P-REX

IASP

PHOSPHORUS RECYCLING
FROM PROTOTYPE TO MARKET

Recyclingdünger und deren Phosphorverfügbarkeiten

Andreas Muskolus

Verena Wilken

Wer sind wir?

Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin **(IASP)**

Mitglied in der Deutschen Industrieforschungsgemeinschaft Konrad Zuse e.V. und im Verband Innovativer Unternehmen e.V.

Warum P-Recyclingdünger?

EU: “Circular Economy”

Kreislaufwirtschaft als Ziel zukünftiger Produktionssysteme

“Phosphate rock added to EU Critical Raw Materials List”

Rohphosphat als eines von 20 für die EU kritischen Rohstoffen identifiziert

Warum P-Recyclingdünger?

Wissenschaftlicher Beirat
für Düngungsfragen beim BMEL:

Die Nutzung des gesamten Klärschlammanfalls aus der öffentlichen Abwasserbehandlung (1,846 Millionen t Trockenmasse) für Düngungszwecke würde in Deutschland lediglich zu einer Deckung des P-Bedarfs von ca. 10 % beitragen.

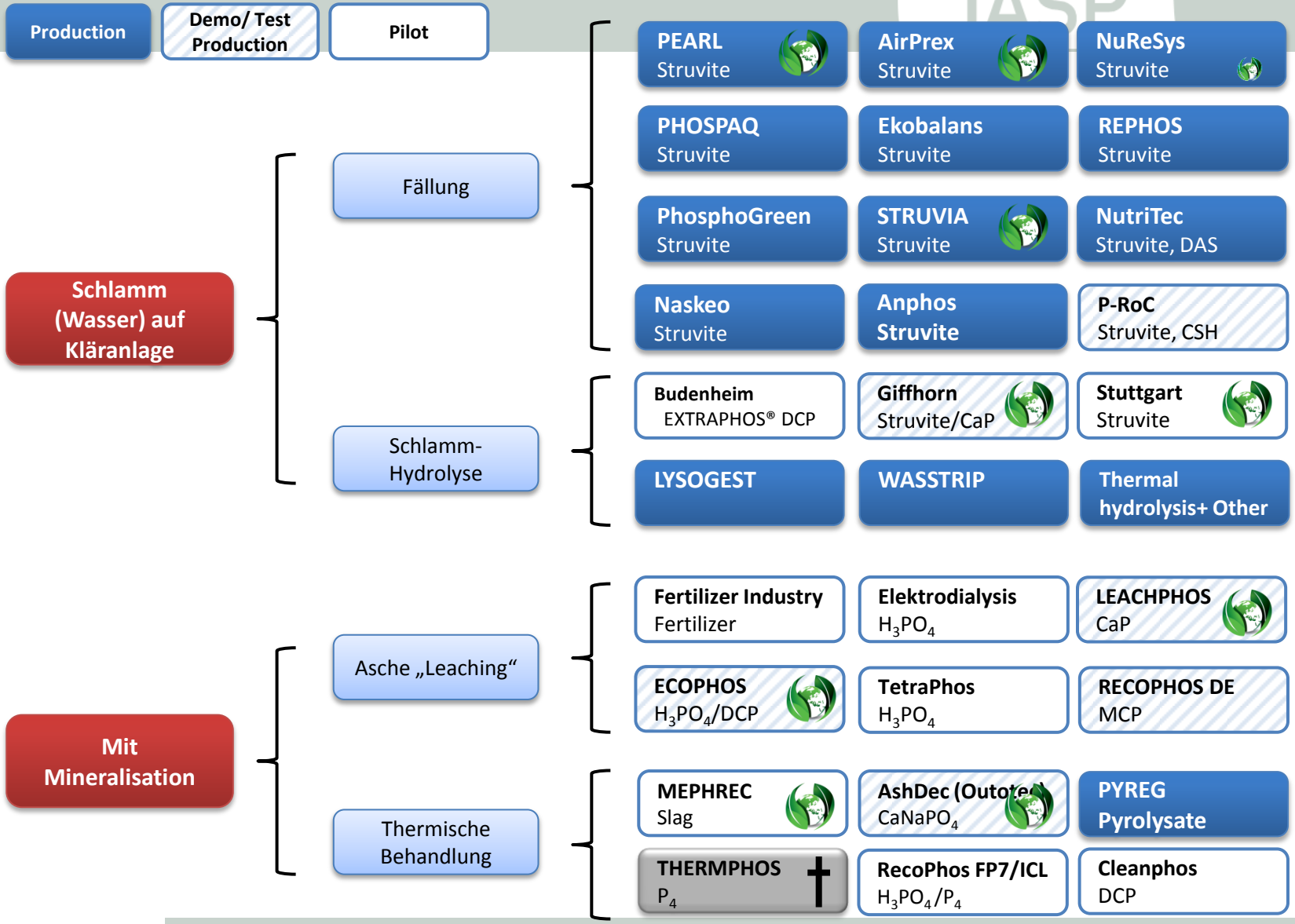
	P in Tsd. t
Bedarf [1)]	533
Anfall	
Wirtschaftsdünger [2)]	202
Gärreste (mit Gülle) [3)]	73
Kompost [4)]	6
Klärschlämme [5)]	16
Tierische Nebenprodukte [6)]	9
Pflanzliche Nebenprodukte [7)]	k.A.
Ernterückstände [8)]	74
Humusmehrende Früchte [9)]	-
Zwischenfrüchte zur Gründüngung [10)]	-
Summe Anfall	**380**
Anfall – Bedarf	**-153**

