 (P-RoC) bis 27 % (AirPrex[®]); sie liegen damit im Bereich kommunaler Klärschlammaschen.

Das Mephrec[®]-Produkt aus dem metallurgischen Vergasungsprozess von Klärschlamm weist gegenüber den Recyclingdüngern als auch gegenüber den Klärschlammaschen einen Phosphat-Gehalt im unteren Bereich auf.

Bei den Düngeprodukten aus Klärschlammasche fallen die hohen Gehalte des ASH DEC- (eine Probe) und des RecoPhos[®]-Produktes auf. Sie resultieren bei ASH DEC aus der Zugabe von Rohphosphat und bei RecoPhos[®] aus dem Aufschluss mit Phosphorsäure.

Ebenfalls eine sehr hohe Anreicherung besitzt das sauer gefällte P-Bio-Produkt (P-Bio1); es basiert auf einem Aufschluss von Klärschlammasche und das Phosphat wird selektiv mikrobiell abgetrennt. Dies führt zu einem Produkt hoher Reinheit.

Die Produkte KA_M weisen niedrigere P-Gehalte als die Ausgangsaschen (hier Klärschlammaschen aus NU und SOG) auf. Die niedrigeren Gehalte resultieren unter Umständen aus einer Beimischung von Makronährstoffen wie Kaliumsulfat und Kalk als Zuschlag.

Die konventionellen P-Dünger zeigen in Bezug auf Mineralsäurelöslichkeit Phosphatwerte wie die Recyclingdünger (Thomas-, Super-Phosphat), das Triplesuperphosphat erreicht fast 49 %, während das Phosphat des Hyperphosphats praktisch nicht Mineralsäurelöslich ist. Damit deckt sich der Wertebereich nach oben mit den in [89] für Dünger mit P_2O_5 -Gehalt größer als 5 % gemachten Angaben.

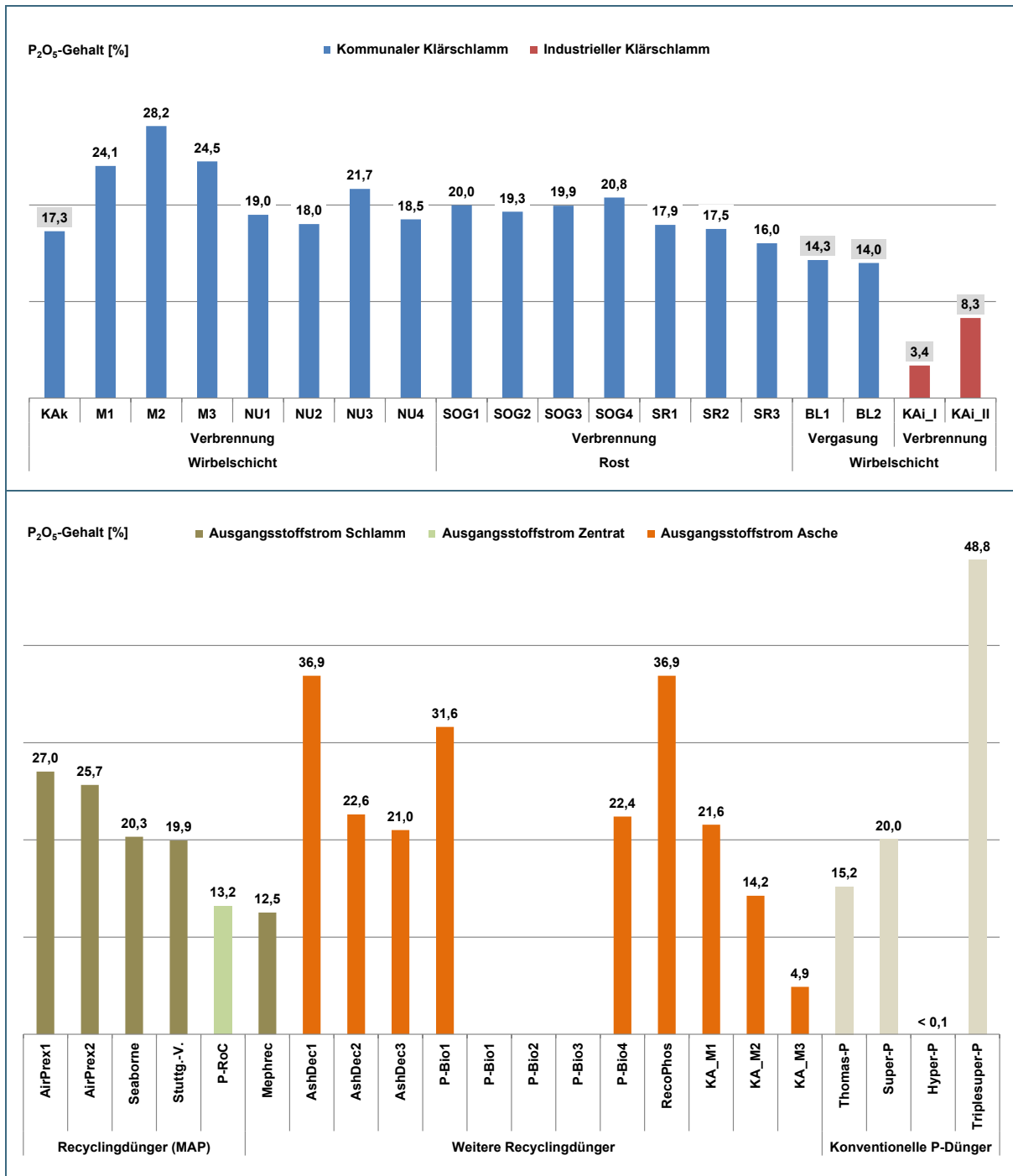


Abb. 5: P₂O₅-Gehalte der mit Mineralsäure (Schwefelsäure) aufgeschlossenen Proben bezogen auf die Trockensubstanz. Grau hinterlegte Gehaltsangaben: Analysenmethode Röntgenfluoreszenz anstelle Schwefelsäureaufschluss/induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Atomemissionsspektrometrie

6.1.3 Wasserlösliches Phosphat

Die Abb. 6 zeigt den wasserlöslichen Anteil am mineralensäurelöslichen Gesamtphosphat (siehe Abb. 5).

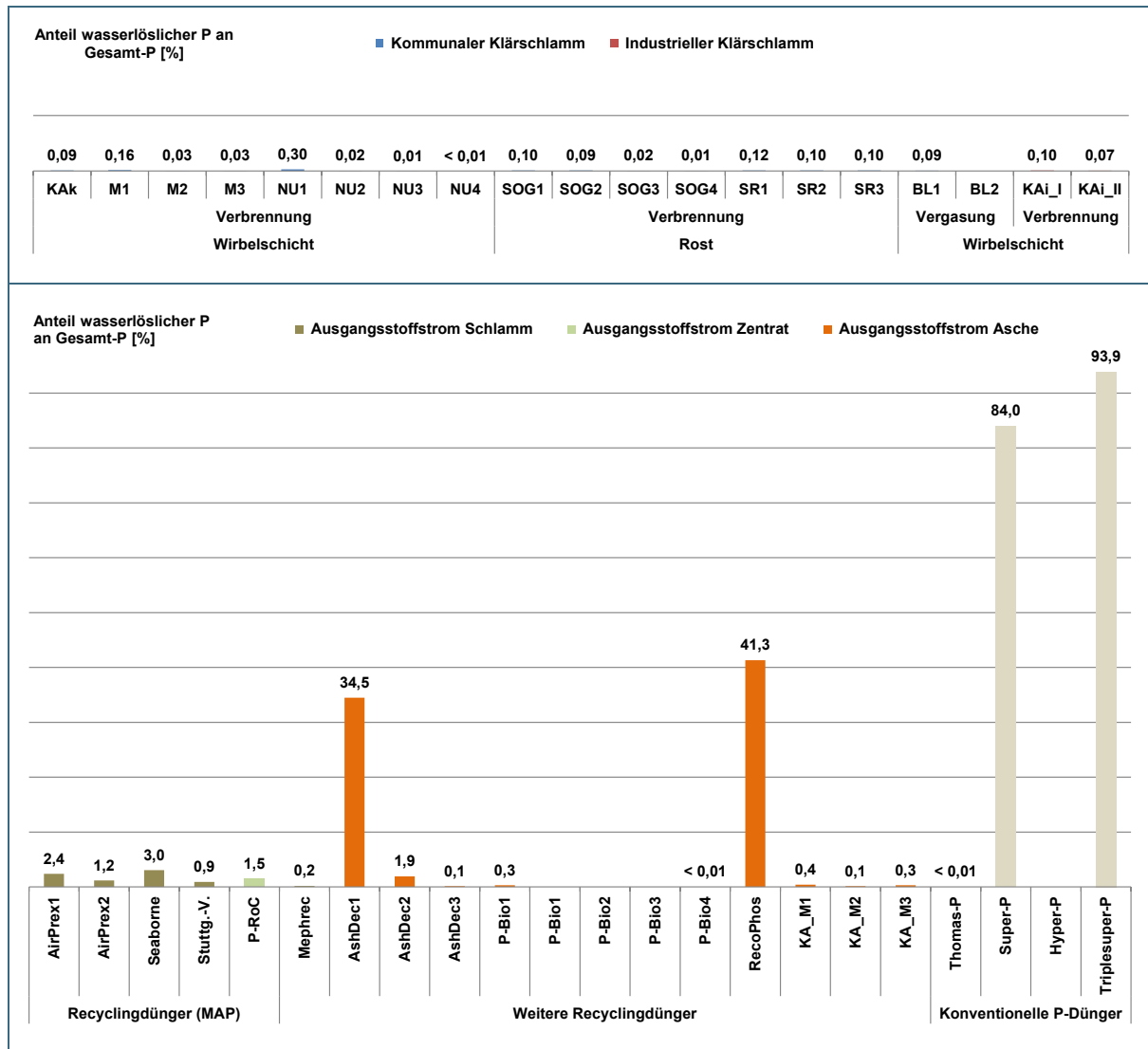


Abb. 6: Anteil wasserlösliches Phosphat bezogen auf mineralensäurelösliches Phosphat

Bei sämtlichen Verbrennungs-/Vergasungsprodukten ist kaum eine Wasserlöslichkeit des Phosphats festzustellen ($\ll 1\%$), da bei diesen (teil-)oxidativen thermischen Prozessen vorwiegend schwer in Wasser lösliche Phosphatmineralphasen gebildet werden [90].

Die MAP-Produkte besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit im einstelligen Prozentbereich.

Das Mephrec[®]-Produkt zeigt in Wasser gegenüber den Klärschlammaschen eine etwas höhere Phosphatlöslichkeit (eine Größenordnung) im einstelligen Promille-Bereich.

Unter den Recyclingdüngeprodukten weist eine Probe des ASH DEC-Verfahrens und die RecoPhos[®]-Probe eine nennenswerte Phosphatlöslichkeit in Wasser auf. Bei beiden Proben resultiert die Löslichkeit aus dem niedrigen pH-Wert der wässrigen Suspension (vergleiche Abschnitt 6.1.1). Bei der Probe P-Bio1 reicht der niedrige pH-Wert nicht aus, um das sauer gefällte Phosphat in Lösung zu bringen.

Bei den konventionellen Düngern zeigen die mit Säure aufgeschlossenen Dünger einen hohen Anteil wasserlöslichen Phosphats (siehe auch Abschnitt 6.1.1).

6.1.4 Zitronensäurelösliches Phosphat

In Abb. 7 ist der zitronensäurelösliche Anteil an Gesamtphosphat dargestellt.

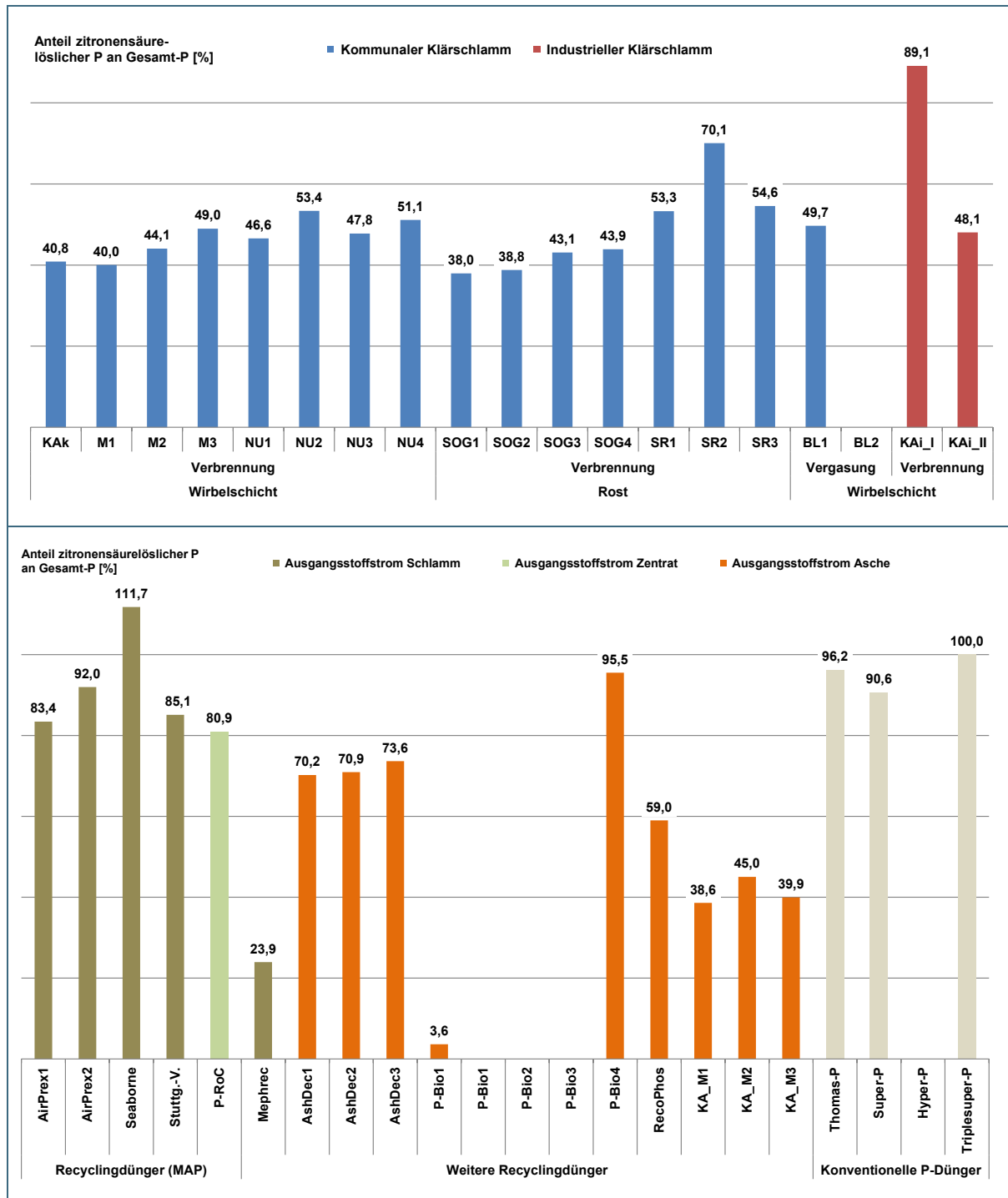


Abb. 7: Anteil zitronensäurelösliches Phosphat bezogen auf mineralensäurelösliches Phosphat

Aufgrund der Säurewirkung und der Neigung zur Komplexbildung löst Zitronensäure gegenüber Wasser deutlich mehr an Phosphaten. Bei den kommunalen Klärschlammaschen liegen die Werte meist

zwischen 38 und 55 %. Die Phosphate der Aschen aus der Verbrennung industrieller Klärschlämme weisen trotz der geringen P-Gehalte (siehe Abschnitt 6.1.2) eine mittlere bzw. sehr hohe Zitronensäurelöslichkeit auf.

Bei den Düngeprodukten variiert die Zitronensäurelöslichkeit sehr stark. Die MAP-Produkte, die eine sehr geringe Wasserlöslichkeit von Phosphat besitzen (vergleiche Abb. 6), zeigen eine umso höhere Zitronensäurelöslichkeit; die Werte liegen zwischen 80 und 112 % {bei der Seaborne-Probe war Zitronensäure gegenüber Mineralsäure (Schwefelsäure) das stärkere Laugungsmittel}. Das Mephrec[®]-Produkt liegt mit rund 24 % im Vergleich zu den Klärschlammaschen als auch den Recyclingdüngern im unteren Bereich der Phosphatlöslichkeit in Zitronensäure. Das ASH DEC- und RecoPhos-Produkt besitzen eine geringere Zitronensäurelöslichkeit als die MAP-Produkte, jedoch eine höhere als unbehandelte Klärschlammasche. Während die Proben P-Bio1 (sauer gefälltes) und P-Bio4 (alkalisch gefälltes Phosphat) kaum eine Wasserlöslichkeit von Phosphat zeigen (vergleiche Abb. 6), weist die Probe 1 eine geringe, die Probe 4 eine fast vollständige Zitronensäurelöslichkeit auf. Um den Unterschied in der Löslichkeit zu erklären, müssten die einzelnen Löslichkeiten der in einem Röntgendiffraktogramm zu bestimmenden Mineralphosphate bekannt sein. Die Proben KA_M liegen annähernd in der Größenordnung der Klärschlammausgangsaschen (NU bzw. SOG), was in den Zuschlagsstoffen begründet sein kann.

Die konventionellen P-Dünger zeigen erwartungsgemäß hohe Zitronensäurelöslichkeiten von über 90 %. Das Hyperphosphat besitzt auch einen zitronensäurelöslichen Anteil an Phosphat (nicht dargestellt wegen fehlender Bezugsgröße mineralensäurelösliches Gesamtphosphat).

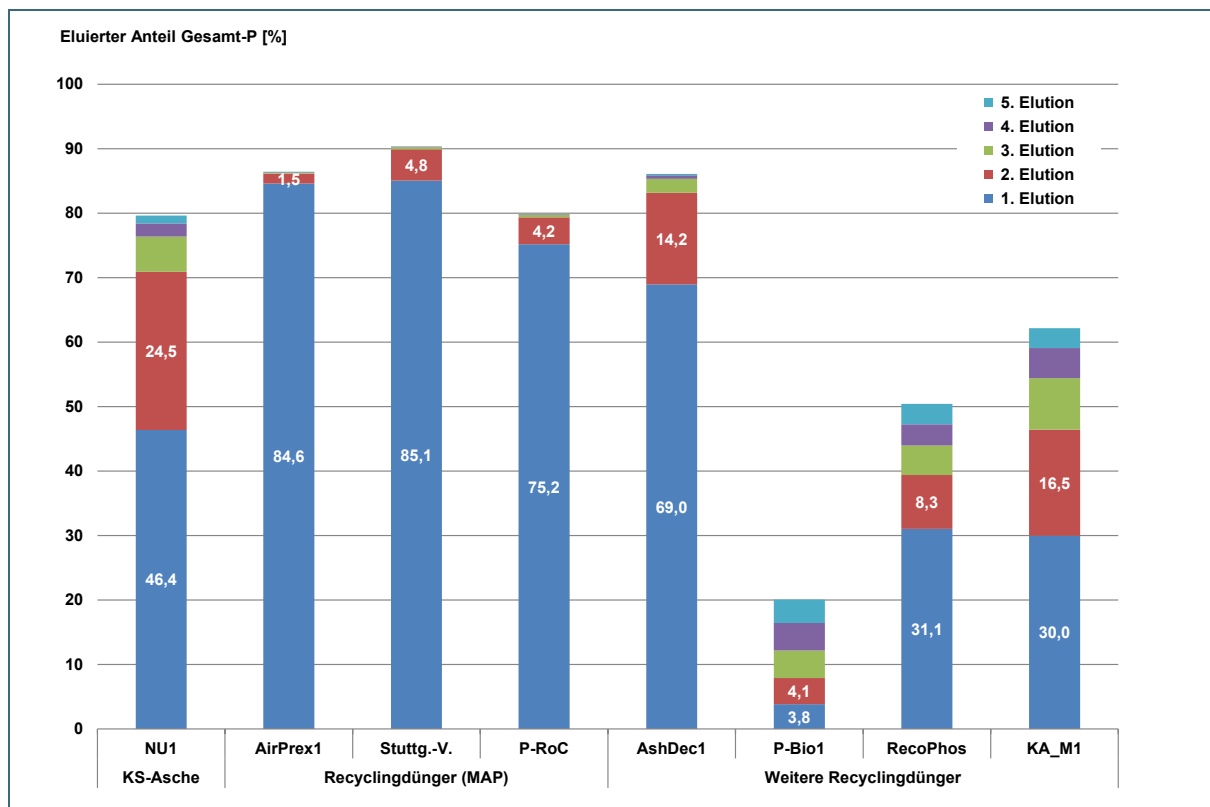


Abb. 8: Anteil zitronensäurelösliches Phosphat bei sequenzieller Mehrfachelution mit Zitronensäure

Inwieweit bei einer einmaligen Elution der gesamte im Eluenten lösliche Phosphatanteil erfasst wird, wurde anhand von acht Proben (eine Klärschlammasche, sieben Düngeprodukte) untersucht. Dazu wurden die Proben in einem separaten Ansatz fünf Mal sequenziell mit zweiprozentiger Zitronensäure

eluiert. Die Ergebnisse der ersten Elution (siehe Abb. 8) sind aufgrund der grundsätzlich gegebenen Schwankungsbreite von Elutionsansätzen nicht deckungsgleich mit den Werten der Zitronensäurelöslichkeitsuntersuchungen (vergleiche Abb. 7). Die in Abb. 8 dargestellten Ergebnisse geben ein differenziertes Bild: Die MAP-Recyclingdünger setzen bereits bei der ersten Elution über 94 % des Phosphats frei. Mit der zweiten Elution werden insgesamt über 99,3 % eluiert. Bei dem Recyclingdünger aus dem ASH DEC-Verfahren werden bei zwei Elutionen 96,6 % an Phosphat erfasst, während bei der Klärschlammasche NU und den -proben/-produkten (P-Bio1, RecoPhos[®], KA_M1) das eluierbare Potenzial an Phosphat nach fünf Elutionen noch nicht erreicht ist.

Das unterschiedliche Lösungsverhalten bei dieser mehrfachen Elution lässt es nötig erscheinen, die Bewertung der Phosphatlöslichkeit neuartiger Düngemittel mittels etablierter Methoden kritisch zu hinterfragen, insbesondere wenn daraus die Düngewirksamkeit abgeleitet wird.

6.1.5 Alkalisch-ammoncitratlösliches Phosphat

Die Abb. 9 zeigt den alkalisch-ammoncitratlöslichen Anteil am Gesamtphosphat (mineralsäurelöslich). Dieses Verfahren wird laut [3, Kap. 4.1.5] zur Untersuchung von mineralischen Mehrstoff-, Phosphatdüngern etc. angewandt.

Im Vergleich zu den in den Abb. 6 und Abb. 7 dargestellten wasser- und zitronensäurelöslichen Phosphatanteilen nimmt das alkalisch-ammoncitratlösliche Phosphat eine Mittelstellung ein. Die Mehrzahl der untersuchten Klärschlammverbrennungsaschen liegt im Bereich bis 20 %; einzelne Proben aus gleichen Anlagen zeigen teilweise deutlich höhere Werte. Die Klärschlammvergasungsprodukte besitzen nahezu keine Löslichkeit. Die Aschen aus der Verbrennung industrieller Klärschlämme zeigen ebenfalls stark unterschiedliche Löslichkeiten.

Bei den MAP-Recyclingdüngern besitzen die Proben P-RoC und Seaborne die höchsten alkalisch-ammoncitratlöslichen Anteile von über 60 %, während das Stuttgarter-Verfahren um ein Drittel und das AirPrex-Verfahren um zwei Drittel niedrigere Werte erreichen. Mit nicht einmal 1 % ist die Phosphatlöslichkeit des Mephrec[®]-Produkts in alkalischer Ammoniumcitratlösung extrem niedrig. Bis auf eine Probe erreichen die mit Säure aufgeschlossenen ASH DEC- und P-Bio-Düngerproben Werte zwischen 45 und 61 %. Der RecoPhos[®]-Dünger besitzt einen löslichen Phosphatanteil von nahezu 80 %, während die Proben KA_M1 bis KA_M3 unter 20 % liegen.

Die konventionellen P-Dünger haben Löslichkeiten zwischen 50 und 88 %; das Hyperphosphat weist eine sehr geringe Alkalisch-Ammoncitratlöslichkeit (nicht dargestellt wegen fehlender Bezugsgröße mineralsäurelösliches Gesamtphosphat) auf.

