

## Thomas Phosphate of Second Generation – A New Development with Further Potential –

Peter Drissen

Thomas slag was a steelmaking slag generated in smelting of phosphorous rich iron ores. Until the 1960s up to 3 million tonnes per year of Thomas slag was used under the brand name Thomas phosphate or Thomas lime in agriculture. In the 1960s, changes in steelmaking production resulted in declining amounts of phosphorous slag produced, until no phosphorous slag was any longer available for agriculture purposes. Rising prices for phosphorous fertilizers in 2008/2009 fostered the idea of developing a phosphorous fertilizer by treating liquid BOF-slag with phosphorous rich ashes. In lab scale experiments sewage sludge ashes as well as meat and bone meal ashes were dissolved in liquid BOF-slag. The resulting phosphorous rich slag qualities have been investigated with respect to their chemical and mineral properties. The amount of phosphorous was increased, compared to non treated BOF slag, with almost 100 % plant availability. The results achieved in lab scale experiments have been transferred successfully into operational trials in a steel shop. The designed process is almost energy-neutral by exploitation of the thermal and chemical energy contents of the BOF-slag. Vegetation trials in pot and field tests showed that  $P_2O_5$  enriched BOF-slag provides good P-fertilizer performance corresponding to other commercially available fertilizers, like Triple Super Phosphate. The new  $P_2O_5$  enriched BOF-slag fertilizer is also comparable to the no longer available Thomas slag. Marketing of *second generation Thomas phosphate* is possible but requires serious investment to adapt the necessary peripheral devices. During the project new ideas came up on how to use slags in combination with sewage sludge and sewage sludge ashes.

## Thomasphosphat der zweiten Generation – Eine neue Entwicklung mit Potential –

Peter Drissen

1.	Einleitung.....	312
2.	Phosphatträger .....	313
3.	Behandlung von LD-Schlacke mit Klärschlammasche .....	315
4.	Einsatz $P_2O_5$ -angereicherter LD-Schlacke als Düngemittel .....	317
5.	Weitere Ansätze zur Nutzung von LD-Schlacke mit Klärschlamm/-asche.....	320
6.	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	322
7.	Literatur.....	322

Thomasschlacke ist eine Stahlwerksschlacke aus der Verhüttung phosphatreicher Eisenerze. Sie wurde unter dem Namen Thomasphosphat oder Thomaskalk bis in die 1960er in Mengen bis zu drei Millionen Tonnen pro Jahr als Phosphatdünger in der Landwirtschaft eingesetzt. Durch Umstellung der Erzqualitäten stand dieser Phosphatdünger Anfang der 1990er Jahre nicht mehr zur Verfügung. Als in den Jahren 2008/2009 der Preis für Phosphatdünger rasant anstieg, entstand die Idee ein Phosphatdüngemittel durch Behandlung flüssiger LD-Schlacke mit phosphathaltigen Aschen zu entwickeln. In Laborversuchen wurden Klärschlammaschen als auch Tiermehlaschen in flüssiger LD-Schlacke gelöst und die resultierenden chemischen und mineralischen Eigenschaften untersucht. Der Phosphatgehalt der Proben war im Vergleich zu unbehandelter LD-Schlacke deutlich erhöht und nahezu einhundert Prozent pflanzenverfügbar. Die im Labor erzielten Ergebnisse konnten erfolgreich in betrieblichen Versuchen reproduziert werden. Durch die Nutzung des thermischen und chemischen Energieinhalts der LD-Schlacke erfolgt der Prozess quasi energieautark. Vegetationsversuche im Gefäß und im Freiland bestätigten eine ausgezeichnete Wirkung dieser im  $P_2O_5$ -Gehalt angereicherten LD-Schlacken, die mit der kommerziell verfügbaren Phosphatdüngemittel vergleichbar ist. Das neue Phosphatdüngemittel weist die gleichen positiven Eigenschaften auf wie die heute nicht mehr verfügbare Thomasschlacke. Eine Vermarktung als Thomasphosphat oder Thomaskalk der zweiten Generation erscheint daher möglich, setzt allerdings erhebliche Investitionen in die erforderliche Peripherie des Stahlwerks voraus. Darüber hinaus entwickelten sich im Rahmen der Untersuchungen weiteren Gedanken zur Nutzung von Schlacken mit Klärschlammaschen bzw. Klärschlamm.

## 1. Einleitung

Thomasschlacke war ein geschätztes Phosphatdüngemittel, das neben anderen schlackenbasierten Düngemitteln, wie dem Hüttenkalk, in der Landwirtschaft eingesetzt wurde (Bild 1). In den 1960er Jahren wurden jährlich bis zu drei Millionen Tonnen Thomasschlacke als Thomasphosphat ( $> 10 \text{ Ma.-% P}_2\text{O}_5$ ) oder als Thomaskalk ( $> 5 \text{ Ma.-% P}_2\text{O}_5$ ) vermarktet. Mit steigenden Anforderungen an den Fe-Gehalt der Eisenerze und strengeren Phosphorvorschriften für die Stahlqualitäten erfolgte ein Wechsel weg von einheimischen Erzen hin zu Erzen aus Übersee mit hohen Fe- und niedrigen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten. Infolge dieses Wechsels standen alsbald immer geringere Mengen phosphathaltiger Stahlwerksschlacken zur Verfügung bis schließlich Mitte der 1990er Jahre keine Thomasschlacke mehr verfügbar war. Im Gegenzug entwickelte die Stahlindustrie einen Kalkdünger aus gemahlener bzw. gesiebter Stahlwerksschlacke, den sogenannten Konverterkalk, der in Deutschland einen zunehmend größeren Anteil des Marktes für Kalkdünger abdeckt. Gemäß der Deutschen Düngemittelverordnung muss Konverterkalk aufgrund seines geringen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalts von etwa 1 bis 1,5 Ma.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Kalkdünger vermarktet werden, da für einen Phosphatdünger mehr als 5 % Ma.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  vorgeschrieben ist.

