



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

Erfassung und radiologische Bewertung von Hinterlassenschaften mit NORM - Materialien aus früheren Tätigkeiten und Arbeiten einschließlich der modellhaften Untersuchung branchentypischer Rückstände (Teil 3b)

BMU - 2007 - 695



BMU – 2007-695

**„Erfassung und radiologische Bewertung von
Hinterlassenschaften mit NORM – Materialien aus
früheren Tätigkeiten und Arbeiten einschließlich der
modellhaften Untersuchung branchentypischer
Rückstände“**

TÜV-Süddeutschland
Bau und Betrieb GmbH
80684 München

IMPRESSUM

Dieser Band enthält einen Abschlussbericht über ein vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) gefördertes Vorhaben. Verantwortlich für den Inhalt sind allein die Autoren. Das BMU übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter. Der Eigentümer behält sich alle Rechte an der weiteren Nutzung oder Vervielfältigung des Berichts vor.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der des BMU übereinstimmen.

Herausgeber:

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Referat RS I 2
Postfach 12 06 29
53048 Bonn

Erscheinungsjahr: 2007



Industrie Service

Forschungsvorhaben StSch 4386

**ERFASSUNG UND RADIOLOGISCHE
BEWERTUNG VON HINTERLASSENSCHAFTEN
MIT NORM-MATERIALIEN AUS FRÜHEREN
TÄTIGKEITEN UND ARBEITEN
EINSCHLIEßLICH DER MODELHAFTEN
UNTERSUCHUNG BRANCHENTYPISCHER
RÜCKSTÄNDE**

Teil 3b

**Industrielle Hinterlassenschaften der
Rohphosphat-Verarbeitung**

Juli 2005

**Erstellt von der TÜV Industrie Service GmbH, TÜV SÜD Gruppe
Abteilung Umweltradioaktivität und radiologische Altlasten, München**

Andreas Reichelt

☎ 089-5791-1288

✉ Andreas.Reichelt@tuev-sued.de

✉ Westendstr. 199 / 80686 München



Industrie Service

Forschungsvorhaben StSch 4386

Fachbegleitung: Bundesamt für Strahlenschutz

Dieser Bericht ist vom TÜV SÜD im Auftrag des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Rahmen des Vorhabens StSch 4386 erstellt worden. Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein bei den Autoren. Der Eigentümer behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des Auftraggebers zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Dieser Bericht gibt die Meinung und Auffassung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des auftraggebenden Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit übereinstimmen.

Erstellt im Auftrag des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
von der TÜV Industrie Service GmbH, TÜV SÜD Gruppe
Geschäftsbereich Energie und Technologie
Hauptabteilung Strahlenschutz und Entsorgung

Teil 3b Industrielle Hinterlassenschaften der Rohphosphat-Verarbeitung

INHALT

1	EINFÜHRUNG	25
2	ALLGEMEINES	26
2.1	Phosphaterze	26
2.2	Phosphor	32
2.3	Phosphorverbindungen	34
2.3.1	Phosphoroxide	34
2.3.2	Phosphorsäuren	34
2.3.3	Phosphate	35
2.3.3.1	Technische Phosphate	36
2.3.3.2	Düngephosphate	38
2.3.4	Weitere Phosphorverbindungen	39
2.3.4.1	Phosphorhalogenide	39
2.3.4.2	Phosphorsulfide	40
2.3.4.3	Metallphosphide	40
2.3.4.4	Phosphane	40
2.3.4.5	Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	41
2.3.4.6	Nichtmetallphosphide	42
2.3.4.7	Organische Phosphor-Verbindungen	42
2.4	Phosphor-Technologie	42
3	HERSTELLUNG VON PHOSPHATKONZENTRAT	44
3.1	Verfahren	44
3.2	Nebenprodukte und Rückstände	46
4	HERSTELLUNG VON PHOSPHOR	47
4.1	Allgemeines	47
4.2	Technologie	48
4.2.1	Prinzip	48
4.2.2	Rohstoffeinsatz	49
4.2.2.1	Stückigmachen von Rohphosphaten	49
4.2.2.2	Kohlenstoff	50
4.2.2.3	Siliciumdioxid	50
4.2.2.4	Elektrodenmasse	50

