

Aufschluss von Phosphor aus Klärschlamm- und Tiermehlaschen in flüssiger Konverterschlacke

Martin Rex (Duisburg)
Peter Drissen (Duisburg)
Siegfried Bartsch (Salzgitter)
Joachim Breuer (Erftstadt)
Jens Pischke (Salzgitter)

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Innovative Technologien
für Ressourceneffizienz –
rohstoffintensive
Produktionsprozesse

Optimierte Ressourceneffizienz in der Konverterstahlerzeugung durch Phosphoranreicherung der LD-Schlacke

Förderkennzeichen 033R004

Verbundpartner				
FEhS - Institut für Baustoff- Forschung e.V.	Arbeitsge- meinschaft Hüttenkalk e.V.	Reterra Service GmbH	Erich Friedrich Hüttenservice GmbH	Salzgitter Flachstahl GmbH



RETERRA®



SALZGITTER
FLACHSTAHL

Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Workshop: Abwasser – Phosphor – Dünger
28./29.01.2014 BAM Berlin



RETERRA®



SALZGITTER
FLACHSTAHL
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Ziel: Herstellung eines phosphathaltigen Düngers aus Konverterschlacke und Klärschlammasche

Laborarbeiten:

Klärschlammasche + LD Schlacke → „Thomasphosphat“

mit ~ 20 % P_2O_5 ~ 1,5 % P_2O_5 ~ 10 % P_2O_5
davon ~ 40 % ~ 95 % ~ 95 % citronensäurels.



Lösungsweg:

thermochemische Reaktion unter Nutzung des Wärmeinhalts flüssiger LD-Schlacke

Realisierung:

Zugabe von KSA/TMA zur LDS im Konverter nach Stahlabstich;
homogenisieren durch Schwenken des Konverters und
Nachblasen von Sauerstoff

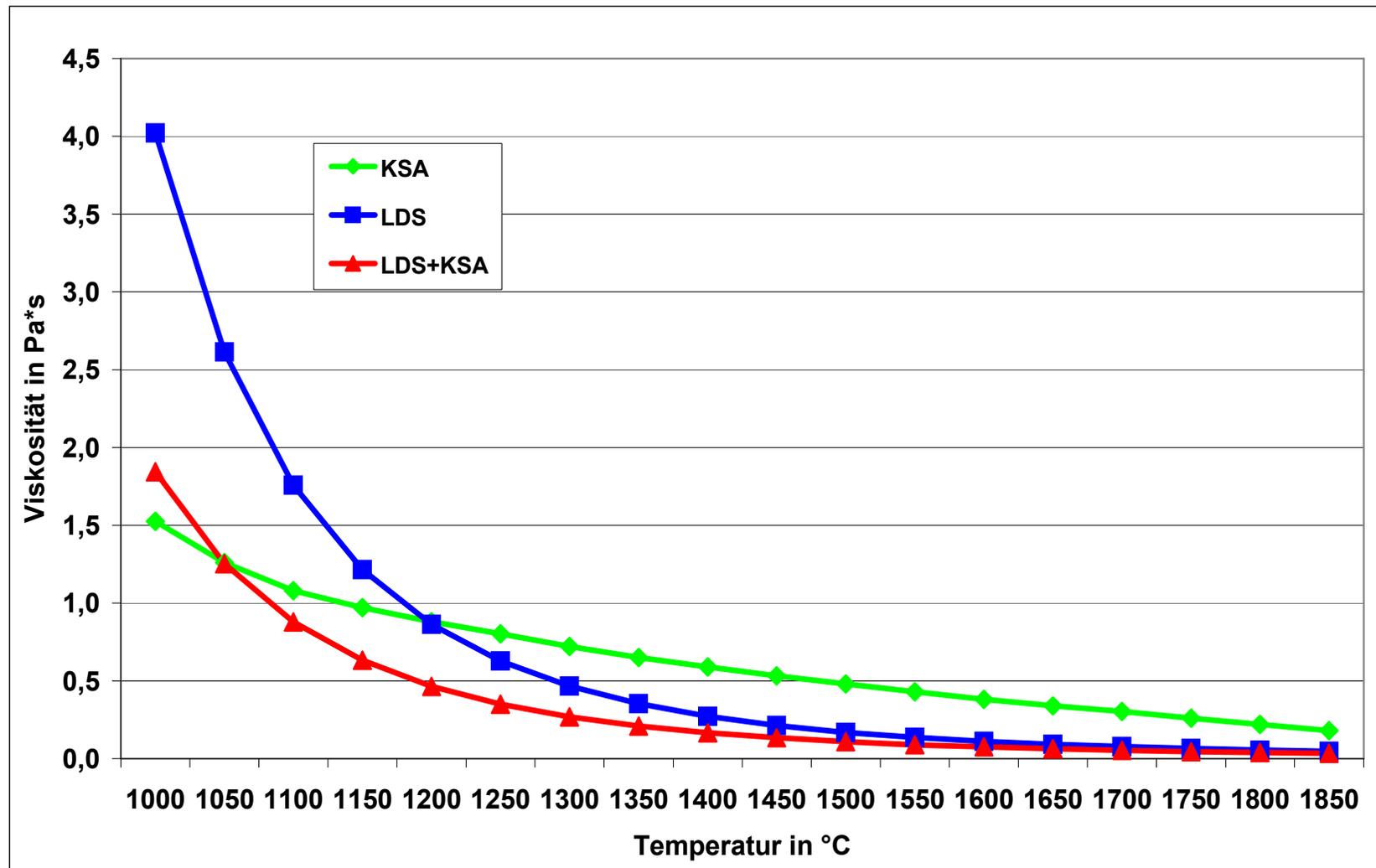
Befüllen des Konverters



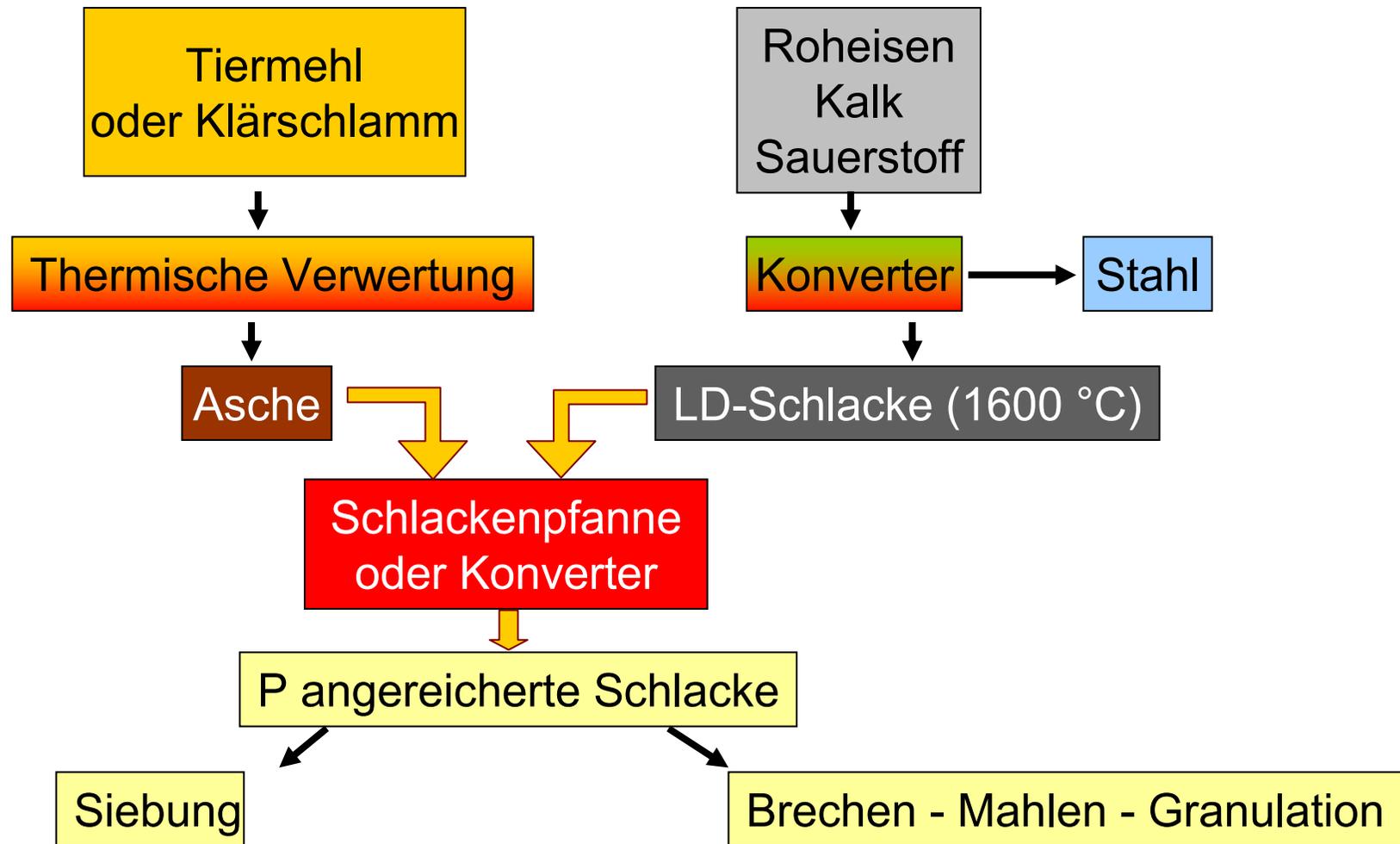
Abkippen der Schlacke



Berechnete Viskositäten von KSA, LDS und einer Mischung 73 % LDS + 27 % KSA



Schema der P-Anreicherung von Konverterschlacke

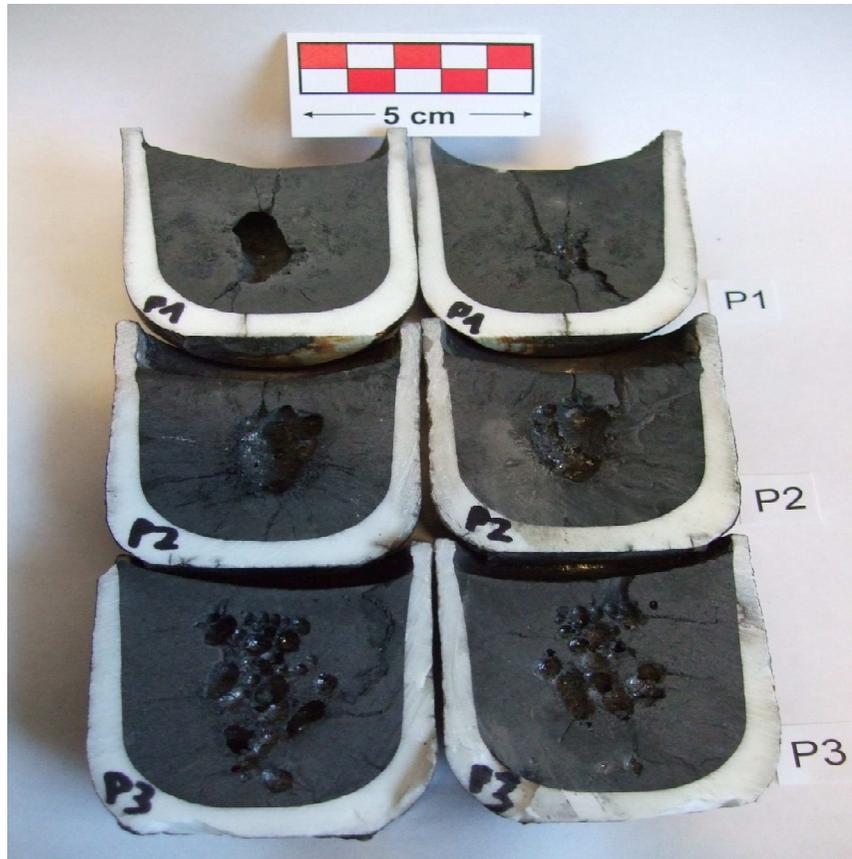


Mineralische Zusammensetzung von Tiermehl- (TMA) und Klärschlammmaschen (KSA)