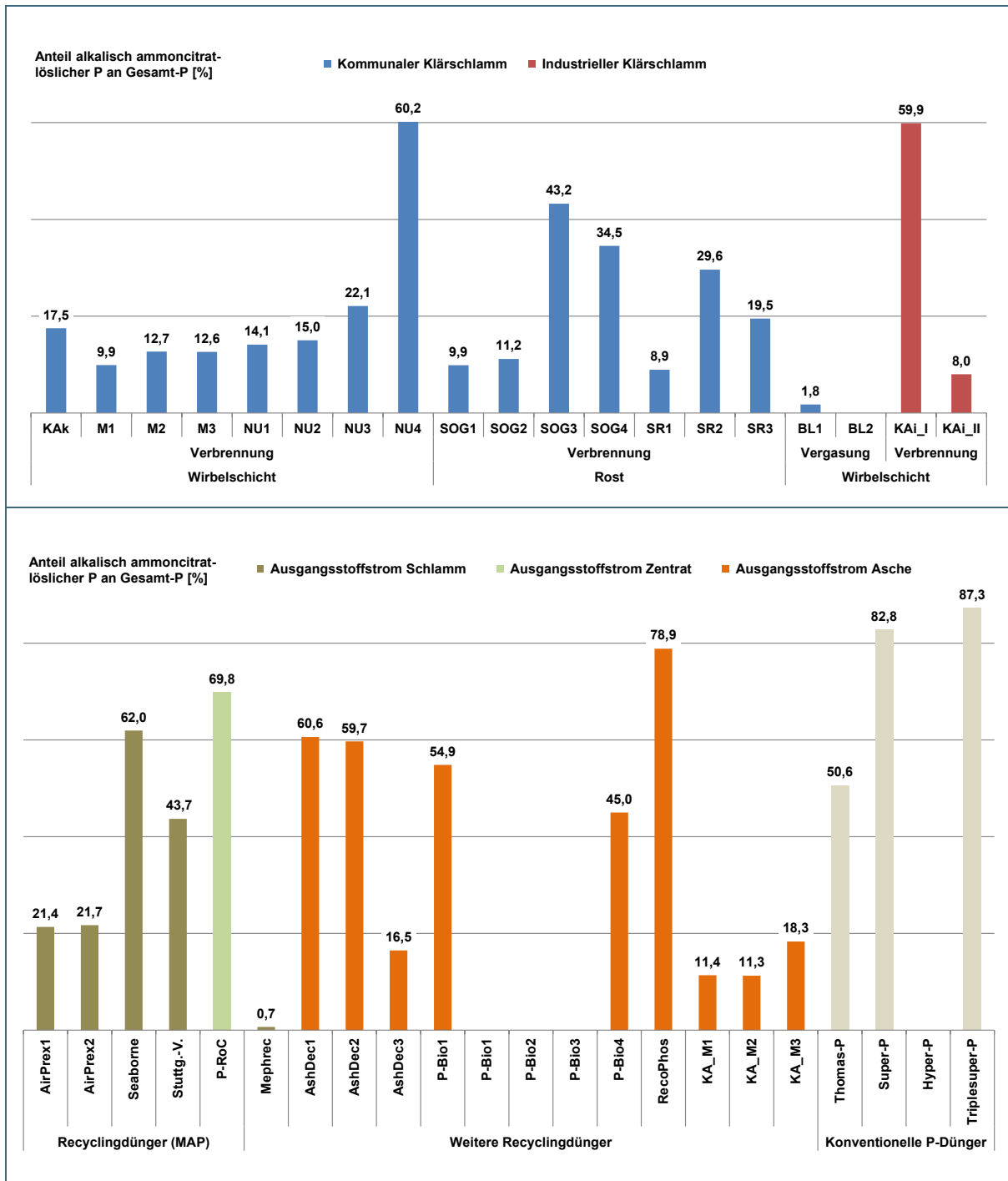


Abb. 9: Anteil alkalisch-ammoniumcitratlösliches Phosphat bezogen auf mineral-säurelösliches Phosphat

6.2 Phosphatlöslichkeit bei sequenzieller Extraktion nach Zeien und Brümmer [91]

Sequenzielle Elutionsverfahren sind geeignet, das Schwermetallverhalten, insbesondere die Mobilität von an Mineralen gebundenen Schwermetallen, im Ökosystem Boden zu untersuchen. Hierbei hat sich die sequenzielle Extraktion nach Zeien und Brümmer [91] etabliert, die für Schwermetalle in Böden mit Karbonatgehalten von weniger als 5 % entwickelt wurde. Da es sich bei der Untersuchung der Phosphatlöslichkeiten um Mineraldünger handelt, liegt es nahe, dieses Extraktionsverfahren auch auf die Klärschlammaschen und P-Recyclingdünger anzuwenden. Das Verfahren besteht aus sieben Fraktionierungen durch Elutionsmittel zunehmender Acidität bzw. Komplexierungsstärke (vergleiche Tab. 18). Die zugehörige Bezeichnung der Fraktionen (mit Bindungsform) bezieht sich auf Böden und ist nicht 1:1 auf die untersuchten Klärschlammaschen und P-Recyclingdünger übertragbar.

Tab. 18: Fraktionierungsschritte F1 bis F7 bei der sequenziellen Extraktion nach Zeien und Brümmer [91]

Fraktion	Bezeichnung und Bindungsform	Extraktionsmittel
F1	Mobile Fraktion	1 M NH_4NO_3
F2	Leicht nachlieferbare Fraktion	1 M NH_4OAc (pH 6,0)
F3	In Mn-Oxiden okkludierte Fraktion	0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1 M NH_4OAc (pH 6,0 + 5,5)
F4	Organisch gebundene Fraktion	0,025 M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH 4,6)
F5	In schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,2 M Oxalatpuffer (pH 3,25)
F6	In kristallinen Fe-Oxiden okkludierte Fraktion	0,1 M Ascorbinsäure in 0,2 M $\text{NH}_4\text{-Oxalat}$ (pH 3,25)
F7	Residualfraktion	Konz. HNO_3 / konz. HClO_4 oder konz. HClO_4 / konz. HF

Die Abb. 10 zeigt die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion hinsichtlich der Mobilisierung von Phosphaten, angewandt auf Klärschlammaschen und Recyclingdünger. Die Extraktionen mit schwach sauren Eluenten (F1 – F3) tragen bei den Klärschlammaschen untergeordnet zur Phosphatmobilisierung bei. Den Hauptbeitrag liefert die Elution F5 mit der Hälfte bis drei Viertel des insgesamt mobilisierbaren Phosphats. Die anderen drei Elutionsfraktionen (F4, F6 und F7) kommen in schwankenden, aber ähnlichen Anteilen für die restlichen mobilisierbaren Phosphate auf. Ein etwas anderes Bild ergibt sich bei der Asche KAi_II aus der Verbrennung industrieller Klärschlämme, bei der auch bei leicht sauren, wenig aggressiven Eluenten (F2 – F4) bis über 40 % des Phosphats mobilisiert werden.

Der MAP-Recyclingdünger AirPrex1 als auch die sauer aufgeschlossenen Klärschlammaschen des ASH DEC- und RecoPhos[®]-Verfahrens zeigen schon bei der ersten Elution deutliche Anteile an mobilisierbarem Phosphat (bis zu 60 %); dies stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchungen zur Phosphatlöslichkeit in Wasser überein. Bei diesen drei und der P-RoC-Probe mobilisieren die ersten vier Elutionen 70 bis über 90 % des insgesamt mobilisierbaren Phosphats. Eine Mittelstellung nimmt die Probe des Stuttgarter-Verfahrens ein, bei der in den Fraktionen F1 – F4 und in der Fraktion F5 jeweils circa die Hälfte des mobilisierbaren Phosphats vorliegen. Der hohe Phosphatanteil in den Fraktionen F3 und F4 der MAP-Produkte ist auf den im Vergleich zu den Fraktionen 1 und 2 erniedrigten pH-Wert der Elutionsmittel (vergleiche Tab. 18) zurückzuführen. Insbesondere die Elution mit EDTA bei pH 4,6 führt zu einer verstärkten Auflösung des MAP.

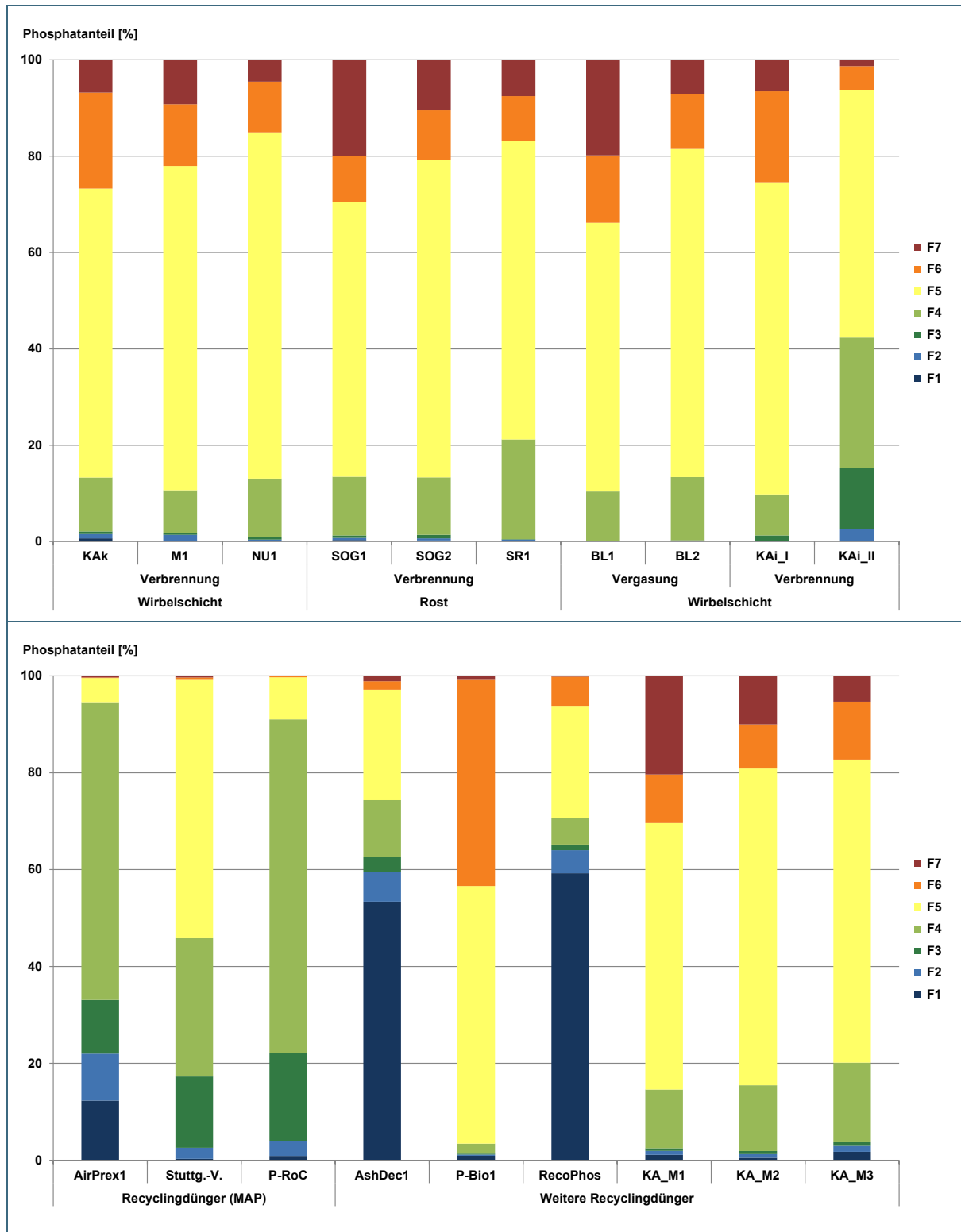


Abb. 10: Verteilung des mobilisierbaren Phosphats von Klärschlammaschen und Recyclingdüngern auf die sieben Fraktionen der sequenziellen Extraktion nach Zeien und Brümmer [91]. Bezeichnungen Fraktionen F1 bis F7 nach Tab. 18

Die Klärschlammaschedüngerproben KA_M1 bis KA_M3 verhalten sich analog den unbehandelten Klärschlammaschen.

Die sauer gefällte Probe P-Bio1 verhält sich gegenüber den anderen Proben anders: Circa 95 % des mobilisierbaren Phosphats gehen bei den Fraktionen F5 und F6 in Lösung.

Der in der Mehrzahl der Proben hohe Anteil an mobilisierbarem Phosphat in der(n) Fraktion(en) 5 (und 6) ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Lösung von Whitlockit $\{Ca_9(Mg,Fe)[PO_3OH(PO_4)_6]\}$ durch die Oxalsäure zurückzuführen. Diesem Mineral, das sich in Oxalsäure gut löst [92], ist ein Großteil des Phosphats in Klärschlammaschen zuzuordnen [93].

Die Ergebnisse legen nahe, dass die untersuchten Klärschlammaschen und -dünger einen ähnlichen Mineralbestand aufweisen, der zu vergleichbaren Untersuchungsergebnissen führt. Deutlich höhere Anteile an leicht mobilisierbaren Phosphaten weisen bei dem Untersuchungsdesign die MAP- und die sauer aufgeschlossenen Recyclingdünger (außer P-Bio1) vor.

6.3 Kohlenstoff und Makronährstoffe

Zur weiteren Charakterisierung der Klärschlammaschen und Recyclingdünger wurden neben dem organischen Kohlenstoffgehalt die Makronährstoffe Schwefel und Stickstoff bestimmt.

Die Untersuchung der Proben auf diese Nährstoffe ist wichtig, um möglichst aussagekräftige Gefäßversuche in Bezug auf die Düngewirkung von Phosphat definieren, durchführen und die Ergebnisse interpretieren zu können.

6.3.1 Organischer Kohlenstoff

Der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) von Verbrennungs-/Vergasungsrückständen ist ein Maß für die Umsetzung des im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoffs und damit für den Mineralisierungsgrad. Der TOC wurde aus dem Gefriertrockenrückstand mit dem Kohlenstoff/Schwefel-Analysator CS 500, Fa. Eltra GmbH, Neuss, nach DIN EN 13137 [94] bestimmt. Der mit dieser Methode ermittelte TOC-Gehalt enthält neben dem Kohlenstoff aus den organischen Bestandteilen auch den elementar in der Probe vorhandenen Kohlenstoff.

Die in Abb. 11 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Aschen aus der Wirbelschichtverbrennung einen (sehr) geringen TOC-Gehalt aufweisen (kommunale Klärschlämme $\leq 0,3$ %, Industrieschlämme $\leq 1,1$ %). Dieses Ergebnis ist ein Beleg für den guten Ausbrand bei einer Wirbelschichtverbrennung (sehr gute Durchmischung, einheitliches Kornspektrum, schmales Verweilzeitspektrum). Die Klärschlammaschen aus der Rostverbrennung weisen demgegenüber deutlich höhere Werte auf. Vor allem die hohen TOC-Werte > 5 % der SR-Proben zeigen den Optimierungsbedarf an dieser Anlage in Bezug auf den Verbrennungsprozess. Die ebenfalls hohen Werte bei dem Wirbelschichtvergaser sind prozessbedingt (Vergasung ist Verbrennung unter Sauerstoffmangel; der dabei gebildete elementare Kohlenstoff wird analysenbedingt fälschlicherweise als TOC bestimmt).

Die MAP-Produkte weisen – Ausnahme Seaborne – TOC-Gehalte im einstelligen Prozentbereich auf. Der hohe TOC-Wert der Seaborne-Probe deutet darauf hin, dass die Abtrennung des Fällungsprodukts (fest-flüssig) nicht vollständig gelingt.

Aufgrund des metallurgischen Prozesses und der hohen Temperaturen enthält das Mephrec[®]-Produkt keinen organischen Kohlenstoff.

Von den weiteren Recyclingdüngern fällt der TOC-Wert einer ASH DEC-Probe und die TOC-Werte der aus Klärschlammasche produzierten Mischdünger (KA_M) auf. Obwohl diese Produkte aus thermischen Verfahren stammen, enthalten sie organische Bestandteile.

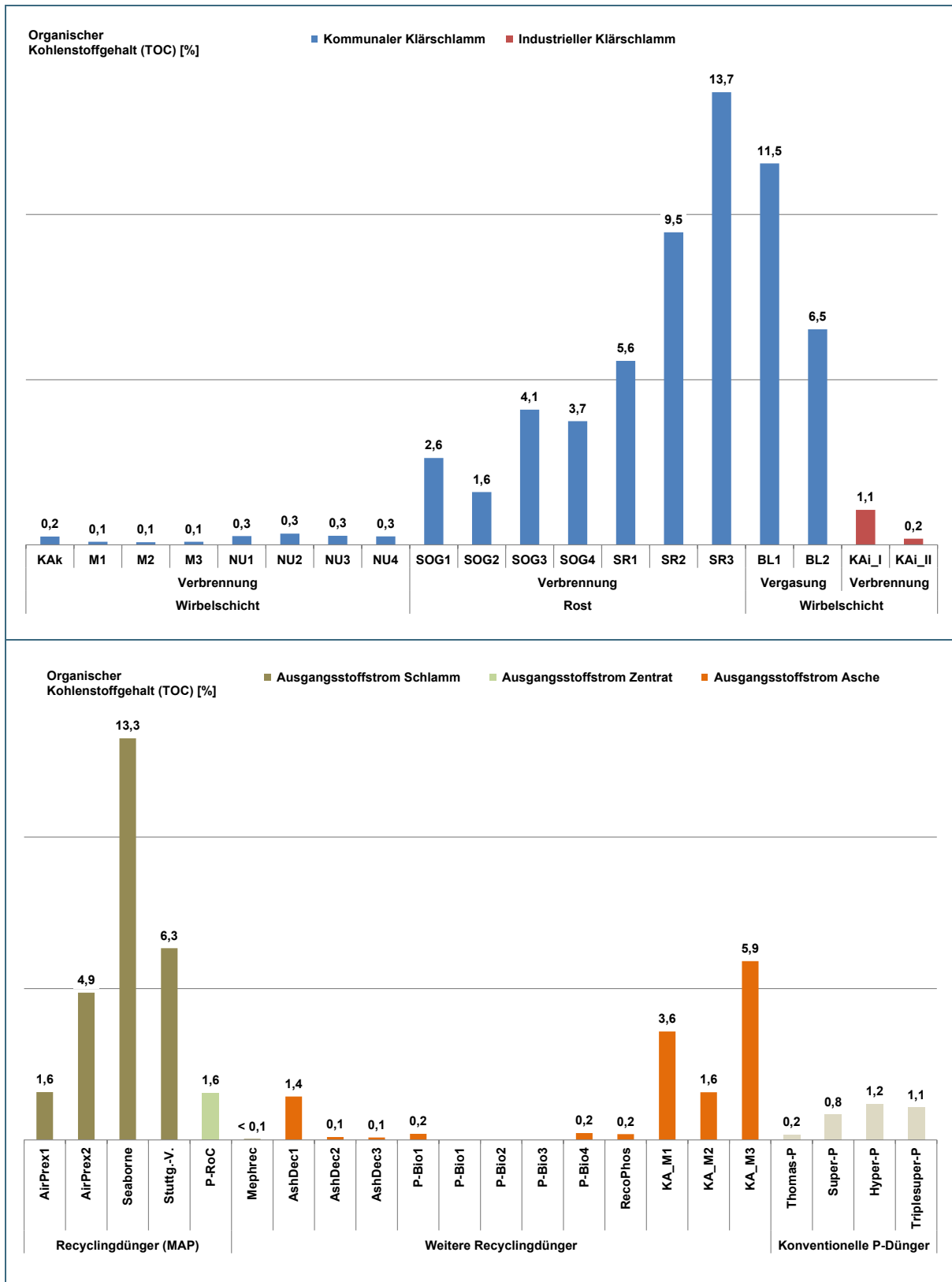


Abb. 11: Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Klärschlammaschen und Recyclingdüngern, ermittelt aus dem Gesamtkohlenstoffgehalt abzüglich dem anorganischen Anteil

6.3.2 Gesamtstickstoff

Die Gesamtstickstoffgehalte der untersuchten Materialien – bestimmt aus dem Gefriertrockenrückstand mit Kohlenstoff/Wasserstoff/Stickstoff-Analysator vario MAX, Fa. Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau – sind in Abb. 12 dargestellt.

Von den Produkten der thermischen Klärschlammbehandlung zeigen die Aschen aus der Rostverbrennung/Wirbelschichtvergasung Stickstoffgehalte über 0,1 %, während bei der Wirbelschichtverbrennung der im Brennstoff Klärschlamm enthaltene Stickstoff vollständig in die Gasphase übergeht.

Bei den MAP-Produkten führt das enthaltene Ammonium für den Fällungsprozess zu einem Stickstoffanteil von bis zu 4,4 %; die Stickstoffgehalte sind zu gering, um die MAP-Produkte als ausgewogene NP-Dünger einzustufen. Die restlichen Recyclingdünger aus Klärschlamm/-asche zeigen keine nennenswerten Stickstoffgehalte und liegen teilweise unter den konventionellen Phosphatdüngern.

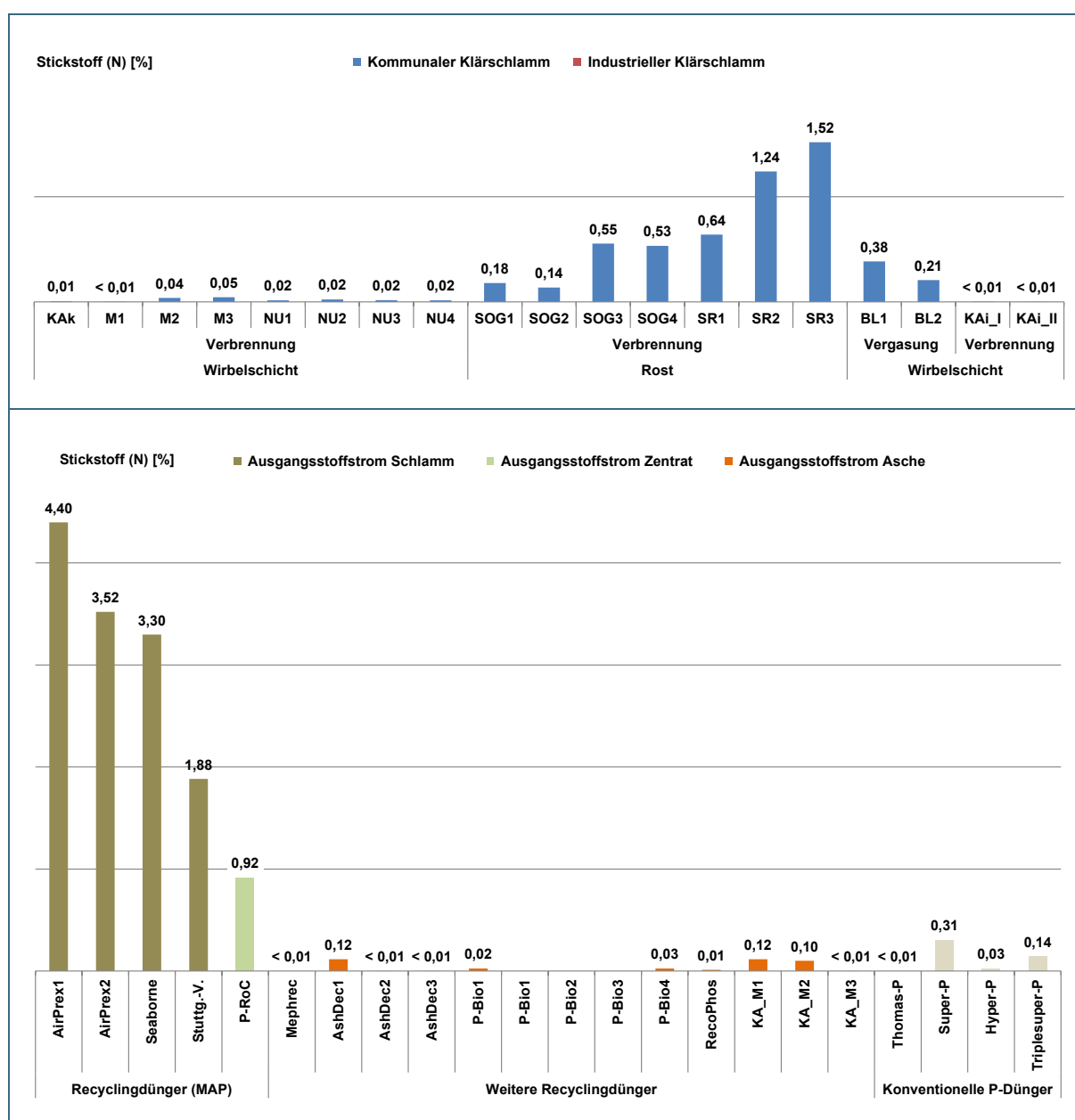


Abb. 12: Stickstoffgehalte in den Klärschlammaschen und Recyclingdüngern

6.3.3 Schwefel

Solange die Maßnahmen zur Luftreinhaltung noch nicht den heutigen Stand erreicht hatten, wurden in Deutschland über den Niederschlag circa 100 kg Schwefel pro Hektar und Jahr in die Böden eingebracht. Derzeit liegt der Eintrag bei rund 10 kg pro Hektar und Jahr, was durch den Entzug infolge der landwirtschaftlichen Nutzung zu Mangelsituationen führt; diese sind zunehmend über Schwefeldüngergaben auszugleichen [95].

Die Schwefelbestimmung erfolgte aus dem Gefriertrockenrückstand mit dem Kohlenstoff/Schwefel-Analysator CS 500, Fa. Eltra GmbH, Neuss, nach DIN EN 13137 [94].

Die Aschen aus der Klärschlammverbrennung (Rost, Wirbelschicht) weisen Schwefelgehalte von 0,5 bis 1,33 % auf (siehe Abb. 13). Leicht höhere Gehalte (bis zu 2,3 %) zeigen die Rückstände der Wirbelschichtvergasung, was in der unvollständigen Verbrennung unter Sauerstoffmangel begründet ist.

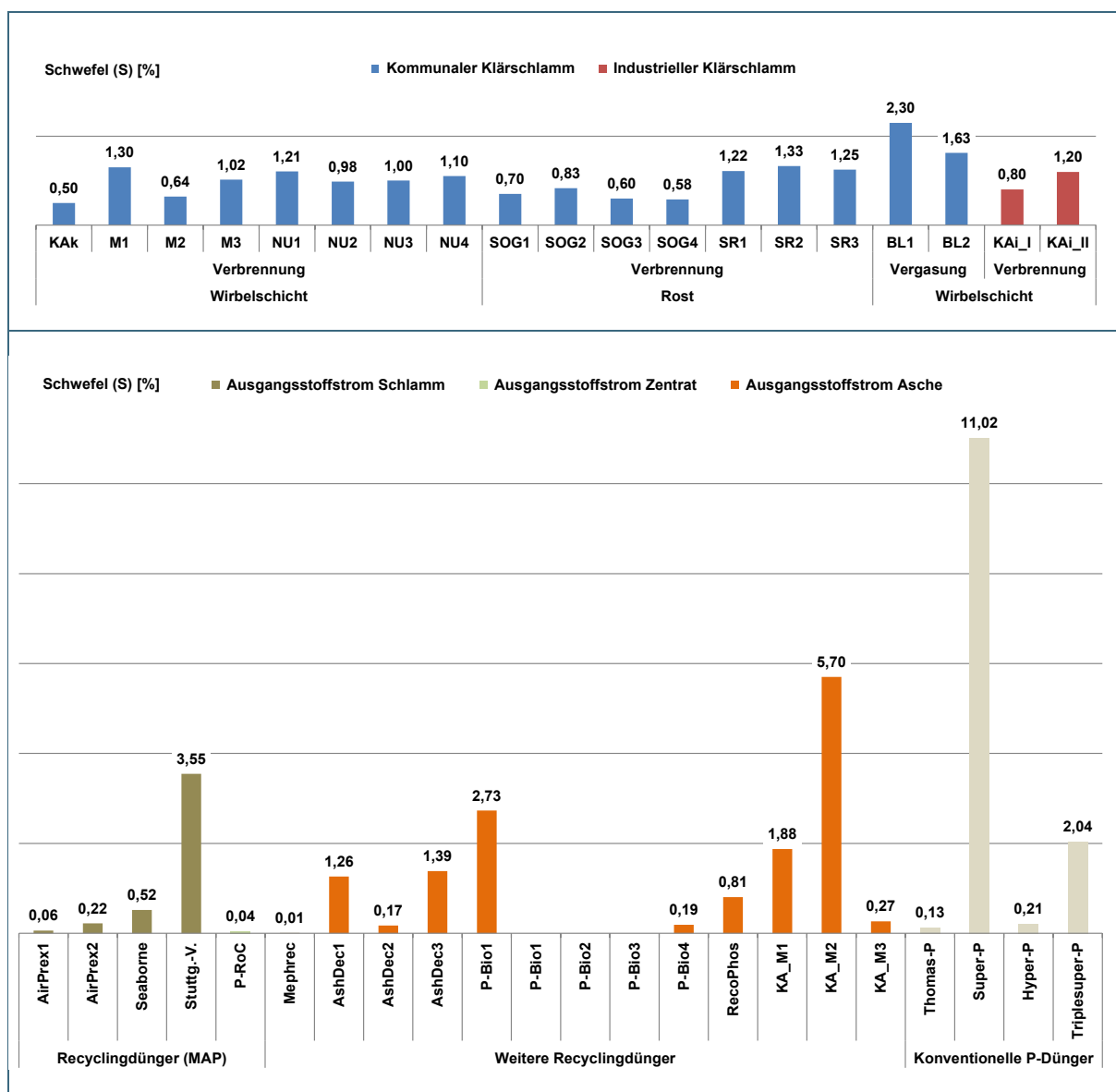


Abb. 13: Schwefelgehalte in den Klärschlammaschen und Recyclingdüngern

Im Unterschied zu den konventionellen Verbrennungs-/Vergasungsprodukten zeigen die Recycling- als auch die konventionellen Phosphatdünger ein uneinheitliches Bild: Bis auf das Stuttgarter-Verfahren liegen bei den MAP-Produkten die Schwefelgehalte niedrig, während bei den weiteren Recyclingdüngern Werte bis zu 5,7 % erreicht werden. Bei den konventionellen Düngern sind das Super- und das Triplesuperphosphat durch den Aufschluss des Rohphosphats mit Schwefelsäure schwefelhaltig.