Quelle: Anwendung von organischen Düngern und organischen Reststoffen in der Landwirtschaft; Oktober 2015

Überblick P-REX

- FP7 European Research and demonstration project
- Zeitraum: 2012 - 2015
- 15 Partner aus acht Ländern
- 4,4 Millionen € (EU: 2,9 million €)

Gesamtziel: EU-weite Einführung der Phosphor-Rückführung aus dem Abwasser unter Beachtung regionaler Eigenheiten


Production
Demo/ Test Production
Pilot
Schlamm (Wasser) auf Kläranlage
Fällung
Schlamm-Hydrolyse
Mit Mineralisation
Asche „Leaching“
Thermische Behandlung
PEARL Struvite
AirPrex Struvite
NuReSys Struvite
PHOSPAQ Struvite
Ekobalans Struvite
REPHOS Struvite
PhosphoGreen Struvite
STRUVIA Struvite
NutriTec Struvite, DAS
Naskeo Struvite
Anphos Struvite
P-RoC Struvite, CSH
Budenheim EXTRAPHOS® DCP
Giffhorn Struvite/CaP
Stuttgart Struvite
LYSOGEST
WASSTRIP
Thermal hydrolysis+ Other
Fertilizer Industry Fertilizer
Elektrodialysis H_3PO_4
LEACHPHOS CaP
ECOPHOS H_3PO_4/DCP
TetraPhos H_3PO_4
RECOPHOS DE MCP
MEPHREC Slag
AshDec (Outotec) $CaNaPO_4$
PYREG Pyrolysate
THERMPHOS P_4
RecoPhos FP7/ICL H_3PO_4/P_4
Cleanphos DCP

Einführung

- P-Recyclingsdünger sind mineralische Dünger
- Bei Fällungsprodukten ist Aufreinigung nötig (organische Schadstoffe?)
- Bei Ascheprodukten ist herauslösen der Nährstoffe oder thermisch/chemische Nachbehandlung nötig
- Rückgewinnungsquoten:

  Struvit: ca. 10 %

  Leaching: ca. 50 %

  Chemisch/Thermische Aschebehandlung: 70 – 100 %

Einführung

Grundsätzliche Probleme bei der Bewertung der Verfahren:

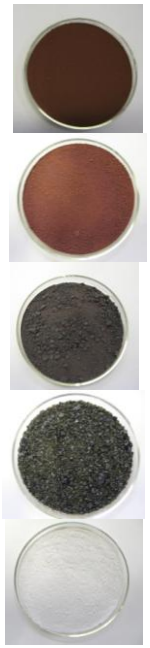
- Oft noch keine Standardisierung erreicht
- Stark schwankende Produktqualitäten
- Nur kleine Mengen aus Testläufen verfügbar
- Firmen zurückhaltend bei Herausgabe von Informationen

P - Pflanzenverfügbarkeit

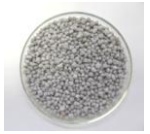
- **Klärschlämme**
  - Bio-P Schlamm (Braunschweig)
  - Bio-P Schlamm entw. (Braunschweig)
  - Fe-Schlamm entw. (Münchehofe)

- **Fällungsprodukte**
  - Pearl (Ostara)
  - AirPrex (Berliner Wasserbetriebe)
  - Stuttgart (WWTP Offenburg)

- **Aschebasierte Produkte**
  - Rohasche (as reference)
  - Ash Dec 1 ($MgCl_2$) (BAM/Outotec)
  - Ash Dec 2 (Na_2CO_3) (BAM/Outotec)
  - Mephrec (Ingitec)
  - LeachPhos (BSH)



- **Referenz**
  - Triple Superphosphat (Kommerzielles Handelsprodukt)



	TS (%)	oTS (%)	Asche (%)	P_2O_5 mineral -säurelöslich (%)	P_2O_5 zitronen-säurelöslich (%)	P_2O_5 wasser-löslich (%)	N (%)	K_2O (%)	MgO (%)	CaO (%)	S (%)
Klärschlamm	2,4 (89,8)*	1,8 (63,3)*	0,62 (26,50)*	0,2 (8,1)	0,2 (7,0)	0,1 (2,0)	0,2 (5,9)	0,1 (1,8)	0,0 (0,9)	0,1 (5,0)	0,0 (1,1)
Klärschlamm, entwässert	23,3 (90,8)*	15,8 (62,0)*	7,41 (28,80)*	2,4 (9,3)	2,1 (8,0)	0,2 (0,6)	1,5 (5,9)	0,1 (0,3)	0,8 (3,3)	1,3 (5,0)	0,3 (1,1)
Fe-Klärschlamm, entwässert	28,7 (94,3)*	16,9 (55,9)*	11,77 (38,50)*	2,7 (8,8)	2,4 (7,9)	0,0 (0,0)	1,5 (4,9)	0,0 (0,1)	0,1 (0,3)	1,5 (4,9)	0,7 (2,2)
Struvit 1	58,7**	12,9	45,80	30,5	29,7	0,6	5,7	0,1	18,2	0,1	0,0
Struvit 2	70,1**	18,1	52,00	26,6	26,4	1,1	4,7	0,1	15,6	1,0	0,1
Struvit 3	64,1**	18,7	45,30	23,0	23,0	0,6	5,0	0,3	12,5	1,6	1,3
Rohasche	99,7	0,1	99,80	15,6	7,5	0,0	<0,1	0,6	2,5	19,0	1,3
Asche-Produkt 1	99,8	0,3	99,50	13,9	12,2	0,1	<0,1	0,3	10,3	17,4	1,0
Asche-Produkt 2	100,0	0,0	100,00	12,9	14,1	1,3	0,0	0,7	2,3	14,0	1,1
Asche-Produkt 3	99,9	0,1	99,80	9,5	4,1	0,0	<0,1	0,7	3,2	36,2	0,1
Asche-Produkt 4	97,5	10,1	87,40	27,6	26,5	1,2	<0,1	0,2	2,0	33,8	7,8
TSP	95,1	18,1	77,00	48,5	45,2	42,2	<0,1	0,9	1,3	24,9	1,0