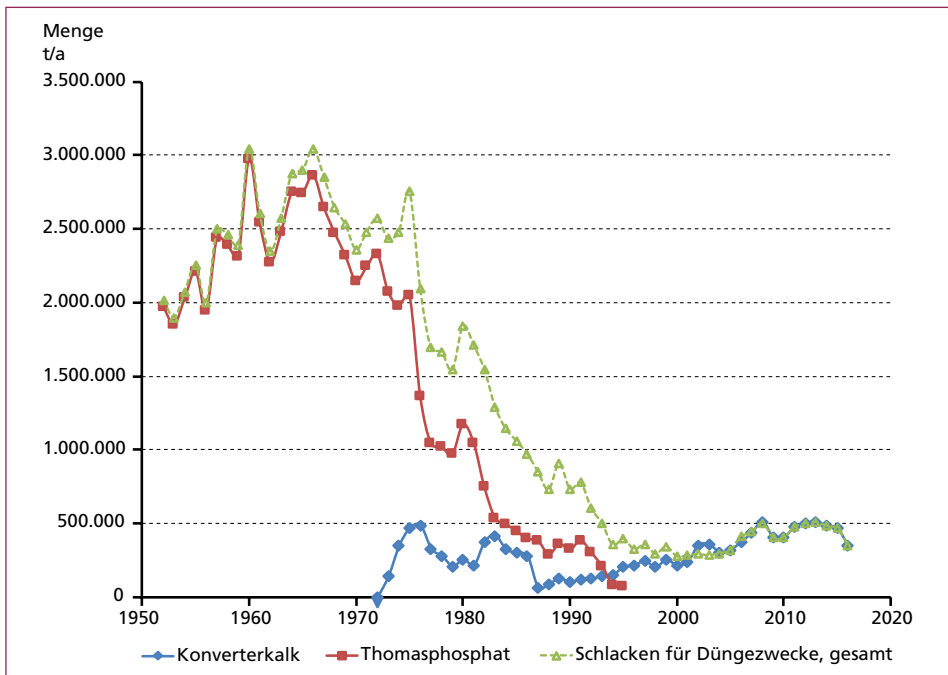


Bild 1: Nutzung von Stahlwerksschlacke als Düngemittel in der Landwirtschaft, Deutschland

Deutschland verfügt, wie die meisten anderen europäischen Länder, über keine eigenen natürlichen Phosphatvorkommen und ist zur Deckung seines Bedarfs zu einhundert Prozent auf Importe angewiesen. Im Wirtschaftsjahr 2016/2017 wurden in Deutschland 288.000 Tonnen  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Phosphatdünger vermarktet [3].

Phosphor ist für das Pflanzenwachstum und den Pflanzenertrag von essentieller Bedeutung und nicht ersetzbar. Die Verfügbarkeit natürlicher Phosphatvorkommen gilt als begrenzt, ähnlich wie beispielsweise für fossile Brennstoffe. 2005 wurden die abbaubaren Phosphatvorkommen auf etwa 19,6 Milliarden Tonnen [15] und die strategische Reichweite auf 120 Jahre abgeschätzt [6]. In jüngster Zeit wurden neue Vorkommen entdeckt, so beispielsweise in Brasilien, Kanada, Finnland und Russland, so dass der US Geologic Survey die Vorkommen auf etwa 71 Milliarden Tonnen schätzt und von einer entsprechend längeren strategischen Reichweite ausgeht [12]. Dem steht allerdings eine steigende Weltbevölkerung gegenüber, deren Bedürfnis an Agrarprodukten zu einer steigenden Nachfrage nach Phosphatdüngemitteln führen wird.

Unabhängig von der Verfügbarkeit natürlicher Phosphatvorkommen sind zumindest in Europa weitere Einschränkungen für ihre Nutzung als Düngemittel durch die Anforderungen zum Schutz der Umwelt, des Grundwassers und der Konsumenten zu erwarten. Im Rahmen der Harmonisierung des europäischen Düngemittelrechts wird unter dem Stichwort *new approach* beispielsweise ein Grenzwert von 60 mg Cd/kg  $P_2O_5$  für Düngemittel mit mehr als 5 Ma.-%  $P_2O_5$  diskutiert. Die meisten Phosphatvorkommen sind jedoch sedimentäre Lagerstätten, die einen vergleichbaren oder höheren Cadmiumgehalt aufweisen.

Grundsätzlich ist also künftig mit einer Verknappung des Rohstoffs Phosphor zu rechnen, was sich in entsprechenden Preissteigerungen für Phosphatdüngemittel widerspiegeln wird. Phosphor wird seitens der Europäischen Kommission mit der Mitteilung über die Überprüfung der Liste kritischer Rohstoffe für die EU und die Umsetzung der Rohstoffinitiative vom 26. Mai 2014 als *kritischer Rohstoff* eingestuft. Diese Liste ersetzt die erstmals 2011 erstellte Liste mit seinerzeit 14 kritischen Rohstoffen, in der Phosphor (Phosphatgestein) noch nicht enthalten war [2]. So kritisch die absehbare Entwicklung von Preis und Verfügbarkeit natürlicher Phosphate auch zu sehen ist, stellt dies auch eine Chance dar wenig oder schlecht genutzte alternative Phosphatträger mit neuen Technologien besser nutzbar zu machen.

Ziel eines abgeschlossenen Forschungsvorhabens war die Herstellung eines neuen Phosphatdüngemittels durch den Aufschluss von Klärschlammasche in flüssiger LD-Schlacke [1]. Das neue Phosphatdüngemittel sollte hinsichtlich seines Phosphatgehalts und seiner Wirkung auf Pflanzen dem heute nicht mehr verfügbaren Thomasphosphat vergleichbar sein. Darüber hinaus entwickelten sich im Rahmen der Untersuchungen weiteren Gedanken zur Nutzung von Schlacken mit Klärschlammaschen bzw. Klärschlamm.

## 2. Phosphatträger

Vor dem Hintergrund weltweit steigenden Nachfrage und der Abhängigkeit von Importen bekommt die Nutzung alternativer sekundärer Phosphatquellen eine zunehmende Bedeutung. Derartige Phosphatquellen sind unter anderem Klärschlamm bzw. Klärschlammaschen aus der Abwasserbehandlung oder Tiermehle bzw. Tiermehlaschen.