(Mengenangaben in M.-% sind Näherungswerte)

	XRD-Nr.:	10369	10367	10368	10770	10639	10366	10475	10886
	Material:	TMA 1	TMA 2	TMA 3	TMA 4	KSA 1	KSA 2	KSA 3	KSA 4
Mineral:	Formel:								
Apatit	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	60	65	65	50	30			
Whitlockit	$\text{Ca}_{2,86}\text{Mg}_{0,14}(\text{PO}_4)_2$	20	10	5	25	25	25	60	30
Wolfcit	$\text{Fe}_2\text{PO}_4(\text{OH})$		25	30					
Monetit	CaHPO_4						20		
Beusit	$\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$								20
Hämatit	Fe_2O_3	5			5	5	25	10	10
Bustamit	$\text{Ca}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$	10					10		
Quarz	SiO_2	< 5			5	10	20	20	35
Cristobalit	SiO_2								5
Anhydrit	CaSO_4				10	20		10	
Calcit	CaCO_3	< 5			5	5			

Laborschmelzen P1 bis P6 Aufgeschnittene Tiegel



Konverterschlacke/Klärschlammasche
LDS/KSA



Konverterschlacke/Tiermehlasche
LDS/KSA

Phosphatgehalte- und Löslichkeiten in den Schmelzen des Laborversuchs 2011

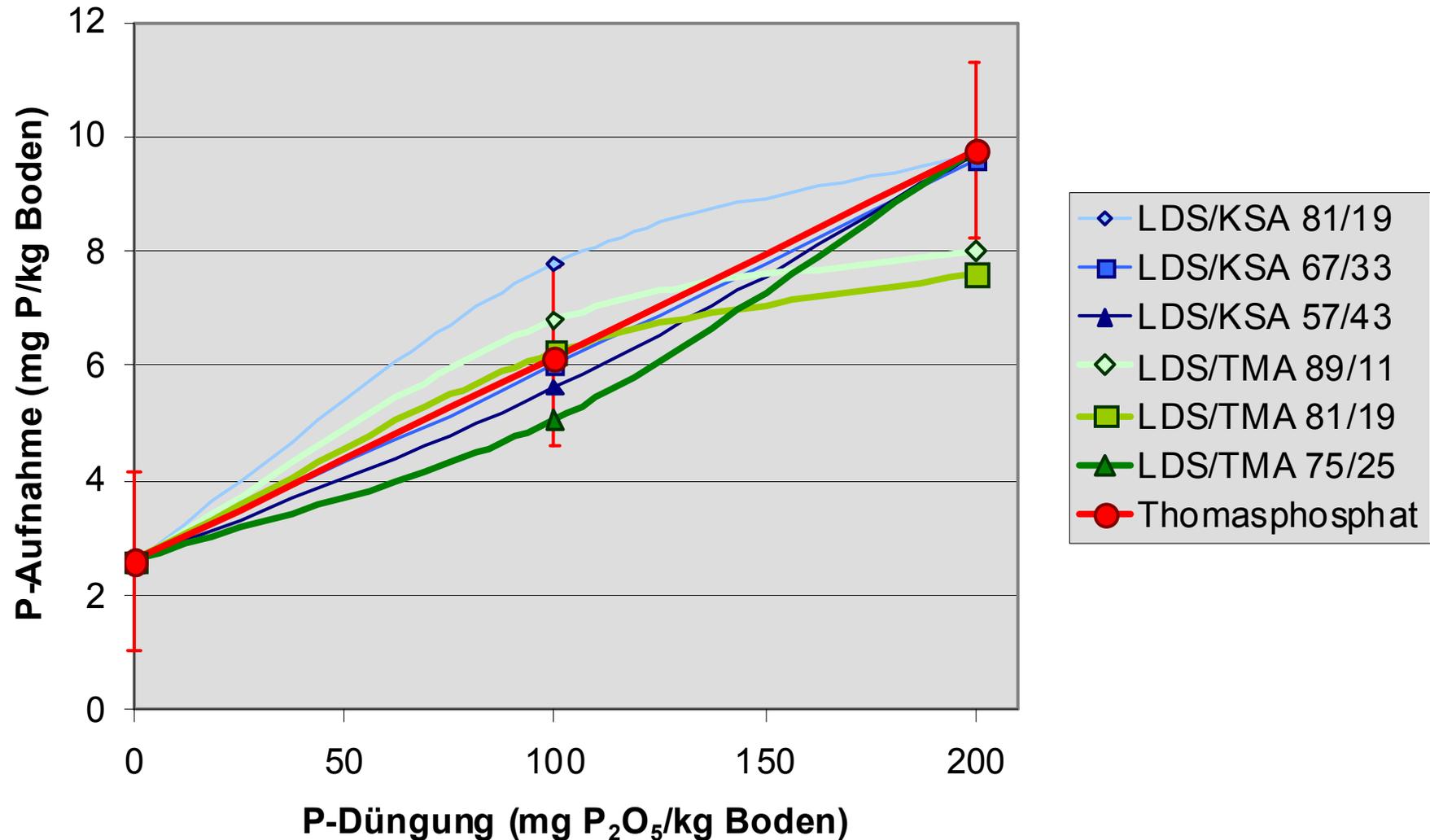
		Ausgangsmaterial			Schmelzversuch KSA			Schmelzversuch TMA		
		LDS A	KSA 2	TMA	P 1 81% LDS+ 19% KSA	P 2 67% LDS+ 33% KSA	P 3 57% LDS+ 43% KSA	P 4 89% LDS+ 11% TMA	P 5 81% LDS+ 19% TMA	P 6 75% LDS+ 25% TMA
P ₂ O ₅ mineralsl.	M.-%	1,11	21,8	37,0	4,50	6,78	8,90	4,60	7,69	9,40
P ₂ O ₅ citrsl.	M.-%	1,10	10,4	15,6	4,50	6,78	8,80	3,90	6,90	6,60
% citrsl.		99	48	42	100	100	99	85	90	70

Mineralische Zusammensetzung der Schmelzen im Laborversuch 2011

		Ausgangsmaterialien			Schmelzversuch					
Mineral:	Formel:	LDS	KSA	TMA	P1	P2	P3	P4	P5	P6
					81%LDS + 19%KSA	67%LDS + 33%KSA	57%LDS + 43%KSA	89%LDS + 11%TMA	81%LDS + 19%TMA	75%LDS + 25%TMA
Srebrodolskit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	30						25	25	20
Brownmillerit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{O}_5$				30					
Spinell	$\text{FeAl}_2\text{O}_4, \text{MgFe}_2\text{O}_2$				15	25	5			
Wüstit	FeO_x	5			20	10	5	5	5	5
Larnit	Ca_2SiO_4	50								
Freikalk	CaO	5						5	5	
Portlandit	Ca(OH)_2	10								
Calcit	CaCO_3	< 5								
Apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl, OH})$			65						25
Whitlockit	$\text{Ca}_{2,86}\text{Mg}_{0,14}(\text{PO}_4)_2$		25	10						
Monetit	CaHPO_4		20							
Wolfeit	$\text{Fe}_2\text{PO}_4(\text{OH})$			25						
Calcium Phosphat Silikat	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$				35	25	40	65		
Calcium Phosphat Silikat	$\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$						40			
Calcium Phosphat Silikat	$\text{Ca}_{15}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$					40			65	50
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$						10			
Quarz	SiO_2		20							
Hämatit	Fe_2O_3		25							
Ferrobustamit	$\text{Ca}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$		10							

Mengenangaben in M.-% nach Reference Intensity Ratios sind grobe Näherungswerte

Phosphataufnahme von Sommerweizen (51 Tage Vegetationszeit) in Abhängigkeit von der Phosphat-Menge und -Form



Mineralische Zusammensetzung der Materialien aus der Versuchskampagne Februar - März 2012

		Schmelzversuch im Konverter				
		KSA	Konverterschlacke mit KSA angereichert			
Mineral:	Formel:	10886	11381 0/3,15	11382 3,15/8	11383 8/32	11384 >32
Larnit	Ca_2SiO_4		25	20	20	20
Srebrodolskit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$		20	20	20	15
Magnetit	Fe_3O_4		5	5	5	
Spinell	$\text{FeAl}_2\text{O}_4, \text{MgFe}_2\text{O}_2$		15	25	5	
Wüstit	FeO_x		< 5	< 5	< 5	5
Freikalk	CaO		< 5	5	5	5
Apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \times (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$					
Whitlockit	$\text{Ca}_{2,86}\text{Mg}_{0,14}(\text{PO}_4)_2$	40				
Calcium Phosphat Silikat	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \times 0,05 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		35	35	40	45
Calcium Phosphat Silikat	$\text{Ca}_{15}(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$		5	10	10	10
Quarz/Christobalit	SiO_2	40				
Hämatit	Fe_2O_3	10				
Anhydrid	CaSO_4	10				

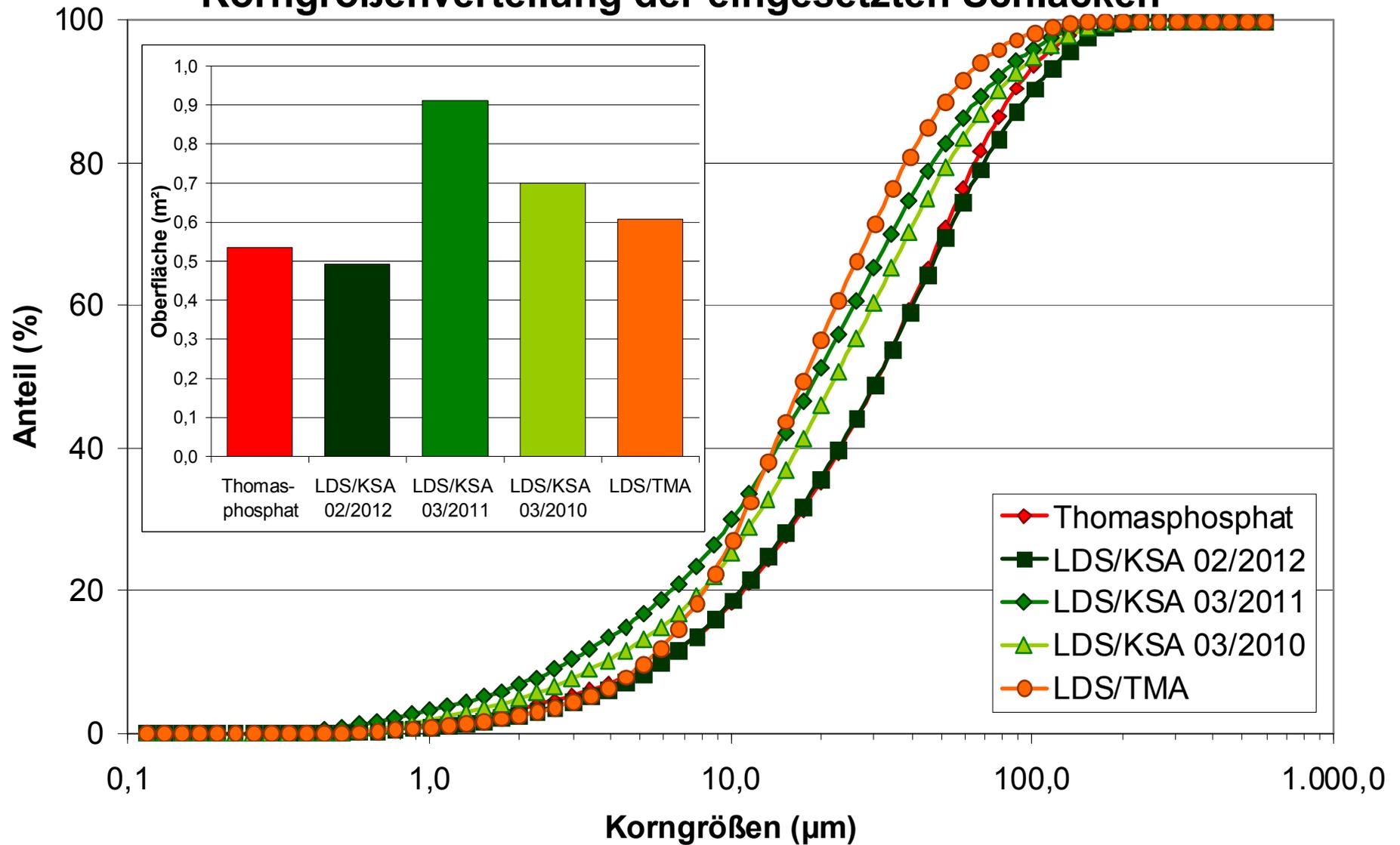
Mengenangaben in M.-% nach Reference Intensity Ratios sind grobe Näherungswerte