4.2.2.5	Rohstoff-Zusammensetzung	50
4.2.3	Verfahren	51
4.2.3.1	Herstellung von weißem Phosphor	51
4.2.3.2	Herstellung von rotem Phosphor	52
4.3	Nebenprodukte und Rückstände	53
4.3.1	Schlacke	53
4.3.2	Ferrophosphor	54
4.3.3	Filterstaub	54
4.3.4	Phosphorschlamm	55
4.3.5	Phosphorabwasser	55
4.3.6	Abgas	56
4.3.7	Vanadium	56
4.3.8	Rückstände beim Stückigmachen der Rohphosphate	56
5	HERSTELLUNG VON PHOSPHOROXIDEN	57
5.1	Verfahren	57
5.2	Nebenprodukte und Rückstände	57
6	HERSTELLUNG VON MONOPHOSPHORSÄURE	58
6.1	Allgemeines	58
6.2	Technologie	60
6.2.1	Prinzip	60
6.2.1.1	Thermisches Verfahren	60
6.2.1.2	Nasschemisches Verfahren	60
6.2.2	Rohstoffeinsatz	62
6.2.2.1	Thermisches Verfahren	62
6.2.2.2	Nasschemisches Verfahren	62
6.2.3	Verfahren	63
6.2.3.1	Herstellung von thermischer Phosphorsäure	63
6.2.3.2	Herstellung von Nassphosphorsäure	64
6.2.3.2.1	Konzentrierung von Nassphosphorsäure	66
6.2.3.2.2	Reinigung von Nassphosphorsäure	66
6.2.3.2.3	Gewinnung von Uran und Seltenen Erden	68
6.3	Nebenprodukte und Rückstände	69
6.3.1	Thermisches Verfahren	69
6.3.2	Nasschemisches Verfahren	69
6.3.2.1	Phosphatgips	69
6.3.2.2	Schlamm	70
6.3.2.3	Calciumchlorid	70
6.3.2.4	Abgas und Fluoride	71
6.3.2.5	Abwasser	71
6.3.2.6	Wäscherrückstände	71
6.3.2.7	Rückstände aus der Konzentrierung von Nassphosphorsäure	71
6.3.2.8	Rückstände aus der Reinigung von Nassphosphorsäure	72
6.3.2.9	Verkrustungen (Scales)	72
6.3.2.10	Abgenutzte Filtertücher	72
6.3.2.11	Rohre und Anlagenteile	73
6.3.2.12	Uran	73
6.3.2.13	Seltene Erden	73

7	HERSTELLUNG WEITERER PHOSPHORSÄUREN	74
7.1	Verfahren	74
7.2	Nebenprodukte und Rückstände	75
8	HERSTELLUNG VON TECHNISCHEN PHOSPHATEN	76
8.1	Verfahren im Überblick	76
8.2	Herstellung von Pentanatriumtriphosphat	81
8.3	Herstellung von Calciumphosphaten durch Salzsäure-Aufschluss	82
8.4	Fällungsreinigung von Nassphosphorsäure	83
8.5	Entfluorierung von Nassphosphorsäure	84
8.6	Nebenprodukte und Rückstände	84
9	HERSTELLUNG VON DÜNGEPHOSPHATEN	87
9.1	Allgemeines	87
9.2	Technologie	90
9.2.1	Prinzip	90
9.2.1.1	Einnährstoffdünger	90
9.2.1.2	Mehrnährstoffdünger	92
9.2.1.3	Glühphosphate	94
9.2.1.4	Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk	95
9.2.2	Rohstoffeinsatz	95
9.2.2.1	Einnährstoffdünger	95
9.2.2.2	Mehrnährstoffdünger	96
9.2.2.3	Glühphosphate	96
9.2.2.4	Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk	97
9.2.3	Verfahren	97
9.2.3.1	Herstellung von Einnährstoffdüngern	97
9.2.3.1.1	Diskontinuierlicher Aufschluss	97
9.2.3.1.2	Kontinuierlicher Aufschluss	98
9.2.3.1.3	Allgemeines Verfahrensprinzip	98
9.2.3.2	Herstellung von Mehrnährstoffdüngern	99
9.2.3.2.1	Bulk-Blending	99
9.2.3.2.2	Mischgranulation	100
9.2.3.2.3	Komplexdünger-Herstellung	102
9.2.3.2.4	Herstellung flüssiger Produkte	109
9.2.3.3	Herstellung von Glühphosphaten	110
9.2.3.3.1	Sinterung	110
9.2.3.3.2	Schmelzen	111
9.2.3.4	Herstellung von Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk	112
9.3	Nebenprodukte und Rückstände	113
9.3.1	Nasschemischer Aufschluss	113
9.3.1.1	Phosphatgips	113
9.3.1.2	Abgase	114