Eine nachhaltige Nutzung der Ressource Phosphor aus sekundären Quellen, wie Abwässer, Klärschlämmen und anderen Materialien wird seit längerem von politischer Seite gefordert [5, 14]. Im Jahr 2015 wurde nur noch knapp ein Viertel der etwa 1,8 Millionen Tonnen kommunalen Klärschlämme (Trockenmasse) in der Landwirtschaft und im Landschaftsbau zu Düngezwecken eingesetzt. Die verbleibende Restmenge wird unter anderem als Sekundärbrennstoff in Kraftwerken und Zementwerken eingesetzt oder auf Deponien gelagert, wobei die wertgebenden Inhaltsstoffe des Klärschlammes, insbesondere Phosphor, in der Regel verloren gehen. Die Deposition von Klärschlämmen ist seit dem 1. Juni 2005 nur nach der Vorbehandlung in einer Verbrennungsanlage oder nach einer mechanisch-biologischen Behandlung zulässig. Die Verwertung der Klärschlämme in der Landwirtschaft erfolgt auf der Grundlage der Klärschlammverordnung, die ergänzend zu den Vorgaben des Düngerechts insbesondere Grenzwerte für die Belastung des Klärschlammes und des für eine Klärschlammaufbringung vorgesehenen Bodens mit Schwermetallen und anderen Schadstoffen enthält [2].

Die Beseitigung kritischer organischer Verunreinigungen ist, neben einer Verminderung der zu handhabenden Mengen, ein Grund, dass zunehmend eine Verbrennung dieser Materialien angestrebt wird [7]. Mit der Verbrennung erfolgt gleichzeitig eine Anreicherung des Phosphors in den verbleibenden Aschen. Klärschlammaschen weisen, je nach Herkunft,  $P_2O_5$ -Gehalte von etwa 5 bis 25 Ma.-%, Tiermehlaschen sogar bis zu 35 Ma.-%  $P_2O_5$  auf. Klärschlammaschen sind in größeren Mengen, insbesondere in Deutschland verfügbar. Tiermehlaschen aus der Monoverbrennung von Tierkörpern, die besonders hohe  $P_2O_5$ -Gehalte aufweisen, sind in Europa kaum verfügbar.

Die Verbrennung von Klärschlämmen oder Tiermehlaschen hat jedoch einen gravierenden Nachteil hinsichtlich ihrer landwirtschaftlichen Nutzung als Düngemittel. Durch die Verbrennung wird der Phosphor in schwer lösliche mineralische Verbindungen, wie beispielsweise Apatit, überführt und ist damit nur bedingt pflanzenverfügbar [3, 10]. Das Recyclingpotential von Phosphor aus Klärschlammaschen wird für Deutschland auf etwa 140.000 Tonnen  $P_2O_5$  pro Jahr geschätzt [13]. Das  $P_2O_5$  in Klärschlamm- oder Tiermehlaschen ist jedoch lediglich zu bis etwa fünfzig Prozent pflanzenverfügbar. Das Recyclingpotential ist somit nur dann vollständig nutzbar, wenn das in den Aschen enthaltene Phosphat durch weitere Schritte thermisch/chemisch aufgeschlossen und pflanzenverfügbar gemacht wird.

LD-Schlacke ist ein eisenhaltiges Calciumsilikat. Die jährlich in Deutschland produzierte LD-Schlacke repräsentiert zwar rein rechnerische eine Menge von etwa 46.000 Tonnen  $P_2O_5$ , ihr Phosphatgehalt ist jedoch gering. LD-Schlacke kann daher nicht als Phosphatdünger vermarktet werden. In aufbereiteter Form als Konverterkalk liegt der Nutzen von LD-Schlacke in der schonenden Bereitstellung von Kalk mit den bekannten Vorteilen eines Kalkträgers für Bodenstruktur und pH-Wert.

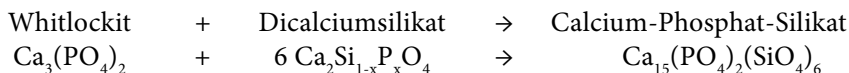
Das in der LD-Schlacke enthaltene  $P_2O_5$  ist aber in kalksilikatischer Form gebunden und damit in einem hohen Maße pflanzenverfügbar. Darüber hinaus liegt LD-Schlacke bei ihrer Erzeugung in schmelzflüssiger Form mit etwa 1.600 °C vor.

Beides, die schmelzflüssige Form als auch die Fähigkeit Phosphor in kalksilikatischer, pflanzenverfügbare Form zu binden, bilden somit ideale Voraussetzungen für einen thermisch-chemischen Aufschluss von Phosphatträgern mit  $P_2O_5$ -Gehalten, die nur bedingt pflanzenverfügbar sind.

### 3. Behandlung von LD-Schlacke mit Klärschlammasche

Aufgrund der oben genannten Vorteile wurden im Labor des FEhS-Instituts Schmelzversuche mit LD-Schlacken unter Zugabe verschiedener Aschen durchgeführt.

Die Versuche bestätigten, dass Klärschlamm- und Tiermehlaschen in flüssiger LD-Schlacke gelöst werden können. Die Zugabe der Aschen erfolgt vorzugsweise bei hohen Temperaturen um 1.600 °C, da die hohe Temperatur und eine entsprechend niedrige Viskosität das Durchmischen und die Auflösung der Aschen begünstigt. Der  $P_2O_5$ -Gehalt der Schmelzprodukte wurde auf bis zu 10 Ma.-%  $P_2O_5$  angehoben, wovon über 95 % zitronensäurelöslich und somit nahezu vollständig pflanzenverfügbar sind. Mineralisch ist dies durch die Überführung der schwer löslichen Calcium-Phosphate der Aschen, wie Whitlockit oder Apatit, in Calcium-Silikat-Phosphate begründet, wie in der nachfolgenden Reaktionsgleichung formal dargestellt.



Eine geringe Zugabe von  $P_2O_5$  mittels Aschen führt zunächst zu einer Einbindung des Phosphors in Dicalciumsilikate der LD-Schlacke. Erst bei höheren  $P_2O_5$ -Zugaben bilden sich eigenständige Calcium-Silikat-Phosphate, unter anderem auch das für Thomasschlacke charakteristische Silicocarnotit. Formal lässt sich somit von einer Reaktion



und der Bildung einer Thomasschlacke der zweiten Generation sprechen.

Basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche erfolgten weitere Versuche im Stahlwerk. Die Betriebsversuche stellten in technischer und logistischer Hinsicht eine Herausforderung dar. Pro Abstich standen etwa 20 Tonnen flüssiger LD-Schlacke zur Verfügung, der jeweils mehrere Tonnen Asche zugesetzt werden mussten, um die angestrebten höheren  $P_2O_5$ -Gehalte einzustellen. Um eine erfolgreiche Umsetzung der Aschen zu erzielen, muss die Zugabe zur flüssigen LD-Schlacke bei möglichst niedriger Viskosität und möglichst hohen Temperaturen erfolgen. Die Zugabe der kalten Asche bewirkt aber gleichzeitig einen deutlichen Temperaturabfall der LD-Schlacke. Darüber hinaus werden die Zugabe und das Durchmischen aufgrund der extremen Feinheit der Aschen mit Partikeldurchmessern  $< 100 \mu\text{m}$  und Schüttdichten um  $0,8 \text{ t/m}^3$  erschwert.

Die betrieblichen Untersuchungen erfolgten daher in zwei Schritten. Zunächst wurde unter energetischen Aspekten die Asche der flüssigen LD-Schlacke im Konverter nach Stahlabstich zugegeben. Mit diesen Versuchen wurden erste Erfahrungen zum Handling größerer Aschemengen und deren Auflösung in der LD-Schlacke gesammelt,

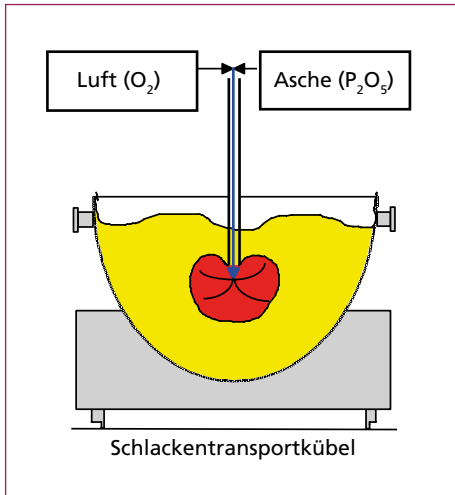


Bild 2: Externe Behandlung von LD-Schlacke mit Aschen im Schlackentransportkübel, schematische Darstellung

da dies in den Laborversuchen nicht simuliert werden konnte. In einem zweiten Schritt erfolgte eine separate Behandlung der LD-Schlacke außerhalb des Konverters, um weitere Beeinträchtigung des normalen Betriebsablaufs im Stahlwerk zu minimieren. Hierfür wurden die Aschen pneumatisch mit Luft direkt nach Schlackenabstich in den Schlackentransportkübel in die flüssige LD-Schlacke eingeblasen (Bild 2).

Obwohl bei dieser Vorgehensweise ungünstigere energetische Verhältnisse vorliegen, konnten Temperaturverluste durch die Oxidation metallischer Eisengranalien und zweiwertigen Eisens der LD-Schlacke kompensiert und eine gute Vermischung und Auflösung der Aschen in der LD-Schlacke realisiert werden.

Tabelle 1: Analytische Daten eines Betriebsversuchs

	Einheit	Klärschlamm- masche (KSA)	LD-Schlacke	
			vor	nach
			Zugabe von KSA	
CaO	Ma.-%	15,4	52,0	42,8
CaO <sub>frei</sub>	Ma.-%	0,2		0,5
SiO <sub>2</sub>	Ma.-%	29,5	14,2	14,4
CaO/SiO <sub>2</sub>		0,5	3,7	3,0
MgO	Ma.-%	3,1	3,4	3,7
MnO	Ma.-%	0,5	2,8	2,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ma.-%	16,4	1,8	3,5
Fe <sub>ges.</sub>	Ma.-%	8,4	15,9	18,7
FeO	Ma.-%	0,7		11,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ma.-%	10,9		12,9
S	Ma.-%	0,6	0,1	0,1
CaO basisch wirksam, pH 4,8	Ma.-%	14,0		44,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gesamt	Ma.-%	20,8	2,1	5,1
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> zitronensäurelösl.	Ma.-%	11,1		4,9
Anteil zitronensäurelösl. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	53		95

Im Gegensatz zu anderen Prozessen der Aufbereitung von Aschen zu Düngemitteln ist diese Vorgehensweise quasi energieautark, da sie den thermischen und chemischen Wärmeinhalt der LD-Schlacke nutzen kann.

Aufgrund der für die Einblasversuche verfügbaren Anlagentechnik konnten nur kleinere Mengen an Aschen eingeblasen werden als ursprünglich geplant. Dennoch wurden Anreicherungen des  $P_2O_5$ -Gehalts von bis zu 5 Ma.-% in der behandelten LD-Schlacke erzielt. Die analytischen Untersuchungen aller in den Betriebsversuchen erzeugten Proben bestätigen, dass die Auflösung und die chemische als auch die mineralische Umsetzung des Phosphors in gleicher Weise wie in den Laborversuchen erfolgten. Insbesondere der Anteil des zitronensäurelöslichen Phosphors lag stets über 95 % und weist damit auf eine deutlich höhere Pflanzenverfügbarkeit auf als die eingesetzte Klärschlammasche. Beispielhaft sind in Tabelle 1 einige analytische Daten aus einem Betriebsversuch dargestellt.

### 4. Einsatz $P_2O_5$ -angereicherter LD-Schlacke als Düngemittel

Die durch Behandlung mit Klärschlammasche  $P_2O_5$ -angereicherte LD-Schlacke weist nach den analytischen Untersuchungen somit ein hohes Potential für eine Nutzung als Phosphatdünger auf. In Hinblick auf eine Vermarktung sind jedoch weitere Aspekte zu berücksichtigen. Dies betrifft zunächst die Einhaltung rechtlicher Vorgaben und darüber hinaus den Nachweis einer positiven Düngewirksamkeit.

Die verfügbaren analytischen Daten [1] bestätigen, dass das neu entwickelte Düngemittel *Thomasphosphat der zweiten Generation* den Anforderungen an Schwermetallgehalten der Düngemittelverordnung entspricht. Die in Tabelle 2 aufgeführten Daten zeigen, dass die in einigen Versuchen eingesetzte Klärschlammasche zumindest bezüglich der Gehalte an Cadmium und Blei nicht den Anforderungen der Düngemittelverordnung entspricht.