Phosphat-, Spurennährstoff- und Schadstoffgehalte in Klärschlammmasche und angereicherten Schlackenfraktionen

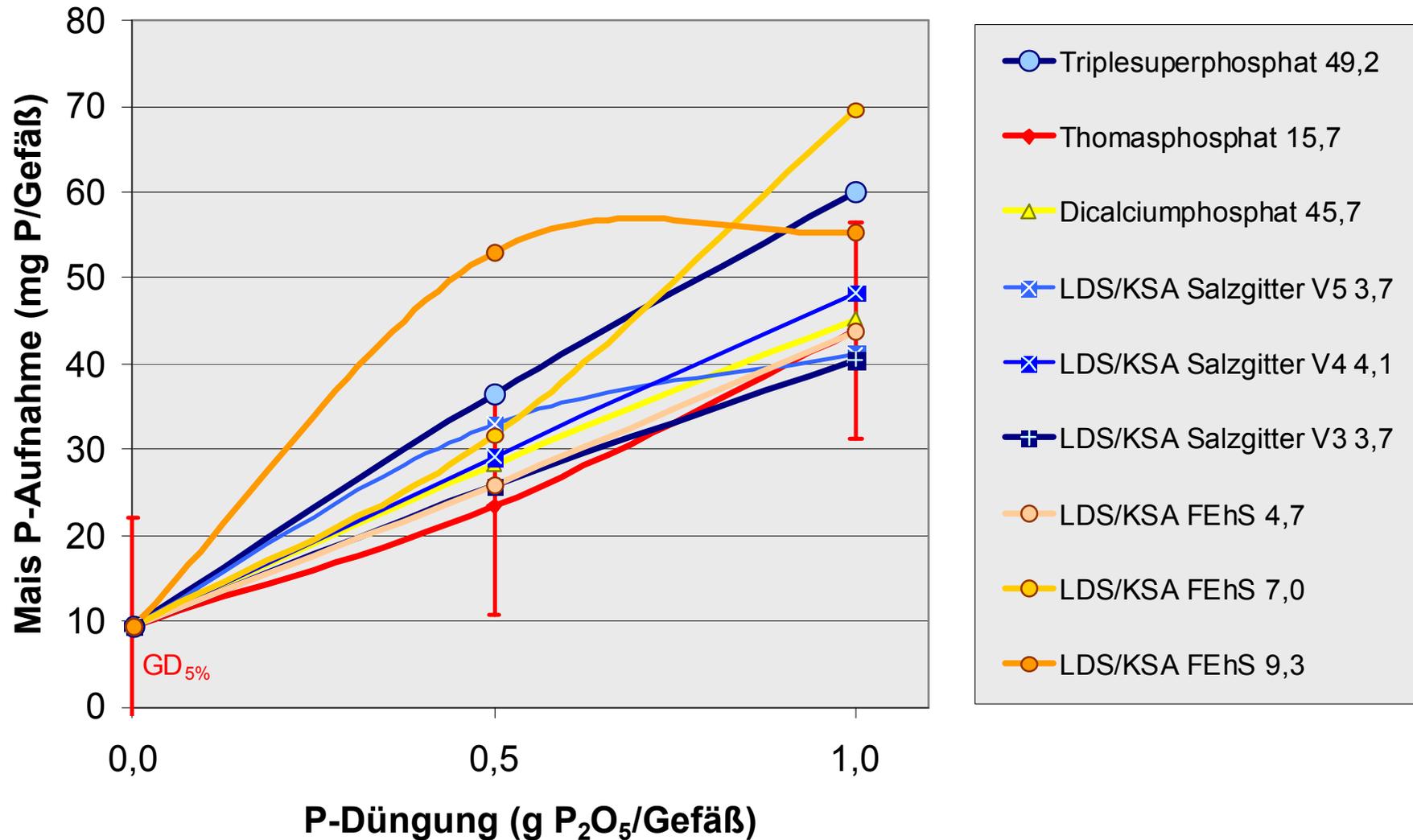
	KSA	Schmelzen, reduzierte Schlackenmenge mit 0,8 t KSA behandelt					Schadstoff-Grenzwerte lt. DüMV
		0/3,15 mm	3,15/8 mm	8/32 mm	> 32 mm	gemahlen auf 0/1 mm	
% Ges. P ₂ O ₅	20,8	2,45	3,06	3,24	3,60	4,03	
% citrsl. P ₂ O ₅	11,1	2,40	3,10	3,10	3,60	4,00	
As	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	40
Cd	3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2
Cr(VI)	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2
Hg	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1
Ni	73	22	24	18	14	17	80
Pb	241	5	< 5	< 5	< 5	< 5	150
Tl	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1
Cu	764	44	60	50	61	78	
Zn	4534	195	199	191	224	229	

Gefäßversuch

Korngrößenverteilung der eingesetzten Schlacken



P-Aufnahme von Mais im Gefäßversuch nach Düngung mit Klärschlammmasche-angereicherter LD-Schlacke



Versuchsplan des Vegetationsversuchs mit Tiermehl- (TMA) und Klärschlammmaschen (KSA)

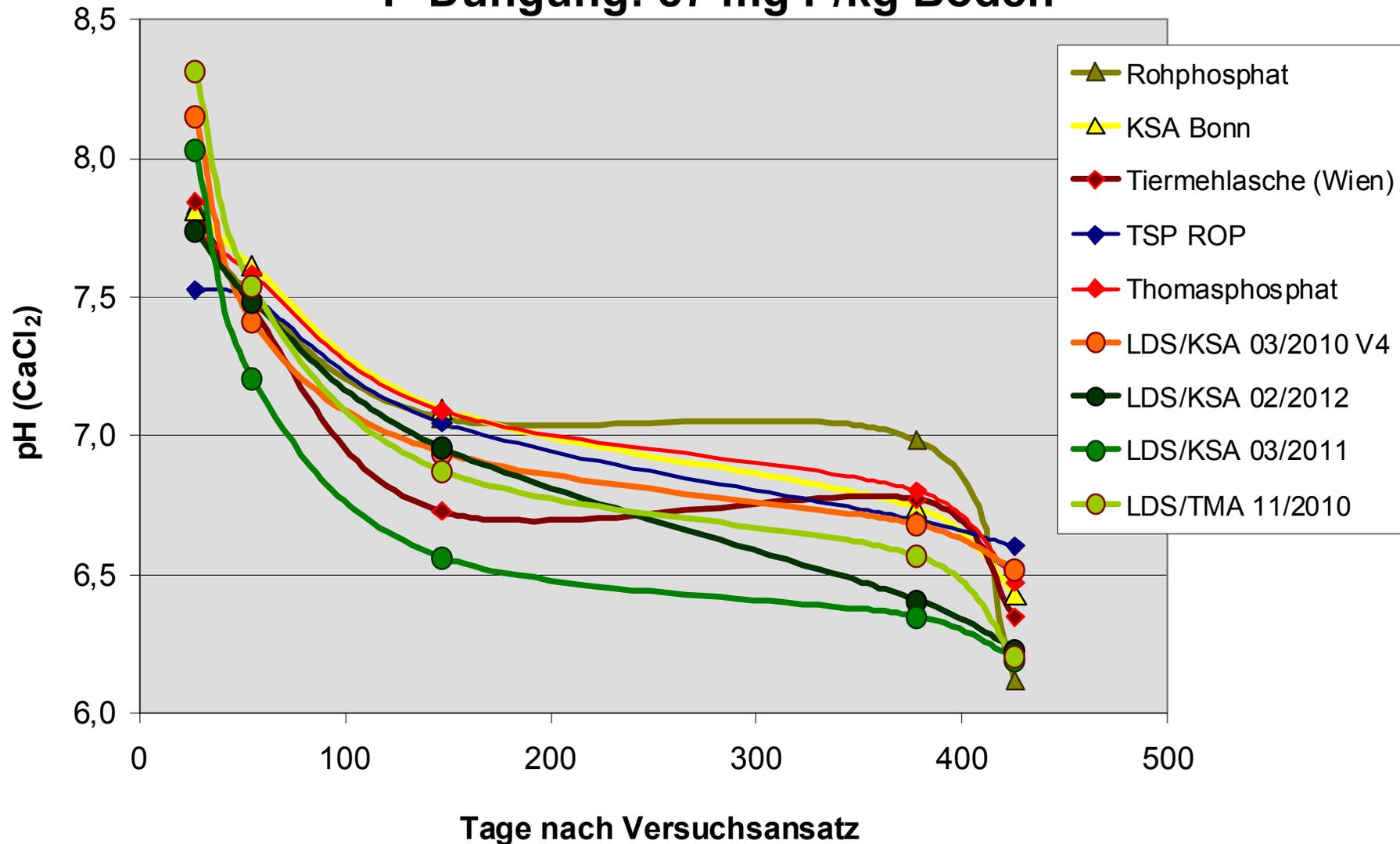
Boden: Lavesum							
Journal Nr.	Probematerial:	%gesamt P ₂ O ₅	%CaO bas wirks pH 4,8	g P ₂ O ₅ je Gef.	g Produkt je Gef.	g CaO/Gef. aus P-Dünger	Kalkausgleich g D12011/Gef.
	Ohne Phosphat			0		0,0	31,3
11152	TSP ROP	48,2	0,0	0,6	1,2	0,0	31,3
11152	TSP ROP	48,2	0,0	1,2	2,5	0,0	31,3
11712	Thomasphosphat	16,7	45,0	0,6	3,6	1,6	28,1
11712	Thomasphosphat	16,7	45,0	1,2	7,2	3,2	25,0
12045	KSA Bonn	21,8	13,2	0,6	2,8	0,4	30,6
12045	KSA Bonn	21,8	13,2	1,2	5,5	0,7	29,9
12012	LDS/KSA 02/2012	3,7	46,8	0,6	16,0	7,5	16,6
12082	LDS/KSA 02/2012	3,7	46,8	1,2	32,1	15,0	1,9
11787	LDS/KSA 03/2011	3,3	46,0	0,6	18,2	8,4	14,9
11787	LDS/KSA 03/2011	3,3	46,0	1,2	36,4	16,7	- 1,4
11856	LDS/KSA 03/2010 V4	3,9	39,3	0,6	15,3	6,0	19,5
11856	LDS/KSA 03/2010 V4	3,9	39,3	1,2	30,6	12,0	7,8
11714	Tiermehlasche (Wien)	26,5	25,0	0,6	2,3	0,6	30,2
11714	Tiermehlasche (Wien)	26,5	25,0	1,2	4,5	1,1	29,1
11715	LDS/TMA 11/2010 *	3,4	45,0	0,6	17,5	7,9	15,9
11715	LDS/TMA 11/2010 *	3,4	45,0	1,2	35,1	15,8	0,4
12076	Rohphosphat	26,8	20,0	0,6	2,2	0,4	30,4
12076	Rohphosphat	26,8	20,0	1,2	4,5	0,9	29,6