9.3.1.3	Abgasreinigungs-Rückstände	115
9.3.1.4	Entstaubungs-Rückstände	115
9.3.1.5	Weitere Nebenprodukte	115
9.3.1.6	Nebenbestandteile im Dünger	115
9.3.2	Mahlen weicherdiger Rohphosphate	116
9.3.3	Bulk Blending	116
9.3.4	Misch- und Reaktionsgranulation	117
9.3.5	Schwefelroute	117
9.3.6	Nitrophosphatprozess	117
9.3.7	Erzeugung von Lösungen und Suspensionen	119
9.3.8	Glühaufschluss	119
9.3.9	Schmelzaufschluss	120
9.3.10	Erzeugung von Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk	121
10	HERSTELLUNG WEITERER PHOSPHORVERBINDUNGEN	122
10.1	Herstellung von Phosphor-Halogen-Verbindungen	122
10.2	Herstellung von Phosphor-Schwefel-Verbindungen	122
10.3	Herstellung von Phosphor-Metall-Verbindungen	123
10.4	Herstellung von Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen	123
10.5	Herstellung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	124
10.6	Herstellung von organischen Phosphor-Verbindungen	124
10.7	Nebenprodukte und Rückstände	125
11	RÜCKSTÄNDE BEI ABBAU UND VERARBEITUNG	127
11.1	Systematisierung und Überblick	128
11.2	Entstehung von Abgas-Reinigungsrückständen	129
11.2.1	Einleitung	129
11.2.2	Entstaubungsverfahren	129
11.2.3	Venturiwäscher	130
11.3	Zusammenfassende Darstellungen	131
11.3.1	Technologien und Rückstände	131
11.3.2	Rückstände beim thermischen Aufschluss (Elementar-Phosphor-Herstellung)	137
11.3.3	Rückstände beim nasschemischen Aufschluss mit Schwefelsäure (Nassphosphorsäure-Herstellung)	138
11.3.4	Rückstände beim nasschemischen Aufschluss mit Salzsäure (Dicalciumphosphat-Herstellung)	140
12	RADIOAKTIVE BESTANDTEILE	142
12.1	Rohphosphate	142
12.2	Rückstände der Phosphaterz-Aufbereitung	150
12.3	Rückstände der Phosphor-Produktion	152
12.4	Aktivitäten von Nass-Phosphorsäure	155