Die mit der Klärschlammasche behandelte LD-Schlacke entspricht den Anforderungen der Düngemittelverordnung im vollen Umfang, lediglich der Chromgehalt macht eine Kennzeichnung erforderlich.

Auch wenn bereits der hohe Anteil an zitronensäurelöslichem  $P_2O_5$  der behandelten LD-Schlacke (Tabelle 1) auf eine hohe Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors hinweist, wurde die Düngewirksamkeit hinsichtlich Wuchs, Phosphataufnahme und Ertrag einer Pflanze in Vegetationsversuchen überprüft. Schlackenproben aus Labor- und Betriebsversuchen wurden dazu auf die für Thomasphosphat vorgeschriebene Körnung aufgemahlen und in Gefäß- und Feldversuchen hinsichtlich ihrer Düngewirksamkeit untersucht. Die Ergebnisse wurden mit denen aus Kontrollversuchen verglichen, in denen Calciummonophosphat *TSP*, Rohphosphat, Kompost und Klärschlamm bzw. Klärschlammasche eingesetzt wurde. In den Gefäßversuchen kam der phosphatarme Lehmboden der Feldversuche zum Einsatz. Die Einwaagen der jeweiligen Versuchsdünger erfolgten in unterschiedlichen P-Stufen. Die unterschiedlichen CaO-Gehalte der Versuchsdünger, die sich in unterschiedlichen pH-Werten der Böden ausgewirkt hätten, wurden durch Zugabe von Kalkstein ausgeglichen.



Betriebs- versuche	Klärschlamm- asche (KSA)	LD-Schlacke vor   nach Zugabe von KSA		Düngemittel- verordnung
		ppm		
As	< 5		< 5	40
Cd	3		< 0,5	1*
Co	28		34	40*
Cr	123	2.400	1.556	300*
Cr <sup>6+</sup>	< 1,0		< 1,0	2,0
Cu	764	33	104	200*
Hg	< 0,2		< 0,2	1,0
Ni	73	27	21	80
Pb	241		28	150
Se	< 5		< 5	5*
Tl	< 0,5		< 0,5	1
Zn	4.534		701	200*

Tabelle 2:

Schwermetallgehalte in Klärschlamm-  
asche und LD-Schlacke  
im Vergleich zur Düngemittel-  
verordnung

\* Kennzeichnungspflicht

Quelle: Düngemittelverordnung – DüMV: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), zuletzt geändert durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305)

Grundsätzlich ist anhand der Ergebnisse der Vegetationsversuche festzustellen, dass die im P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt durch Klärschlamm-  
asche angereicherten LD-Schlacken ähnlich positive Effekte zeigten wie kommerziell erhältliche, voll aufgeschlossene Phosphat-  
dünger. Beispielhaft zeigt Bild 3 die Entwicklung von Mais nach Zugabe verschiedener Materialien sowie eines Kontrollversuchs ohne Phosphatzugabe.

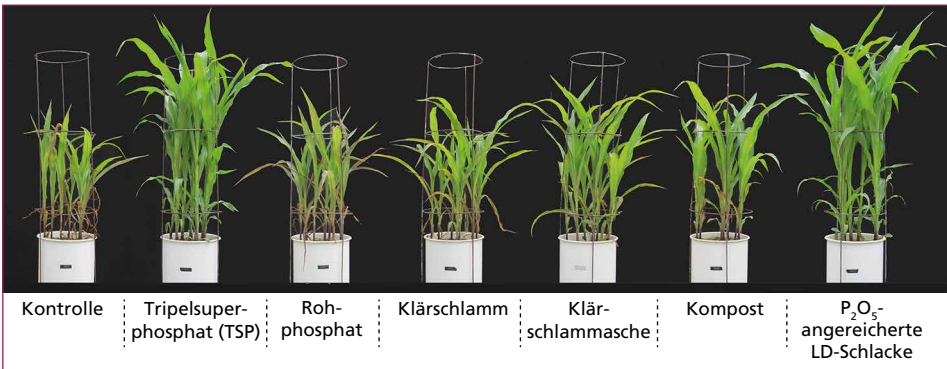
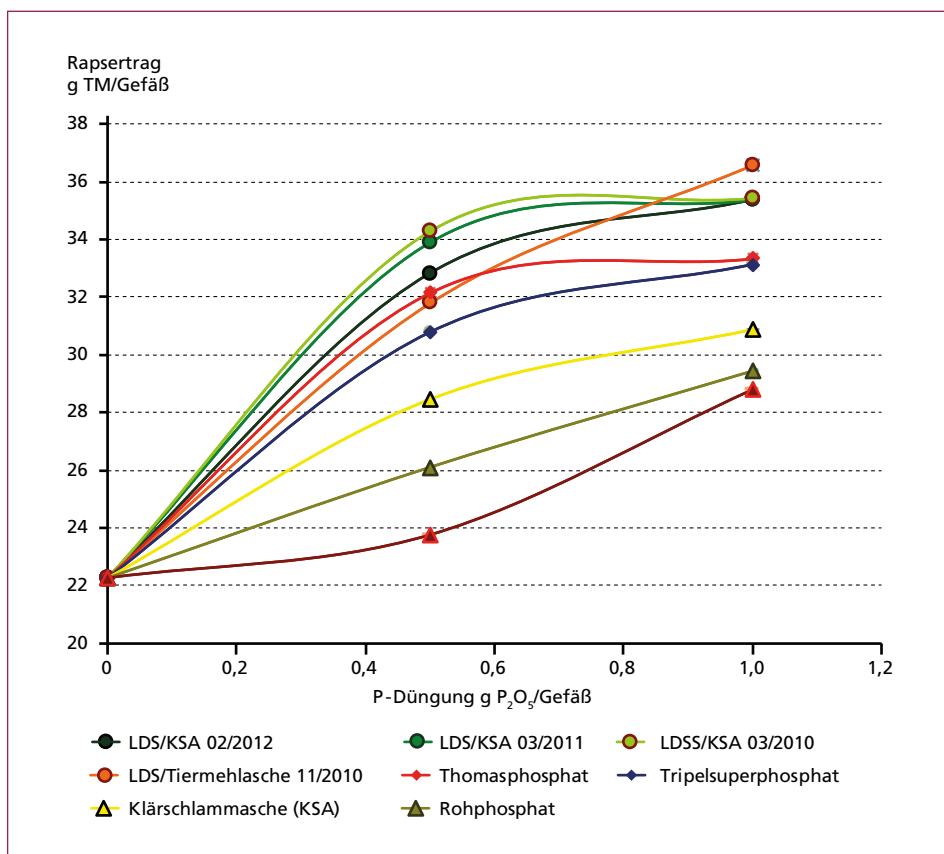