Sandboden Lavesum / Lehmboden Vörden
Nährstoffgehalte und Textur der Versuchsböden
im Gefäßversuch 2012

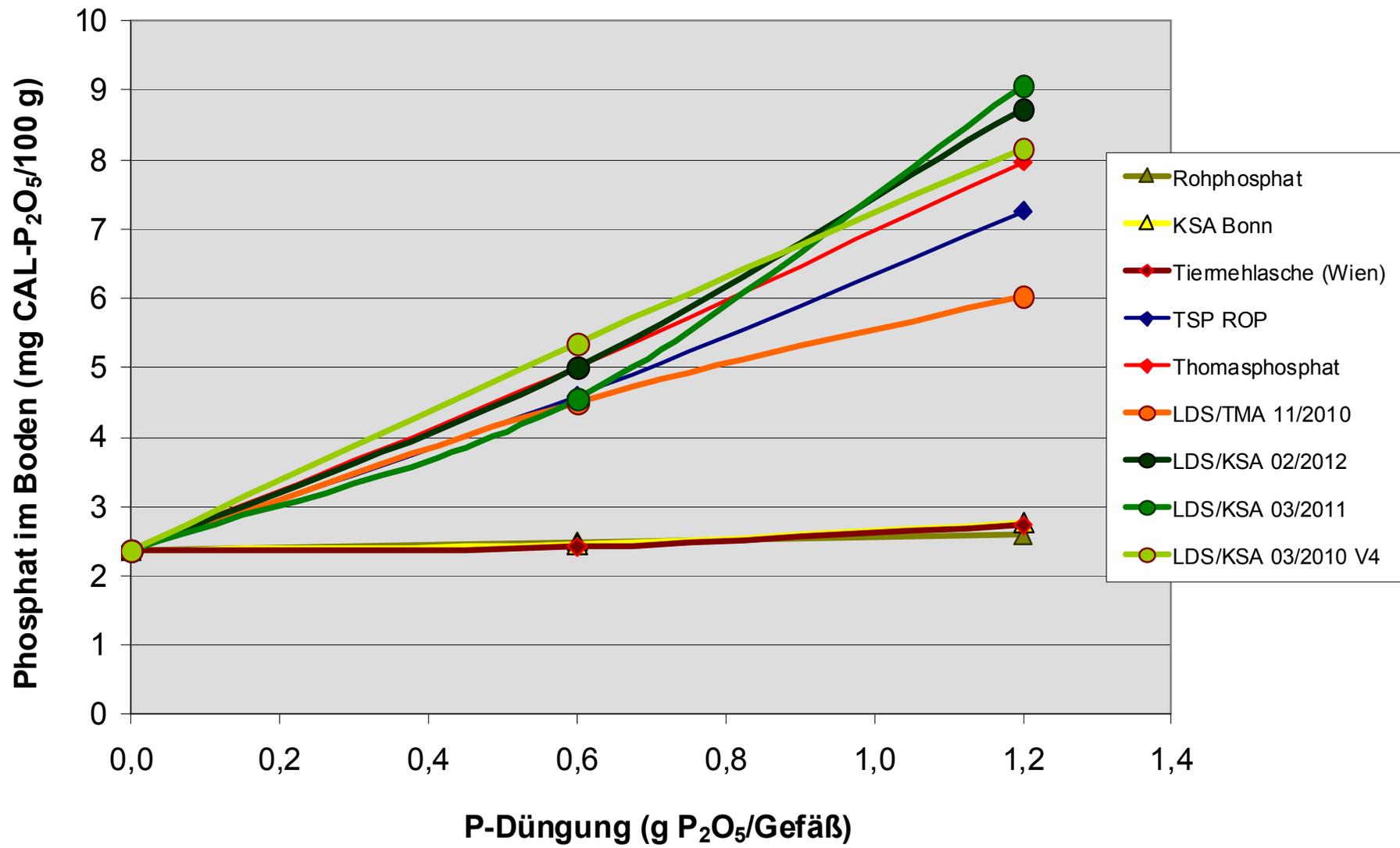
Boden	pH (CaCl ₂)	P ₂ O ₅ (CAL) mg/100 g	K ₂ O (CAL) mg/100 g	Mg (CaCl ₂) mg/100 g	Humus %	Ton %	Schluff %	Sand %
Lavesum	3,8	2,6	0,77	0,33	1,2	6,1	11,7	82,2
Vörden	4,9	3,7	20	6,8	1,7	15,1	56,3	28,6

Entwicklung der pH-Werte im Boden im Verlauf des Gefäßversuchs in Abhängigkeit von der P-Form

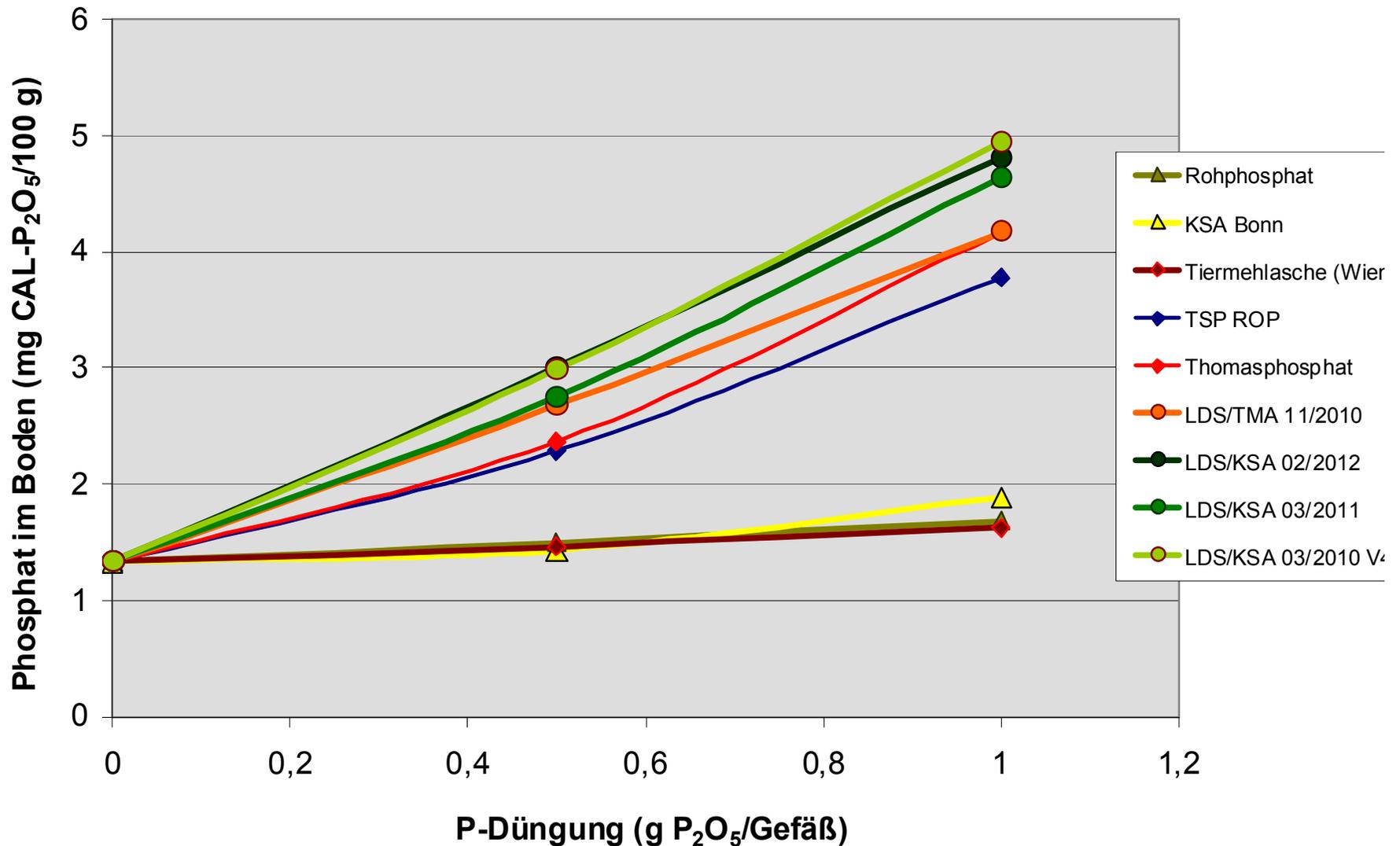
P-Düngung: 87 mg P/kg Boden



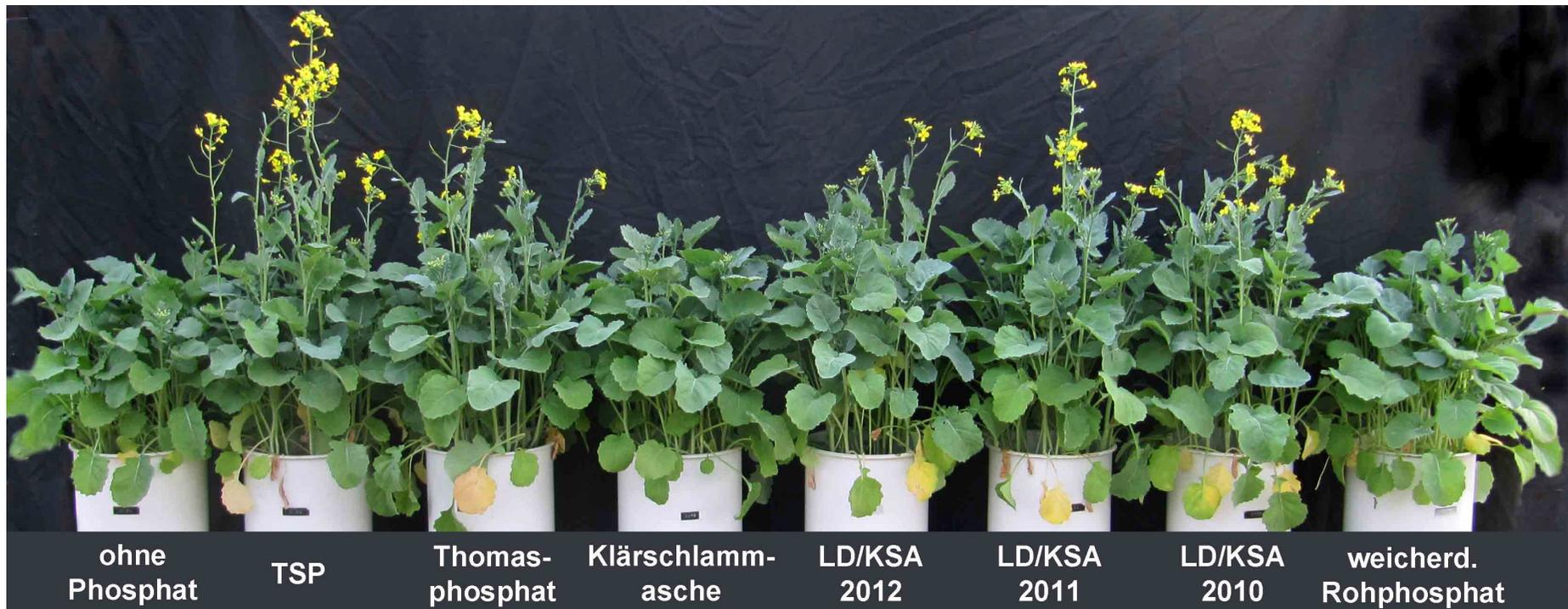
Veränderung der P_{CAL} -Gehalte im Boden in Abhängigkeit von der Phosphatform und -menge im Sandboden Lavesum