6.4 Schwermetalle

Die Düngemittelverordnung gibt für die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Chrom(VI), Nickel, Quecksilber und Thallium Schwellenwerte zur Kennzeichnung und Grenzwerte (Ausnahme Chrom) vor [2, Anlage 2, Tab. 1.4], um den Schwermetalleintrag in die Böden durch die Ausbringung von Düngern zu begrenzen. Bezüglich Uran, das in immer stärkerem Ausmaß in den Phosphaterzen der Lagerstätten auftritt [5], ist kein Grenzwert festgelegt.

Zur Bestimmung der Schwermetallgehalte (außer Quecksilber) wurde ein Königswasseraufschluss der Gefriertrockenrückstände nach DIN EN 13657 [96] bzw. DIN 38414-7 [97] hergestellt. Die Analyse der Aufschlusslösungen erfolgte nach DIN EN ISO 17294-2 [98] durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) mit dem Gerät 7500cx, Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn. Quecksilber wurde aus dem Gefriertrockenrückstand durch flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie nach EPA Methode 7473 [99] (Kaldampftechnik) mit dem Quecksilber-Analysator AMA254, Fa. LECO Instrumente GmbH, Mönchengladbach, bestimmt.

In den Abb. 14 bis Abb. 20 sind die Grenzwerte durch eine rote und die Kennzeichnungsschwellen durch eine blaue Linie markiert. Die Mindest- bzw. Höchstgehalte der Spurennährstoffe Kupfer und Zink (siehe Abb. 21 und Abb. 22) sind durch eine blau bzw. rot gestrichelte Linie gekennzeichnet.

6.4.1 Arsen

Die Arsengehalte in den Aschen aus der thermischen Klärschlammbehandlung bewegen sich unterhalb der Kennzeichnungsschwelle in einem Bereich von 5,9 bis 16,3 mg/(kg TS) (vergleiche Abb. 14).

Deutlich niedrigere Gehalte mit Werten bis 0,7 mg/(kg TS) weisen die MAP-Produkte auf {Ausnahme Stuttgarter-Verfahren: 3,2 mg/(kg TS)}.

Der Arsengehalt des Mephrec[®]-Produkts liegt unterhalb der Klärschlammaschen und (bis auf das Stuttgarter-Verfahren) oberhalb der MAP-Recyclingdünger. Die restlichen Recyclingdünger (bis auf die P-Bio-Proben) und die konventionellen Phosphatdünger liegen mit ihren Arsengehalten in der Größenordnung der Klärschlammaschen. Die Bildungsbedingungen der P-Bio-Produkte scheinen eine Aufkonzentrierung des Arsens zu begünstigen; die Werte erreichen den Grenzwert der Düngemittelverordnung [2] von 40 mg/(kg TS).

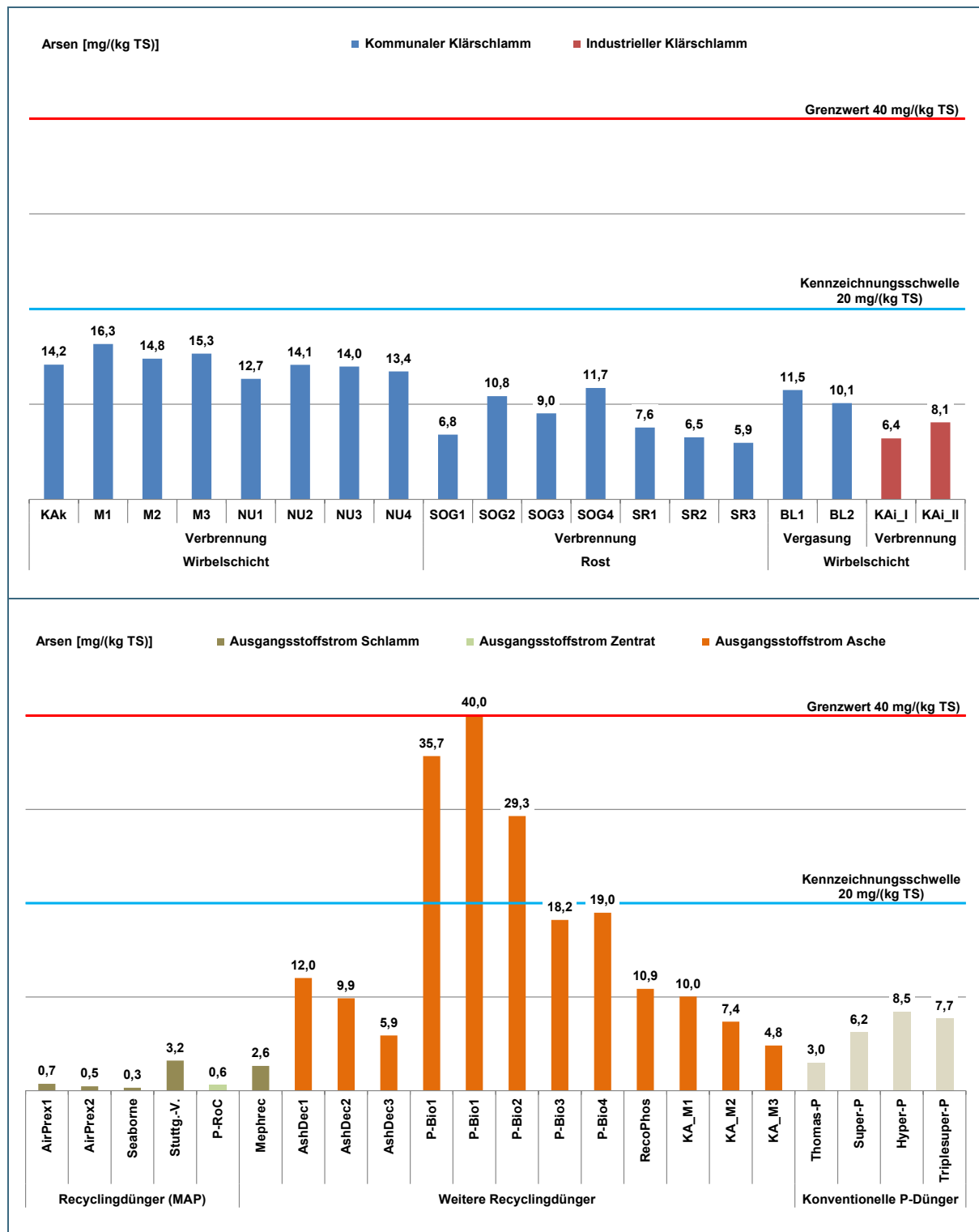


Abb. 14: Arsengehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle und zum Grenzwert nach der Düngemittelverordnung [2]

6.4.2 Blei

Die Bleigehalte der Klärschlammaschen aus der Wirbelschichtverbrennung liegen im Bereich der Kennzeichnungsschwelle der Düngemittelverordnung {100 mg/(kg TS) [2]}; eine Ausnahme bildet die

Probe KAk, die fast den Grenzwert von 150 mg/(kg TS) erreicht (siehe Abb. 15). Die Rostaschen und die Aschen aus der Wirbelschichtvergasung zeigen niedrigere Gehalte zwischen 43 und 83 mg/(kg TS).

Alle Recyclingdünger und konventionellen Phosphatdünger bleiben unter der Kennzeichnungsschwelle. Die MAP-Produkte besitzen niedrige Bleigehalte, ähnlich den konventionellen Düngern. Der Bleigehalt des Mephrec®-Produkts ist im Vergleich zu den Klärschlammaschen extrem niedrig. Die aus Klärschlammaschen hergestellten Recyclingdünger liegen mit Werten zwischen 27 und 90 mg/(kg TS) deutlich höher. Die untersuchten P-Bio-Produkte erreichen Gehalte bis zu 42 mg/(kg TS).

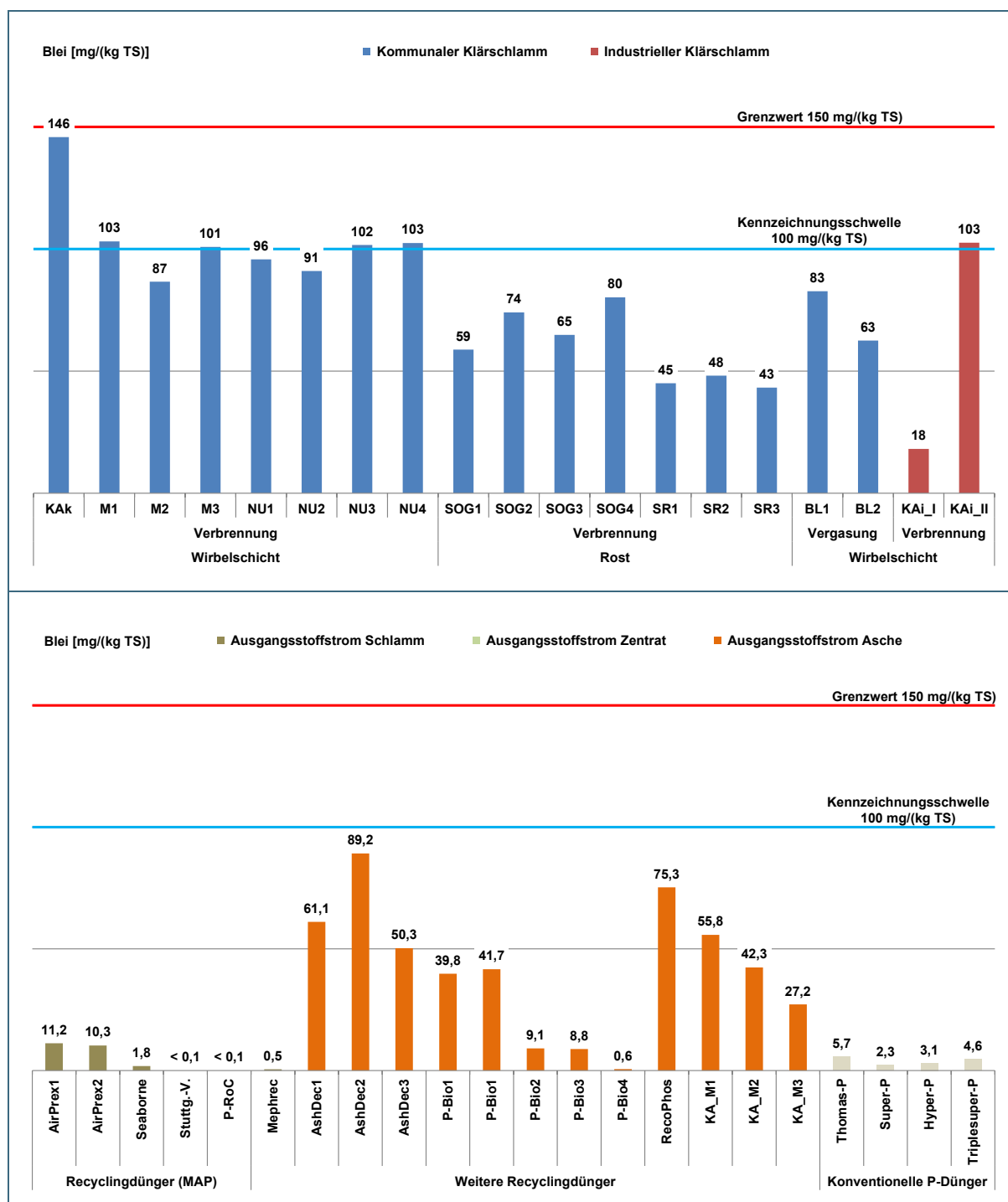


Abb. 15: Bleigehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle und zum Grenzwert nach der Düngemittelverordnung [2]

6.4.3 Cadmium

Die angegebenen Cadmiumgehalte (vergleiche Abb. 16) beziehen sich auf eine im Produkt enthaltene Phosphatmasse von einem Kilogramm P_2O_5 . Der Grenzwert von 50 mg/(kg P_2O_5) (bzw. 20 mg/(kg P_2O_5) für die Kennzeichnungsschwelle) gilt für Düngemittel ab 5 % P_2O_5 in der Frischmasse [2].

Bei den Wirbelschichtaschen (Verbrennung kommunaler und industrieller Klärschlämme) bewegen sich die Cadmiumgehalte bis 20 mg/(kg P_2O_5), während bei den Rostaschen Gehalte bis 9 mg/(kg P_2O_5) auftreten.

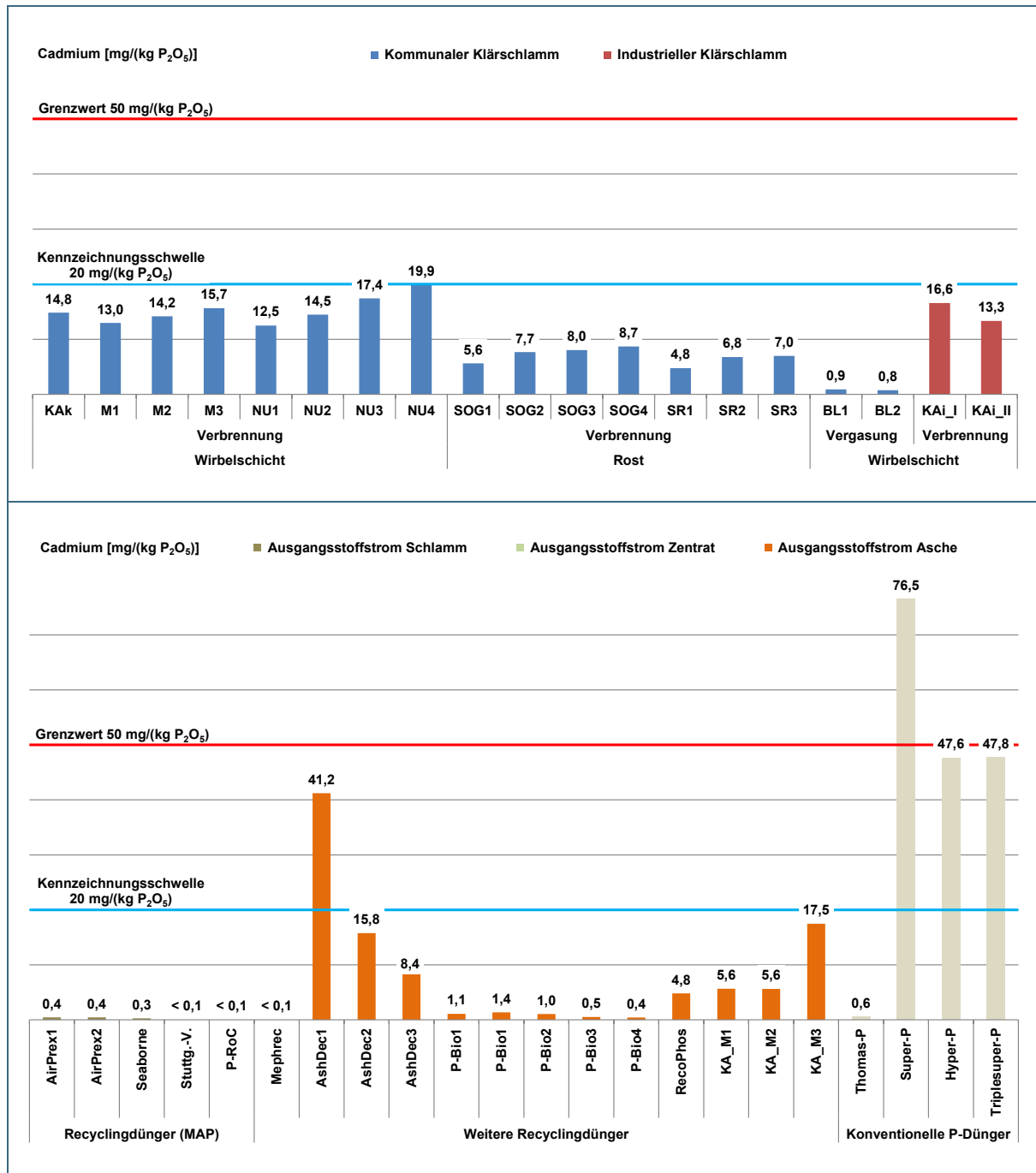


Abb. 16: Cadmiumgehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle und zum Grenzwert nach der Düngemittelverordnung [2]

In den MAP-Recyclingdüngern ist nahezu kein Cadmium anzutreffen. Die gleiche Aussage gilt für das Mephrec[®]-Produkt. Von den weiteren Recyclingdüngern zeigt nur eine ASH DEC-Probe einen Wert oberhalb der Kennzeichnungsschwelle. Die Gehalte in den konventionellen Phosphatdüngern stimmen mit den in [89] genannten Werten überein.

Der Eintrag an Cadmium auf landwirtschaftliche Böden in Deutschland beläuft sich auf 39 Mg pro Jahr (Stand 2003); davon entfallen rund 70 % auf Mineraldünger [100].

6.4.4 Chrom

Die Düngemittelverordnung [2] sieht für Chrom (gesamt) eine Kennzeichnungsschwelle von 300 mg/(kg TS) und für Chrom(VI) (Cr^{VI}) eine Kennzeichnungsschwelle von 1,2 mg/(kg TS) sowie einen Grenzwert von 2 mg/(kg TS) vor.

Die Chromgehalte (gesamt) – siehe Abb. 17 – der kommunalen und industriellen Klärschlammaschen erreichen etwa ein Drittel des Kennzeichnungsschwellenwerts und sind als unkritisch einzustufen.

Während die MAP-Recyclingdünger äußerst geringe Chromgehalte (gesamt) zeigen, liegen die Gehalte der weiteren Recyclingdünger in der Regel im Bereich der Klärschlammaschen. Demgegenüber und gegenüber den restlichen konventionellen Düngern weist das Thomas-Phosphat herkunftsbedingt mit 4 g/(kg TS) einen extrem hohen Wert auf.

Auf Chrom(VI) wurden diverse Asche- und Recyclingdüngerproben untersucht. Neben den Analysemethoden DIN EN 15192 [101] und VDLUFA [3, Kap. 9.4.2] wurden auch andere einschlägige Verfahren zur Cr^{VI} -Bestimmung eingesetzt (DIN EN 196-10 [102], U.S. EPA 3060A [103]). Dabei war in keiner Probe Chrom(VI) nachweisbar ($< 0,3 \text{ mg}/(\text{kg TS})$). Inwieweit diese Analysenergebnisse, die auf der Bildung eines rot violett gefärbten Komplexes [104] beruhen, belastbar sind, bleibt offen.

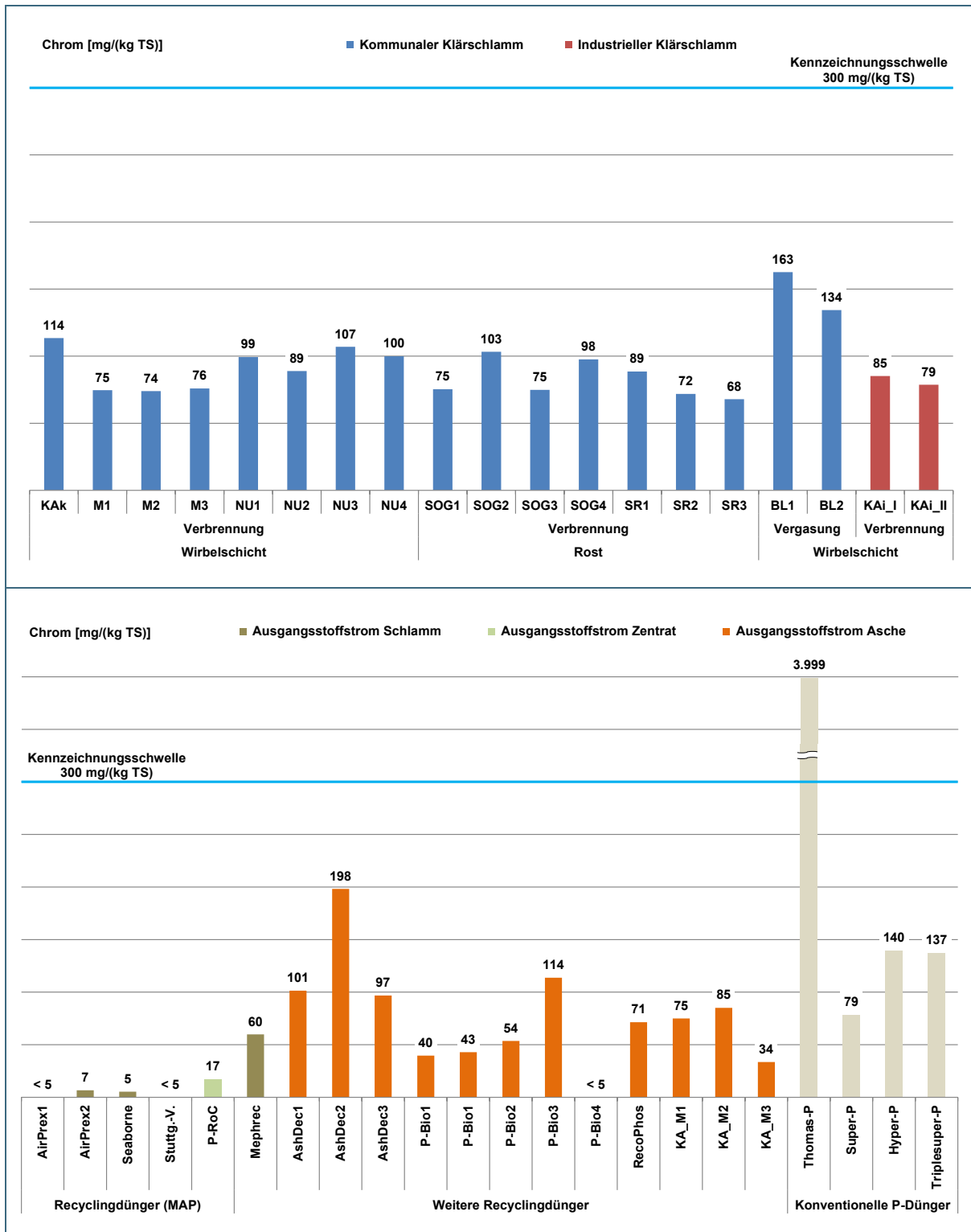


Abb. 17: Chromgehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle nach der Düngemittelverordnung [2]

6.4.5 Nickel

Die Nickelgehalte – dargestellt in Abb. 18 – der Klärschlammaschen liegen alle über der Kennzeichnungsschwelle von 40 mg/(kg TS), wobei zwei Proben (NU3 und KAI_II) den Grenzwert von 80 mg/(kg TS) überschreiten.

Die MAP-Recyclingdünger erreichen die Kennzeichnungsschwelle maximal zur Hälfte, während die auf Klärschlammaschen basierenden Recyclingdünger ebenso wie die konventionellen P-Dünger Nickelwerte um die Kennzeichnungsschwelle besitzen. Das auf Klärschlamm basierende Mephrec®-Produkt weist wie die P-Bio-Produkte extrem niedrige Gehalte auf. Die Herkunft der hohen Gehalte der Ash Dec-Proben unter bzw. um eine Größenordnung über dem Grenzwert ist ungeklärt.

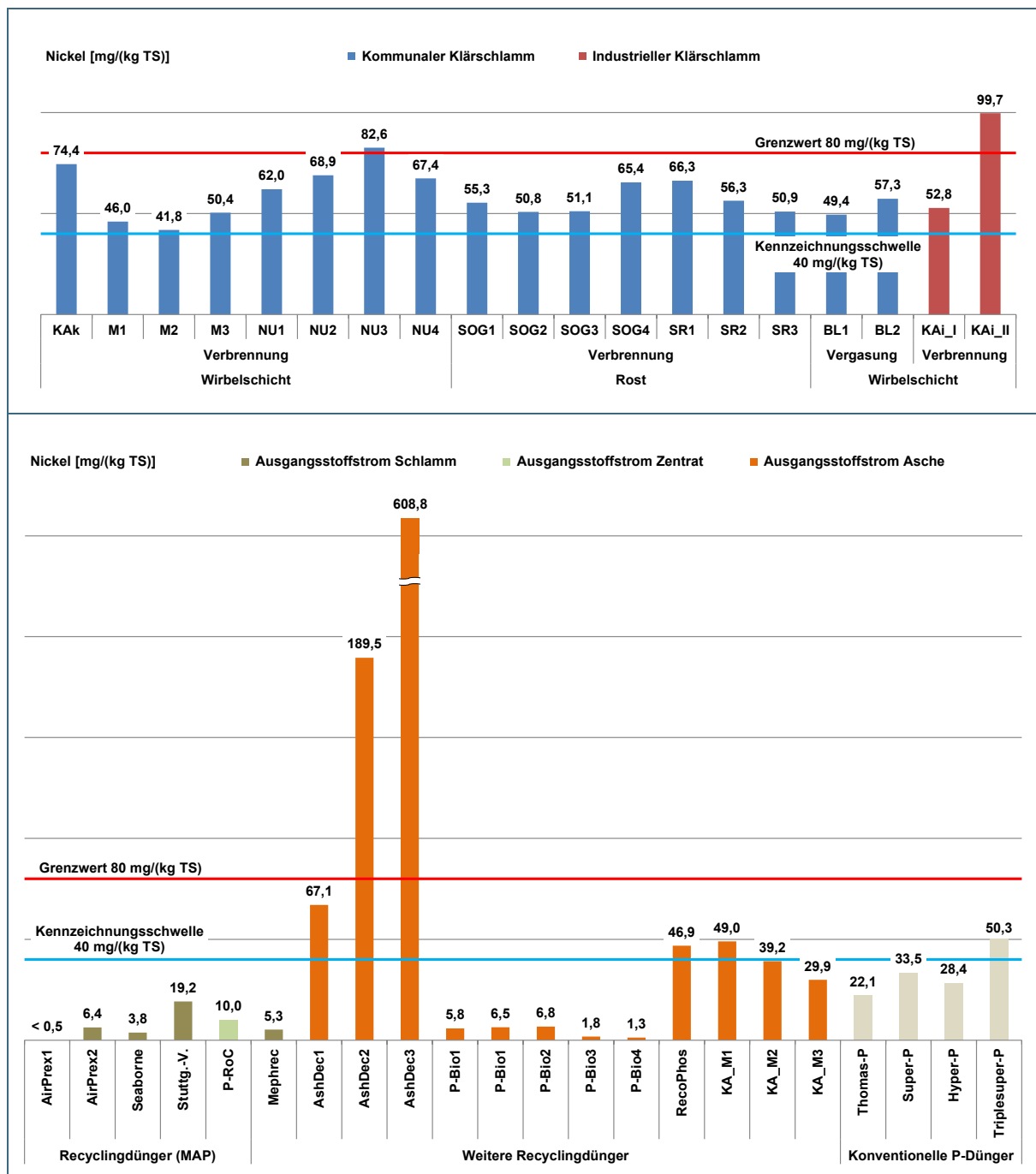


Abb. 18: Nickelgehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle und zum Grenzwert nach der Düngemittelverordnung [2]

6.4.6 Quecksilber

Quecksilber, vergleiche Abb. 19, tritt aufgrund seiner Leichtflüchtigkeit in den meisten Klärschlammaschen nicht bzw. in sehr geringen Konzentrationen deutlich unter der Kennzeichnungsschwelle auf. Ausnahmen bilden die Klärschlammprobe KAK und NU (im selben Wertebereich wie bei früheren LfU-Untersuchungen festgestellt).