Bild 3: Maisentwicklung im P-Düngungs-Gefäßversuch, Vergleich zwischen Kontrollversuch, Thomasphosphat und mit Klärschlamm-  
asche angereicherter LD-Schlacke

Optisch (Bild 3) ist die Entwicklung der Versuchskultur Mais bei Düngung mit diesen Versuchsprodukten nicht von der aufgeschlossener Phosphatdünger (hier im Vergleich zu Tripelsuperphosphat, TSP) zu unterscheiden. Auch Klärschlamm/-  
asche und Rohphosphat zeigen in diesen Versuchen nur minimale Effekte im Vergleich mit der Variante ohne Phosphatzugabe.

Auch hinsichtlich des Pflanzenertrags weist die mit Klärschlammasche behandelte LD-Schlacke signifikante Vorteile auf. Bild 4 zeigt dies beispielhaft für den Rapsenertrag in Abhängigkeit von der zugesetzten P-Menge in Gefäßversuchen. Bei gleicher Zugabe von Phosphor liegen die Erträge deutlich über denen der eingesetzten Klärschlammasche oder von Rohphosphat und sogar noch etwas höher als für aufgeschlossenen P-Dünger (TSP).



Metallurgische Nebenprodukte

Bild 4: Rapsenertrag in Abhängigkeit von der zugesetzten P-Menge in Gefäßversuchen

Die Untersuchungen belegen somit auch, dass weniger der absolute P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt eines Düngemittels für Pflanzenwuchs und -ertrag entscheidend ist sondern die Art der Darbietung. Das *Thomasphosphat der 2. Generation* stellt Phosphor in einer besonders gut pflanzenverfügbaren Form zur Verfügung und trägt somit zu einer effizienten und nachhaltigen Nutzung der beschränkt verfügbaren Ressource Phosphor bei.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die behandelte LD-Schlacke gleichzeitig CaO zur Verfügung stellt (Tabelle 2). Als Düngemittel ist sie somit in doppelter Hinsicht wirksam, da sie einerseits ein Phosphat und andererseits Kalk bereit stellt, die in einem Arbeitsgang bei der Düngung zugeführt werden.

Ein weiterer Effekt, der allerdings nicht im Vordergrund der Untersuchungen stand, ist der positive Einfluss höherer Siliziumgehalte in der Zellstruktur auf die Pflanzengesundheit. Die Löslichkeit von Silizium aus Eisenhüttenschlacken ist deutlich höher als beispielsweise die von Gesteinsmehlen. Die Kalkung mit diesen Materialien erhöht die Siliziumkonzentration in der Bodenlösung in Form eines kolloidalen Gels. Dieses verbessert die Bodenstruktur und kann auch von der Pflanze aufgenommen werden. So zeigte beispielsweise die Düngung von Weizen mit Hochofenschlacke und Konverterkalk eine deutliche Minderung des Befalls mit Mehltau [11] oder Blattläuse [9]. Eine systematische Untersuchung phytosanitärer Effekte mit der durch Klärschlammasche behandelten LD-Schlacke steht noch aus, jedoch zeigen erste Untersuchungen eine hohe Silizium-Löslichkeit von etwa 90 % in CAL (Calcium-Acetat-Lactat) und von etwa 45 % in Wasser.

Insgesamt ist festzustellen, dass das neue Phosphatdüngemittel die gleichen positiven Eigenschaften aufweist wie die heute nicht mehr verfügbare Thomasschlacke. Aufgrund ihres  $P_2O_5$ -Gehalts und ihrer Wirksamkeit ist eine Vermarktung als Thomasphosphat oder Thomaskalk der zweiten Generation denkbar. Ein hohes Marktpotential für ein derartiges Düngemittel ist auch insofern zu erwarten, als damit wieder ein für den ökologischen Landbau anerkannter mineralischer Phosphatdünger zur Verfügung stünde.

## 5. Weitere Ansätze zur Nutzung von LD-Schlacke mit Klärschlamm/-asche

Die oben dargestellten Untersuchungen zur Behandlung flüssiger LD-Schlacke mit Klärschlammasche zielten zunächst auf die Erzeugung eines Phosphatdüngemittels. Dabei zeigte sich aber auch, dass mit der Behandlung Freikalk abgebaut wird (Tabelle 1,  $CaO_{\text{frei}}$ ), der sich nachteilig auf die Raumbeständigkeit und damit auf die Nutzung der LD-Schlacke als Gesteinskörnung im Verkehrsbau auswirken kann. Die Nutzung von LD-Schlacke als Mineralstoff im Verkehrswegebau stellt ein wesentliches Absatzgebiet dar, wobei eine höherwertige Nutzung besondere Anforderungen an die Raumbeständigkeit der LD-Schlacke stellt. Somit ist zu erwarten, dass die mit Klärschlammasche behandelte LD-Schlacke sich auch als hochwertige Gesteinskörnung im Straßen- und Wegebau eignen könnte. Hier ist zu prüfen, in welchen Mengen und Zusammensetzungen Klärschlammaschen genutzt werden können, um einen hoch raumstabilen Baustoff herzustellen. Ferner wären die hergestellten Gesteinskörnungen auf mechanische Belastbarkeit und vor allem auf ihre Umweltverträglichkeit gemäß dem im Verkehrswegebau gültigen Regelwerk zu prüfen, da mit der Klärschlammasche auch nicht schlackenspezifische Schwermetalle eingetragen werden. Sofern sich hier die sichere Einstellung der erforderlichen Kennwerte zeigt, eröffnen sich damit weitere Möglichkeiten.