12.5	Aktivitäten von Phosphatgips	157
12.6	Aktivitäten von weiteren Rückständen bei der Nass-Phosphorsäure-Produktion	165
12.7	Aktivitäten von Produkten und Rückständen bei der Herstellung von Calciumphosphaten und Phosphorsäure mittels Salzsäureaufschluss	169
12.8	Aktivitäten von Phosphaten (phosphorsauren Salzen)	172
12.9	Aktivitäten von Tierfutter-Phosphaten	172
12.10	Aktivitäten von Produkten der Bauindustrie, in welchen Rückstände der Phosphatindustrie verarbeitet wurden	174
12.11	Aktivitäten von Phosphatdüngemitteln	174
12.12	Aktivitäten von Rückständen bei der Düngemittelherstellung	180
12.13	Aktivitäten durch Düngemiteleinsatz	180
13	WELTPRODUKTION, WELTHANDEL UND WELTVERBRAUCH AN ROHPHOSPHATEN	182
13.1	Produktion	182
13.2	Export	183
13.3	Import	184
13.4	Verbrauch	185
14	PRODUKTIONS-, HANDELS- UND VERBRAUCHSSTRUKTUR DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND AN PHOSPHATHALTIGEN GRUNDSTOFFEN UND PRODUKTEN	186
14.1	Produktionsstruktur	186
14.2	Importstruktur	188
14.3	Exportstruktur	191
14.4	Verbrauchsstruktur	193
15	GEWINNUNG VON ROHPHOSPHATEN IN DEUTSCHLAND	196
15.1	Standorte	196
15.2	Mengenaufkommen	198
16	VERARBEITUNG VON ROHPHOSPHATEN IN DEUTSCHLAND	199
16.1	Methodik der Datenerfassung	199

16.1.1	Datenquellen	199
16.1.2	Die amtliche Statistik in Deutschland	200
16.1.3	Die Überlieferung der Dokumente	202
16.1.4	Auswertung aufgefundener Archivalien	203
16.2	Import von Rohphosphaten	212
16.3	Export von Rohphosphaten	223
16.4	Verbrauch von Rohphosphaten	224
16.5	Aktivitätsinventar der verbrauchten Rohphosphate	228
16.6	Phosphor-Produktion	228
16.6.1	Standorte	228
16.6.2	Mengenaufkommen	229
16.6.3	Rückstandsanfall und Aktivitätsaufkommen	232
16.7	Phosphorsäure-Produktion	233
16.7.1	Standorte	233
16.7.2	Mengenaufkommen	234
16.7.3	Rückstandsanfall und Aktivitätsaufkommen	236
16.8	Düngephosphat-Produktion	236
16.8.1	Standorte	237
16.8.2	Mengenaufkommen	242
17	ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN ERGEBNISSE	245
18	LITERATUR	246

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Länder und Regionen mit Phosphaterz-Lagerstätten (in Klammern Abbauregionen)	27
Tabelle 2:	Zusammensetzung von Rohphosphaten (Masse-%, Trockensubstanz) /Ullmann, 1979/	29
Tabelle 3:	Umrechnungstabelle für die verschiedenen Möglichkeiten der Angabe des Phosphor-Gehaltes in Masseprozent /Lawatscheck, 1991/	31
Tabelle 4:	P ₂ O ₅ -Gehalte von Produkten, die durch nasschemischen Aufschluss erzeugt werden	31
Tabelle 5:	Hauptmodifikationen von elementarem Phosphor und deren Eigenschaften	33
Tabelle 6:	Nomenklatur der Phosphate /Ullmann, 1979/	35
Tabelle 7:	Herstellung und Verwendung technischer Natrium-Phosphate	37
Tabelle 8:	Technisch bedeutsamste Phosphorhalogenide und ihre Verwendung	39
Tabelle 9:	Technisch bedeutsamste Phosphor-Stickstoff-Verbindungen und ihre Verwendung	41
Tabelle 10:	Mengenbilanzen von Aufbereitungsanlagen verschiedener Lagerstätten, bezogen auf 100 % Aufgabegut (Roherz); Klammerangaben Florida: P ₂ O ₅ -Anteil /Wagner et al., 1999/	46
Tabelle 11:	Ausgangsstoffe und anfallende Produkte und Rückstände zur Erzeugung von 1 Tonne elementarem gelben Phosphor in einem modernen Großofen bei Einsatz eines durchschnittliches Rohphosphates (Florida) /Winnacker und Kuchler, 1982/, /Ullmann, 1979/	50