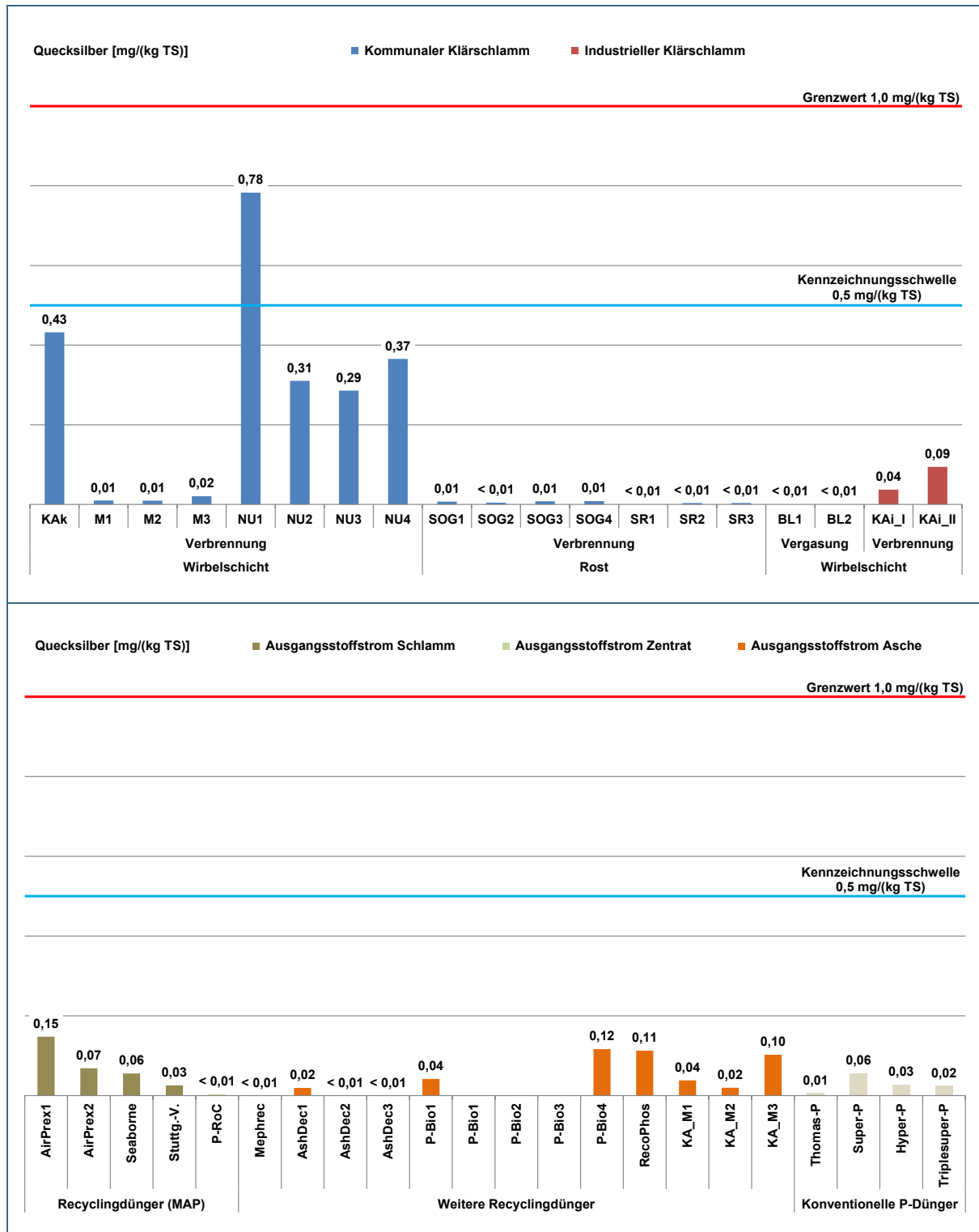


Abb. 19: Quecksilbergehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle und zum Grenzwert nach der Düngemittelverordnung [2]

Die MAP- und weiteren Recyclingdünger sowie die konventionellen Dünger mit Werten kleiner gleich 0,15 mg/(kg TS) weisen niedrigere Quecksilbergehalte auf und schöpfen die Kennzeichnungsschwelle zu maximal 30 % aus.

6.4.7 Thallium

Die in Abb. 20 gezeigten Thalliumgehalte liegen bei den Klärschlammaschen unterhalb der Kennzeichnungsschwelle und meist zwischen 0,1 und 0,4 mg/(kg TS).

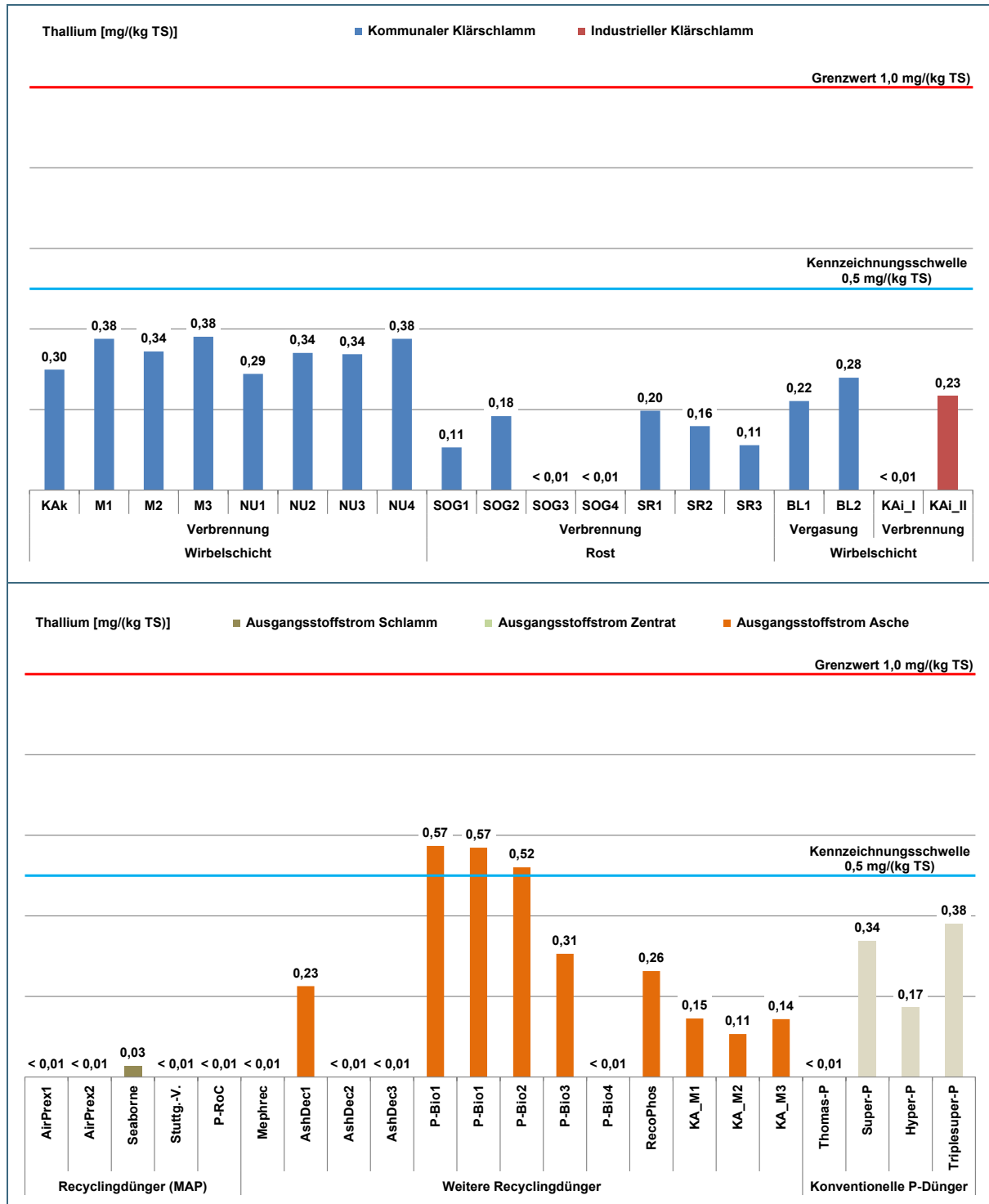


Abb. 20: Thalliumgehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu der Kennzeichnungsschwelle und zum Grenzwert nach der Düngemittelverordnung [2]

Die MAP-Recyclingdünger besitzen Thalliumgehalte unter der Bestimmungsgrenze. Bei den weiteren Recyclingdüngern stechen vor allem drei P-Bio-Proben hervor, die die Kennzeichnungsschwelle um bis zu 14 % überschreiten. Die konventionellen P-Dünger liegen im Bereich von Klärschlammaschen.

6.4.8 Spurennährstoffe

Bei den Schwermetallen Kupfer und Zink handelt es sich um Spurennährstoffe. Die Düngemittelverordnung [2] schreibt für Dünger mit der Typenbezeichnung „mit Spurennährstoff“ Mindestgehalte für Kupfer und Zink von 0,02 % bezogen auf Trockensubstanz vor. An Höchstgehalten sind bezogen auf die Trockenmasse für Kupfer 0,09 % und für Zink 0,5 % festgelegt, die letztlich Grenzwerte für das Inverkehrbringen darstellen [105]. Ausnahmen für die Höchstgehalte liegen vor, wenn eine gezielte Zugabe von zugelassenen Spurennährstoffen erfolgt ist.

6.4.8.1 Kupfer

Die Kupfergehalte kommunaler Klärschlammaschen (Wirbelschicht, Rost), dargestellt in Abb. 21, liegen im mittleren Bereich zwischen dem in der Düngemittelverordnung [2] geforderten Mindest- und Höchstgehalt für Dünger mit Spurennährstoff, während die Aschen aus der Vergasung den Höchstwert um maximal 6 % überschreiten.

Die MAP-Recyclingdünger besitzen Kupfergehalte unter dem Mindestgehalt, so dass sie nicht als Dünger mit Spurennährstoff zu bezeichnen sind. Das Gleiche gilt für die untersuchten konventionellen Dünger.

Die weiteren Recyclingdünger überschreiten bis auf die Mephrec[®]-, P-Bio- (teilweise) und KA_M3-Probe/n den Mindestgehalt.

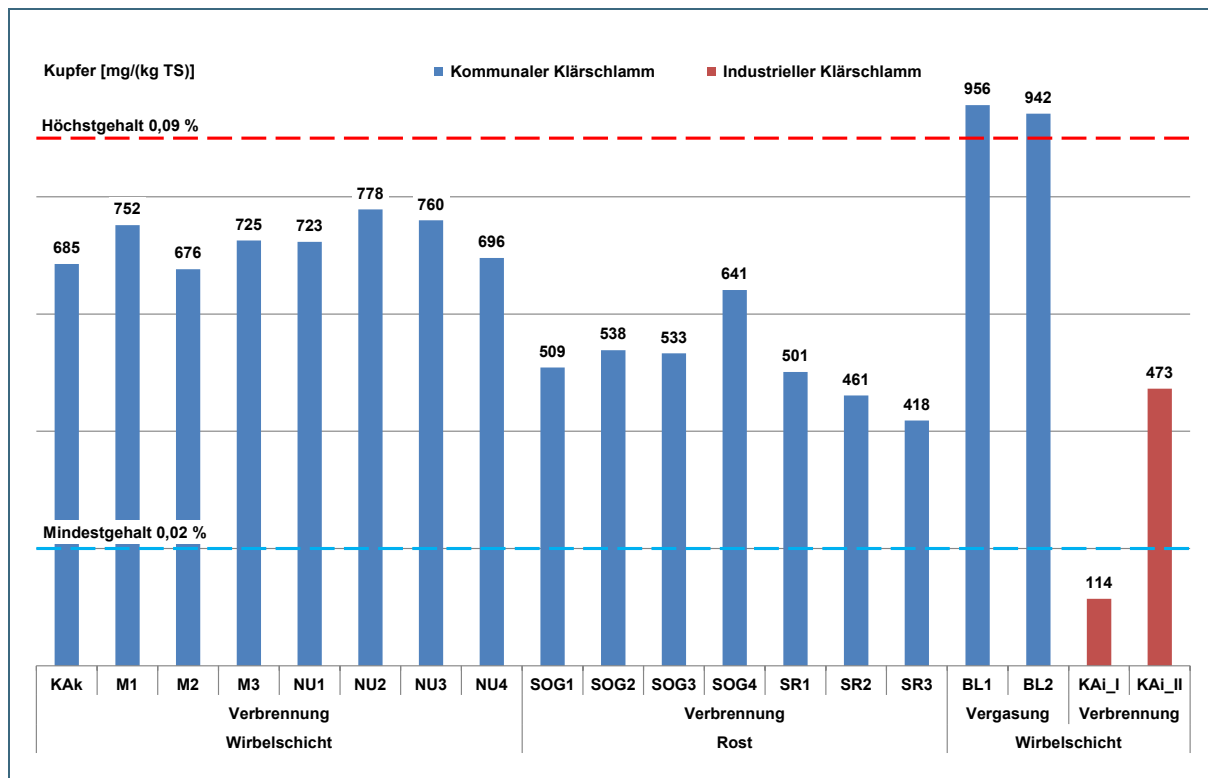


Abb. 21: Kupfergehalte in den Klärschlammaschen im Vergleich zu den Mindest- und Höchstgehalten nach der Düngemittelverordnung [2]

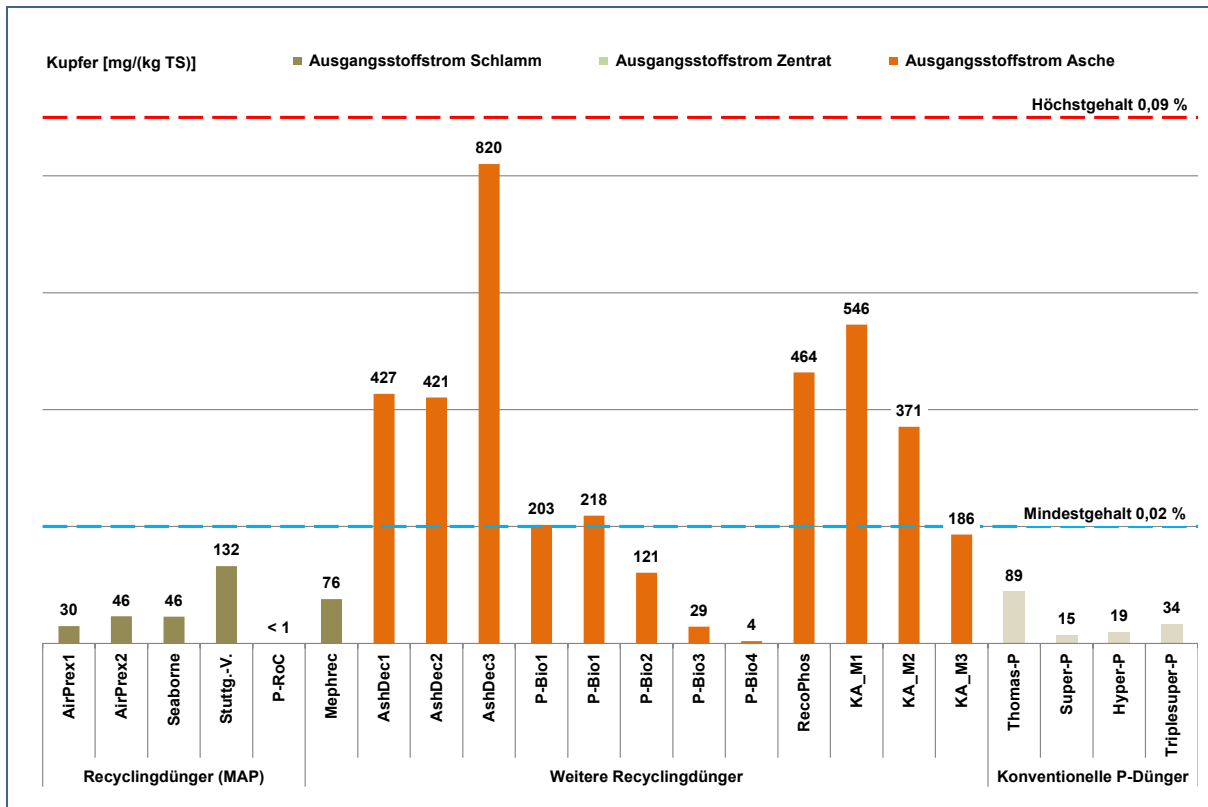


Abb. 21 (Forts.): Kupfergehalte in den Recyclingdüngern im Vergleich zu den Mindest- und Höchstgehalten nach der Düngemittelverordnung [2]

6.4.8.2 Zink

Die in Abb. 22 dargestellten Zinkgehalte liegen bei sämtlichen Klärschlammaschen im Deklarationsbereich für Zink.

Bei den MAP-Recyclingdüngern sind bis auf die Probe Stuttgarter-Verfahren die Zinkgehalte deutlich unter dem Mindestgehalt von 0,02 % [2], während die weiteren Recyclingdünger – Ausnahmen bilden die Mephrec®- und drei der fünf P-Bio-Proben – darüber liegen. Die konventionellen Phosphatdünger sind relativ zinkarm und erreichen mit Ausnahme des Thomas-Phosphats Zinkgehalte oberhalb des Mindestgehalts.

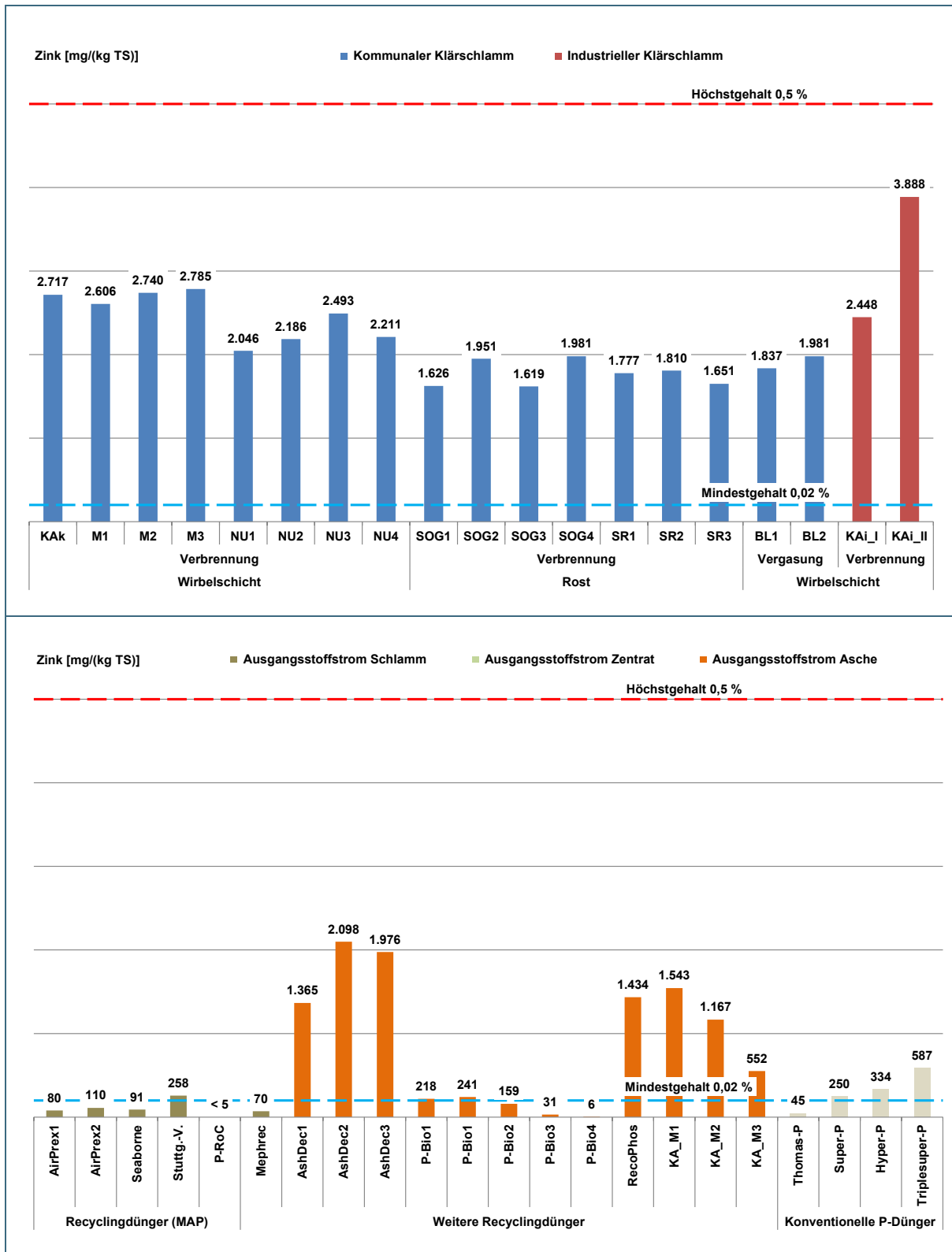


Abb. 22: Zinkgehalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten) im Vergleich zu den Mindest- und Höchstgehalten nach der Düngemittelverordnung [2]

6.4.9 Uran

Für das radioaktiv als auch chemisch toxisch wirkende Schwermetall Uran gibt die Düngemittelverordnung [2] keinen Grenzwert vor. Die Abb. 23 zeigt die ermittelten Urangelhalte der Klärschlammaschen bzw. der Dünger.

Die in den Klärschlammaschen ermittelten Urangelhalte schwanken zwischen 1 und 10 mg/(kg TS).

Die MAP-Dünger weisen Urangelhalte bis zu 0,3 mg/(kg TS) auf. Bis auf zwei der drei ASH DEC- und zwei P-Bio-Proben liegen die Gehalte der weiteren Recyclingdünger im Bereich der Gehalte der Klärschlammaschen.

Die Urangelhalte der konventionellen Phosphatdünger zwischen 0,9 und 178 mg/(kg TS) stimmen mit dem in [89] genannten Wertebereich überein. Das Umweltbundesamt geht davon aus, dass im Zeitraum von 1951 bis 2009 in Deutschland zwischen 1.400 und 13.000 Mg Uran über den Dünger ausgebracht wurden [5].

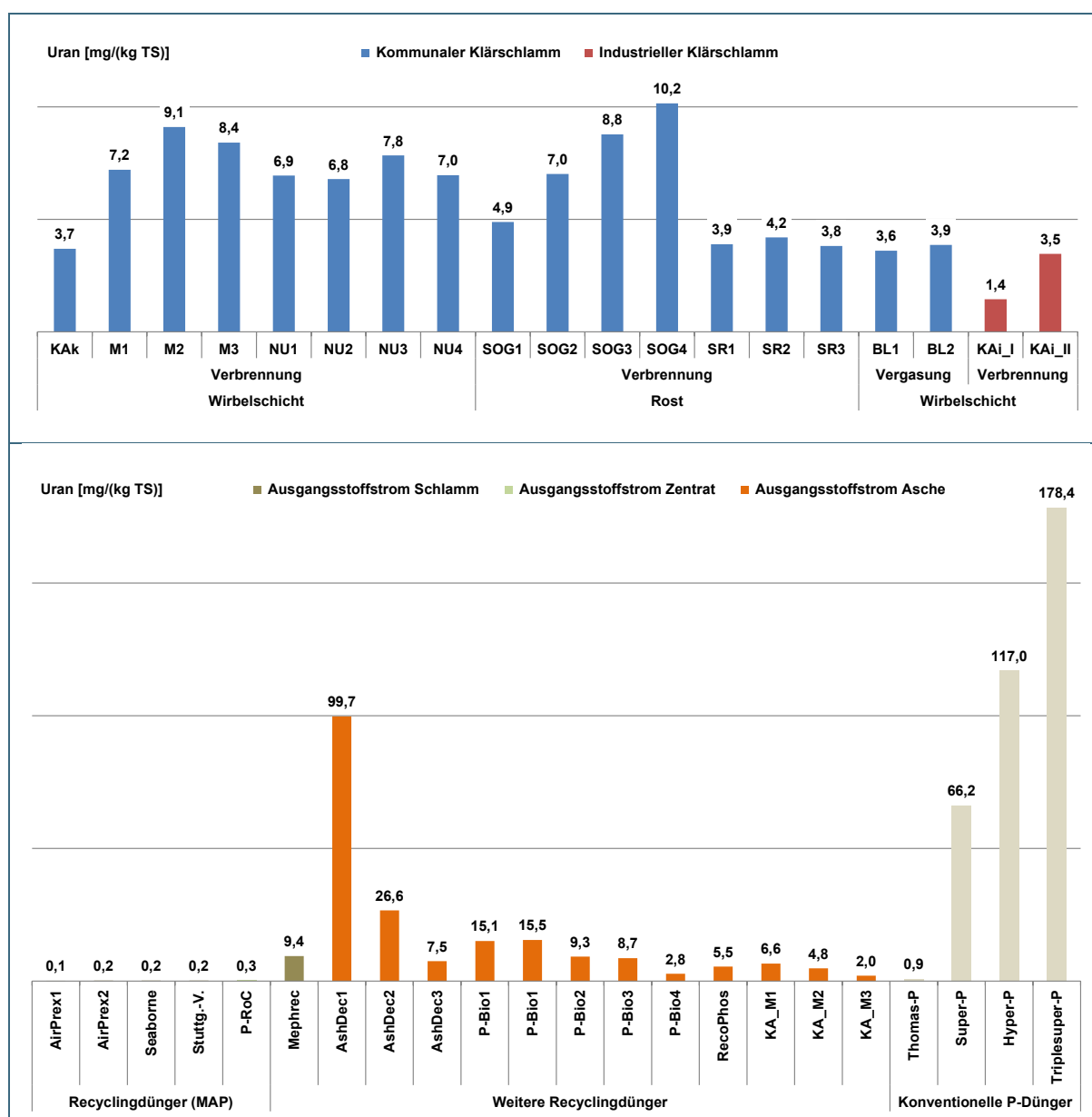


Abb. 23: Urangelhalte in den Klärschlammaschen (oben) und Recyclingdüngern (unten)

6.4.10 Schwermetalleintrag in den Boden

Aufgrund der unterschiedlichen P_2O_5 -Gehalte der Klärschlammaschen bzw. Recyclingdünger (siehe Abschnitt 6.1.2) sind für eine einheitliche Phosphatgabe unterschiedliche Mengen an Dünger auszubringen. Damit gelangen unterschiedliche Schwermetallfrachten in die Böden. So fordert der Wissenschaftliche Beirat für Düngungsfragen [106], dass neben den Konzentrationen den Frachten mehr Bedeutung beigemessen wird.