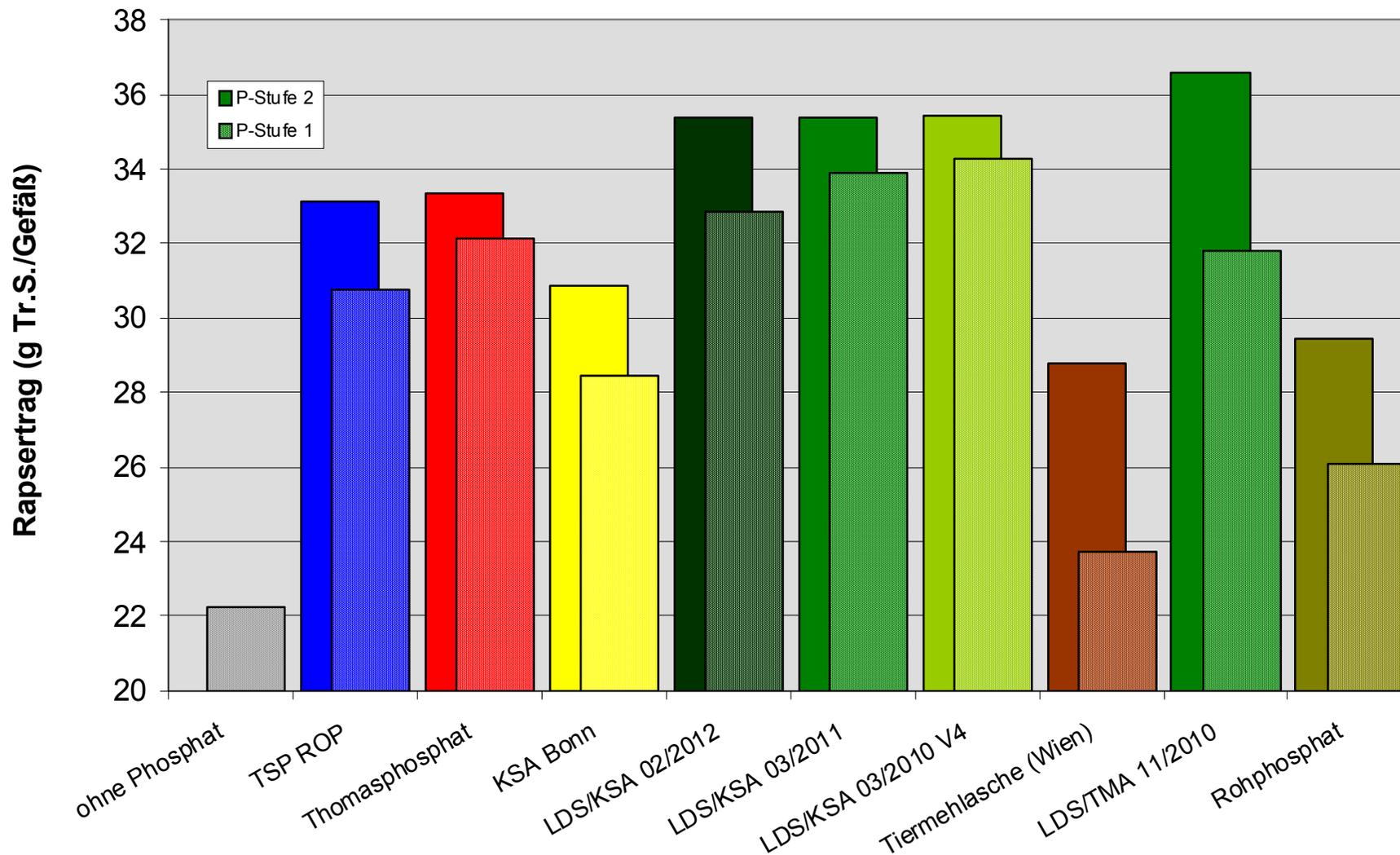
Veränderung der P_{CAL} -Gehalte im Boden in Abhängigkeit von der Phosphatform und -menge im Lehm Boden Vörden



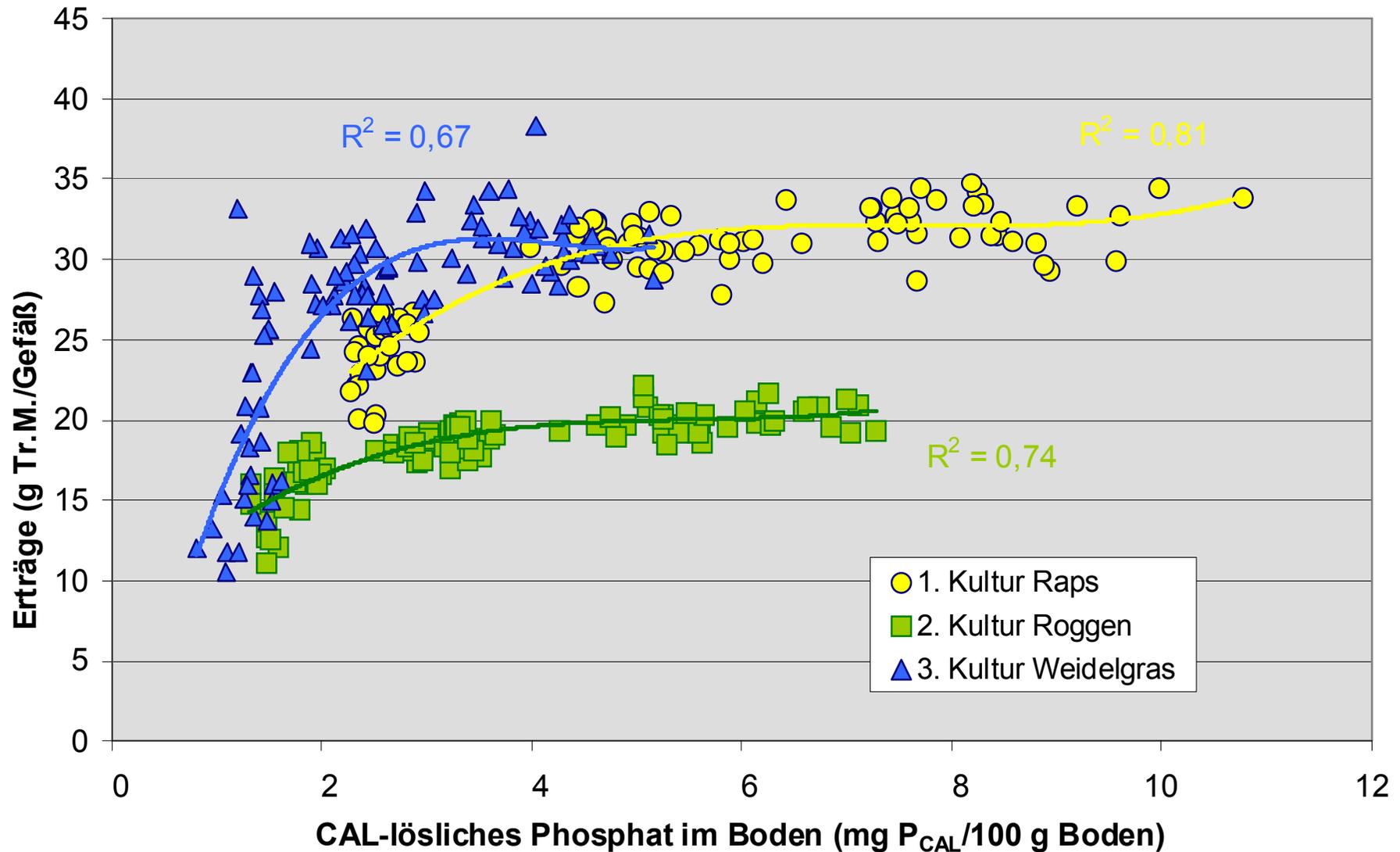
Entwicklung von Raps im Gefäßversuch in Abhängigkeit von der P-Düngung und -Form



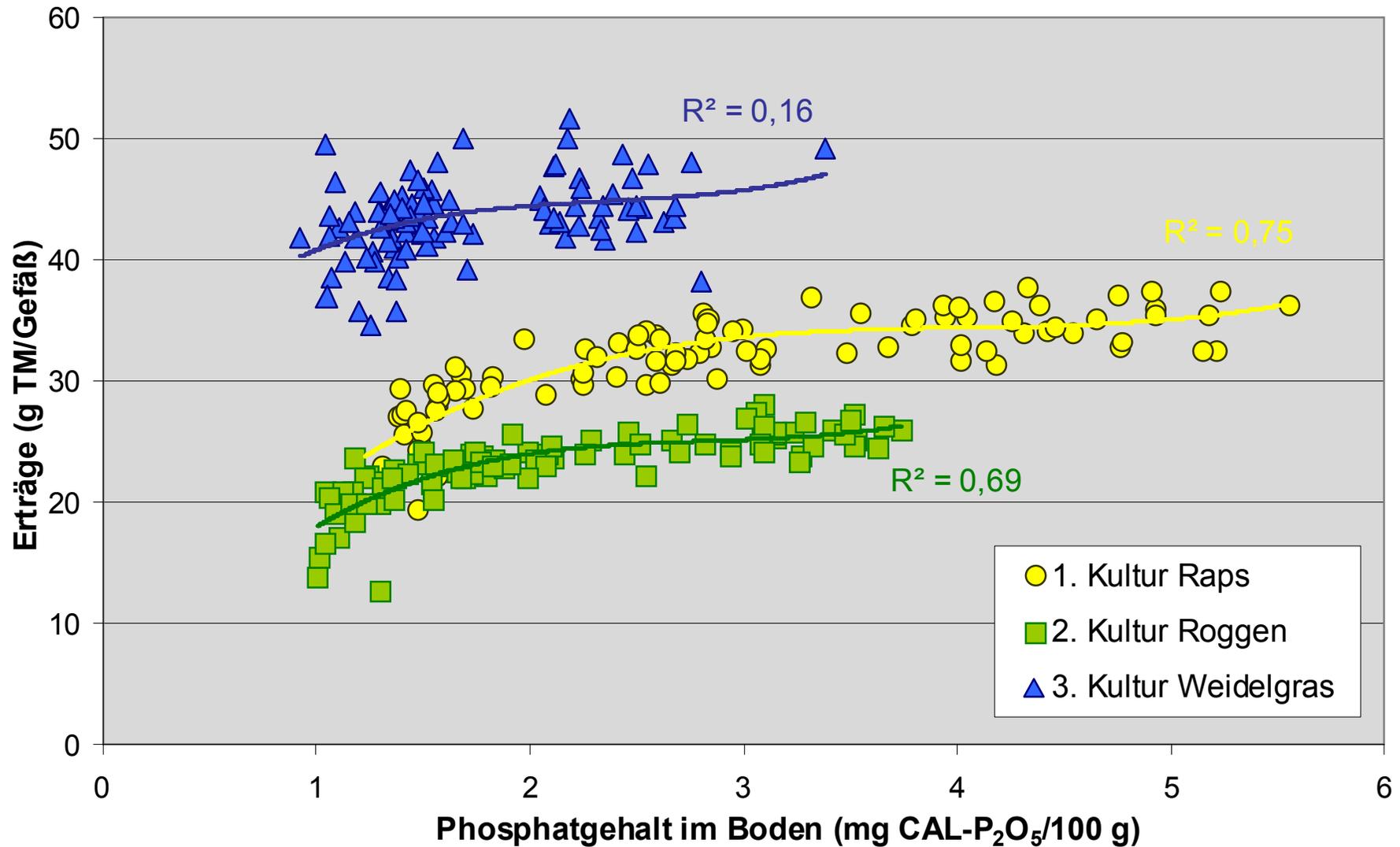
Ertrag von Raps im Gefäßversuch in Abhängigkeit von P-Form und –Menge auf dem Lehmboden Vörden