*Schlämme wurden nach Gefriertrocknung analysiert, Werte in Klammern sind aus dem gefriergetrocknetem Material (LUFA) in % des "frischen gefriergetrockneten Materials", die anderen Werte sind berechnet auf die Frischmasse (nicht gefriergetrocknet) wie sie im Gefäßversuch verwendet wurden

**geringe TM-Werte der MAP-Produkte resultieren aus dem chemisch gebundenen Kristallwasser ($Mg(NH_4)PO_4*6H_2O$) sowie aus dem flüchtigen Ammoniak (NH_3)

Inhaltsstoffe - Schwermetalle

	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	U (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Klärschlamm	3,62	25,06	192,94	0,59	22,90	25,78	11,67	795,56	1,06
Klärschlamm, entwässert	3,18	25,15	199,98	0,96	20,52	26,56	12,51	819,29	1,09
Fe-Klärschlamm, entwässert	4,42	16,63	784,30	1,04	16,57	33,66	30,84	895,45	0,96
Struvit 1	4,93	3,04	1,45	<0,68	6,07	<2,16	<16,87	2,4	<0,20
Struvit 2	1,46	33,18	62,93	0,50	19,66	19,66	<19,41	73,43	<0,31
Struvit 3	1,59	5,52	58,88	0,59	6,65	10,90	<21,47	87,47	0,06
Rohasche	11,18	95,84	890,31	<1,07	64,71	227,68	48,50	2427,07	6,91
Asche-Produkt 1	9,39	50,31	493,12	<0,97	71,93	50,19	43,33	1130,97	1,85
Asche-Produkt 2	7,59	311,40	835,21	<1,16	342,76	87,42	37,10	1930,06	1,43
Asche-Produkt 3	<4,48	102,90	96,89	<1,14	28,03	<3,32	<43,73	69,23	0,06
Asche-Produkt 4	15,57	27,29	643,41	0,36	11,48	8,25	24,30	1147,81	4,19
TSP	7,11	115,26	12,38	0,19	39,18	2,93	59,87	173,92	3,99
Grenzwert DüMV	40	300*	-	1	80	150	-	-	1,5**

* kein Grenzwert laut DüMV aber Kennzeichnungspflicht

** 1,5 mg Cd pro kg TM bei < 5 % P2O5; 50 mg Cd pro kg P2O5 bei > 5 % P2O5 (FM)

Inhaltsstoffe - Pharmakarückstände

	Carbamazepin (ng/g)	Benzotriazol (ng/g)	Sulfamethoxazol (ng/g)	Mecoprop (ng/g)	Diclofenac (ng/g)	Estron (ng/g)
Klärschlamm	1891	5498	< B.g.*	< B.g.	1738	< B.g.
Klärschlamm, entwässert	496	633	< B.g.	< B.g.	231	< B.g.
Fe-Klärschlamm, entwässert	823	12039	< B.g.	< B.g.	328	< B.g.
Struvit 1	0,42	6,87	< B.g.	< B.g.	1,08	< B.g.
Struvit 2	39	11	< B.g.	< B.g.	1,87	< B.g.
Struvit 3	113	108	< B.g.	< B.g.	8,49	< B.g.