In Tab. 19 sind in einem Vergleich die Frachten an Schwermetallen dargestellt, die durch die verschiedenen P-Düngemittel in Böden in Bezug auf eine durchschnittlich notwendige Nährstofffracht von etwa 50 kg P_2O_5 pro Hektar und Jahr eingetragen werden [107, S. 37]. Diese fiktive Düngergabe wird in der Literatur (z. B. [108]) als durchschnittliche Standarddüngung (mittlere Bedarfsmenge bei verschiedenen Fruchtarten) bezeichnet. Den Schwermetalleinträgen steht der Entzug durch Pflanzen gegenüber, der in den Tabellenwerten bereits berücksichtigt ist; die nach Anbauflächen gewichteten mittleren Schwermetallentzüge stammen aus [108].

Tab. 19: Schwermetalleinträge bzw. -entzüge (–) in den bzw. aus dem Boden bei Ausbringung von 50 kg P_2O_5 /(ha × a) des jeweiligen Produkts unter Berücksichtigung der nach Anbaufläche gewichteten Schwermetallentzüge über alle Fruchtarten nach [108]. Werte in g/(ha × a), n. b.: nicht bestimmbar

	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	Cu	Zn
Wirbelschichtverbrennung (kommunaler Klärschlamm)							
KAk	30,9	–0,01	21,6	12,4	–0,03	160	520
M1	10,7	–0,10	4,7	0,7	–0,15	121	289
M2	9,3	–0,04	6,3	0,8	–0,15	122	383
M3	15,5	0,03	9,0	4,3	–0,14	154	472
NU1	15,2	–0,13	16,2	8,0	0,06	161	300
NU2	19,2	–0,03	18,5	13,9	–0,05	221	465
NU3	18,2	0,12	19,7	14,7	–0,07	181	455
NU4	25,6	0,24	24,7	15,1	–0,02	212	530
Rostverbrennung (kommunaler Klärschlamm)							
SOG1	4,7	–0,47	9,1	5,8	–0,15	99	174
SOG2	7,4	–0,37	14,6	3,6	–0,15	97	225
SOG3	15,5	–0,35	19,7	11,9	–0,15	181	403
SOG4	16,6	–0,32	22,6	13,5	–0,15	183	421
SR1	1,7	–0,51	14,0	9,7	n. b.	105	243
SR2	3,2	–0,41	10,2	7,6	–0,15	99	274
SR3	2,7	–0,40	10,5	7,1	–0,15	95	262
Wirbelschichtvergasung (kommunaler Klärschlamm)							
BL1	17,1	–0,70	44,3	7,8	n. b.	288	364
BL2	11,3	–0,71	36,9	11,4	n. b.	299	446
Wirbelschichtverbrennung (industrieller Klärschlamm)							
KAi_I	13,6	0,08	104,4	62,4	–0,10	118	3.053
KAi_II	42,6	–0,08	30,1	43,1	–0,10	210	1.770

Tab. 19 (Forts.): Schwermetalleinträge bzw. -entzüge (-) in den bzw. aus dem Boden bei Ausbringung von 50 kg $P_2O_5/(ha \times a)$ des jeweiligen Produkts unter Berücksichtigung der nach Anbaufläche gewichteten Schwermetallentzüge über alle Fruchtarten nach [108]. Werte in $g/(ha \times a)$, n. b.: nicht bestimmbar

	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	Cu	Zn
Recyclingdünger (MAP)							
AirPrex1	-8,9	-0,73	n. b.	n. b.	-0,12	-32	-245
AirPrex2	-9,6	-0,73	-10,1	-8,2	-0,14	-31	-245
Seaborne	-10,7	-0,74	-10,2	-8,5	-0,14	-31	-247
Stuttg.-V.	n. b.	n. b.	n. b.	-4,3	-0,14	-5	-197
P-RoC	n. b.	n. b.	-5,8	-6,0	-0,15	n. b.	n. b.
Weitere Recyclingdünger							
Mephrec	-10,7	n. b.	26,3	-5,7	n. b.	10	-216
AshDec1	-2,1	1,31	3,8	0,8	-0,15	25	-61
AshDec2	16,2	0,04	49,4	48,7	n. b.	91	379
AshDec3	5,1	-0,33	19,9	185,5	n. b.	225	371
P-Bio1	-5,3	-0,70	-5,3	-8,2	-0,14	-8	-229
P-Bio1	-3,8	-0,68	-3,6	-7,9	-0,15	1	-219
P-Bio2	-9,3	-0,70	-0,7	-7,7	-0,15	-14	-230
P-Bio3	-9,3	-0,72	10,6	-8,7	-0,15	-32	-254
P-Bio4	-10,8	-0,73	n. b.	-8,7	-0,12	-36	-258
RecoPhos	-0,3	-0,51	-0,8	-2,3	-0,13	29	-55
KA_M1	2,2	-0,47	6,8	2,6	-0,14	92	106
KA_M2	2,3	-0,47	15,7	3,3	-0,14	79	106
KA_M3	16,6	0,12	23,1	21,4	-0,05	152	299
Konventionelle P-Dünger							
Thomas-P	-9,0	-0,72	1.366,5	-1,4	-0,15	-6	-245
Super-P	-10,4	3,08	8,1	-0,9	-0,14	-33	-199
Hyper-P	-10,6	1,63	8,7	-5,0	-0,15	-34	-213
Triplexsuper-P	-10,5	1,64	3,1	-3,8	-0,15	-34	-200

Aus dem Zahlentableau ergibt sich bei der Düngung von Böden mit nicht konventionellen P-Düngern für die Schwermetalle folgendes Bild:

Die Ausbringung von

- kommunalen Klärschlammaschen führt zu einer Anreicherung in den Böden bei den Elementen $Ni < Pb < Cr \ll Cu \ll Zn$.
- MAP-Recyclingdüngern bewirkt eine Schwermetallentfrachtung für alle betrachteten Schwermetalle.
- weiteren Recyclingdüngern bringt eine Anreicherung der Elemente $Pb < Cr, Ni < Zn \ll Cu$ mit sich.

Demgegenüber führt die Ausbringung konventioneller P-Dünger – Ausnahme Thomas-P – zu einer Anreicherung von $Cd < Cr$, während die anderen dargestellten Schwermetalle im Boden abgereichert werden.

6.5 Organische Schadstoffe (PAK, PCDD/F, dl-PCB)

Kommunale Klärschlämme enthalten ein breites Spektrum an organischen Schadstoffen [109 – 111]. Die thermische Behandlung (vor allem Verbrennung entsprechend den Vorgaben der 17. BImSchV [1]) hat zum Ziel, die organischen Schadstoffe vollständig zu mineralisieren und damit das (organische) Schadstoffpotenzial des Verbrennungsrückstands Klärschlammasche signifikant zu mindern.

Insgesamt wurden zehn Klärschlammasche- und neun Recyclingdüngerproben auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe ($\Sigma 16$ PAK nach EPA [112, 113]), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/-furane ($\Sigma 17$ PCDD/F) und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle ($\Sigma 12$ dl-PCB) untersucht.

Ausgangspunkt der Bestimmung der PAK, PCDD/F und dl-PCB war der Gefriertrockenrückstand. Die PAK wurden in Anlehnung an DIN EN 15527 [114] bestimmt: Extraktion mit Cyclohexan, säulenchromatographische Aufarbeitung des Extrakts, Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) mit Gaschromatograph GC 6890 Series II, Injektionssystem 7683 Series, gekoppelt an massenspektrometrischen Detektor 5973 Network (HRGC/MSD), Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn.

Die PCDD/F wurden in Anlehnung an DIN 38414-24 [115] ermittelt: Extraktion mit Toluol, säulenchromatographische Aufarbeitung des Extrakts, Gaschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) mit Gaschromatograph GC 6890, Autosampler 7683, Split/Splitless-Injektor, Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn, sowie Sektorfeldmassenspektrometer MAT 95 XL, Fa. Thermo Finnigan MAT GmbH, Bremen.

Die dl-PCB wurden in Anlehnung an DIN EN 15308 [116] bzw. DIN 38414-20 [117] bestimmt: Extraktion mit Toluol, säulenchromatographische Aufarbeitung des Extrakts, Gaschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) mit Gaschromatograph GC 6890, Autosampler 7683, Split/Splitless-Injektor, Fa. Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn, sowie Sektorfeldmassenspektrometer MAT 95 XL, Fa. Thermo Finnigan MAT GmbH, Bremen.

Die Düngemittelverordnung [2] sieht für PAK keinen Grenzwert vor. Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung [118] nennt als Vorsorgewert für das krebserzeugende Benzo(a)pyren einen Wert von 1 (Humusgehalt > 8 %) bzw. 0,3 mg/(kg TS) (Humusgehalt \leq 8 %); der Wissenschaftliche Beirat für Düngungsfragen empfiehlt einen Grenzgehalt von 1 mg/(kg TS) [106].

Für die Summe aus den mit den Toxizitätsäquivalenten nach WHO 2005 [119] bewerteten Einzelkongeneren der 17 PCDD/F und der 12 dl-PCB beträgt laut Düngemittelverordnung der Schadstoffgrenzwert 30 ng WHO-TEQ/(kg TS) [2]. Für die Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung (ausgenommen Maisanbauflächen) gilt ein Grenzwert von 8 ng WHO-TEQ/(kg TS) für PCDD/F.

In der Tab. 20 sind die Untersuchungsergebnisse für die Klärschlammaschen und in Tab. 21 für die Recyclingdünger dargestellt.

Die PAK-Summenwerte der Klärschlammaschen liegen zwischen 1 und 18 mg/(kg TS). Die Komponente Benzo(a)pyren war in keiner Probe nachweisbar {Bestimmungsgrenze 0,17 mg/(kg TS)}.

Die Dioxine/Furane und dl-PCB der kommunalen Klärschlammaschen betragen maximal 1,21 ng WHO-TEQ/(kg TS) und schöpfen den höheren Grenzwert [2] zu maximal 4 % aus. Der Anteil der PCDD/F an dem gewichteten Summenwert liegt in der Mehrzahl der Fälle bei über 85 %. Ausnahmen bilden die Klärschlammaschen KAK, SOG2 und SR1 sowie die Vergasungsrückstände BL. Die Werte für die Klärschlammaschen aus der Vergasung sind plausibel, da es sich bei einer Vergasung um einen unvollständigen Verbrennungsprozess handelt. Die relativ hohen Σ PAK- und gewichteten Σ (PCDD/F, dl-PCB)-Werte bei der Probe SR1 deuten auf einen nicht optimalen Verbrennungsprozess (Rostfeuerung) hin, vergleiche Abschnitt 6.3.1.

Tab. 20: Summengehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, polychlorierten Dibenzop-dioxinen/-furanen und dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (nach den Toxizitätsäquivalenten der WHO [119] bewertet) in den Klärschlammaschen der Wirbelschichtverbrennungsanlagen KAk, M und NU, der Rostverbrennungsanlagen SOG und SR, der Vergasungsanlage BL – kommunale Klärschlämme – und der Wirbelschichtverbrennungsanlagen KAi_I und KAi_II – industrielle Klärschlämme – im Vergleich zu den (PCDD/F + dl-PCB)-Grenzwerten der Düngemittelverordnung [2]

Klärschlammasche	Summe PAK [mg/(kg TS)]	Summe PCDD/F + dl-PCB [ng WHO-TEQ/(kg TS)]	Anteil PCDD/F [%]	Anteil dl-PCB [%]
KAk	13,28	0,01	2	98
M1	13,32	0,05	88	12
NU1	14,75	0,35	98	2
SOG1	9,97	0,08	88	12
SOG2	12,00	0,45	65	35
SR1	17,49	1,21	81	19
BL1	1,50	0,04	54	46
BL2	14,57	0,09	83	17
KAi_I	0,97	8,09	99	1
KAi_II	10,83	1,56	99	1
Grenzwerte [2]	–	30	–	–
	–	8 ^{*)}	–	–

^{*)} Bei Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung (ausgenommen Maisanbauflächen)

Tab. 21: Summengehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, polychlorierten Dibenzop-dioxinen/-furanen und dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (nach den Toxizitätsäquivalenten der WHO [119] bewertet) in den MAP-Recyclingdüngern AirPrex1, Stuttg.-V. und P-RoC sowie in den weiteren Recyclingdüngern AshDec1, P-Bio1, RecoPhos, KA_M1, KA_M2 und KA_M3 – im Vergleich zu den (PCDD/F + dl-PCB)-Grenzwerten der Düngemittelverordnung [2]

Recyclingdünger	Summe PAK [mg/(kg TS)]	Summe PCDD/F + dl-PCB [ng WHO-TEQ/(kg TS)]	Anteil PCDD/F [%]	Anteil dl-PCB [%]
AirPrex1	14,66	3,41	95	5
Stuttg.-V.	5,72	0,59	30	70
P-RoC	11,14	0,28	63	37
AshDec1	2,05	1,82	93	7
P-Bio1	12,69	0,07	6	94
RecoPhos	7,34	0,25	95	5
KA_M1	14,76	0,18	42	58
KA_M2	4,55	0,20	31	69
KA_M3	4,10	0,10	92	8
Grenzwerte [2]	–	30	–	–
	–	8 ^{*)}	–	–

^{*)} Bei Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung (ausgenommen Maisanbauflächen)

Die gegenüber den kommunalen Klärschlammaschen relativ hohen gewichteten $\Sigma(\text{PCDD/F, dl-PCB})$ -Werte bei den industriellen Klärschlammaschen sind vermutlich auf die Belastung der Industrieschlämme zurückzuführen.

Die ΣPAK -Gehalte sämtlicher Recyclingdünger bewegen sich in der gleichen Größenordnung {maximal 15 mg/(kg TS)} wie die Werte der (kommunalen) Klärschlammaschen. Ebenso wie bei den Klärschlammaschen war die Komponente Benzo(a)pyren in keiner Probe nachweisbar {Bestimmungsgrenze 0,17 mg/(kg TS)}.

Die $\Sigma(\text{PCDD/F, dl-PCB})$ -Werte bei den Recyclingdüngern sind tendenziell höher als bei den kommunalen Klärschlammaschen und erreichen maximal 3,4 ng WHO-TEQ/(kg TS), was einer Ausschöpfung der beiden Grenzwerte [2] von 11 % (höherer) und von 43 % (niedrigerer Grenzwert) entspricht. Die PCDD/F- bzw. dl-PCB-Anteile an der gewichteten Summe lassen zwischen den MAP- und weiteren Recyclingdüngern keinen eindeutigen Trend erkennen.

7 Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus Klärschlammaschen und Phosphatrückgewinnungsprodukten

Der Auftrag zur Durchführung von Gefäßversuchen wurde an den Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU München vergeben [120]. Dort wurden Mais und Raps in zwei phosphatarmen Böden (sauer, kalkhaltig) über einen Zeitraum von sechs bis neun Wochen unter kontrollierten Bedingungen im Gewächshaus kultiviert (vergleiche Abb. 24). Die Kulturpflanze Mais zeichnet sich dadurch aus, dass sie vor allem als Jungpflanze auf leichtlöslichen, pflanzenverfügbaren Phosphor angewiesen ist, während Raps den im Boden vorhandenen Phosphor pflanzenverfügbar machen kann.



Abb. 24: Gefäßversuch zur Untersuchung der Düngewirkung von Phosphorrückgewinnungsprodukten am Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU München, Versuchsstation Dürnast

Als Kontrolle wurde ein ungedüngter Ansatz gemacht; als Referenzdünger diente ein voll wasserlöslicher Phosphordünger aus einem Calciumhydrogen-/Calciumdihydrogenphosphat-Gemisch in den Varianten mit 250, 500 und 1.000 mg Phosphor pro Gefäß.

Neben der Klärschlammasche NU1 (teilweise) wurden die MAP-Recyclingdünger AirPrex1, Stuttg.-V. und P-RoC sowie die weiteren Recyclingdünger Mephrec (teilweise), AshDec 1 und 2 (teilweise), P-Bio1 und 4 (teilweise), RecoPhos und KA_M1 (teilweise) als Düngeprodukte (Prüfdünger) eingesetzt. Die Zugabe der Düngeprodukte erfolgte entsprechend einer P-Menge von 500 mg pro Gefäß. Unterschiedliche Nährstoffgehalte von Stickstoff, Kalium, Magnesium und Schwefel in den Produkten wurden durch Zugaben dieser Elemente ausgeglichen. Jede Düngewariante bestand aus vier Wiederholungen. Im Anschluss an die Kultivierung wurden die Pflanzen vermessen und die Biomasse auf ihren P-Gehalt hin analysiert. Im Boden wurde vor und nach der Kultivierung der P-Gehalt bestimmt.

7.1 Materialien und Versuchsdurchführung

7.1.1 Versuchsböden

Die beiden Versuchsböden besitzen die in Tab. 22 dargestellten Charakteristika.

Tab. 22: Charakteristische Kenngrößen der beiden eingesetzten Versuchsböden von den Standorten I und II

Parameter	Einheit	Standort I	Standort II
Boden	–	Sauer	Kalkhaltig
Ton	[%]	18	9
Schluff	[%]	36	79
Sand	[%]	46	12
Bodenart	–	Ls2	Ut2
pH-Wert in CaCl ₂	[–]	4,8	7,8
P in CAL ^{*)}	[mg/(100 g)]	0,9	0,3
K in CAL ^{*)}	[mg/(100 g)]	14,2	2,1
Mg in CaCl ₂	[mg/(100 g)]	n. b.	8,7
C _{gesamt}	[%]	1,4	1,7 ^{**)}
N _{gesamt}	[%]	0,13	0,02

^{*)} Calcium-Acetat-Lactat: pflanzenverfügbares P im Calciumacetat/ Calciumlactat-Extrakt nach Schüller [121] und kolorimetrischer Messung nach Murphy und Riley [122]

^{**)} enthält freies Calciumcarbonat

n. b. nicht bestimmt

Beide Böden erfüllen das für P-Düngeversuche wichtige Kriterium niedriger P-Gehalte. Die pH-Werte sind deutlich verschieden und decken das pH-Spektrum von landwirtschaftlich genutzten Böden Bayerns ab. Während der Boden vom Standort I (Ap Horizont) ausreichend hohe Kaliumgehalte aufweist, trifft dies auf den Boden vom Standort II (C-Löss) nicht zu. Bei dem Boden II wurden während des Versuchs alle Makro- und Mikronährstoffe (letztere wegen des hohen pH-Wertes) entsprechend dem zu erwartenden Biomasseaufwuchs bemessen und in ausreichender Menge zugeführt.

7.1.2 Klärschlammasche/Rückgewinnungsprodukte

In Tab. 23 sind die Phosphor-Gehalte und verschiedenen -Löslichkeiten dargestellt, vergleiche auch Abschnitt 6.1. Unterschiede gegenüber den in den Abb. 5 (P₂O₅-Gehalt), Abb. 6 (wasserlösliches Phosphat) und Abb. 9 (alkalisch-ammonicitrat lösliches Phosphat) genannten Zahlenwerten sind darin begründet, dass zur Qualitätssicherung die in Tab. 23 genannten Parameter auch vom Lehrstuhl für Pflanzenernährung, TU München, an aliquoten Teilproben ermittelt wurden. Insgesamt zeigen die Werte eine gute Übereinstimmung mit den LfU-Ergebnissen.

Tab. 23: Gesamtphosphat und Anteil der Löslichkeit von Phosphor in Wasser, Zitronen- und Ameisensäure sowie in neutral- und alkalisch-ammonicitrat Lösung

Prüfdünger	Gesamt-P ^{*)} mg/(g Dünger)	Löslichkeit nach VDLUFA ^{**)} , Anteil in % am Gesamt-P ^{*)}				
		Wasser	Zitronensäure	Ameisensäure	Neutral-ammonicitrat	Alkalisch-ammonicitrat
NU1	91,9	0,3	42,0	56,6	10,9	12,7
AirPrex1	119,6	2,3	82,3	88,6	69,0	21,1
Stuttg.-V.	88,0	0,9	84,1	47,3	82,4	43,1
P-RoC	54,8	1,2	85,0	89,1	81,7	73,4
Mephrec	57,4	0,2	22,8	54,7	1,6	0,6
AshDec1	166,2	33,4	68,0	74,1	24,5	58,7
AshDec2	80,5	0,2	83,9	80,5	69,9	18,8
P-Bio1	141,1	0,3	3,5	3,4	18,1	53,6
P-Bio4	107,9	0,0	86,6	88,4	72,1	40,8
Reco-Phos	155,8	42,7	61,0	58,8	33,2	81,5
KA_M1	98,4	0,4	36,9	41,3	18,3	10,9

^{*)} mineralsäurelösliches Gesamt-P nach DIN EN 15956 [123] durch Extraktion von 2,5 g Dünger mit 15 ml H₂O, 20 ml HNO₃ und 30 ml H₂SO₄ unter insgesamt 45 minütigem Sieden; P-Bestimmung mit ICP-OES

^{**)} nach VDLUFA [3, Kap. 4.1.1 – 4.1.7]

7.1.3 Saatgut

Für Mais (*Zea mays*) wurden die Sorte 'Ricardino' und für Raps (*Brassica napus*) die Sorte 'Adriana' ausgesät. Nach dem Vereinzeln wurden bei Mais sechs, bei Raps vier Pflanzen pro Gefäß weiter kultiviert.

7.1.4 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit 6,5 kg (Boden I) bzw. 6,2 kg (Boden II) für Mais und 6,3 kg (beide Böden) für Raps in 5-Liter-Mitscherlich-Gefäßen durchgeführt.

Die Anzahl der Wiederholungen, das heißt Gefäße je Behandlung betrug vier. Zusätzlich wurden zwei weitere unbepflanzte Gefäße angelegt.

Die Versuche erfolgten abschnittsweise und dauerten bei Mais/Boden I 55 Tage, Mais/Boden II 41 Tage und bei Raps/beide Böden 64 Tage.

In den Wintermonaten (Mais Boden I sowie Raps) erfolgte die Kultivierung im Gewächshaus bei einer Temperatur von 22/18 °C (Tag/Nacht) und tagsüber bei einer Zusatzbeleuchtung von 12 h (Natriumdampflampe Son-t Agro), im Sommer (Mais Boden II) standen die Gefäße unter natürlichen Temperatur- und Lichtbedingungen in einer Vegetationshalle, deren Wände und Dächer nachts und bei Niederschlägen geschlossen wurden.

Wegen des sehr niedrigen P-Gehalts von Boden II – vergleiche Tab. 22 – wurde eine P-Grunddüngung von 175 mg (Mais) bzw. 100 mg (Raps) P pro Gefäß als Kaliumdihydrogenphosphat (enthält 220 bzw. 126 mg K) vorgenommen. Der Boden I erhielt keine Grunddüngung.

Alle P-Dünger wurden vor der Saat dem Boden zugemischt. Die Klärschlammasche und die Rückgewinnungsprodukte wurden bezüglich ihrer Korngröße nicht verändert. Einzige Ausnahme war Reco-Phos bei den Versuchen mit Raps: Die zur Verfügung stehende restliche Probemenge erforderte aufgrund einzelner sehr grober Körner deren Zerkleinerung mittels Pistill und Mörser für ein gleichmäßigeres Kornspektrum.

Die den Böden (Gefäßen) während des Wachstums zugeführten Nährstoffmengen (Summenwerte) sind in Tab. 24 zusammengestellt.

Tab. 24: Zugeführte Massen an Makronährstoffen und Spurenelementen während der Gefäßversuche

Nährstoff	Form	Mais [mg/Gefäß]		Raps [mg/Gefäß]	
		Boden I	Boden II	Boden I	Boden II
Stickstoff	KNO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃	1.600	2.550	1.300	1.500
Kalium	KNO ₃	1.100	2.950	1.200	1.400
Magnesium	MgSO ₄	150	375	150	150
Schwefel	(NH ₄) ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , S	200	500	250	300
Eisen	Fetrilon®	–	200	–	500
Spurenelemente (inklusive Fe)	Wuxal® ^{*)}	–	2.000	–	2.000

^{*)} Wuxal® Multimicro Fluid; Prozentgehalte: 1,1 Fe; 1,5 Mn; 1,1 Zn; 0,5 Cu; 0,3 B; 0,01 Mo; 2,0 Mg; 5,4 S

Die Bewässerung der Gefäße erfolgte regelmäßig, im Sommer mindestens einmal täglich, mit destilliertem Wasser auf 60 bis 70 % der maximalen Wasserkapazität entsprechend einem gravimetrischen Wassergehalt von 20 bis 27 %.

7.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche zu den beiden Kulturen Mais und Raps auf dem sauren und auf dem kalkhaltigen Boden vergleichend dargestellt. Für die landwirtschaftliche Praxis wird in der Regel der Ertrag bewertet (dargestellt als Trockenmasse-Ertrag). Über die tatsächlich aus den Prüfdüngern verfügbare Menge an Phosphor gibt die Phosphataufnahme Auskunft, die aus dem Ertrag und dem darin enthaltenen Phosphat-Gehalt errechnet wird.

Die nach Düngemittelverordnung [2] bzw. VDLUFA-Methodenbuch [3] ermittelten Phosphatlöslichkeiten werden anhand des Referenzdüngeräquivalents (Bezugsgröße: Referenzdünger mit gleichem Phosphatgehalt) kritisch gewürdigt. Ebenso erfolgt ein Vergleich der in den Böden (Gefäße) aus den Prüfdüngern verfügbaren Phosphatmenge nach der in Bayern üblichen CAL-Methode [121] mit der Phosphataufnahme der Pflanzen.