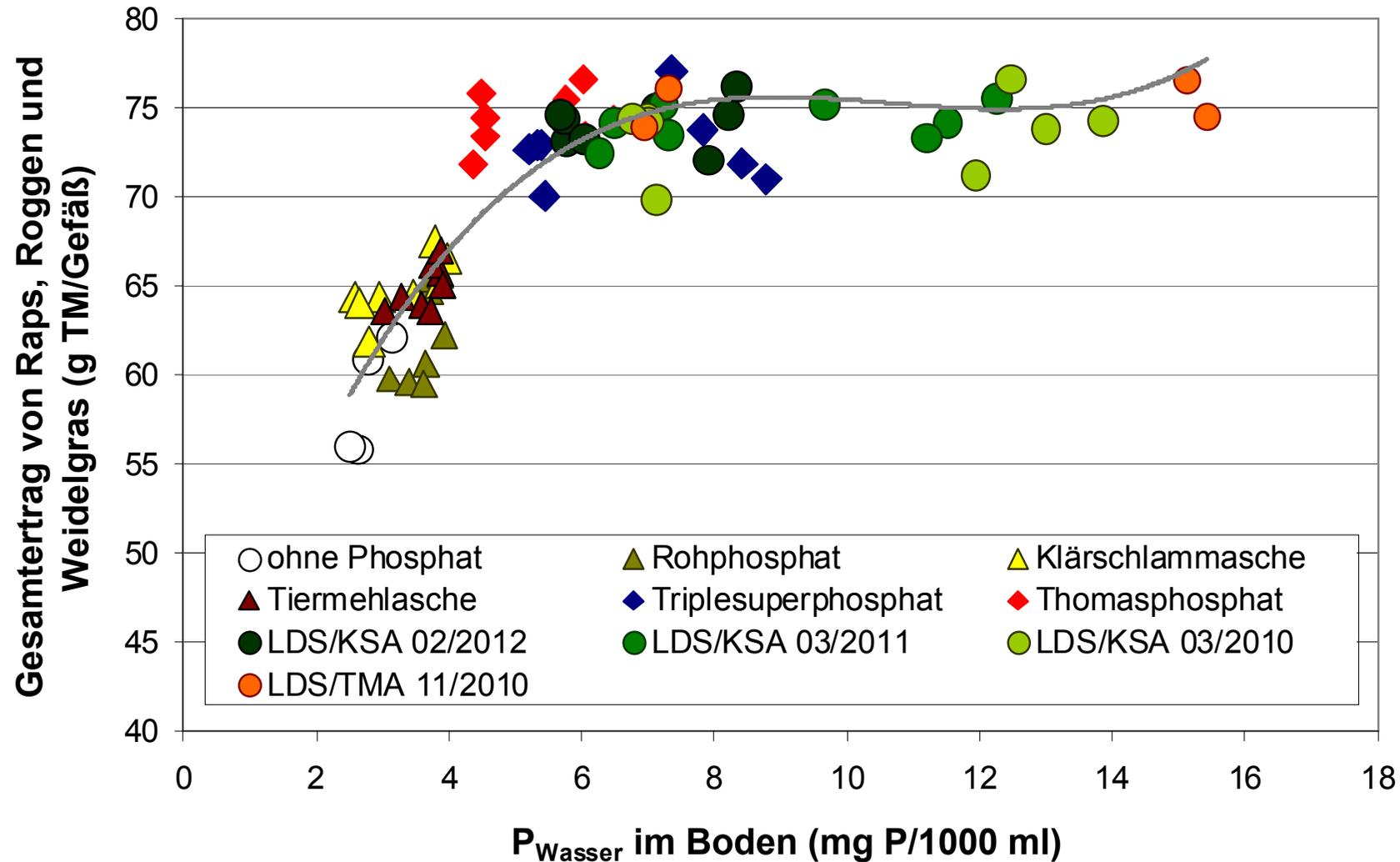
Ertrag von Raps, Sommerroggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{CAL} -Gehalt im Sandboden Lavesum



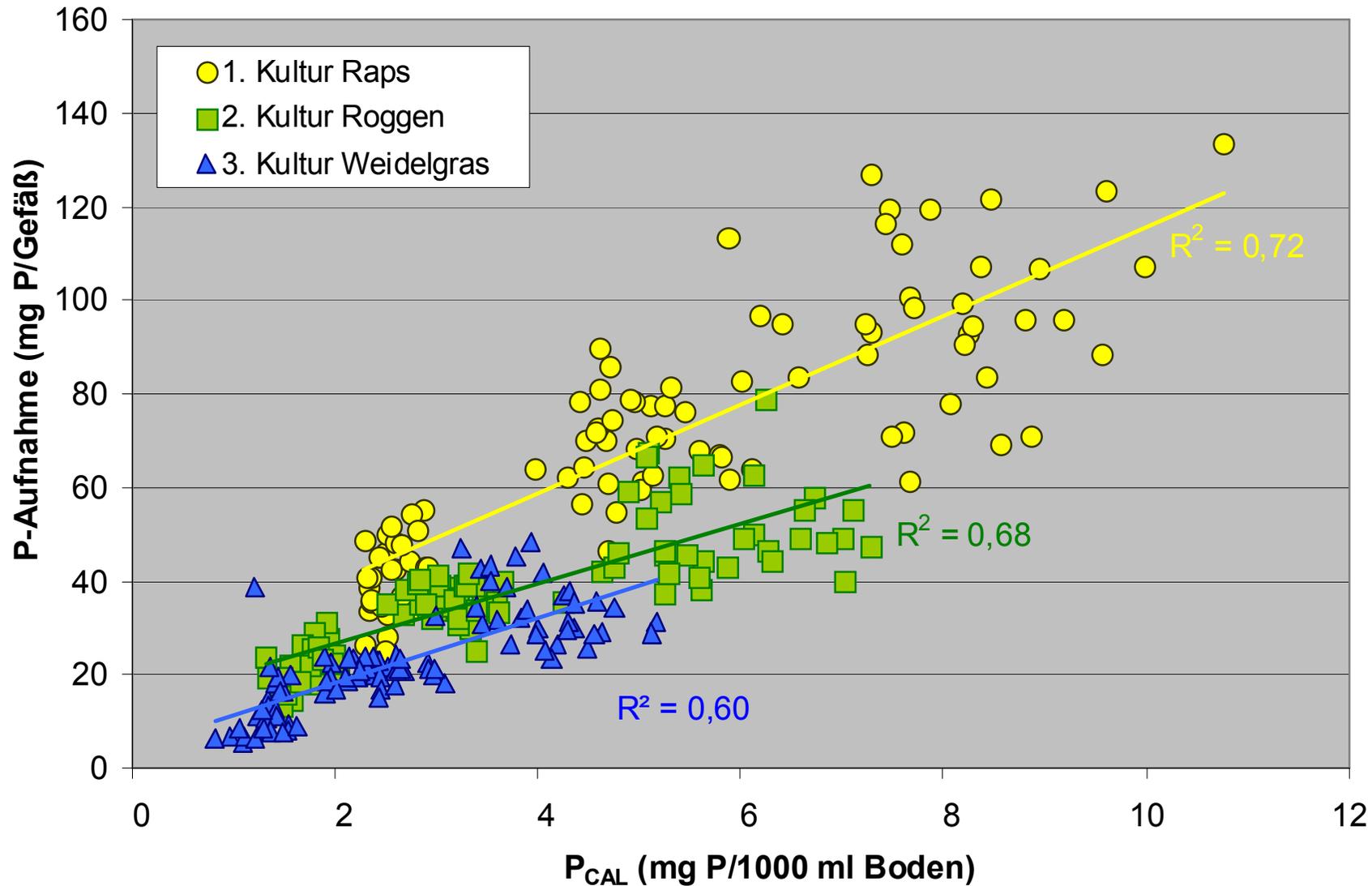
Ertrag von Raps, Sommerroggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{CAL} -Gehalt im Lehm Boden Vörden



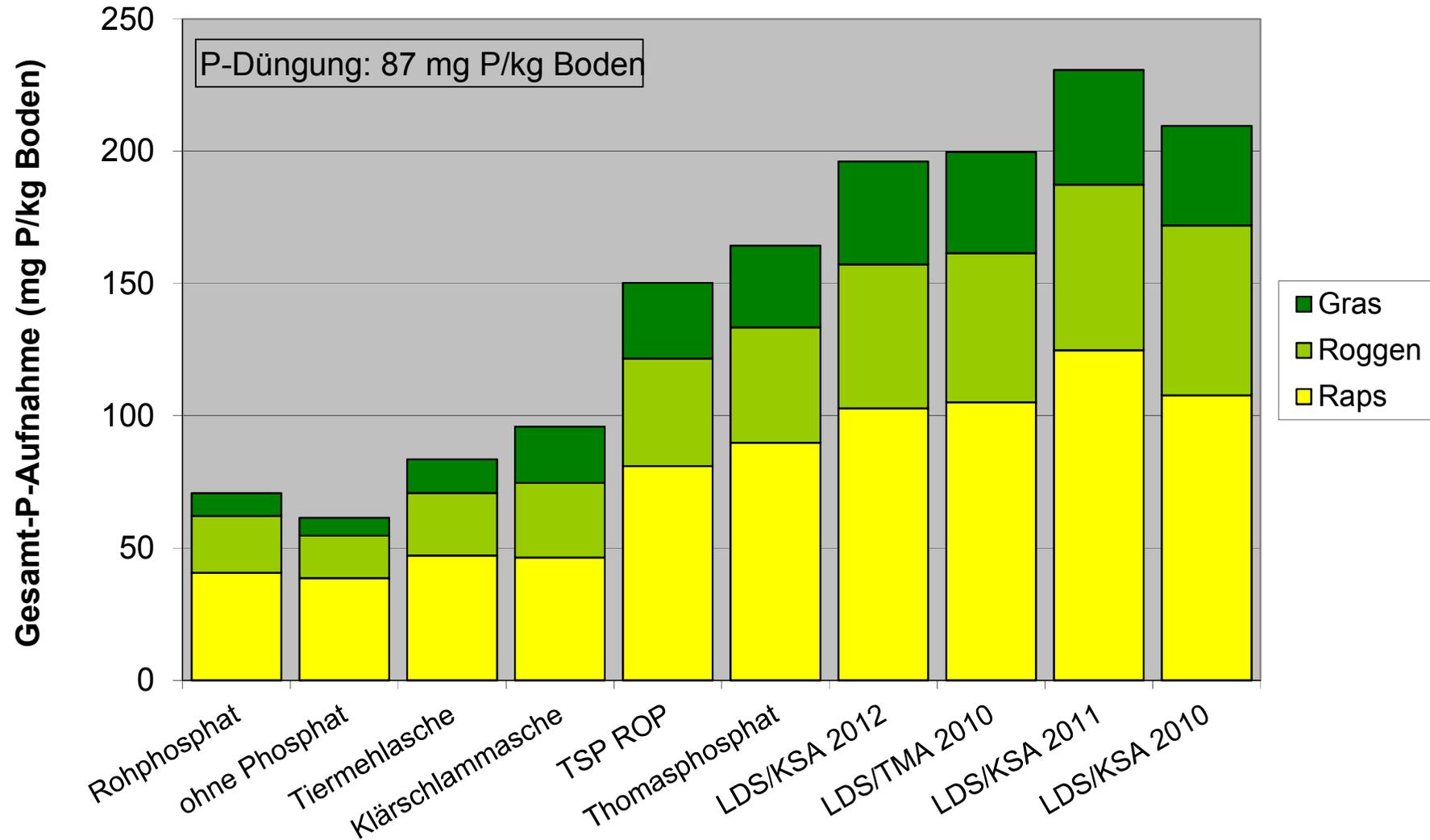
Ertrag von Raps, Roggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{Wasser} -Gehalt im Sandboden Lavesum