Tabelle 12:	Zusammensetzung von elektrothermisch gewonnenem gelben und roten Phosphor /Ullmann, 1979/	52
Tabelle 13:	Beispiele für die Zusammensetzung von Phosphorofen-Schlacken, 1. Spalte aus /Winnacker und Küchler, 1982/, 2. Spalte (Fa. Knapsack) aus /Ullmann, 1979/	53
Tabelle 14:	Beispiele für die Zusammensetzung von Ofenschlacken /Ullmann, 1979/ 1. Spalte: Fa. Knapsack, hochprozentig, 2. Spalte: Fa. Knapsack, niederprozentig	54
Tabelle 15:	Beispiele für die Zusammensetzung von Elektrofilter-Staub, 1. Spalte (Durchschnittsanalyse) aus /Winnacker und Küchler, 1982/, 2. Spalte (Fa. Knapsack) aus /Ullmann, 1979/	55
Tabelle 16:	Verfahren zur Herstellung von Nassphosphorsäure; unterschieden nach der Reaktionsführung und dem damit verbundenen Anfall von Calciumsulfat (Phosphatgips) als Dihydrat, Halbhydrat oder Anhydrit /Winnacker und Küchler, 1982/, /Ullmann, 1979/	61
Tabelle 17:	Ausgangsstoffe und anfallende Produkte und Rückstände zur Erzeugung von Nassphosphorsäure mit einem Gehalt von 1 t P_2O_5 bei Einsatz eines durchschnittlichen Rohphosphates mit 34 % P_2O_5 /Winnacker und Küchler, 1982/	62
Tabelle 18:	Beispiel für die Zusammensetzung von Nassphosphorsäure (Ausgangsmaterial: Marokko-Phosphat) /Winnacker und Küchler, 1982/	66
Tabelle 19:	Beispiel für die Zusammensetzung von Nassphosphorsäure /Baetslé, 1991/	67
Tabelle 20:	Weltweite Produktionskapazität für die Urangewinnung aus Phosphorsäure im Jahre 1990 /Baetslé, 1991/	68
Tabelle 21:	Herstellungsverfahren für Technische Phosphate	81
Tabelle 22:	Jährlicher Rohphosphateinsatz sowie Produkt- und Rückstandsanfall bei der Produktion von Calciumhydrogenphosphat (Dicalciumphosphat (DCP)) /Gräfvvert und Holm, 2002/	86

Tabelle 23:	Absatz phosphathaltiger Düngemittel an die Landwirtschaft der BRD /Winnacker und Küchler, 1982/, /Wagner et al., 1999/	88
Tabelle 24:	Beispiele für Handelsformen von Phosphatdüngemitteln in Deutschland	89
Tabelle 25:	Aufschlusssäuren zur Herstellung der verschiedenen Superphosphate	96
Tabelle 26:	Typische Zusammensetzung der primären Abgase /Ullman, 1979/	114
Tabelle 27:	Zusammensetzung von voll aufgeschlossenem Superphosphat /Ullman, 1979/	116
Tabelle 28:	Zusammensetzung von Sinterphosphat (Aufschluss mit und ohne F-Austreibung) /Ullmann, 1979/	120
Tabelle 29:	Zusammensetzung von Schmelzphosphat (Aufschluss ohne F-Austreibung) /Ullmann, 1979/	121
Tabelle 30:	Zusammensetzung von Thomasphosphat, Thomas-und Konverterkalk /Ullmann, 1979/	121
Tabelle 31:	Reaktionsgleichungen und Herstellerverfahren für Phosphorhalogenide	122
Tabelle 32:	Reaktionsgleichungen zur Herstellung organischer Phosphor-Verbindungen	125
Tabelle 33:	Überblick Gasreinigungsanlagen	130
Tabelle 34:	Zusammenfassende Darstellung der bei den einzelnen Technologien der Phosphatindustrie anfallenden Nebenprodukte und Rückstände mit Beispielen technischer Prozesse	137
Tabelle 35:	Mengenerzeugung von Phosphorsäure (H_3PO_4) in den handelsüblichen Konzentrationen für verschiedene Fragestellungen (Erzeugung von 1 t P_2O_5 , Einsatz von 1 t Rohphosphat)	139
Tabelle 36:	Anfall von Phosphatgips (Minimum, Mittel, Maximum) bei der Erzeugung von je 1 Tonne Phosphorsäure (H_3PO_4) in den handelsüblichen Konzentrationen	140