7.2.1 Trockenmasseerträge (Pflanze)

In Abb. 25 sind die Mittelwerte der Trockenmasseerträge (oben Mais, unten Raps) der Kontrollvariante, der Referenz- und der Prüfdünger dargestellt.

Der Referenzdünger mit 500 mg P/Gefäß ist für die Prüfdünger der Beurteilungsmaßstab, da jeder Prüfdüngeransatz mit 500 mg Phosphor beaufschlagt wurde.

Mit dem Anstieg der Erträge in Folge unterschiedlicher Mengen an Referenzdünger ist die Voraussetzung für die Prüfung der Klärschlammasche und -Recyclingsprodukte gegeben.

7.2.1.1 Mais

Sowohl im sauren als auch im kalkhaltigen Boden zeigt die Düngung mit unterschiedlichen Mengen an Referenzdünger gegenüber der Kontrolle eine deutliche Wirkung auf den Trockenmasse-Ertrag. Zur ungedüngten Kontrolle erreicht der zur Beurteilung der Prüfdünger herangezogene Referenzdünger 500 mg P/Gefäß im sauren Boden eine Steigerung des Trockenmasse-Ertrags von Mais um 137 % und im kalkhaltigen Boden um 259 %. Im Unterschied zur ungedüngten Variante erzielt der Mais im kalkhaltigen gegenüber dem sauren Boden stets höhere Erträge (> 16 %).

Im sauren Boden erreicht P-RoC das Ertragsniveau des Referenzdüngers (500 mg P/Gefäß); die anderen MAP-Recyclingdünger sowie AshDec1 und RecoPhos liegen in den Erträgen etwas darunter.

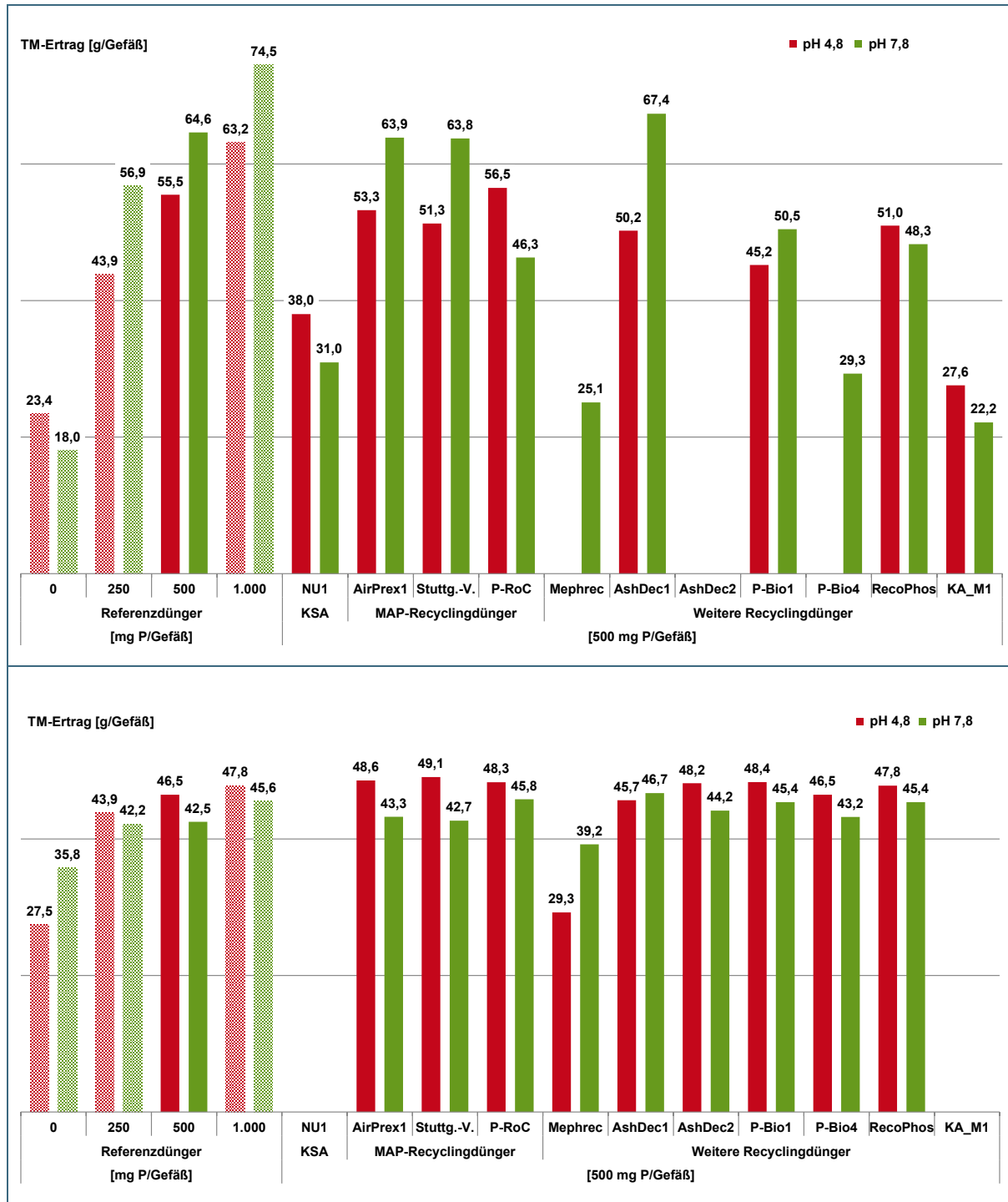


Abb. 25: Einfluss der verschiedenen Düngemittel auf den Trockenmasseertrag von Mais (oben) bzw. Raps (unten) bei einem sauren (pH 4,8) und einem kalkhaltigen Boden (pH 7,8)

Einen deutlichen Minderertrag (bis zu –50 % gegenüber dem Referenzdünger) zeigen die Klärschlammasche NU1, die Recyclingdünger P-Bio1 sowie KA_M1, dessen Ertrag knapp über dem ungedüngten Kontrollansatz liegt.

Der kalkhaltige Boden zeigt ein etwas stärker differenziertes Bild. Die MAP-Recyclingdünger AirPrex1 und Stuttg.-V. erreichen nahezu das Ertragsniveau des Referenzdüngers (500 mg P/Gefäß), das Recyclingprodukt AshDec1 übertrifft dessen Düngewirkung. Die Recyclingdünger P-RoC, P-Bio1 und RecoPhos liegen noch unterhalb der Düngewirkung einer Referenzdüngung mit 50 % (250 mg P/Gefäß). Die Klärschlammasche NU1 und die weiteren Recyclingdünger Mephrec, P-Bio4 und KA_M1 liefern deutliche schlechtere Erträge, teilweise etwas oberhalb der ungedüngten Variante.

7.2.1.2 Raps

Der Einfluss der Düngerzugabe ist bei Raps deutlich geringer als bei Mais ausgeprägt. Sowohl im sauren, vor allem im kalkhaltigen Boden erhöhen sich bei den Referenzdüngerzugaben die Erträge (Boden pH 4,8: +69 %, pH 7,8: +19 % jeweils bei 500 mg P/Gefäß) gegenüber der ungedüngten Variante lange nicht so stark wie bei Mais. Mit einer Erhöhung der P-Zugabe (250, 500, 1.000 mg P/Gefäß) geht ein leichter Anstieg des Ertrags einher. Im Unterschied zur ungedüngten Variante bringt der saure Boden bei der Düngung einen leicht höheren Ertrag (> +4 %).

Im sauren Boden ergeben sich bei allen Prüfdüngern bis auf die Mephrec-Probe Erträge, die fast immer das Niveau des Referenzdüngers (500 mg P/Gefäß) erreichen oder überschreiten. Der Recyclingdünger Mephrec liegt jedoch weit unter diesem Bereich (-37 %) und ist in seiner Wirkung von der ungedüngten Kontrolle kaum unterscheidbar.

Eine qualitativ entsprechende Aussage gilt für den kalkhaltigen Boden.

In beiden Böden zeigt sich die Fähigkeit von Raps, auch geringe P-Reserven sowohl in sauren als auch in kalkhaltigen Böden für das Wachstum zu erschließen.

7.2.2 Netto-P-Aufnahme (Pflanze)

Die P-Aufnahme durch die Pflanze lässt sich als Produkt aus Trockenmasse-Ertrag und Phosphorgehalt im Pflanzenmaterial rechnerisch ermitteln. Sie gibt Auskunft über die tatsächlich im Boden für die jeweilige Pflanzenart verfügbare Phosphormenge. Die Netto-P-Aufnahme ist die Differenz zwischen der P-Aufnahme der (gedüngten) Probe und der P-Aufnahme der ungedüngten Kontrolle. Dadurch wird die Phosphormenge, die die Pflanze infolge der Düngerzugabe aufgenommen hat, ersichtlich.

Die Abb. 26 zeigt die Netto-P-Aufnahme in die Biomasse der Pflanzen Mais (oben) und Raps (unten) für den sauren und kalkhaltigen Boden.

7.2.2.1 Mais

Die Netto-P-Aufnahme erhöht sich bei den Referenzdüngern mit steigendem Angebot an wasserlöslichem Phosphat; diese Abhängigkeit ist im sauren Boden stärker ausgeprägt als im kalkhaltigen.

Im sauren Boden erzielen die MAP-Recyclingdünger AirPrex1 und Stuttg.-V. höhere Netto-P-Aufnahmen als der Referenzdünger (500 mg P/Gefäß), während die Prüfdünger P-RoC und P-Bio1 in ihrer Pflanzenverfügbarkeit den Referenzwert nicht ganz erreichen. Deutlich schlechtere Verfügbarkeiten resultieren bei den Prüfdüngern Klärschlammasche NU1, Recyclingdüngern AshDec 1, RecoPhos und vor allem bei KA_M1. Der Recyclingdünger KA_M1 erreicht gerade 17 % des Referenzdüngerswerts.

Im alkalischen Boden ergibt sich für die Netto-P-Aufnahme der Maispflanzen folgendes Bild: Kein Recyclingdünger erreicht den Wert des Referenzdüngers (500 mg P/Gefäß). Am besten schneidet das AshDec1-Produkt ab, gefolgt von den MAP-Recyclingdüngern AirPrex1 und Stuttg.-V. Signifikant weniger Phosphor nehmen die Pflanzen bei P-Bio1 > RecoPhos > P-RoC > P-Bio4, NU1 > Mephrec > KA_M1 auf.

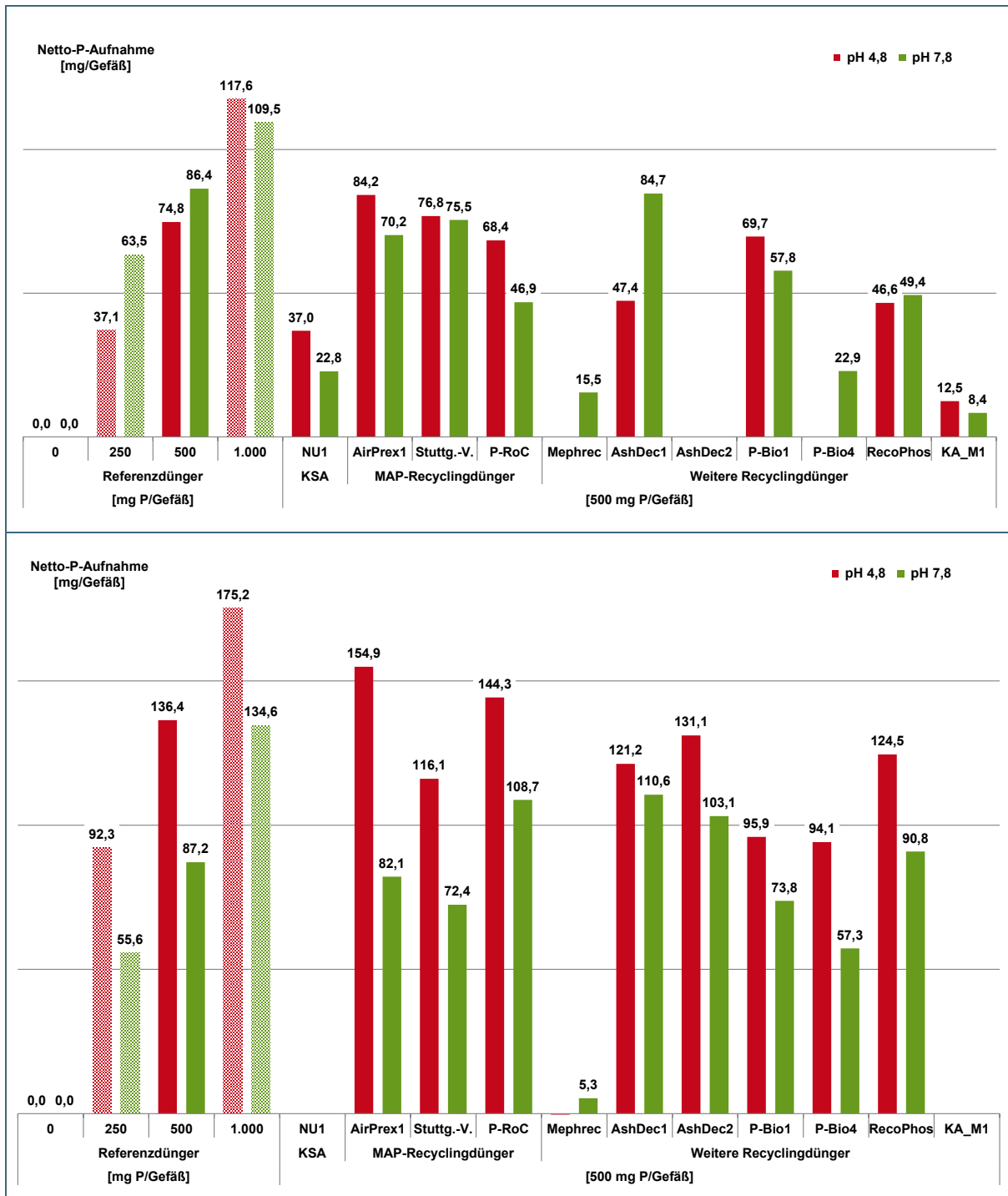


Abb. 26: Einfluss der verschiedenen Düngemittel auf die Netto-P-Aufnahme von Mais (oben) bzw. Raps (unten) bei einem sauren (pH 4,8) und einem kalkhaltigen Boden (pH 7,8)

7.2.2.2 Raps

Die Kulturpflanze Raps zeigt in Bezug auf den Trockenmasse-Ertrag keine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Prüfdünger, vergleiche Abschnitt 7.2.1.2; dagegen erlaubt der Parameter Netto-P-Aufnahme deutlich differenziertere Aussagen über die untersuchten Prüfdünger bezüglich der Pflanzenverfügbarkeit des enthaltenen Phosphors.

Bei den Referenzdüngern erzielt Raps gegenüber Mais in der Regel in beiden Böden eine signifikant höhere Phosphor-Aufnahme (Ausnahme Referenzdünger mit 250 mg P/Gefäß bei kalkhaltigem Boden). Der Trend, mit zunehmendem Angebot Phosphor aufzunehmen, verläuft bei Raps in beiden Böden analog.

Im sauren Boden nimmt Raps bei den MAP-Recyclingdüngern AirPrex1 und P-RoC mehr Phosphor als bei dem Referenzdünger (500 mg P/Gefäß) auf. Geringfügig niedriger ist die Pflanzenverfügbarkeit bei den Recyclingdüngern AshDec1 und 2, RecoPhos > Stuttg.-V. einzustufen. Die Prüfdünger P-Bio1 und 4 liegen in der Netto-P-Aufnahme über dem Referenzdünger (250 mg P/Gefäß).

Im kalkhaltigen Boden erreichen die Recyclingdünger AshDec1 und 2, P-RoC > RecoPhos im Raps Werte oberhalb des Referenzdüngers (500 mg P/Gefäß). Bis auf das Produkt Mephrec liegen die restlichen Recyclingdünger zwischen den beiden Referenzdüngern mit 250 und 500 mg P/Gefäß.

7.2.3 Referenzdüngeräquivalent

Bei der Berechnung des Referenzdüngeräquivalents (RDÄ) werden die Netto-P-Aufnahmen (Differenz zwischen P-Aufnahme gedüngter und ungedüngter Behandlung) auf den Referenzdünger der Stufe 500 mg P/Gefäß bezogen (Angabe in %). Das heißt, die Netto-P-Aufnahmen bei den Prüfdüngern werden relativ zum voll wasserlöslichen Referenzdünger betrachtet, was einen direkten Vergleich der Düngewirkung zwischen den beiden Böden erlaubt.

Das Referenzdüngeräquivalent ist für Mais (oben) und Raps (unten) in Abb. 27 dargestellt.

7.2.3.1 Mais

Aus den Werten des RDÄ für Mais wird deutlich, dass die P-Verfügbarkeit der Prüfdünger zwischen circa 10 bis 20 % {KA_M1 und Mephrec (nur im kalkhaltigen Boden untersucht)} bis über 100 % im Vergleich zum voll wasserlöslichen Referenzdünger liegt.

Die unbehandelte Klärschlammasche NU1 erreicht im sauren knapp 50 %, im kalkhaltigen Boden etwa 26 % der Wirkung des Referenzdüngers. Die MAP-Recyclingdünger sind im sauren Boden mit einem RDÄ zwischen 91 und 113 % sehr wirksam; im kalkhaltigen Boden fällt das MAP-Produkt P-RoC auf unter 55 % ab.

Die weiteren Recyclingdünger AshDec1 und RecoPhos kommen im sauren Boden auf über 60 % und P-Bio1 auf über 90 %. Im kalkhaltigen Boden fällt P-Bio1 auf unter 70 % ab, während AshDec1 im kalkhaltigen Boden praktisch die gleiche Wirkung wie der Referenzdünger zeigt.

7.2.3.2 Raps

Im Unterschied zu Mais ergibt das RDÄ mit der Kulturpflanze Raps ein ausgeglicheneres Bild bei insgesamt höheren Werten zwischen 65 und 127 % (Ausnahme Mephrec[®], das in beiden Böden kaum eine Düngewirkung zeigt).

Sämtliche MAP-Produkte besitzen in Bezug auf Raps hohe Werte für das RDÄ von 83 bis 125 %, wobei im Unterschied zu den anderen MAP-Düngern das Produkt P-RoC im kalkhaltigen Boden besser abschneidet.

Die weiteren Recyclingprodukte liegen in einem RDÄ-Wertebereich zwischen 65 und 127 %. Die Mehrzahl der Prüfdünger erzielt im kalkhaltigen Boden höhere RDÄ-Werte als im sauren. Die Produkte P-Bio1 und 4 fallen bei Raps ähnlich wie bei Mais ab, erreichen dabei 65 bis 85 % des Referenzdüngewertes.

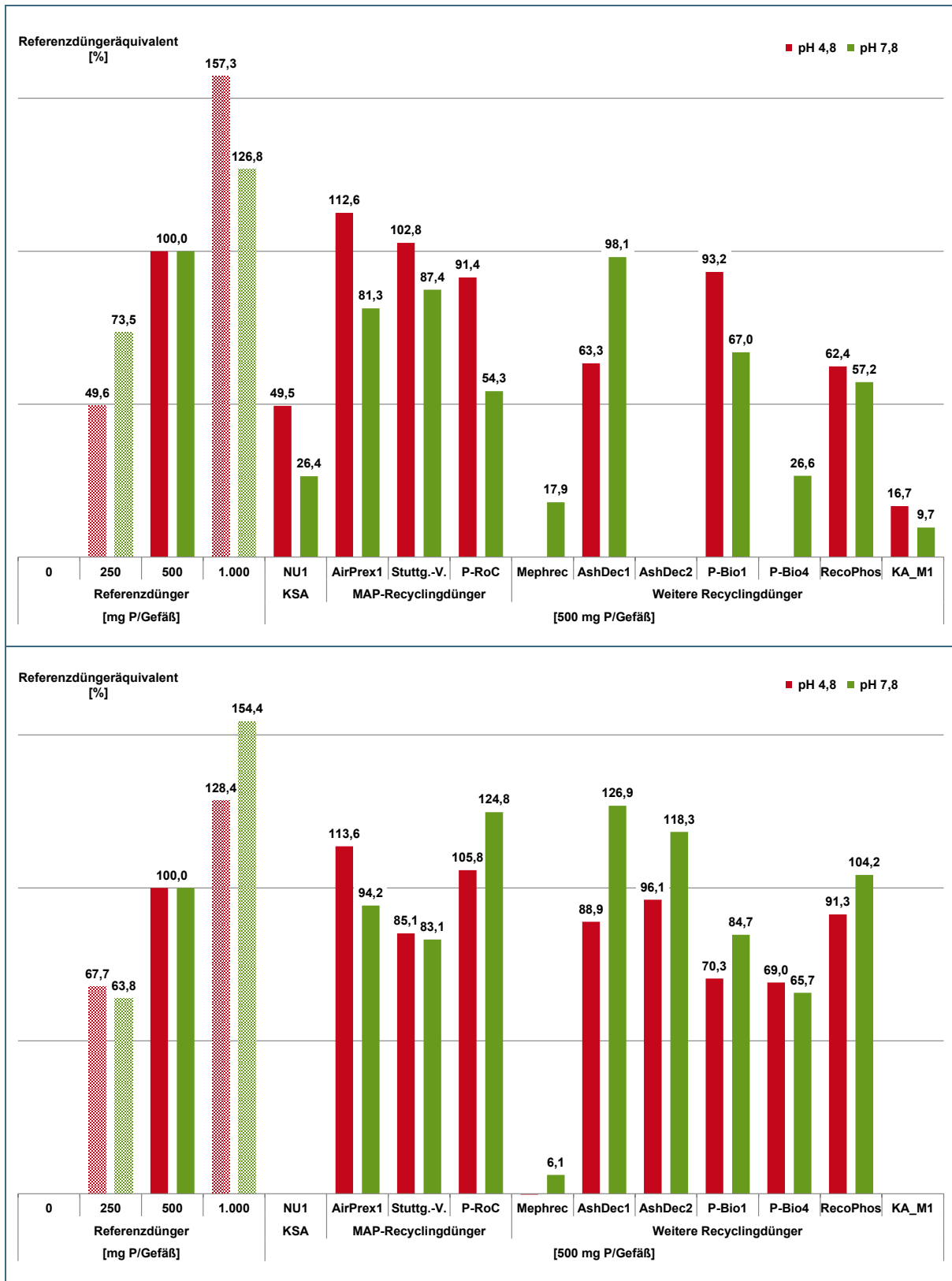


Abb. 27: Referenzdüngeräquivalent der verschiedenen Düngemittel bei Mais (oben) bzw. Raps (unten) bei einem sauren (pH 4,8) und einem kalkhaltigen Boden (pH 7,8)

7.2.4 Phosphataufnahme von Mais und Raps versus Phosphatlöslichkeit nach Düngemittelverordnung [2]

Die in den Abschnitten 7.2.1 bis 7.2.3 dargestellten Ergebnisse belegen eine unterschiedliche Düngewirkung der untersuchten kommunalen Klärschlammasche bzw. der Recyclingdünger. In diesem Kontext stellt sich die Frage, ob die Unterschiede mit den chemischen Analyseverfahren der Düngemitteluntersuchung richtig eingeschätzt werden können. Dazu wurden die Untersuchungsverfahren für Phosphatdünger nach der Düngemittelverordnung [2] bzw. VDLUFA-Methodenbuch [3, Kap. 4.1.1 – 4.1.7] eingesetzt.

Die Tab. 25 zeigt anhand der Korrelationskoeffizienten R (Wertebereich: $-1 \leq R \leq +1$) zwischen den Extraktionsverfahren (vergleiche Tab. 23) und dem Referenzdüngeräquivalent (vergleiche Abschn. 7.2.3) im sauren und im kalkhaltigen Boden kaum signifikante Bezüge. Die Korrelationskoeffizienten $|R|$ liegen zwischen 0,078 und 0,717 und damit unter einer statistischen Abhängigkeit. Die statistische Auswertung [120] wurde mit SPSS durchgeführt.

Tab. 25: Korrelationskoeffizienten zwischen Anteil an löslichem P am Gesamt-P der Prüfdünger aus verschiedenen Extraktionsverfahren nach Düngemittelverordnung [2] und dem Referenzdüngeräquivalent von Mais und Raps im sauren (pH 4,8) und im kalkhaltigen Boden (pH 7,8)

Extraktionsverfahren	RDÄ Mais		RDÄ Raps	
	Boden sauer	Boden kalkhaltig	Boden sauer	Boden kalkhaltig
P-Löslichkeit in				
Wasser	-0,191	0,401	0,198	0,378
2 % Zitronensäure	0,401	0,379	0,636	0,497
2 % Ameisensäure	0,187	0,078	0,359	0,282
Neutral-ammoncitrat	0,717	0,398	0,664	0,436
Alkalisches-ammoncitrat	0,306	0,538	0,508	0,622

7.2.5 Phosphataufnahme von Mais und Raps versus pflanzenverfügbarem Phosphat im Boden nach CAL-Methode [121]

Wegen der unbefriedigenden Korrelation der Phosphatverfügbarkeit nach Düngemittelverordnung [2] mit den Pflanzversuchen wurde geprüft, inwieweit Verfahren aus der Bodenanalyse belastbarere Aussagen zur Phosphatverfügbarkeit ergeben. Grundlage für die Auswertung sind die Versuchsergebnisse der Düngergabe 500 mg P in Form des voll wasserlöslichen Düngers als auch der Recyclingdünger.

Zu diesem Zweck wurden jeweils ab dem 21. Versuchstag bis zum Versuchsende an drei Zeitpunkten aus gedüngten, aber unbepflanzten Böden Proben entnommen und nach der CAL-Methode [121] analysiert. Bereits bei der ersten Probe – drei Wochen nach der Düngung – ergaben sich typische Unterschiede in der CAL-Löslichkeit, die sich zum Versuchsende kaum mehr veränderten.

In Abb. 28 ist für die einzelnen Düngeprodukte die Phosphataufnahme der Pflanzenkultur Mais in Abhängigkeit von dem Phosphatgehalt der Böden (sauer bzw. kalkhaltig) – bestimmt nach der CAL-Methode – dargestellt. Die von den Pflanzen aufgenommene Phosphatmenge zeigt bei beiden Böden einen funktionalen Zusammenhang zu dem leicht löslichen im Boden vorhandenen Phosphat. Der Verlauf der Ausgleichskurve der Prüfdünger ähnelt dem des Referenzdüngers. Die Werte der Prüfdünger streuen stärker gegenüber der Ausgleichskurve, was in einem kleineren Wert für das Bestimmtheitsmaß R^2 zum Ausdruck kommt. Zu ähnlichen Aussagen kommt man bei Raps (nicht dargestellt).