Zum einen ließen sich dann in einer Behandlungsanlage zwei hochwertige Schlackenprodukte erzeugen, ein Phosphatdüngemittel und ein hochwertiger Mineralstoff für den Verkehrswegebau. Eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erscheint insofern realistisch, als je nach Nachfrage unterschiedliche Märkte bedient und eine höhere Auslastung der Behandlungsanlage realisiert werden können. Zum anderen

besteht bei der Herstellung eines raumbeständigen Mineralstoffs nicht die Notwendigkeit höher phosphathaltige Aschen einzusetzen, wie dies bei der Einstellung höherer Phosphorgehalt im Produkt aus energetischer Sicht notwendig ist. Damit wurde sich auch ein Entsorgungsweg für andere Erzeuger von Klärschlammaschen erschließen. Allerdings würde dabei auch das Phosphat dieser Aschen verloren gehen, ähnlich wie bei der Nutzung von Klärschlamm in der Zementherstellung.

Die oben dargestellten Untersuchungen beziehen sich auf die Nutzung von Klärschlamm-aschen. Neben der Reduzierung der Volumina dient die Klärschlammverbrennung auch der Energieerzeugung, wobei in der Regel, sei es im Zementwerk oder in der Mitverbrennung im Kraftwerk, der enthaltene Phosphor als Nährstoff verloren ist. Auch bei einer Monoverbrennung liegt das in der Klärschlamm-Asche vorhandene Phosphat nur bedingt in pflanzenverfügbarer Form vor, wie oben ausgeführt. Es gab zahlreiche Anstrengungen ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Phosphor aus Klärschlamm bzw. Klärschlamm-Aschen zurück gewonnen werden kann [17]. Bislang blieb die großtechnische wirtschaftliche Umsetzung eines solchen Verfahrens allerdings aus, sieht man von der Pilotanlage im Rahmen des BMBF-geförderten Verbundprojekt KRN-Mephrec: *Klärschlammverwertung Region Nürnberg – Klärschlamm zu Energie, Dünger und Eisen mit metallurgischem Phosphorrecycling in einem Verfahrensschritt* ab [8].

Es legt nahe, den thermischen Inhalt eines Klärschlamm zu nutzen, um mit der oben vorgestellten Kenntnis einer vorteilhaften mineralischen Phosphatbindung energieautark ein Düngemittel mit hohem Anteil an pflanzenverfügbaren Phosphor zu erzeugen.

Ziel eines neuen Forschungsansatzes ist es daher, den in Bild 5 schematisch dargestellten Verfahrensweg zu untersuchen, bei dem bereits während der thermischen Verwertung von Klärschlamm und anderer phosphatreicher Reststoffe, durch schmelztechnische Behandlungen und dem Einsatz von kalkbasierten Additiven, wie z.B. Schlacken, ein verwertbares Düngemittel erzeugt wird.

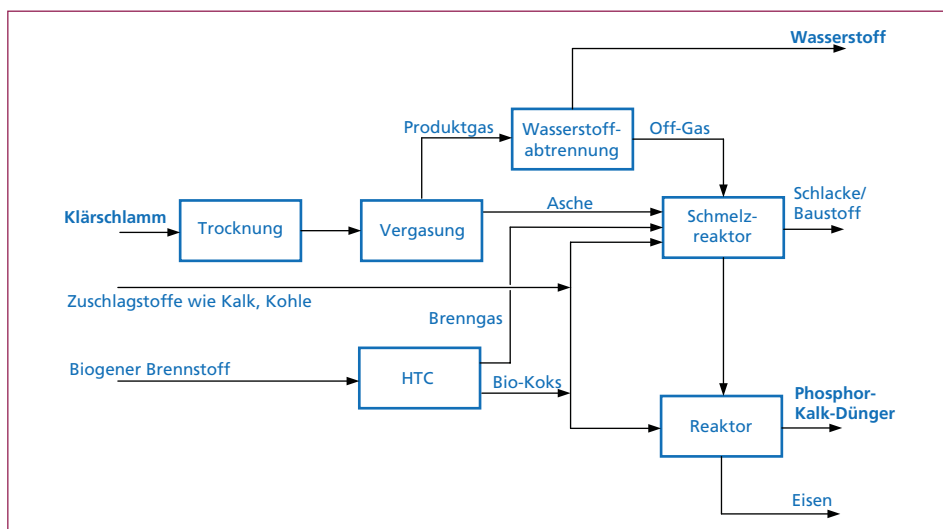


Bild 5: Schematisches Verfahrensfliessbild einer Wertstoffrückgewinnung aus Klärschlamm

Die phosphorreichen Stoffe werden zunächst getrocknet und dann in einem Reaktor vergast. Aus dem Produktgas wird Wasserstoff abgetrennt und das restliche Off-Gas dient zur Beheizung eines Schmelzreaktors bzw. Reaktors, in denen durch die Zugabe der Additive und Kohlenstoff aus den Vergasungsrückständen bzw. anderen Brennstoffen ein pflanzenverfügbarer Phosphor-Kalk-Dünger, eine Schlacke als Baustoff sowie ein Metall erzeugt werden. Ebenso denkbar ist, die bislang deponierten Verbrennungsrückstände durch eine Aufarbeitung in den Kreislauf zu re-integrieren.

Für einen derartigen neuen Verfahrensweg müssten zunächst die einzelnen Anlagenkomponenten erprobt und die entsprechenden Ergebnisse anhand eines mathematischen Modells zusammengeführt werden, um belastbare Aussagen über das gesamte Anlagenverhalten gemäß Bild 5 zu erhalten.

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit den Labor- und Betriebsversuchen wurde das grundlegende Wissen zu den chemischen und mineralischen Reaktionen bei der Behandlung flüssiger LD-Schlacke mit phosphorreichen Aschen erarbeitet. Mit den Untersuchungen wurden gleichzeitig grundlegende Fragen zu Gestaltung und Auslegung einer Anlage für die betriebliche Erzeugung eines *Thomasphosphats der zweiten Generation* geklärt und weiterführende Ideen zur Produkt- bzw. Verfahrensentwicklung generiert. Eine großtechnische Umsetzung stellt aufgrund der hohen Kosten für die erforderlichen Anlagen und Infrastruktur sowie die Unwägbarkeiten bezüglich der Marktentwicklung für Phosphate bzw. Phosphatdünger ein hohes wirtschaftliches Risiko und damit ein Hemmnis für potentielle Investoren dar.