Tabelle 37:	Kenndaten zur Beseitigung von Phosphatgips, * /Baetslé, 1991/, ** /Schmidt et al., 1995/	140
Tabelle 38:	Typische Uran- und Thoriumkonzentrationen von Phosphorit in Masseprozent sowie die Umrechnung in Becquerel pro Kilogramm bei Vorliegen von U_{nat}	143
Tabelle 39:	Typische Uran- und Thoriumkonzentrationen von Apatit in Masseprozent sowie die Umrechnung in Becquerel pro Kilogramm bei Vorliegen von U_{nat}	143
Tabelle 40:	Massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten	146
Tabelle 41:	Massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten /UNSCEAR, 1977/ /UNSCEAR, 1982/	148
Tabelle 42:	Massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten /IAEA, 2003/	149
Tabelle 43:	Aktivitäten von Kola-Apatit /TÜV Süddeutschland, 1998-2000/	149
Tabelle 44:	Aktivitäten von Rückständen der Phosphaterz-Aufbereitung (einschließlich Roherz) in Central-Florida	150
Tabelle 45:	Aktivitäten von Rückständen der Phosphaterz-Aufbereitung (einschließlich Roherz) in North-Florida	151
Tabelle 46:	In die Atmosphäre abgegebene Aktivität, bezogen auf den Einsatz von 1 Tonne Rohphosphat bei der Trocknung und Mahlung von Rohphosphaten /UNSCEAR, 1988/	151
Tabelle 47:	Aktivitäten von Rückständen und Ausgangsstoffen der thermischen Phosphorherstellung	153
Tabelle 48:	Aktivitätsanteile von Rückständen und Abgaben bei der thermischen Phosphorherstellung einschließlich der Rohphosphat-Zubereitung (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %; 549 GBq/a U-238)	154
Tabelle 49:	Relative Änderung der massenbezogene Aktivität von Rückständen bei der thermischen Phosphorherstellung, verglichen mit den eingesetzten Rohphosphaten (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), /Baetslé, 1991/	154

Tabelle 50:	In die Atmosphäre abgegebene Aktivität, bezogen auf den Einsatz von 1 Tonne Rohphosphat bei der thermischen Erzeugung von Elementar-Phosphor /UNSCEAR, 1988/	154
Tabelle 51:	Aktivitäten von Nass-Phosphorsäure (H_3PO_4) ,welche mittels Schwefelsäureaufschluss erzeugt wurde	156
Tabelle 52:	Aktivitäten von gereinigter Nass-Phosphorsäure (H_3PO_4) und dem Reinigungsrückstand /Proffijn und De Clerck, 2003/	156
Tabelle 53:	Aktivitätsanteile von Nass-Phosphorsäure - Herstellung durch Schwefelsäure-Aufschluss (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %)	157
Tabelle 54:	Aktivitäten von Phosphatgips aus der Phosphorsäureherstellung	160
Tabelle 55:	Aktivitäten von Phosphatgipsdeponien	161
Tabelle 56:	Anfall von Phosphatgips in zwei holländischen Düngemittelfabriken (Herstellung von H_3PO_4 mittels H_2SO_4 -Aufschluss)	162
Tabelle 57:	Aktivitätsanteile von Phosphatgips – Herstellung von Phosphorsäure durch Schwefelsäure-Aufschluss (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %)	162
Tabelle 58:	Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität von Nass-Phosphorsäure und Phosphatgips, verglichen mit den eingesetzten Rohphosphaten (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), /Baetslé, 1991/	162
Tabelle 59:	Ra-226-Konzentrationen im Fluss (Wasser, Fisch Sediment) in der Umgebung einer Phosphatgipseinleitung /Lauer, 1981/	163
Tabelle 60:	Aktivitäten im Umfeld von Phosphatgips-Deponien sowie in Gewässern, in welche Phosphatgips eingeleitet wurde sowie von Proben, die diesen Gewässern entnommen wurden	164
Tabelle 61:	Rn-222-Exhalationsraten von Phosphatgips-Produkten	164
Tabelle 62:	Aktivitäten von Ausgangsstoffen und Produkten in der phosphatgipsverarbeitenden Industrie	165