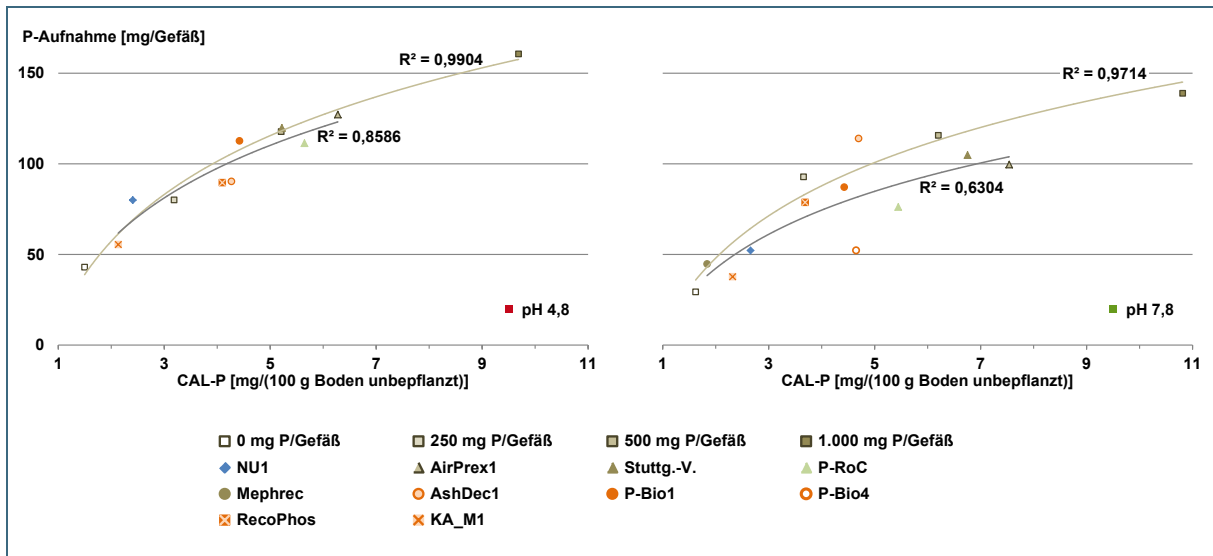


Abb. 28: Korrelation zwischen Phosphataufnahme der Kulturpflanze Mais und pflanzenverfügbarem Phosphat (CAL-löslicher P) in den untersuchten Böden bei verschiedenen Düngeprodukten {konventionelle Dünger, Klärschlammasche (NU1), MAP-Dünger (AirPrex1, Stuttg.-V., P-RoC) und weitere Recyclingdünger (Mephrec®, AshDec1, P-Bio1, P-Bio4, RecoPhos, KA_M1)}

Eine Ausnahme bilden im kalkhaltigen Boden die Produkte AshDec1 und P-Bio4: Während das Produkt AshDec1 eine höhere P-Aufnahme aufweist, liegt das Produkt P-Bio4 unter der entsprechend der CAL-Löslichkeit zu erwartenden P-Aufnahme.

7.3 Bewertung

Der Einsatz der in kommunalen Klärwerksprodukten enthaltenen Phosphorreserven als Dünger in der Landwirtschaft erfordert neben der hygienischen Unbedenklichkeit und Einhaltung der Schadstoffgrenzwerte [2] (siehe Abschnitte 6.4 und 6.5) eine ausreichende Phosphor-Verfügbarkeit und -Wirkung auf die zu düngenden Kulturpflanzen. In den Böden ist eine Anreicherung von nicht pflanzenverfügbaren Phosphaten unerwünscht, da sich diese mit der Zeit anreichern und eine Gefahr für die Gewässer darstellen. Bei der nachhaltigen Bewirtschaftung der Böden ist es daher das Ziel, die Böden auf ein/em niedriges/n Phosphat-Niveau zu bringen bzw. zu halten und für die Pflanzkulturen Phosphatdünger mit einer hohen Pflanzenverfügbarkeit einzusetzen.

Für die Beurteilung der elf Prüfdünger sind zum einen der Ertrag für das Pflanzenwachstum, zum anderen das Referenzdüngeräquivalent als normierte Kenngröße für die Phosphataufnahme durch die Pflanze maßgebend. Vergleichs-/Bezugsgröße ist jeweils die Düngewirkung des voll wasserlöslichen Referenzdüngers mit der gleichen Düngergabe von 500 mg P/Gefäß. Die Betrachtung wird für das Beispiel Mais durchgeführt, da Raps aufgrund seiner Eigenschaften kein differenziertes Bild liefert, vergleiche Abb. 25 (unten).

Die Abb. 29 zeigt den prozentualen Minder-/Mehrertrag für Mais bei Einsatz der Prüf- im Vergleich zum Referenzdünger in Abhängigkeit der Böden. Eine (sehr) gute Düngewirkung (> 90 % des Referenzdüngerertrags) haben auf beiden Böden die Produkte AirPrex1, Stuttg.-V. und AshDec1, auf dem sauren Boden die Produkte P-RoC und RecoPhos. Demgegenüber fallen die Produkte NU1, Mephrec, P-Bio1 und 4 sowie KA_M1 in der Ertragsleistung deutlich ab und kommen als eine Düngeralternative nicht in Betracht.

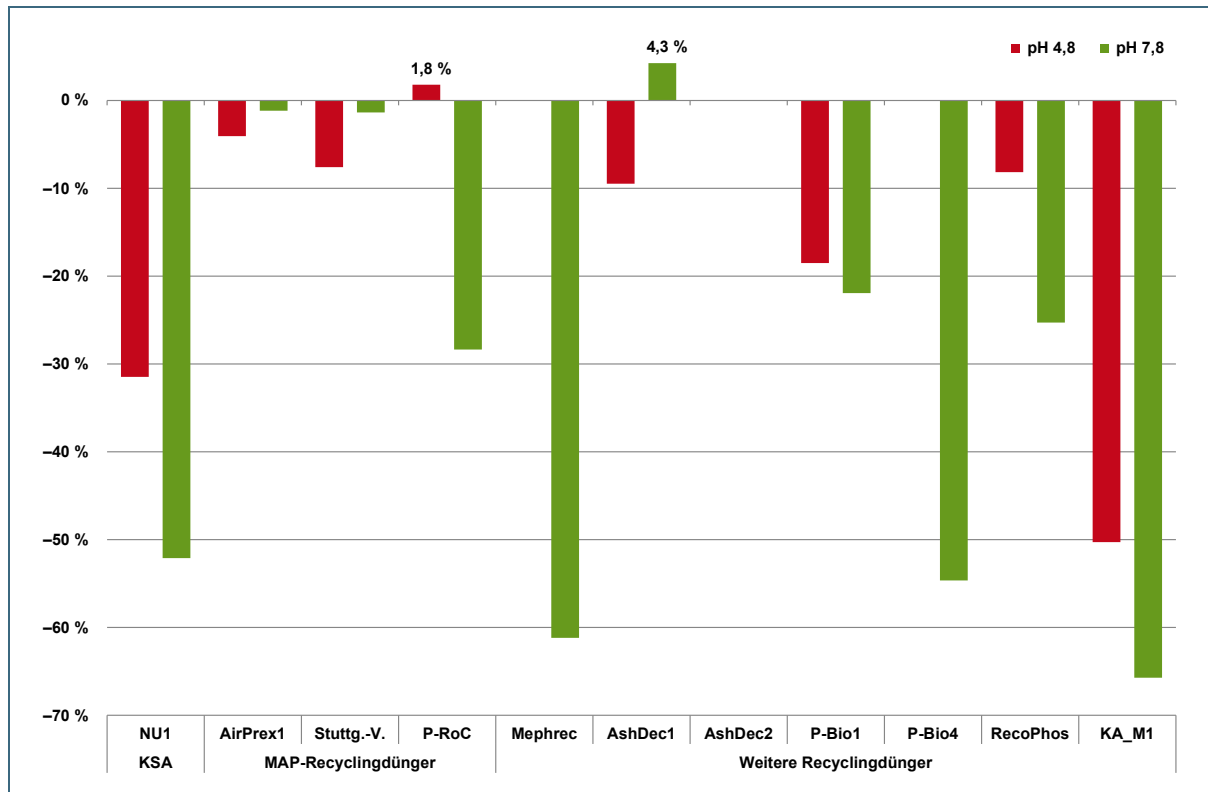


Abb. 29: Prozentualer Minder-/Mehrertrag der Prüf- im Vergleich zum Referenzdünger – jeweils 500 mg P/Gefäß – für Mais bei einem sauren (pH 4,8) und einem kalkhaltigen Boden (pH 7,8)

Das in Abb. 27 dargestellte Referenzdüngeräquivalent zeigt für Mais, dass die Prüfdünger AirPrex1 und Stuttg.-V. auf beiden Böden, die Produkte P-RoC und P-Bio1 auf dem sauren Boden sowie das Produkt AshDec1 auf dem kalkhaltigen Boden (sehr) gute Phosphatverfügbarkeiten (> 80 % der Referenzdüngerverfügbarkeit) aufweisen. Die Prüfdünger NU1, Mephrec, P-Bio4 und KA_M1 besitzen ein unzureichendes Referenzdüngeräquivalent; eine Aussage, die von den Ergebnissen der sequenziellen Extraktion (vergleiche Abschnitt 6.2) für die Prüfdünger NU1 und KA_M1 gestützt wird.

Das Ergebnis bezüglich der MAP-Recyclingdünger AirPrex1 und Stuttg.-V. steht im Einklang mit anderen Autoren [124]. Die Wirkung des auf Calciumsilikathydrat basierenden MAP-Produkts P-RoC deckt sich mit den Ergebnissen von Cabeza et al. [125]. Dieses Produkt benötigt saure Bedingungen für die Umsetzung, die entweder über den Boden kommen oder über Mechanismen der Pflanze erreichbar sind, wie die guten Resultate bei Raps auf dem kalkhaltigen Boden zeigen.

Die Produkte Mephrec aus einem thermisch-metallurgischen Verfahren der Klärschlammaufbereitung und KA_M1 als gekalkte Klärschlammasche weisen eine geringe bis keine P-Düngewirkung auf. Im ersteren Fall ist auf anders lautende Ergebnisse in der Literatur zu verweisen: Das von Cabeza et al. [125] untersuchte Mephrec-Produkt weist eine relative P-Düngereffizienz (entspricht dem P-Referenzdüngeräquivalent) zu Mais von etwa 90 % auf einem sauren Boden (pH 4,7) und von über 100 % auf einem Boden mit pH 6,6 auf. In Übereinstimmung mit den in Abschnitt 7.2.3.1 vorgestellten Ergebnissen ist die vergleichsweise bessere Wirkung auf nicht sauren Böden festzustellen. Bemerkenswert ist, dass Raps von diesem Produkt noch weniger zu profitieren scheint als Mais. Allem Anschein nach stammt das Mephrec-Produkt aus einer Charge, die durch große mechanische und chemische Stabilität gekennzeichnet ist; dies deuten rein optisch die glasähnlichen Strukturen an.

Die weiteren Recyclingdünger AshDec1 und 2 (letzterer war nur für das Experiment mit Raps verfügbar) sowie RecoPhos belegen, dass in einigen Experimentdesigns eine durchaus gute P-Verfügbarkeit möglich ist. So kann bei empfindlichen Kulturen wie Mais auf saurem Boden die P-Verfügbarkeit deutlich eingeschränkt sein (AshDec1). In der Literatur sind bezüglich der ASH DEC-Produkte andere lautende Aussagen zu finden: In dem Übersichtsartikel von Römer [124] erzielen die ASH DEC-Produkte bei Mais je nach Bodenart und pH-Wert im ersten Jahr der Düngung Phosphataufnahmen von 14 und circa 50 % in Bezug auf Triplesuperphosphat. Das vergleichbare P-Referenzdüngeräquivalent (siehe Abschnitt 7.2.3.1) beträgt für Mais 60 % im sauren und im kalkhaltigen Boden nahezu 100 %. Die gute Phosphatverfügbarkeit könnte in der Korngröße (AshDec1 gemahlen, AshDec2 feinkörnig) und/oder in einem geänderten Herstellungsprozess begründet sein.

Die beiden untersuchten P-Bio-Produkte zeigen demgegenüber eine geringere Düngewirkung. Im Falle des Produkts P-Bio1 bei Mais im sauren Boden ergab sich ein Trockenmasseertrag unterhalb des Referenzdüngers trotz hohem P-Gehalt sowohl in der Pflanze als auch im Boden. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass das Wachstum von Mais in dieser Kombination nicht durch Phosphat, sondern durch andere Bestandteile des Düngemittels (z. B. Schwermetalle etc.) limitiert sein muss.

Das Produkt RecoPhos weist bei Mais im sauren Boden noch eine gute Ertragsleistung auf, der Ertrag und die P-Aufnahme im kalkhaltigen wie auch die P-Aufnahme im sauren Boden fallen deutlich ab. Bei früheren Untersuchungen mit diesem Produkt [126] war die P-Aufnahme von Mais auf dem sauren Boden der des wasserlöslichen Referenzdüngers gleichwertig. Der Grund dürfte in dem geringeren Anteil an wasserlöslichem Phosphat (43 %, vergleiche Tab. 23, gegenüber 79 % [126]) liegen.

Problematisch für die Bewertung der Düngewirkung der oben genannten Prüfdünger ist, dass sich die Aufbereitungsverfahren (außer großtechnisch umgesetzte MAP-Verfahren) noch in der Entwicklung befinden und daher wenig standardisiert erscheinen. So zeigen vermeintlich gleiche Produkte unterschiedliche Phosphatverfügbarkeiten.

Die Untersuchungen der Düngemittel nach den Methoden des Düngemittelrechts [2, 3] haben sich bei den hier untersuchten Prüfdüngern als nicht ausreichend aussagekräftig erwiesen. Als Alternative zu den Phosphatlöslichkeiten nach der Düngemittelverordnung [2] bietet sich die Bestimmung des CAL-löslichen Phosphats [121] in ausgewählten Standardböden nach Inkubation mit den Prüfdüngern an. Dies müsste durch weitere Untersuchungen erhärtet werden. Andere Testverfahren zur Charakterisierung der Phosphatformen in derartigen Recyclingdüngern wie z. B. Raman-Mikrospektroskopie [127] bedürfen ebenfalls weiterer Untersuchungen und Validierung hinsichtlich ihrer Aussagekraft in Bezug auf die Düngewirkung.

Die Gefäßversuche sind neben den physikalisch-chemischen Untersuchungen ein wichtiger Baustein für die Etablierung der phosphorhaltigen Recyclingprodukte als Phosphatdünger. Zur Erhöhung der Belastbarkeit der Aussagen aus Gefäßversuchen sind als letzter Schritt Langzeitversuche mit Fruchterfolgen verschiedener Kulturen für die zuverlässige Einschätzung der Düngewirkung notwendig.

Für eine Verbreitung der Produkte als Düngemittel in der landwirtschaftlichen Praxis spielen neben der Phosphatverfügbarkeit auch andere Kriterien (Streufähigkeit, Staubproblematik etc.) eine wichtige Rolle.

Abkürzungsverzeichnis, chemische Formelzeichen, Einheiten

a	Jahr
Al	Aluminium
AZV	Abwasserzweckverband
B	Bor
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
C	Kohlenstoff
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure
Ca	Calcium
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Calciumphosphat
CaCl ₂	Calciumchlorid
CaCO ₃	Calciumcarbonat (Kalk)
CaHPO ₄	Calciumhydrogenphosphat
CAL	Calcium-Acetat-Lactat
CaO	Calciumoxid (Branntkalk)
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid (gelöschter Kalk)
Cd	Cadmium
CDU	Christlich Demokratische Union Deutschlands
Cr	Chrom
CSH	Calciumsilikathydrat
CSU	Christlich-Soziale Union in Bayern e.V.
Cu	Kupfer
DART	Deutsche Antibiotikaresistenzstrategie
dl-PCB	dioxinähnliches polychloriertes Biphenyl
DIN EN	Europäische Norm
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure/-acetat
EG	Europäische Gemeinschaft
EU	Europäische Union
EW	Einwohner/-gleichwert
Fe	Eisen
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid

g	Gramm (Masse)
ha	Hektar (Fläche = 10.000 m ²)
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
HClO ₄	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
Hg	Quecksilber
HNO ₃	Salpetersäure
HRGC	Hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv-gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv-gekoppeltem Plasma
IFAT	Internationale Fachmesse für Abwassertechnik
IFDC	International Fertilizer Development Center
J	Joule (Energie)
k	Kilo, 10 ³
K	Kalium
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
KA	Kläranlage
KNO ₃	Kaliumnitrat
l	Liter (Volumen)
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
m	Meter (Länge)
m	Milli, 10 ⁻³
M	Mega, 10 ⁶
M	Molar (Stoffmengenkonzentration)
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
Mg	Magnesium
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
MgO	Magnesiumoxid
MgSO ₄	Magnesiumsulfat

Mio.	Million, 10^6
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
Mrd.	Milliarde, 10^9
n	Nano, 10^{-9}
n-TBP	Tri-n-butylphosphat
N	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid (Natronlauge)
NH ₂ OH-HCl	Hydroxylaminhydrochlorid
NH ₄	Ammonium
NH ₄ HCO ₃	Ammoniumhydrogencarbonat
NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O	Magnesiumammoniumphosphat (Struvit)
NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat
NH ₄ OAc	Ammoniumacetat
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat
Ni	Nickel
NP-Dünger	Stickstoff/Phosphordünger
NPK-Dünger	Stickstoff/Phosphor/Kalidünger
O ₂	Sauerstoff
P	Phosphor/Phosphat
P-Dünger	Phosphor-/Phosphatdünger
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
PAK	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
Pb	Blei
PCDD/F	Polychloriertes Dibenzodioxin/-furan
PFT	Perfluoriertes Tensid
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Hydrogeniumionen-Konzentration
PK-Dünger	Phosphor/Kalidünger
PKS-Dünger	Phosphor/Kali/Schwefeldünger
RDÄ	Referenzdüngeräquivalent
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
S	Schwefel
SiO ₂	Siliziumdioxid (Quarz)

SM	Schwermetall
SPD	Sozialdemokratische Partei Deutschlands
SPSS	Statistical Package for the Social Sciences (Statistiksoftware für Sozialwissenschaften)
TEQ	Toxizitätsäquivalent
TM	Trockenmasse
TOC	Organisch gebundener Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
Tsd.	Tausend, 10^3
TU	Technische Universität
USA	Vereinigte Staaten von Amerika
U.S. EPA	Environmental Protection Agency (Amerikanische Umweltschutzbehörde)
USGS	United States Geological Survey (wissenschaftliche Behörde im Geschäftsbereich des Innenministeriums der Vereinigten Staaten von Amerika)
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
WHO	World Health Organisation (Weltgesundheitsbehörde)
Zn	Zink
Σ	Summenzeichen

Literatur

- [1] ANONYM:
Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen, zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen oder Lagern von Ottokraftstoffen, Kraftstoffgemischen oder Rohbenzin sowie zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen. Vom 2. Mai 2013. Artikel 3. Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV).
BGBl. I (2013) 21, S. 1044 – 1067.
Berichtigung der Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen, zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen oder Lagern von Ottokraftstoffen, Kraftstoffgemischen oder Rohbenzin sowie zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen. Vom 7. Oktober 2013.
BGBl. I (2013) 60, S. 3754 – 3755.
- [2] ANONYM:
Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Vom 5. Dezember 2012.
BGBl. I (2012) 58, S. 2482 – 2544.
Erste Verordnung zur Änderung der Düngemittelverordnung. Vom 27. Mai 2015.
BGBl. I (2015) 21, S. 886 – 892.
- [3] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN E.V.:
Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (VDLUFA-Methodenbuch). Band II.1 – Die Untersuchung von Düngemitteln. Vierte Auflage.
VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1995, Loseblatt-Sammlung.
- [4] SMIT, A.L.; BINDRABAN, P.S.; SCHRÖDER, J.J.; CONIJN, J.G.; VAN DER MEER, H.G.:
Phosphorus in agriculture: global resources, trends and developments. Report to the Steering Committee Technology Assessment of the Ministry of Agriculture, Nature and Food Quality, The Netherlands, and in collaboration with the Nutrient Flow Task Group (NFTG), supported by DPRN (Development Policy Review Network). Report 282.
Wageningen (NL), 2009, 35 S.
- [5] UMWELTBUNDESAMT (HRSG.):
Position 20. März 2012. Positionspapier der Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt. Uran-Einträge in landwirtschaftliche Böden durch Düngemittel.
Dessau-Roßlau, 2012, 2 S.
- [6] UMWELTBUNDESAMT (HRSG.):
Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Forschungskennzahl 37 11 33 321, UBA-FB 001951, erstellt von O. Krüger und C. Adam, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin. UBA-Text 49/2014.
Dessau-Roßlau, 2014, 190 S.
- [7] KRÜGER, O.; GRABNER, A.; ADAM, C.:
Complete Survey of German Sewage Sludge Ash.
Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 20, S. 11811 – 11818.

- [8] EUROPÄISCHE KOMMISSION:
Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. Konsultative Mitteilung zur nachhaltigen Verwendung von Phosphor.
COM (2013) 517/F1, 22 S.
- [9] ANONYM:
BMU plant Verordnung zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen.
EUWID Recycling und Entsorgung 22 (2012) 40, S. 1 – 2.
- [10] EILITTÄ, M.; SCHOLZ, R.W.; ROY, A.H.; ULRICH, A.E.; HELLUMS, D.T.:
The Global TraPs Project – Transdisciplinary Processes for Sustainable Phosphorus Management (2010 – 2015). 2nd Version. Published by Institute for Environmental Decisions (IED), Natural and Social Science Interface (NSSI), ETH Zürich.
Zürich, 2012, 24 S.
- [11] KABBE, C.:
P-REX Homepage.
<http://p-rex.eu/> (abgerufen am 18.06.2014).
- [12] MALMS, S.; MONTAG, D.; PINNEKAMP, J.:
ZwiPhos - Entwicklung eines Zwischenlagerungskonzepts für Klärschlammmonoverbrennungaschen für Deutschland mit dem Ziel einer späteren Phosphorrückgewinnung. Vortrag auf dem r³ Kickoff und 2. Freiburger Ressourcentechnologie-Symposium.
Freiberg, 17./18.04.2013.
- [13] RAUPENSTRAUCH, H. (PROJEKTKOORDINATOR):
„RecoPhos - Recovery of Phosphorus“. Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge and Sewage Sludge Ashes with the thermo-reductive RecoPhos Process.
<http://www.recophos.org/> (abgerufen am 13.06.2014).
- [14] EUROPEAN COMMISSION:
Draft. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative.
Brussels, undated
http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-communication_en.pdf (abgerufen am 06.06.2014).
- [15] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU):
Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess). Programm zu nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen. Beschluss des Bundeskabinetts vom 29.2.2012. Stand 14.05.2012.
Berlin, 2012, 121 S.
- [16] CDU DEUTSCHLAND, CSU-LANDESLEITUNG, SPD:
Deutschlands Zukunft gestalten. Koalitionsvertrag zwischen CDU, CSU und SPD. 18. Legislaturperiode.
Verlag Union Betriebs-GmbH, Rheinbach 2013.
- [17] BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR LANDESENTWICKLUNG UND UMWELTFRAGEN:
Klärschlamm Entsorgung: Feldverweis für Klärschlamm. Bayerisches Kabinett stimmt der von Umweltminister Schnappauf vorgeschlagenen Bundesratsinitiative zu. Pressemitteilung vom 20. März 2001.
München, 2001.

- [18] BAYERISCHE STAATSKANZLEI:
Bericht aus der Kabinettsitzung: 3. Umweltminister Schnappauf stellt Strategie für eine zukünftige Klärschlamm Entsorgung in Bayern vor. Pressemitteilung vom 15. Mai 2001.
München, 2001.
- [19] ANONYM:
Verordnung über den Abfallwirtschaftsplan Bayern (AbfPV). Vom 5. Dezember 2006. 2129–2–10–UG.
GVBl. (2006) 27, S. 1028 – 1040.
- [20] FRAUNHOFER INSTITUT FÜR UMWELT-, SICHERHEITS- UND ENERGIETECHNIK UMSICHT (HRSG.):
Phosphorstrategie für Bayern – Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen. Initialstudie im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Gesundheit.
Sulzbach-Rosenberg, 2012, 111 S.
- [21] ANONYM:
Dokumentation der Gründungsveranstaltung am 15.11.2013 in der Bayerischen Landesvertretung in Berlin.
<http://www.deutsche-phosphor-plattform.de/> (abgerufen am 05.08.2014).
- [22] ANONYM:
Phosphor-Recycling: Eckpfeiler eines nachhaltigen Phosphor-Managements. IFAT-Rahmenprogramm. Veranstaltet von Messe München GmbH in Kooperation mit dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz, 06.05.2014, Messe München.
[http://www.ifat.de/de/Rahmenprogramm/AlleVeranstaltungen/~pagepart/event-detail/r_event_id/27619352](http://www.ifat.de/de/Rahmenprogramm/AlleVeranstaltungen/~/pagepart/event-detail/r_event_id/27619352) (abgerufen am 12.06.2014).
- [23] VAN STRAATEN, P.:
Rocks for Crops, Agrominerals of sub-Saharan Africa.
ICRAF, Nairobi, Kenya, 2002, 338 S.
- [24] SCHULZ, H.N.; SCHULZ, H.D.:
Large Sulphur Bacteria and the Formation of Phosphorite.
Science 307 (2005), S. 416 – 418.
- [25] U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, U.S. GEOLOGICAL SURVEY (HRSG.):
Mineral commodity Summaries 2014.
Reston, Virginia, 2014, 196 S.
- [26] POTASH CORPORATION:
PotashCorp2011 Online Overview. NutrientsGraph 23 of 42. Phosphate. Fertilizer Accounts for Majority of Global Phosphate Use.
http://www.potashcorp.com/industry_overview/2011/nutrients/26/ (abgerufen am 13.06.2014).
- [27] UNITED NATIONS ECONOMIC AND SOCIAL COUNCIL, ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE, COMMITTEE ON SUSTAINABLE ENERGY (HRSG.):
United Nations International Framework Classification for Reserves/Resources – Solid Fuels and Mineral Commodities –.
Geneva, 1997, 174 S.
- [28] VAN KAUWENBERGH, S.J.:
World Phosphate Rock Reserves and Resources. Technical Bulletin IFDC-T-75. International Fertilizer Development Center.
Muscle Shoals, Alabama, 2010, 48 S.