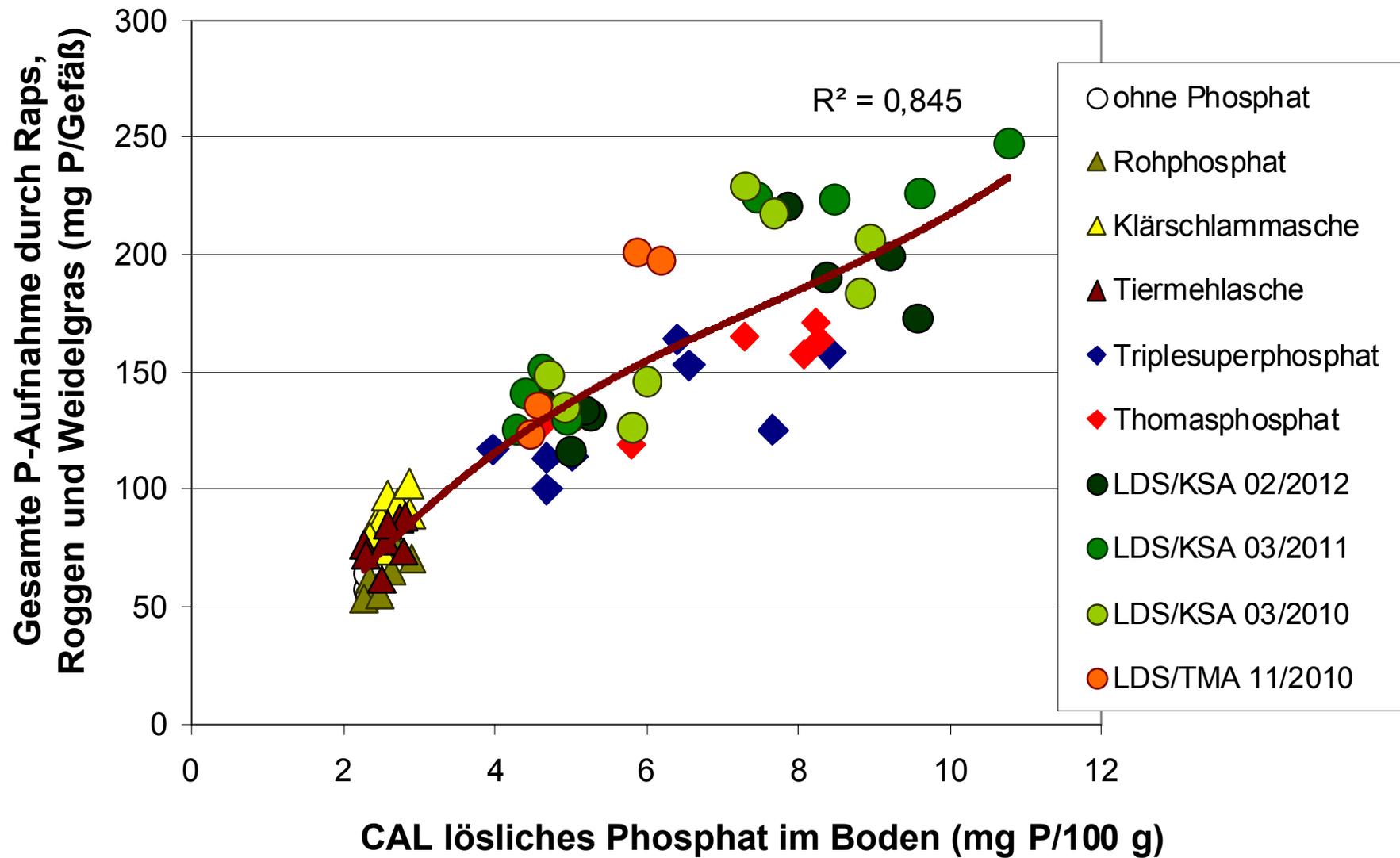
P-Aufnahme von Raps, Sommerroggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{CAL} -Gehalt im Sandboden Lavesum



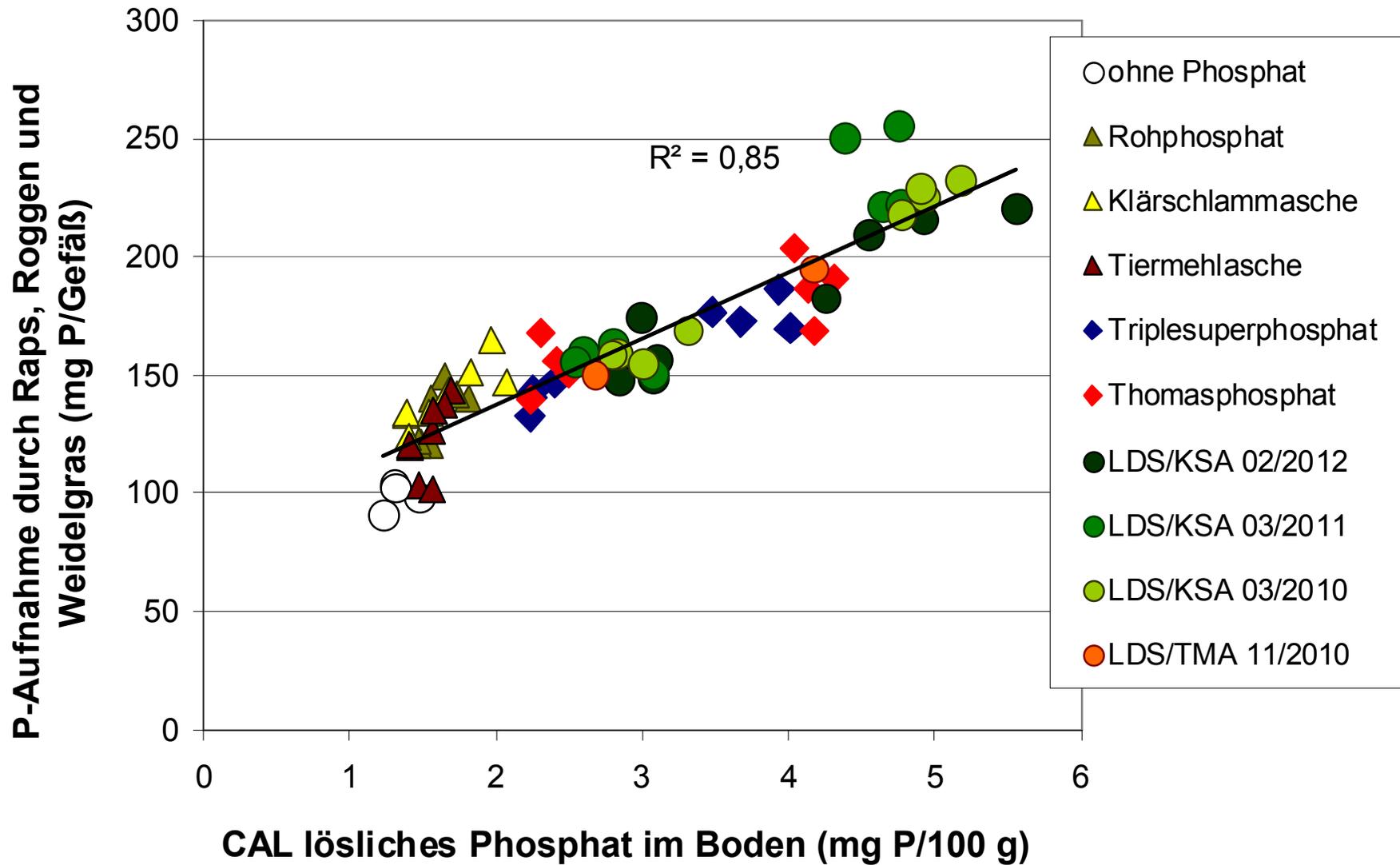
Gesamt-P-Aufnahme von Raps, Roggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit von der P-Form P-Düngung: 87 mg P/kg Boden



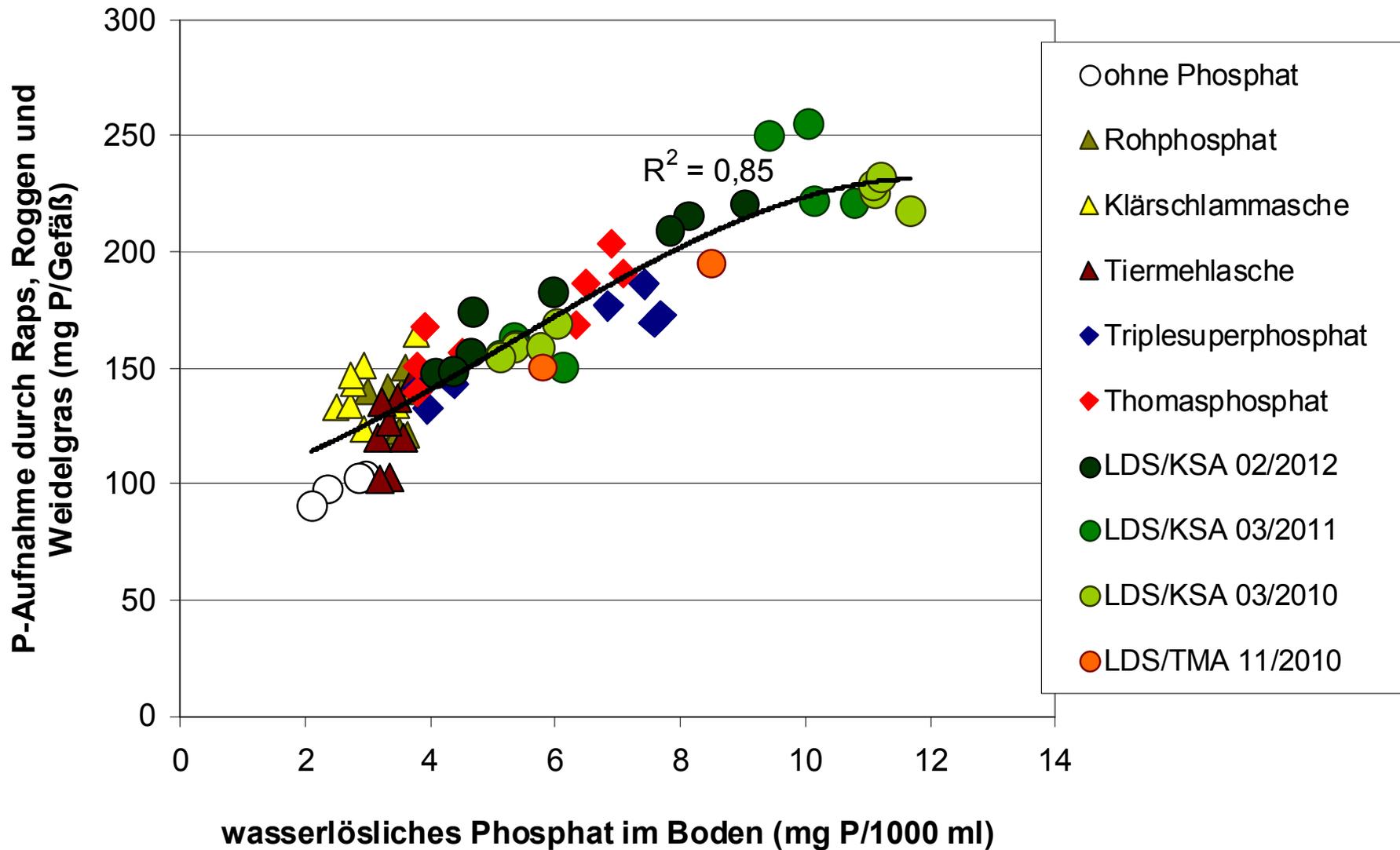
P-Aufnahme durch Raps, Roggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{CAL}-Gehalt im Sandboden Lavesum