Tabelle 63:	Aktivitäten von Verkrustungen (Scales) und Ablagerungen an Rohrleitungen, Tanks und anderen Anlagenteilen bei der Nass-Phosphorsäure-Produktion	166
Tabelle 64:	Aktivitätswerte von Abwasser, Prozesswasser, Abgas und Filtertüchern bei der Nass-Phosphorsäure-Produktion	167
Tabelle 65:	Aktivitätsabgaben über die Luft und das Wasser bei der Herstellung von Nass-Phosphorsäure sowie der Urangewinnung, jeweils für eine jährliche Rohphosphatverarbeitung von 10^6 t /UNSCEAR, 1982/	168
Tabelle 66:	Mengen- und Aktivitätsverteilung von Rückständen aus der Nass-Phosphorsäure-Herstellung (Florida), jährliche Produktion von 1,7 Mio. t P_2O_5	168
Tabelle 67:	Radionukliddurchsatz eines Phosphaterz-Säure-Reaktors mit einer Kapazität von 1000 t/Tag /Baetslé, 1991/	168
Tabelle 68:	Rückstände bei der Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat ($Ca(H_2PO_4)_2$), Calciumhydrogenphosphat $CaHPO_4$ und Nass-Phosphorsäure	170
Tabelle 69:	Aktivitätsanteile von Dicalciumphosphat DCP (Calciumhydrogenphosphat $CaHPO_4$) und von Rückständen bei dessen Herstellung (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), berechnet nach Angaben aus /Gräfvirt und Holm, 2002/	171
Tabelle 70:	Aktivitäten im Umfeld von Gewässern, in welche Calciumchlorid ($CaCl_2$) aus dem HCl-Aufschluss eingeleitet wurde	171
Tabelle 71:	Aktivitäten von Phosphaten (phosphorsauren Salzen)	172
Tabelle 72:	Aktivitäten von Tierfutter-Phosphaten	173
Tabelle 73:	Aktivitäten von Produkten der Bauindustrie, in welchen Rückstände der Phosphatindustrie verarbeitet wurden	174
Tabelle 74:	Aktivitäten von Phosphatdüngemitteln sowie das Ra-226/U-238 Verhältnis	176

Tabelle 75:	Aktivitäten von Phosphatdüngemitteln aus Deutschland und zum Vergleich ein reiner Kali-Dünger (Kornkali 0+0+40) /Reichelt et al., 1993/	177
Tabelle 76:	Aktivitäten von Superphosphat und von Ausgangsstoffen zur Düngemittelerzeugung /El-Bahi et al., 2004/	178
Tabelle 77:	Düngemittel-Aktivitätsanteile bei der Herstellung über Nass-Phosphorsäure (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %)	178
Tabelle 78:	Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität von Düngemitteln, die über Nass-Phosphorsäure hergestellt wurden, verglichen mit den eingesetzten Rohphosphaten (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), /Baetslé, 1991/	179
Tabelle 79:	Verteilung der Aktivität von in den USA produzierten Phosphatdüngern sowie dem zugehörigen Rohphosphat und Phosphatgips-Rückstand /Baetslé, 1991/	179
Tabelle 80:	Durchschnittliche Aktivität in Phosphatdüngemitteln pro kg P ₂ O ₅ /UNSCEAR, 1988/	179
Tabelle 81:	In die Atmosphäre abgegebene Aktivität, bezogen auf den Einsatz von 1 Tonne Rohphosphat bei der Düngemittel-Erzeugung im Nassverfahren /UNSCEAR, 1988/	180
Tabelle 82:	Verbrauch an Phosphatdüngern in Deutschland /Baetslé, 1991/	181
Tabelle 83:	Einige Kenndaten zu den radiologischen Auswirkungen des Phosphatdüngemittleinsatzes in der Landwirtschaft /Baetslé, 1991/	181
Tabelle 84:	Anteil der fünf wichtigsten Lieferländer am Rohphosphat-Importaufkommen der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1994 nach /Wagner et al., 1999/	189
Tabelle 85:	Standorte des Phosphoritabbaus in Deutschland, Lahn-Dill-Gebiet /Phosphoritabbau, 2004/	197
Tabelle 86:	Phosphorit-Fördermengen von Gruben im Lahn-Dill-Gebiet /Phosphoritabbau, 2004/	198