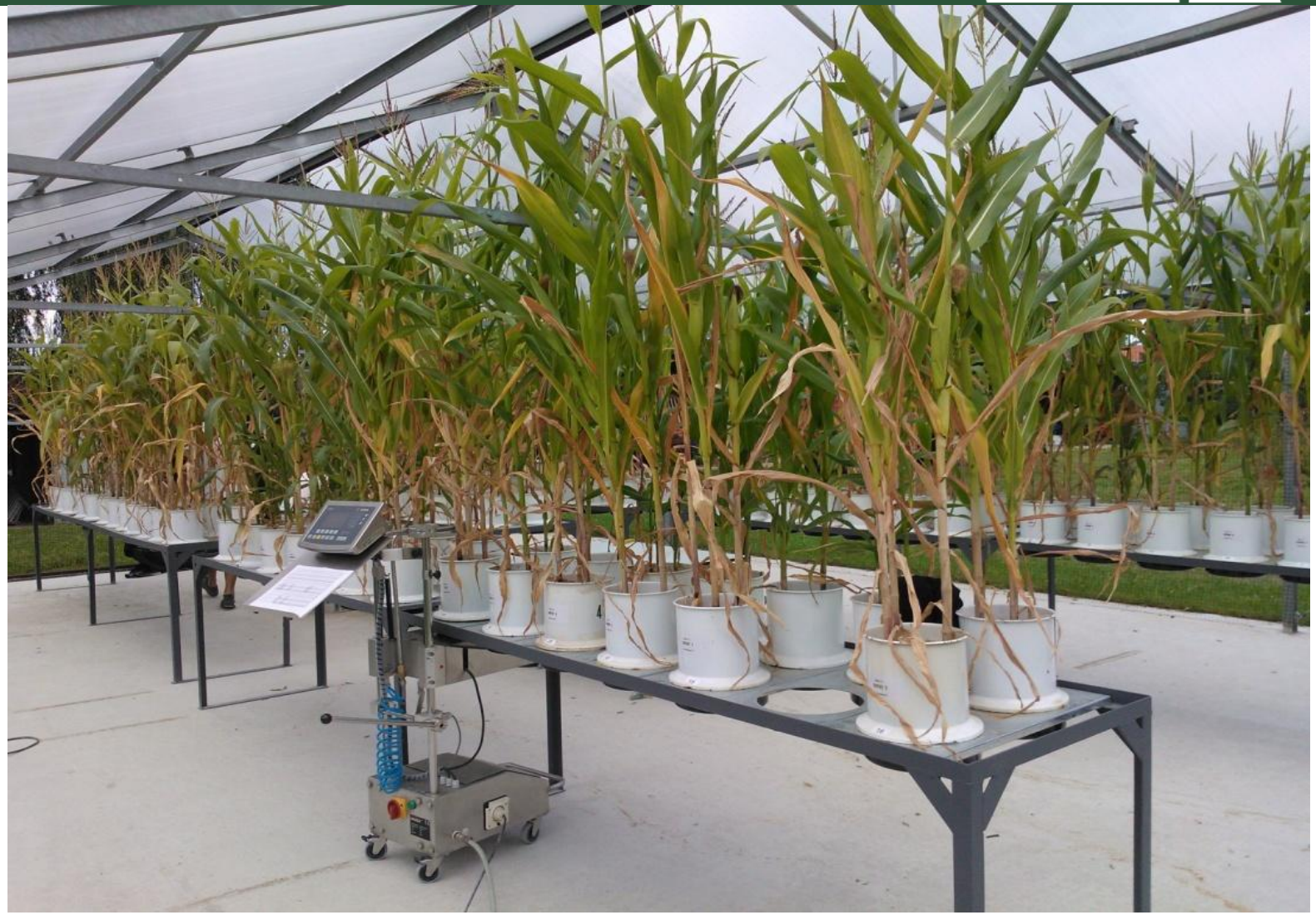
*unterhalb der Bestimmungsgrenze

P-Verfügbarkeiten - Methodik

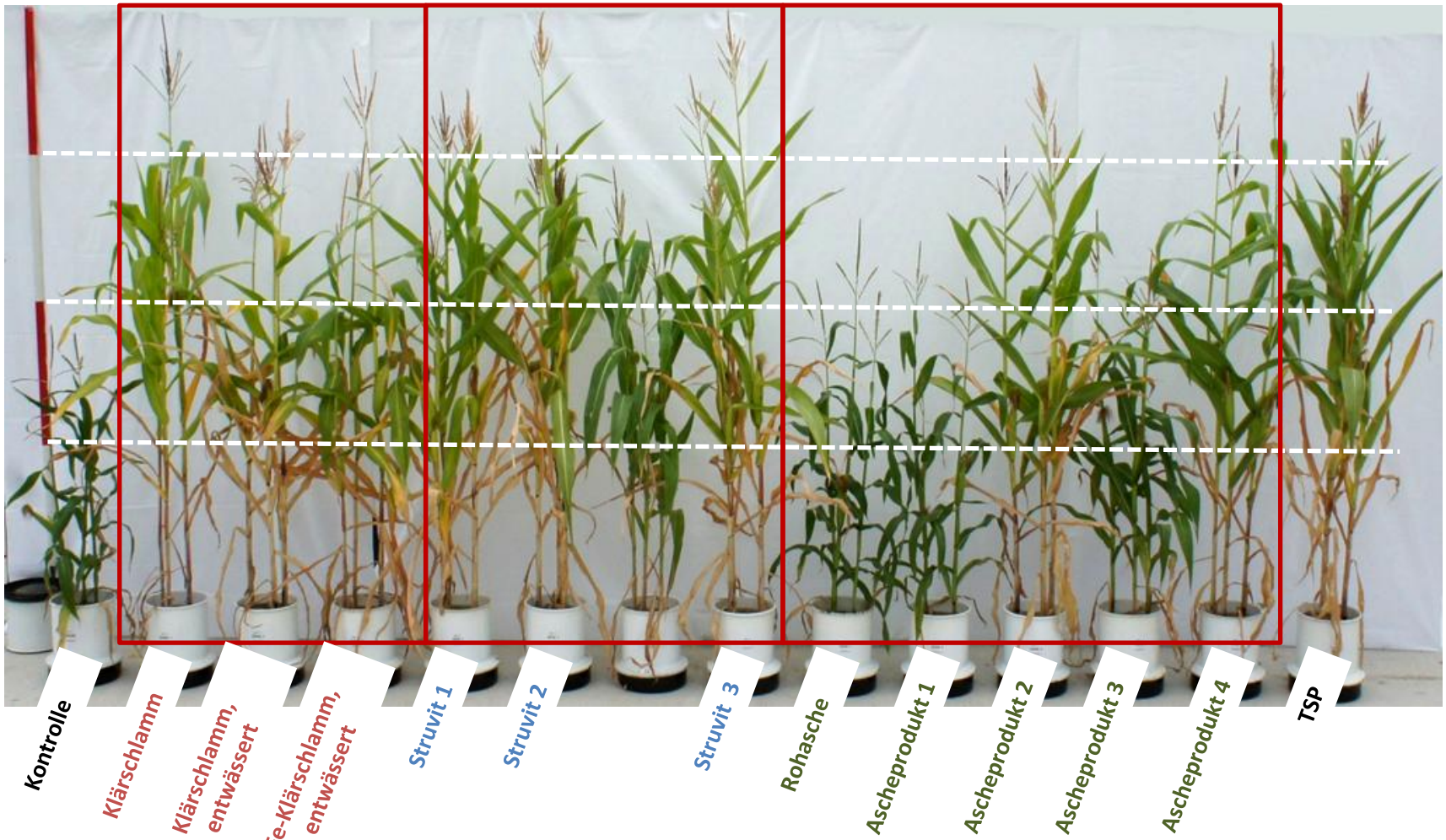
Gefäßversuche

- Zweijährig (2013 + 2014) mit einer Applikation zu Beginn
- Sandböden mit zwei unterschiedlichen pH-Werten (4,9 / 7,1)
- Zugabe von Quarzsand 1:1
- 3 Klärschlämme und 7 P-Recycling Produkte
- P-Menge: 750 mg je Gefäß = 125 mg/kg oder 188 kg/ha
- Fruchtart: Mais
- Nährstoffausgleich (N, K, Mg, S)
- 4 – 6 Wiederholungen
- Außentemperatur aber transparenter Regenschutz
- Täglich wiegen und gießen