P-Aufnahme durch Raps , Roggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{CAL}-Gehalt im Lehmboden Vörden



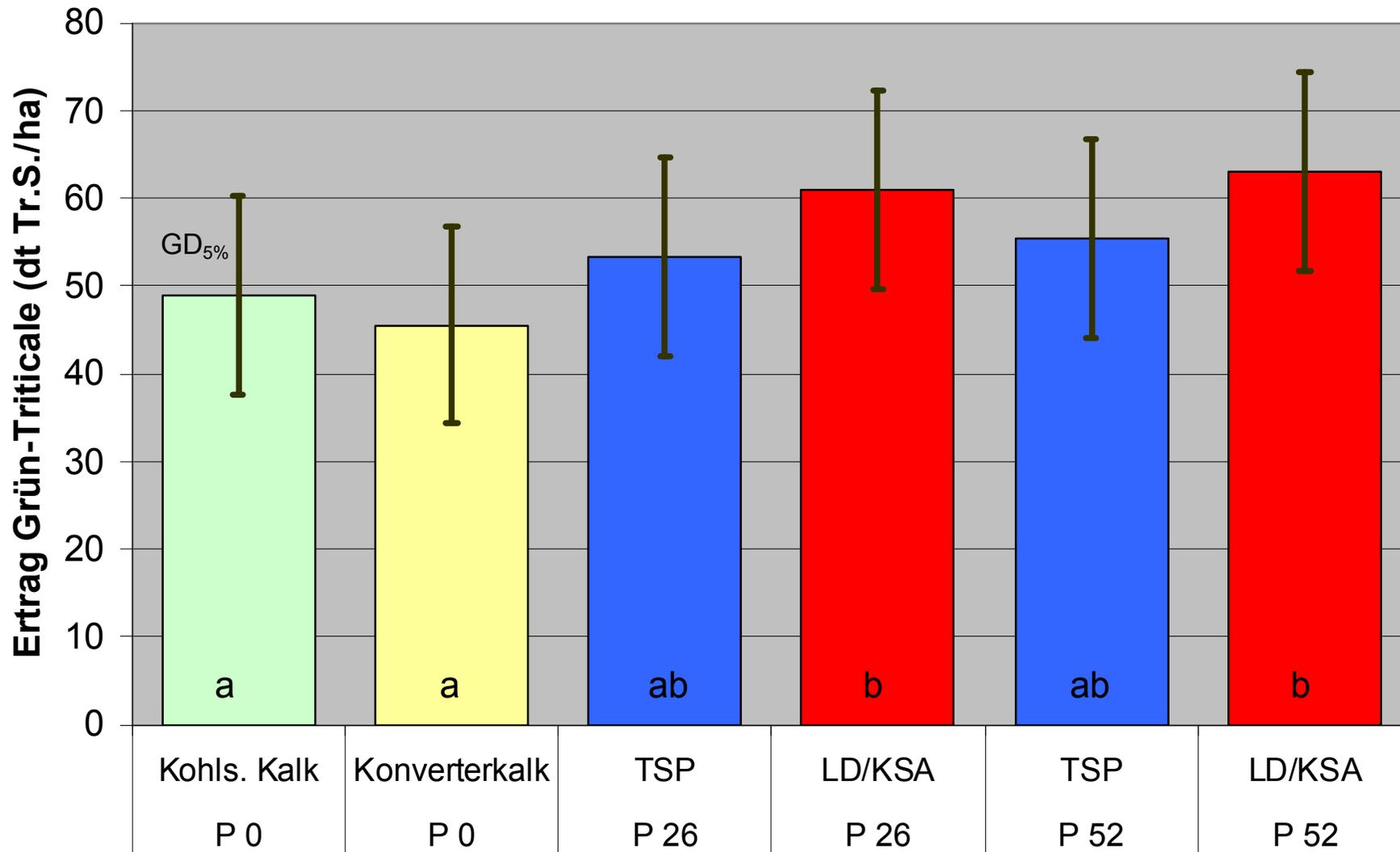
P-Aufnahme durch Raps , Roggen und Weidelgras im Gefäßversuch in Abhängigkeit vom P_{Wasser} -Gehalt im Lehmboden Vörden



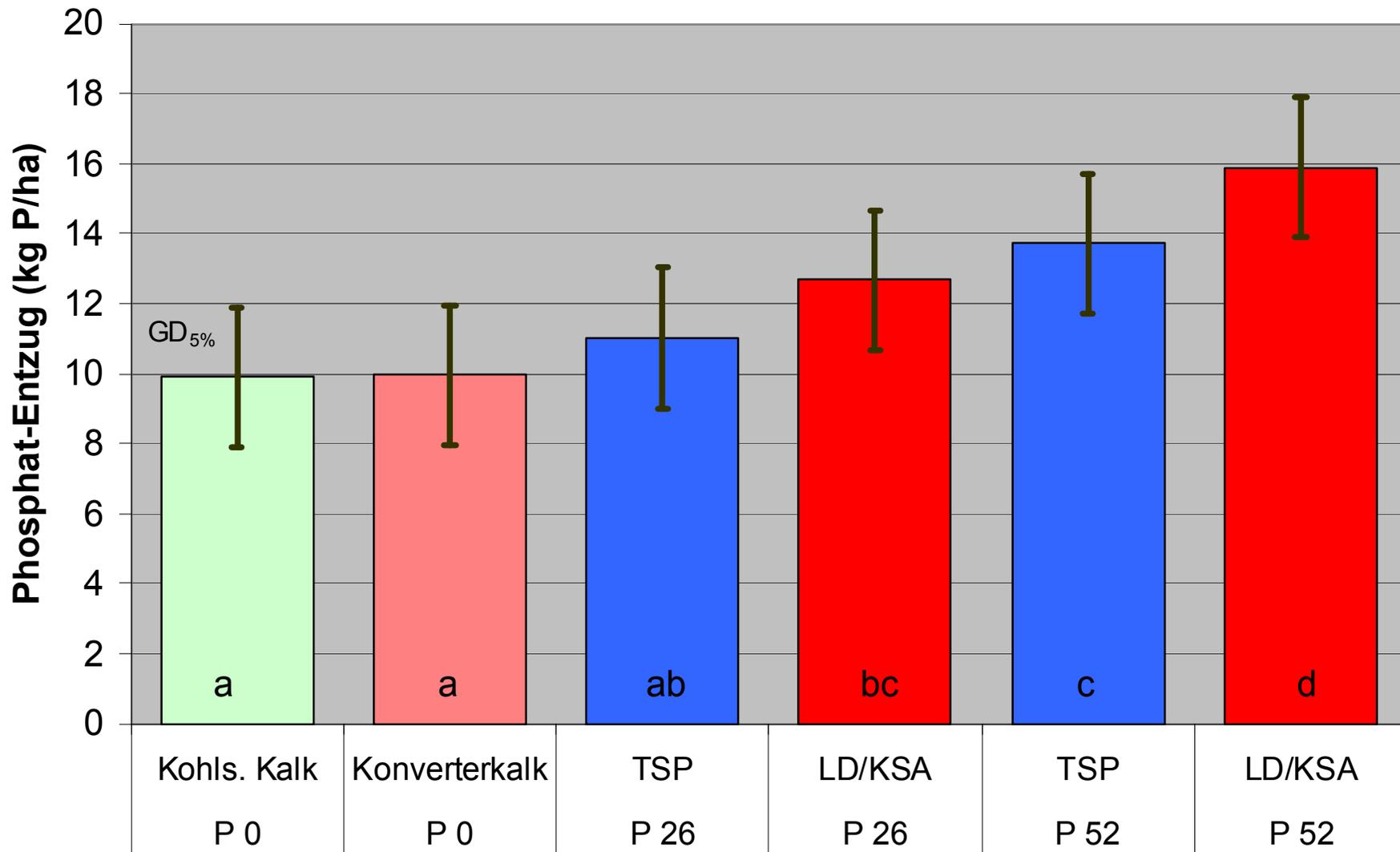
Feldversuchsfläche Marienmünster-Vörden 2013 nach Ausbringung der Düngung



Ertrag von Triticale im Feldversuch Vörden 2013 in Abhängigkeit von der P-Form



Phosphat-Entzug von Triticale im Feldversuch Vörden 2013 in Abhängigkeit von der P-Form



Schlussfolgerungen

- Die schwer verfügbaren P-Mineralen Apatit und Whitlockit in den Tiermehl- und Klärschlamm-Aschen werden nach Zufuhr zu den flüssigen Konverterschlacken bei ca. 1500 °C zu einem Calciumsilikophosphat, vergleichbar mit dem P-Mineral im Thomasphosphat, umgewandelt.
- Im Gefäß- wie im Feldversuch entsprachen die Phosphatwirkungen der angereicherten Schlacken denen der vollaufgeschlossenen P-Dünger und übertrafen diese teilweise sogar. Von den unbehandelten Aschen und dem Rohphosphat gingen nur geringe Effekte auf alle untersuchten Kulturen auf allen Böden aus.

Schlussfolgerungen

- Die P_{CAL} - und P_{Wasser} -Gehalte im Boden wie auch die Pflanzenerträge und P-Aufnahmen wurden durch die Düngung mit den angereicherten Konverterschlacken signifikant gesteigert.
- Zwischen den Ergebnissen beider P-Bodenuntersuchungsmethoden und den Phosphataufnahmen aller eingesetzter Kulturen bestand eine hochsignifikante Beziehung.
- Der energieeffiziente Aufschluss von phosphathaltigen Klärschlamm- und Tiermehlaschen in flüssiger Konverterschlacke führt bei entsprechender mechanischer Aufarbeitung der Schlacke zu einem gut pflanzenverfügbarem P-Dünger.



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!