Die Untersuchungen zur Düngewirksamkeit des neuen Düngemittels bezüglich Wuchs, Phosphataufnahme und Ertrag einer Pflanze in Vegetationsversuchen lassen dennoch ein hohes Marktpotenzial erwarten. Für den deutschen Düngemittelmarkt wäre dieses Marktpotential sogar besonders hoch, als damit wieder ein für den ökologischen Landbau anerkannter mineralischer Phosphatdünger zur Verfügung stünde. Aufgrund der positiven Ergebnisse wurde der Antrag auf Erweiterung des Düngemitteltyps Konverterkalk in der Düngemittelverordnung um eine entsprechende *Phosphatkomponente* vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) German Fertilizer Regulation, im Mai 2015 bewilligt. Der entsprechende Eintrag lautet *Vermahlen von Konverterschlacke nach Zugabe von phosphathaltigen Stoffen in die Schlackenschmelze*. Damit wird vermieden, dass unter diesem Düngemitteltyp rein mechanische Gemische aus LD-Schlacke und einem Phosphatträger, wie beispielsweise Klärschlammasche, vermarktet werden können, die nicht die mineralischen Vorteile eines *Thomasphosphat der 2. Generation* aufweisen.

## 7. Literatur

- [1] Bartsch, S.; Breuer, J.; Drissen, P.; Pischke, J.; Rex, M.: Optimierte Ressourceneffizienz in der Konverterstahlerzeugung; Phosphoranreicherung und Aufschluss phosphorhaltiger mineralischer Reststoffe in flüssigen LD-Schlacken, Förderschwerpunkt Innovative Technologien für Ressourceneffizienz - rohstoffintensive Produktionsprozesse, Schlussbericht Förderkennzeichen BMBF 033R004A-E; Februar 2014
- [2] BMUB: <http://www.bmub.bund.de/themen/wasser-abfall-boden/abfallwirtschaft/abfallarten-abfallstroeme/klaerschlammm/>, abgerufen 14.02.2018

- [3] DESTATIS, Statistisches Bundesamt: Düngemittelversorgung – Fachserie 4 Reihe 8.2 – Wirtschaftsjahr 2016/2017. <https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/IndustrieVerarbeitendesGewerbe/Fachstatistik/DuengemittelversorgungJ.html>
- [4] Düngemittelverordnung – DüMV: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), zuletzt geändert durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305)
- [5] European Sustainable Phosphorous Platform (ESPP), [www.phosphorousplatform.org](http://www.phosphorousplatform.org)
- [6] Faulstich, M.: Ressourceneffizienz – Basis für eine nachhaltige Industriegesellschaft. Vortrag auf der Kick-off Konferenz *Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – rohstoffintensive Produktionsprozesse*, Collegium Leonium, Bonn, 23.06.2009
- [7] Fehrenbach, H.: Ökobilanzielle Betrachtung der Klärschlammverwertung. MUNLV-NRW (Hrsg.): Berichte zur Umwelt, Bereich Abfall, Band 6: Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil B Klärschlammverwertung in Europa, Düsseldorf 2001, 101-122
- [8] Grüner, G.; Reinmöller, F.: Phosphorrecycling mit dem Mephrec®-Verfahren – Betriebserfahrungen, Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz, 31. Januar 2016, Berlin
- [9] Hanisch, H.-Ch.: Zum Einfluß der Stickstoffdüngung und vorbeugenden Spritzung von Natronwasserglas auf Weizenpflanzen auf deren Widerstandskraft gegen Blattläuse [Influence of nitrogen fertilisation and preventive spraying of wheat plants with sodium silicate on their resistance to cereal aphids]. Kali-Briefe (Büntehof), 15, (1980) 5, S. 287/296
- [10] Kley, G.; Köcher, P.; Brenneis, R.: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. In: Umweltbundesamt und Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (Hrsg.): Tagungsband zum Symposium *Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall*, Berlin 2003, 7/1-16
- [11] Leusch, H.-J.; Buchenauer, H.: Einfluß der Bodenbehandlungen mit siliziumreichen Kalken und Natriumsilikat auf den Mehltaubefall von Weizen [Influence of soil treatment with silicon rich liming materials and sodium silicate on the mildew attack of wheat], Kali-Briefe (Büntehof), 19, (1988) 1, p.1/11
- [12] Müller, H. W.: Wie lange reichen unsere Phosphat-Vorräte noch? DLG-Mitteilungen 1/2013, S. 77
- [13] Pinnekamp, J.; Montag, D.; Gethke, K.; Goebel, S.; Herbst, H.: Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers *Magnesiumammoniumphosphat – MAP* aus Abwasser und Klärschlamm. Umweltbundesamt (Hrsg.): Forschungsbericht 202 33 308, UBA-FB 001009. 2. erweiterte Auflage, Dessau-Roßlau, September 2007
- [14] Protokoll der 75. Umweltministerkonferenz am 12. November 2010 in Dresden
- [15] Röhling, S.: Wie lange reichen die Rohstoffe für die Mineraldüngerproduktion noch aus? Bundesarbeitskreis Düngung (Hrsg.): Rohstoffverfügbarkeit für Mineraldünger – Perspektiven unter hohen Energiekosten und begrenzten Ressourcen. Frankfurt 2007, 19-29
- [16] Werner, W.: Nährstoffe, Nährstoffverfügbarkeit und Düngewirkung von Sekundärrohstoffdüngern unter besonderer Berücksichtigung von Phosphat. KTBL-Schrift 404, 95-104
- [17] Wiechmann, B.; Dienemann, C.; Kabbe, C.; Brandt, S.; Vogel, I.; Roskosch, A.: Klärschlammverwertung in der Bundesrepublik Deutschland, Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, 2013

### Ansprechpartner



#### **Dr.-Ing. Peter Drissen**

FEhS – Institut für Baustoff-Forschung e.V.  
Sekundärrohstoffe/Schlackenmetallurgie  
Stellv. Abteilungsleiter  
Bliersheimer Straße 62  
47229 Duisburg (D)  
Telefon: 0049-(0)2065-994546  
E-Mail: [p.drissen@fehs.de](mailto:p.drissen@fehs.de)

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,  
Bernd Friedrich, Thomas Pretz, Peter Quicker, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

**Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 5**  
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-41-1 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018

Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,  
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.

Erfassung und Layout: Claudia Naumann-Deppe, Janin Burbott-Seidel, Sandra Peters,  
Ginette Teske, Roland Richter, Cordula Müller, Gabi Spiegel

Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.