- [29] INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION:
Production and International Trade. Excel Files. Production and International Trade Committee,
World PR Statistics by Country in '000 Tonnes P₂O₅.
Paris, 2014
http://www.fertilizer.org/en/doc_library/Statistics/PIT/Phosphate_Rock_public.xlsx (abgerufen am
15.05.2014).
- [30] WAGNER, H.; ATMACA, T.; NEUMANN, W.; THORMANN, A.:
Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe,
Teilstudie Phosphat. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe H, Heft SH 5. Hrsg.: Bundes-
anstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Staatliche Geologische Dienste in der Bundesre-
publik Deutschland.
Hannover, 1999, 58 S.
- [31] STATISTISCHES BUNDESAMT DESTATIS (HRSG.):
Produzierendes Gewerbe. Düngemittelversorgung. Wirtschaftsjahr 2008/2009. Fachserie 4, Rei-
he 8.2.
Wiesbaden, 2009, 33 S.
- [32] STATISTISCHES BUNDESAMT DESTATIS (HRSG.):
Produzierendes Gewerbe. Düngemittelversorgung. Wirtschaftsjahr 2010/2011. Fachserie 4, Rei-
he 8.2.
Wiesbaden, 2011, 35 S.
- [33] STATISTISCHES BUNDESAMT DESTATIS (HRSG.):
Produzierendes Gewerbe. Düngemittelversorgung. Wirtschaftsjahr 2012/2013. Fachserie 4, Rei-
he 8.2.
Wiesbaden, 2013, 35 S.
- [34] The WORLD BANK GROUP (HRSG.):
Home > Data & Research > Prospects > Commodity Markets. Featured Products. Prices (Pink
Sheet). Historical Data.
<http://siteresources.worldbank.org/mwg-internal/de5fs23hu73ds/progress?id=uFKOLvejUI>
(abgerufen am 20.06.2014).
- [35] PRESSE- UND INFORMATIONSAMT DER BUNDESREGIERUNG (HRSG.):
Nationale Nachhaltigkeitsstrategie, Fortschrittsbericht 2012. Stand: 31. Oktober 2011, Kabinetts-
beschluss vom 15. Februar 2012.
Berlin, 2012, 260 S.
- [36] STATISTISCHES BUNDESAMT DESTATIS (HRSG.):
Land- und Forstwirtschaft, Fischerei. Betriebe mit ökologischem Landbau. Landwirtschaftszäh-
lung/Agrarstrukturerhebung 2010. Fachserie 3, Reihe 2.2.1.
Wiesbaden, 2011, 109 S.
- [37] BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND FORSTEN:
Landwirtschaft. Ökologischer Landbau. Leistungen Bayerns für den ökologischen Landbau.
München.
http://www.stmelf.bayern.de/mam/cms01/landwirtschaft/dateien/entwicklung_oelb_bayern.pdf
(abgerufen am 22.05.2014).
- [38] ANONYM:
Verordnung (EG) Nr. 834/2007 des Rates vom 28. Juni 2007 über die ökologische/biologische
Produktion und die Kennzeichnung von ökologischen/biologischen Erzeugnissen und zur Aufhe-
bung der Verordnung (EWG) Nr. 2092/91.
ABl. (2007) L 189, S. 1 – 23.

- [39] ANONYM:
Verordnung (EG) Nr. 889/2008 der Kommission vom 5. September 2008 mit Durchführungsvorschriften zur Verordnung (EG) Nr. 834/2007 des Rates über die ökologische/biologische Produktion und die Kennzeichnung von ökologischen/biologischen Erzeugnissen hinsichtlich der ökologischen/biologischen Produktion, Kennzeichnung und Kontrolle.
ABl. (2008) L 250, S. 1 – 84.
- [40] BÖLW BUND ÖKOLOGISCHE LEBENSMITTELWIRTSCHAFT E.V. (BÖLW):
Zahlen. Daten. Fakten. Die Bio-Branche 2014.
Berlin, 2014, 32 S.
- [41] BIOKREIS VERBAND FÜR ÖKOLOGISCHEN LANDBAU UND GESUNDE ERNÄHRUNG E.V.:
Richtlinien. Landwirtschaftliche Erzeugung.
Passau, 2011, 36 S.
- [42] BIOLAND E.V. VERBAND FÜR ORGANISCH-BIOLOGISCHEN LANDBAU:
Bioland-Richtlinien. Fassung vom 24. März 2014.
Mainz, 2014, 54 S.
- [43] BIOPARK E.V.:
Biopark®. Ökologischer Landbau. Erzeugerrichtlinie ökologischer Landbau. Stand April 2012.
Güstrow, 2012, 30 S.
- [44] DEMETER E.V.:
Erzeugung. Richtlinien für die Zertifizierung der Demeter-Qualität (Stand: Dez. 2013/1. Auflage).
Darmstadt, 2013, 40 S.
- [45] ECOLAND E.V.:
Richtlinien Erzeugung und Verarbeitung.
Wolpertshausen, 2011, 52 S.
- [46] ECOVIN BUNDESVERBAND ÖKOLOGISCHER WEINBAU E.V.:
Richtlinie des ECOVIN BUNDESVERBANDES ÖKOLOGISCHER WEINBAU e.V. zur Erzeugung von Biotrauben, -traubensaft, -wein, -sekt, -weinessig, -weindestillaten und Nebenprodukten aus der Bioweinherstellung.
Oppenheim, undatiert, 12 S.
- [47] GÄA E.V. – VEREINIGUNG ÖKOLOGISCHER LANDBAU:
Gäa-Richtlinien Erzeugung. Stand 11/2013.
Dresden, 2013, 74 S.
- [48] NATURLAND – VERBAND FÜR ÖKOLOGISCHEN LANDBAU E.V.:
Naturland Richtlinien Erzeugung. Stand 05/2013.
Gräfelfing, 2013, 50 S.
- [49] HARTMANN, J. (VERBUND-OEKOHOEFEN@T-ONLINE.DE):
Persönliche Mitteilung an Heinz Riedel per Email vom 21.05.2014.
- [50] INDUSTRIEVERBAND AGRAR E.V. (HRSG.):
Wichtige Zahlen – Düngemittel, Produktion, Markt, Landwirtschaft 2011 – 2012. Unter Mitarbeit von H.-P. Wodsak, H.-J. Wißmann, F. Mester und S. Anders.
Frankfurt am Main, 2013, 55 S.
- [51] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (HRSG.):
Klärschlamm Entsorgung in Bayern – Planungshilfe für Kommunen.
Augsburg, 2011, 71 S.

- [52] ANONYM:
Bekanntmachung der Neufassung der Abwasserverordnung. Vom 17. Juni 2004. Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV). BGBl. I, (2004) 28, S. 1108 – 1184; berichtigt BGBl. I, (2004) 55, S. 2625.
Zuletzt geändert durch Art. 1 der Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung, des Abwasserabgabengesetzes und der Rohrfernleitungsverordnung. Vom 02. September 2014. BGBl. I (2014) 42, S. 1474 – 1487.
- [53] STATISTISCHES BUNDESAMT DESTATIS (HRSG.):
Startseite > Zahlen & Fakten > Gesamtwirtschaft & Umwelt > Umwelt > Umweltstatistische Erhebungen > Wasserwirtschaft > Tabellen: Wasserwirtschaft: Klärschlamm entsorgung aus der biologischen Abwasserbehandlung 2012.
<https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/TabellenKlaerschlammverwertungsart.html> (abgerufen am 23.05.2014).
- [54] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (HRSG.):
Informationen aus der Abfallwirtschaft. Hausmüll in Bayern – Bilanzen 2012. Augsburg, 2013, 96 S.
- [55] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT:
Schreiben an das Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit vom 25.09.2013, Az. 31-8755.0-41444/2013: Abfallwirtschaft; Phosphor-Strategie für Bayern. Inklusive Anlagen. Augsburg, 2013.
- [56] BAUMANN, P.; WEDI, D.:
Rückgewinnungspotenzial für Nährstoffe aus Abwasser und Klärschlamm. In: Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 184: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium 13.10.2005. Hrsg. U. Rott und J. Krampe. Oldenbourg Industrieverlag, München, 2005, S. 11 – 34.
- [57] DURTH, A.; SCHAUM, C.; MEDA, A.; WAGNER, M.; HARTMANN, K.-H.; JARDIN, N.; KOPP, J.; OTTE-WITTE, R.:
Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003.
KA Abwasser Abfall 52 (2005) 10, S. 1099 – 1107.
- [58] LANDWIRTSCHAFTSKAMMER NORDRHEIN-WESTFALEN:
Hinweise zum Einsatz von Wirtschaftsdüngern, organischen und organisch-mineralischen Düngern. Stand: Januar 2014.
<https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/basisinfos/wirtschaftsduenger-pdf.pdf> (abgerufen am 23.07.2014).
- [59] BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (HRSG.):
Biogasgärreste. Einsatz von Gärresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel. Freising-Weihenstephan, 2009, 8 S.
- [60] STATISTISCHES BUNDESAMT DESTATIS (HRSG.):
Land- und Forstwirtschaft, Fischerei. Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft in landwirtschaftlichen Betrieben – Erhebung zur Wirtschaftsdüngerausbringung. 2010. Fachserie 3, Reihe 2.2.2. Wiesbaden, 2011, 49 S.

- [61] BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT:
Dritte Datenerhebung zur Antibiotikaabgabe in der Tiermedizin. Presse- & Hintergrundinformationen für Journalisten.
Berlin, 01.08.2014
http://www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/05_Tierarzneimittel/2014/2014_08_01_pi_Abgabemengen.html (abgerufen am 06.08.2014).
- [62] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT:
Abschlussbericht: Austrag von Tierarzneimitteln aus Wirtschaftsdünger in Sickerwasser, Grundwasser und oberirdische Gewässer.
Augsburg, 2008, 56 S.
- [63] HAMSCHER, G.; MOHRING, S.:
Tierarzneimittel in Böden und in der aquatischen Umwelt.
Chem. Ing. Tech. 84 (2012) 7, S. 1052 – 1061.
- [64] BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT, BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ, BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG:
DART, Deutsche Antibiotika-Resistenzstrategie.
Berlin, April 2011, 112 S.
http://www.bmg.bund.de/fileadmin/dateien/Publikationen/Gesundheit/Broschueren/Deutsche_Antibiotika_Resistenzstrategie_DART_110331.pdf (abgerufen am 31.07.2014).
- [65] FRAUNHOFER INSTITUT FÜR SYSTEM- UND INNOVATIONSFORSCHUNG:
Technologievorausschau für Phosphorrecyclingtechnologien (Arbeitspaket 6). Im Rahmen des Projektes „Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland“ (PhoBe) im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (FKZ 02WA0807). Bearbeitet von J. v. Horn, C. Sartorius und F. Tettenborn.
Karlsruhe, Juli 2010, 80 S.
http://www.phosphorrecycling.de/attachments/041_Bericht_AP6_Technologievorausschau_2010-08-10.pdf (abgerufen am 20.06.2014).
- [66] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT (ISA) DER RWTH AACHEN:
BMBF/BMU Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“. Home > BMBF-Projekte > PhoBe. Phosphorrecycling – ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe). Arbeitspaket 6: Technologievorausschau für Phosphorrecyclingtechnologien (Fh-ISI).
Aachen, 2011, 358 S., 78 S. Anhang
http://www.phosphorrecycling.de/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=16&Itemid=39&lang=de (abgerufen am 24.06.2014).
- [67] INGITEC® – INGENIEURBÜRO FÜR GIEßEREITECHNIK GMBH:
Abschlussbericht. Metallurgisches Phosphor-Recycling aus Klärschlämmen und Filterstäuben als Voraussetzung für die wirtschaftliche Erzeugung eines hochwertigen Phosphor-Düngemittels aus Abfällen. Kurztitel: Mephrec – **M**etallurgisches **P**hosphor-**R**ecycling. Gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, AZ: 24557 - 23.
Leipzig, 2009, 57 S.
<https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-24557.pdf> (abgerufen am 12.08.2014).

- [68] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT (ISA) DER RWTH AACHEN:
BMBF/BMU Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“.
Home > BMBF-Projekte.
http://www.phosphorrecycling.de/index.php?option=com_content&view=article&id=7&Itemid=22&lang=de (abgerufen am 24.06.2014).
- [69] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT:
Bericht des Bundes zur 83. Sitzung des Abfalltechnikausschusses der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) am 24./25. Juni 2014.
Bonn, 12. Juni 2014, S. 7.
- [70] EMBERT, G.:
EU-Düngemittelverordnung – welche Neuerungen sind zu erwarten? Vortrag auf der 7. VQSD-Fachveranstaltung des Verbandes zur Qualitätssicherung von Düngung und Substraten e.V. am 12.06.2014 in Luxemburg.
http://www.vqsd.de/uploads/tx_news/Embert_EU_Duengemittelverordnung.pdf (abgerufen am 06.08.2014).
- [71] DOETSCH, P.; PINNEKAMP, J.; RATH, W.; GRÖMPING, M., ET AL.:
Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm. Schlussbericht für das Bundesministerium für Bildung und Forschung.
Aachen, 2010, 325 S.
- [72] VDI-WISSENSFORUM GMBH (HRSG.):
3. VDI-Fachkonferenz Klärschlammbehandlung am 26. und 27. September 2012, Berlin. Tagungsband.
Düsseldorf, 2012, 186 S.
- [73] EWERT, W.; WAGENBACH, A.:
AirPrex: MAP-Kristallisation in Verbindung mit Bio-P-Fällung. Vortrag auf dem Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger am 28./29.01.2014 in Berlin. Veranstaltet von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Umweltbundesamt und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
Berlin, 28.01.2014.
- [74] LENGEMANN, A. (BERLINER WASSERBETRIEBE):
Telefonat mit Dr. Lars Zeggel am 20.06.2013.
- [75] CNP-TECHNOLOGY WATER AND BIOSOLIDS CORP.:
Press Release. Newly Formed Wastewater Treatment Technology Provider CNP Acquires Worldwide Licenses for Innovative Struvite Removal Process AirPrex®. Flagship technology saves costs by optimizing sludge treatment process and recovering struvite.
Kenosha, WI, 21. July 2014.
- [76] SCHEIDIG, K.; MALLON, J.; SCHAAF, M.:
Klärschlammverwertung nach dem Mephrec®-Verfahren. Vortrag auf den 7. Klärschlammtagen in Fulda 29. – 31. März 2011 veranstaltet von Deutscher Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA).
Fulda, 31.03.2011, 16 S.
<http://www.ingitec.de/Praes/KlaerschlammtageFulda2011.pdf> (abgerufen am 19.08.2013).
- [77] SEABORNE EPM AG:
Von Klärschlamm zu Nährstoff.
Seaborne EPM AG, Owschlag.
http://www.seaborne-erl.de/deutsch/3_Downloads/daten/projektblatt_gf_dt.pdf (abgerufen am 12.08.2014).

- [78] HERMANUSSEN, O.; MÜLLER-SCHAPER, J.; HAUN, E.; WEICHGREBE, D.; ROSENWINKEL, K.-H.; ESEMEN, T.; DOCKHORN, T.; DICHTL, N.:
Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der Kläranlage Gifhorn. Abschlussbericht – Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und technisch-wirtschaftliche Bewertung der Verfahrenstechnik –. Hrsg. von der PFI Planungsgemeinschaft Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Leibniz Universität Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität Braunschweig.
Hannover, Braunschweig, 2012, 92 S.
http://www.asg-gifhorn.de/docs/abschlussbericht_seaborne_technologie_gifhorn.pdf (abgerufen am 12.08.2014).
- [79] STEINMETZ, H.; PREYL, V.; MEYER, C.:
Saures Leaching aus Klärschlamm – Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung –. Vortrag auf dem Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger am 28./29.01.2014 in Berlin. Veranstalter von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Umweltbundesamt und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
Berlin, 28.01.2014.
- [80] EUROPÄISCHES PATENTAMT:
Anlage und Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser. Europäische Patentanmeldung, EP 2511243 A1.
München, 2012, 16 S.
- [81] EHBRECHT, A.; SCHUHMAN, R.:
Schlussbericht. Phosphor-Elimination aus kommunalem Abwasser auf Basis des P-RoC-Verfahrens zur Reduzierung des P-Gehaltes in Klärschlamm. Klärwerk der Stadt Neuburg/Donau. Hrsg. vom Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
Karlsruhe, 2013, 28 S.
- [82] DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT:
Verfahren zur Herstellung von Phosphat- und Mehrnährstoff-Düngemitteln. Offenlegungsschrift, DE 102010034042 A1.
München, 2011, 11 S.
- [83] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE (HRSG.):
Preisträger des Deutschen Rohstoffeffizienz-Preises 2012.
Berlin, 2012, 16 S.
<http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Publikationen/rohstoffeffizienz-preis-2012-preistraeger,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf> (abgerufen am 20.08.2013).
- [84] WIRTSCHAFTSINITIATIVE FÜR MITTELDEUTSCHLAND GMBH (HRSG.):
Gewinner des 9. IQ-Preises ausgezeichnet. Pressemitteilung vom 26.06.2013.
Leipzig, 2013
http://www.iq-mitteldeutschland.de/service/pressedownloads/pressmitteilungen/singleansicht-presse/archive/2013/june/article/verfahren-fuer-alternative-phosphor-gewinnung-erhaelt-iq-innovationspreis-mitteldeutschland-2013-1.html?tx_ttnews%5Bday%5D=26&hash=959604430ad3ecda702fd93b1807a579 (abgerufen am 20.08.2013).
- [85] DOTT, W.; DOSSIN, M.; SCHACHT, P.:
Nützliche Helferlein. Beim Bioleaching von Schwermetallen und der selektiven Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammmasche kommen Mikroben zum Einsatz.
ReSource 25 (2012) 3, S. 40 – 44.

- [86] KRATZ, S.; SCHNUG, E.:
Zur Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Düngemitteln.
Journal Für Kulturpflanzen 61 (2009) 1, S. 2 – 8.
- [87] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN:
Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (VDLUFA-
Methodenbuch). Band I – Die Untersuchung von Böden. Vierte Auflage.
VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1991, Loseblatt-Sammlung.
- [88] ADAM, C.:
Eine nachhaltige Strategie zur Nutzung des Phosphors im Klärschlamm – Ergebnisse aus dem
EU-Projekt SUSAN. Internationales Klärschlamm-Symposium „Wege zu einer verantwortungsvol-
len Klärschlammensorgung“. 30.06. – 02.07.2008, Fürstenfeldbruck. Tagungsband, Hrsg.: Baye-
risches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
München, 2008, S. 131 – 140.
- [89] SCHNUG, E.:
Uran in Phosphor-Düngemitteln und dessen Verbleib in der Umwelt.
Strahlentelex 26 (2012) 612-613, S. 3 – 10.
- [90] STURM, G.; WEIGAND, H.; MARB, C.; WEIß, W.; HUWE, B.:
Electrokinetic phosphorus recovery from packed beds of sewage sludge ash: yield and energy
demand.
J. Appl. Electrochem. 40 (2010), S. 1069 – 1078.
- [91] ZEIEN, H.:
Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden.
Dissertation, Institut für Bodenkunde. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn. Bonner
Bodenkundliche Abhandlungen, Band 17, hrsg. von G.W. Brümmer, A. Skowronek.
Bonn, 1995, 284 S.
- [92] HOCHLEITNER, R.; WEIß, S.:
Steckbrief Whitlockit.
Lapis 28 (2003) 9, S. 9 – 11.
- [93] STURM, G.; MARB, C.:
Elektrokinetische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche – EPHOS. Abschlussbericht
zum Forschungsvorhaben der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden
Württemberg und dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (Hrsg.).
Augsburg und Karlsruhe, 2009, 57 S.
- [94] ANONYM:
DIN EN 13137 – Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlen-
stoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten.
Beuth Verlag, Berlin, Dezember 2001, 16 S.
- [95] OLFS, H.-W.:
Schwefel-Düngung effizient gestalten. Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft e.V. (Hrsg.), DLG-
Merkblatt 373.
Frankfurt am Main (2012), 26 S.
- [96] ANONYM:
DIN EN 13657 – Charakterisierung von Abfällen – Aufschluß zur anschließenden Bestimmung
des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen.
Beuth Verlag, Berlin, Januar 2003, 27 S.

- [97] ANONYM:
DIN 38414-7 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 7: Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S 7).
Beuth Verlag, Berlin, Januar 1983, 6 S.
- [98] ANONYM:
DIN EN ISO 17294-2 – Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen.
Beuth Verlag, Berlin, Februar 2005, 29 S.
- [99] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY:
Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry Method 7473.
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf> (abgerufen am 17.06.2014).
- [100] SCHÜTZE, G.; DÄMMGEN, U.; SCHLUTOW, A.; BECKER, R.; NAGEL, H.-D.; WEIGEL, H.-J.:
Risikoabschätzung der Cadmium-Belastung für Mensch und Umwelt infolge der Anwendung von cadmiumhaltigen Düngemitteln.
Landbauforschung Völkenrode 53 (2003) 2, S. 63 – 170.
- [101] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (HRSG.):
DIN EN 15192, Charakterisierung von Abfällen und Boden – Bestimmung von sechswertigem Chrom in Feststoffen durch alkalischen Aufschluss und Ionenchromatographie mit photometrischer Detektion.
Beuth-Verlag, Berlin, 2007, 24 S.
- [102] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (HRSG.):
DIN EN 196-10, Prüfverfahren für Zement – Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom(VI) in Zement; Deutsche Fassung.
Beuth-Verlag, Berlin, 2006, 42 S.
- [103] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (HRSG.):
Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium, Method 3060A.
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3060a.pdf> (abgerufen am 16.07.2013).
- [104] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (HRSG.):
DIN EN 38405-24, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24).
Beuth-Verlag, Berlin, 1987, 10 S.
- [105] LANGENOHL, T.; HECK, A.; KÖNEMANN, R.:
Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung – Aktuelle und zukünftige Anforderungen der Klärschlamm- und Düngemittelverordnung.
Korrespondenz Abwasser Abfall 59 (2012) 3, S. 221 – 224.
- [106] WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT FÜR DÜNGUNGSFRAGEN:
Neue Schadstoffregelungen für Düngemittel, Bodenhilfsstoffe, Kultursubstrate und Pflanzenschutzmittel. Verabschiedet auf der 142. Sitzung des Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen, überreicht am 21. Februar 2011.
Bonn, 2011, 7 S.
http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Ministerium/Beiraete/Duengungsfragen/Schadstoff_Schadstoffr.pdf?__blob=publicationFile (abgerufen am 17.03.2014).

- [107] UMWELTBUNDESAMT (HRSG.):
Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. Bearbeitet von C.G. Bannick, E. Bieber, H. Böken, M. Brach, H. Brackemann, H. Ehrmann, F. Eichler, V. Franzius, J. Friedrich, H.-D. Gregor, D. Gottlob, J. Hahn, S. Huck, O. Ilvonen, D. Joost, H. Junker, S. Kalmbach, N. Litz, W. Lohrer, R. Mach, G. Müller, H.-J. Nantke, H.-J. Pluta, S. Richter, K. Rutherford-Rodek, W. Schenkel, S. Schmidt, D. Schulz, E. Six, G. Smetana, T. Spranger, K.G. Steinhäuser, K. Terytze, H. Werner, A. Wiemann, R. Wolter und J. Wuttke. UBA-Texte 59/01.
Berlin 2001, 126 S.
- [108] KRATZ, S.; SCHNUG, E.:
Schwermetalle in P-Düngern. In: Recent advances in agricultural chemistry. Hrsg. von S. Hanelklaus, R.-M. Rietz, J. Rogasik und S. Schroetter.
Landbauforschung Völkenrode, Special Issue 286, (2005), S. 37 – 46.
- [109] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT:
Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Chemikalien und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden. Teil 1: Klärschlammuntersuchungen.
Augsburg, 2011, 48 S.
- [110] MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN:
Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung.
Düsseldorf, 2004, 151 S.
- [111] MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN:
Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil E: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen – Bewertung und Ableitung von Anforderungen an die landwirtschaftliche Verwertung.
Düsseldorf, 2005, 171 S.
- [112] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY:
Publication of toxic pollutant list. FRL 849-3.
Federal Register 43 (1978) 21, S. 4108 – 4109.
- [113] OFFICE OF THE FEDERAL REGISTER NATIONAL ARCHIVES AND RECORDS ADMINISTRATION AS A SPECIAL EDITION OF THE FEDERAL REGISTER:
Title 40. Protection of Environment. Parts 400 to 424. Revised as of July 1, 2012. Appendix A to Part 423 – 126 Priority Pollutants.
Washington DC, 2012, S. 653 – 654.
- [114] ANONYM:
DIN EN 15527 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS).
Beuth Verlag, Berlin, September 2008, 37 S.
- [115] ANONYM:
DIN 38414-24 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Teil 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (S 24).
Beuth Verlag, Berlin, Oktober 2000, 24 S.

- [116] ANONYM:
DIN EN 15308 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in festem Abfall unter Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion oder massenspektrometrischer Detektion.
Beuth Verlag, Berlin, Mai 2008, 38 S.
- [117] ANONYM:
DIN 38414-20 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB).
Beuth Verlag, Berlin, Januar 1996, 18 S.
- [118] ANONYM:
Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Vom 12. Juli 1999.
BGBl. I (1999) 36, S. 1554 – 1582.
Zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 31 des Gesetzes zur Neuordnung des Kreislaufwirtschafts- und Abfallrechts. Vom 24. Februar 2012.
BGBl. I (2012) 10, S. 212 – 264.
- [119] VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.S.; DENISON, M.; DE VITO, M.; FARLAND, W.; FEELEY, M.; FIEDLER, H.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A.; HAWS, L.; ROSE, M.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TUOMISTO, J.; TYSKLIND, M.; WALKER, N.; PETERSON, R.E.:
The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds.
Toxicological Sciences 93 (2006) 2, S. 223 – 241.
- [120] VON TUCHER, S.:
Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus Klärschlamm- und Klärschlammasche-Produkten.
Versuchsbericht für die Laufzeit 15.03.2013 bis 15.03.2014. Lehrstuhl für Pflanzenernährung der Technischen Universität München.
Freising-Weihenstephan, 2014, 35 S.
- [121] SCHÜLLER, H.:
Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden.
Z. Pflanzenernähr., Bodenkde. 123 (1969), S. 48 – 63.
- [122] MURPHY, J.; RILEY, J.P.:
A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters.
Anal. Chim. Acta 27 (1962), S. 31 – 36.
- [123] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (HRSG.):
DIN EN 15959: Düngemittel - Bestimmung von Phosphor in den Extrakten.
Beuth-Verlag, Berlin, 2011, 12 S.
- [124] RÖMER, W.:
Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten.
Korrespondenz Abwasser Abfall 60 (2013) 3, S. 202 – 215.
- [125] CABEZA, R.; STEINGROBE, B.; RÖMER, W.; CLAASSEN, N.:
Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments.
Nutr. Cycl. Agroecosyst. 91 (2011) 2, S. 173 – 184.
- [126] VON TUCHER, S.; FLESHHUT, M.; ZEINDL, R.; SCHMIDHALTER, U.:
Wirkung aufbereiteter Klärschlammasche als P-Dünger zu Raps und Mais.
VDLUFA-Schriftenreihe 68 (2012), S. 349 – 356.

- [127] VOGEL, C.; ADAM, C.; MCNAUGHTON, D.:
Determination of Phosphate Phases in Sewage Sludge Ash-Based Fertilizers by Raman Micro-
spectroscopy.
Applied Spectroscopy 67 (2013) 9, S. 1101 – 1105.