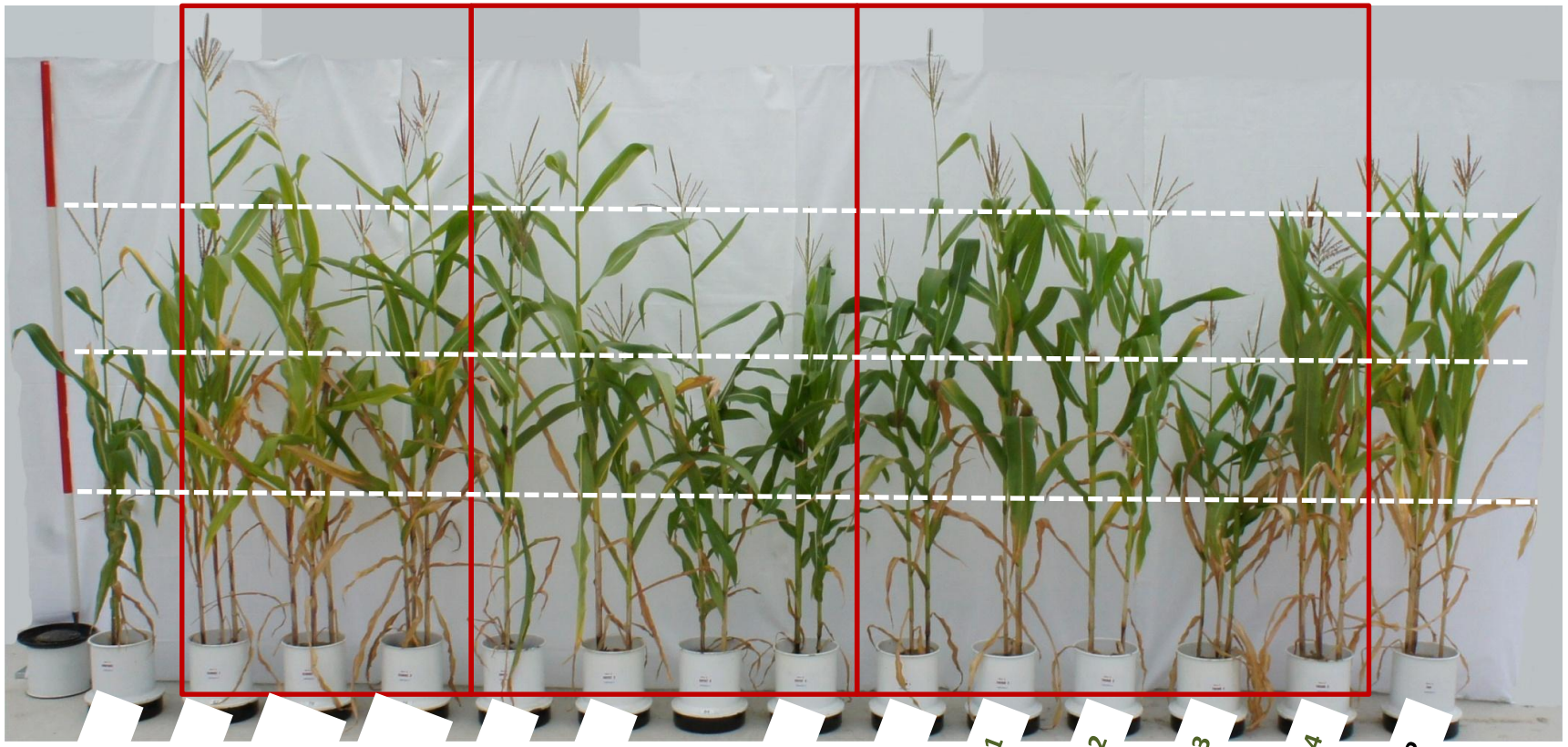
P-Verfügbarkeiten - Methodik



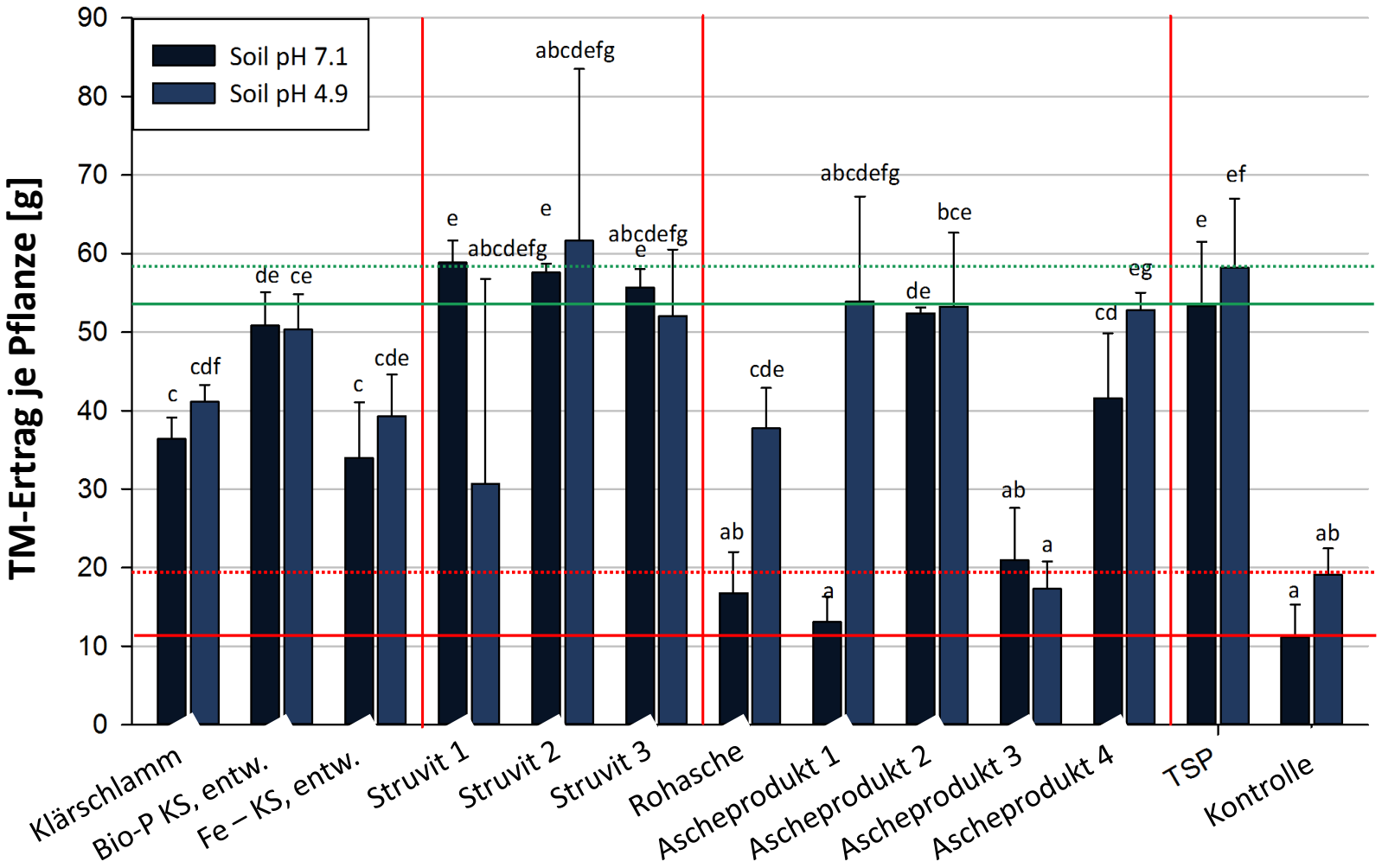
Ergebnisse 2013 pH 7,1



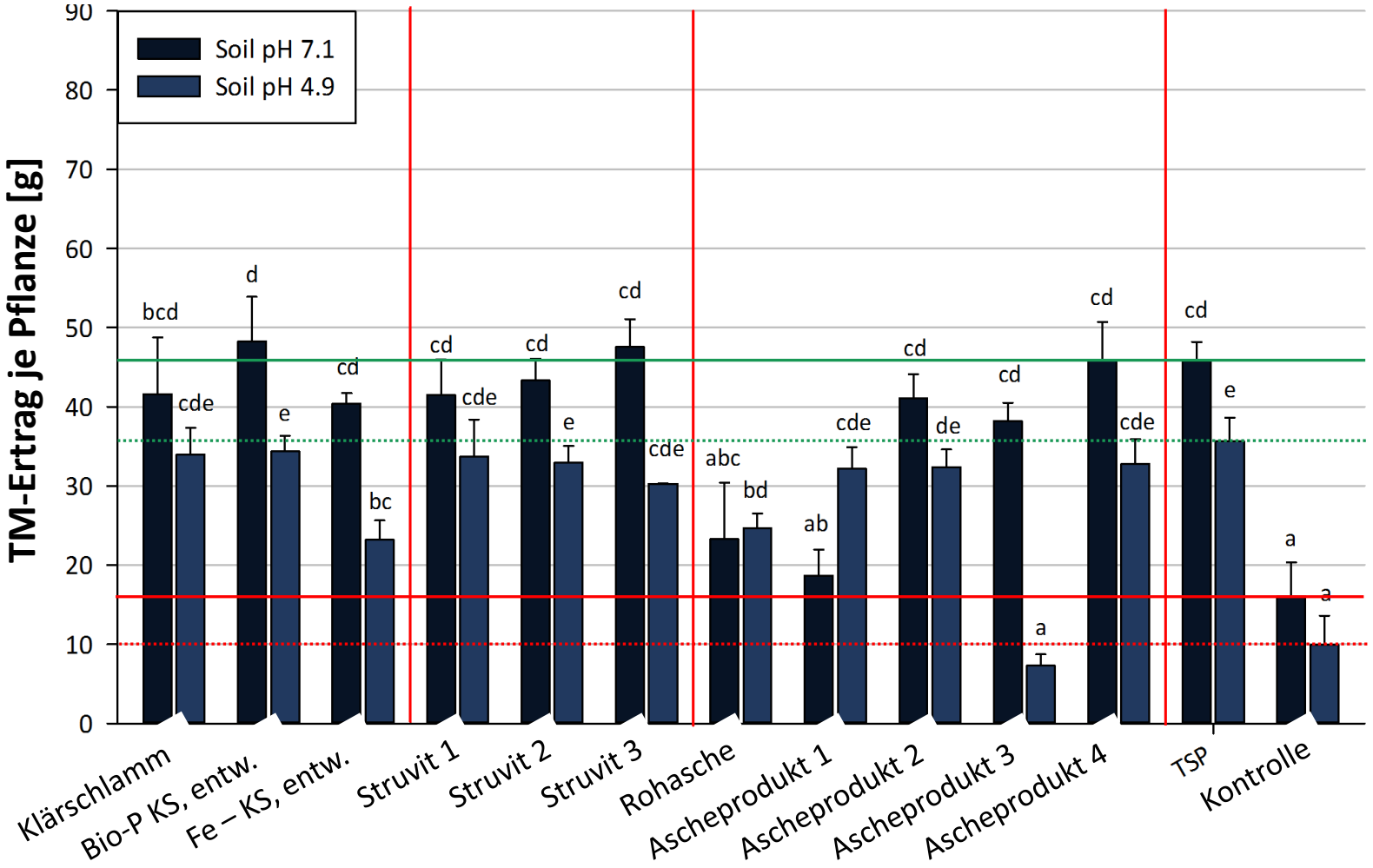
Ergebnisse 2013 pH 4,9



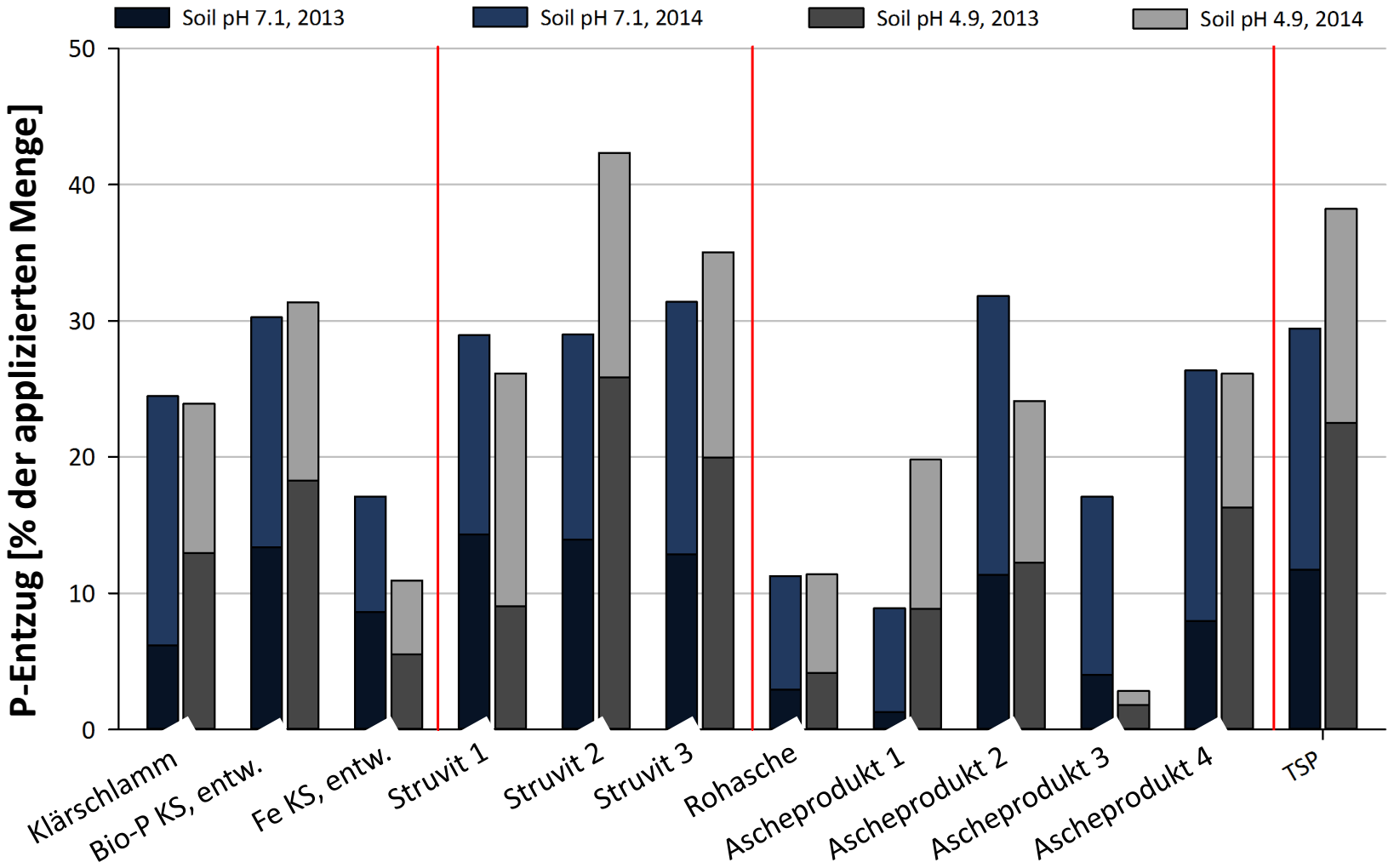
Ergebnisse 2013



Ergebnisse 2014



Ergebnisse - Gesamtentzüge



Ergebnisse - Düngewirksamkeit

P-Recyclingprodukt	Boden pH 7.1			Boden pH 4.9			Mittel-wert pH 7,1 + pH 4,9
	2013	2014	Mean value	2013	2014	Mean value	
	[%]						
Bio-P-Schlamm	60	**86**	73	56	**94**	75	74
Bio-P-KS entw.	**94**	**108**	**101**	**80**	**95**	**88**	**94**
Fe-KS entw.	54	**82**	68	52	52	52	60
Struvit 1	**113**	**86**	**100**	30	**93**	62	**80**
Struvit 2	**110**	**92**	**101**	**109**	**90**	**100**	**100**
Struvit 3	**106**	**106**	**106**	**84**	79	**82**	**94**
Rohasche	13	24	19	48	57	53	36
Ascheprodukt 1	5	9	7	**89**	**87**	**88**	47
Ascheprodukt 2	**98**	**84**	**91**	**87**	**88**	**88**	**89**
Ascheprodukt 3	23	**75**	49	-5	-10	-8	21
Ascheprodukt 4	72	**100**	**86**	**86**	**89**	**88**	**87**
TSP	100	100	100	100	100	100	100

Berechnung: Mehrertrag zur Kontrolle im Verhältnis zu TSP (TSP=100) RFE ≥ 80 RFE ≥ 50 RFE < 50

Ergebnisse - Gesamtentzüge

TM- Ertrag (g/Pflanze)		Zitronensäure-lösliches P	Neutral-Ammonzitrat + wasserlösliches P	Wasser-lösliches P
		[% P_{total}]		
Boden-pH 7.1	2013	0.72	0.85	0.30
	2014	0.70	0.83	0.29
	2013 + 2014	0.76	**0.90**	0.32
Boden-pH 4.9	2013	0.64	0.49	0.35
	2014	0.77	0.71	0.37
	2013 + 2014	**0.77**	0.68	0.39

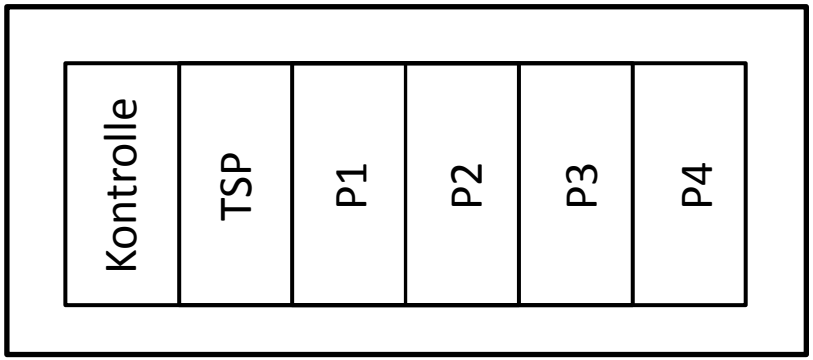
Korrelationskoeffizient (Fahrmeier *et al.* 1999):
< 0.5 = schwache Korrelation ; 0.5 – 0.8 = mittlere Korrelation; > 0.8 = starke Korrelation

- Gehalte an wasserlöslichem P nicht zur Abschätzung der Düngewirkung geeignet
- Zitronensäure und Neutral-Ammonzitrat-Löslichkeiten besser geeignet

Freiland-Demonstrationen

- Einjährig
- In Deutschland, Schweiz, Tschechien, Spanien
- 3 - 4 P-Recycling Produkte
- Fruchtarten: Mais, Zuckerrüben, Gerste, Weizen
- Demoparzellen ohne Wiederholungen

Freiland-Demonstrationen



- Auf Landwirtschaftsbetrieben in Kooperation mit Landwirten
- 90 kg P je ha
- 5 x 20 m Parzellen ohne Wiederholungen
- Maschinen-/Handernte von Teilstücken
- N-Ausgleich (Struvit!)

Ergebnisse - Demoparzellen

Variante	Deutschland		Tschechien		Schweiz	Spanien
	Zuckerrüben	Mais	Mais	Mais	Gerste	Weizen
Ungedüngt	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
TSP	93 %	111 %	80 %	118 %	97 %	103 %
Asche-produkt 1	102 %	111 %	102 %	120 %	92 %	129 %
Struvit 1	102 %	127 %	98 %	128 %	102 %	118 %
Asche-produkt 2	102 %	117 %	98 %	139 %	100 %	108 %

- Praxisflächen mit P-Verfügbarkeiten in Gehaltsklasse A schwer zu finden
- Demonstrierte Produkte scheinbar ähnliche Düngewirkung wie TSP, P-Mangel jedoch fragwürdig

Schlussbetrachtung

• P-Recycling aus Klärschlamm ist technisch möglich und wird in Einzelfällen kommerziell betrieben

• Nahezu alle P-Recyclingprodukte zeigten eine Düngewirkung

•Struvite besitzen grundsätzlich eine bessere Ertragswirkung als asche-basierte Produkte

• Thermisch-chemische nachbehandelte Aschen zeigten je nach Boden-pH-Wert ebenfalls sehr gute Düngewirkungen

•Wasserlöslichkeit des P ist kein guter Indikator für die Ertragswirkung von P-Recyclingprodukten

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

andreas.muskolus@iasp.hu-berlin.de