Tabelle 87:	Verbrauch an Rohphosphat in Deutschland /BArch, R 31.02, 2645/	226
Tabelle 88:	Aktivitätsinventar der in Deutschland im Zeitraum von 1865 bis 2005 verarbeiteten Rohphosphate	228
Tabelle 89:	Jährliche Erzeugung von Phosphor in den „Bayerischen Stickstoffwerken AG Werk Piesteritz“ in den Jahren 1936, 1939 bis 1945	229
Tabelle 90:	Produktionsangaben zu den beiden deutschen Vorkriegs-Standorten der Elementarphosphor-Erzeugung Bitterfeld und Piesteritz, Bezugsjahr 1936 /BArch, R 31.02, 3972/	230
Tabelle 91:	Angefallene Rückstandsmengen aus der Phosphorproduktion durch thermischen Rohphosphataufschluss in Deutschland im Zeitraum von 1900 bis 2005	232
Tabelle 92:	Aktivitätsinventar der in Deutschland im Zeitraum von 1900 bis 2005 angefallenen Rückstände aus dem elektrothermischen Aufschluss von Rohphosphaten zur Produktion von elementarem Phosphor	233
Tabelle 93:	Standorte in Deutschland mit Phosphorsäureproduktion /Baetslé, 1991/	233
Tabelle 94:	Jährliche Erzeugung von Phosphorsäure in den „Bayerischen Stickstoffwerken AG Werk Piesteritz“ in den Jahren 1936, 1939 bis 1945	234
Tabelle 95:	Produktionsangaben zu deutschen Vorkriegs-Standorten der Phosphorsäure-Erzeugung, Bezugsjahr 1936 /BArch, R 31.02, 3972/	234
Tabelle 96:	Angefallene Rückstandsmengen aus der Phosphorsäureproduktion in Deutschland im Zeitraum von 1936 bis 2005	236
Tabelle 97:	Aktivitätsinventar der in Deutschland im Zeitraum von 1936 bis 2005 angefallenen Rückstände aus der Produktion von Phosphorsäure	236
Tabelle 98:	Standorte der Superphosphat-Industrie in Deutschland im Jahre 1928 /BArch, R 31.02, 2645/	238

Tabelle 99:	Standorte der Superphosphat-Industrie in Deutschland 1930 /BArch, R 31.02, 23236/	239
Tabelle 100:	Standorte der Superphosphat-Industrie (Fa. Nr. 6 Glühphosphat Rhenania) in Deutschland im Jahre 1936 /BArch, R 31.02, 3972/	240
Tabelle 101:	Standorte in Deutschland für Triple-Superphosphat-Produktion /Baetslé, 1991/	241
Tabelle 102:	Standorte in Deutschland für Komplexdünger-Produktion (NP, NPK) /Baetslé, 1991/	241
Tabelle 103:	Standorte in Deutschland für Phosphat-Dünger-Produktion /UBA, 2001/	241
Tabelle 104:	Produktionsangaben zu deutschen Vorkriegs-Standorten (s. Tabelle 100) der Superphosphat-Industrie, Bezugsjahr 1936 /BArch, R 31.02, 3972/	242
Tabelle 105:	Produktion von Düngephosphaten in Deutschland 1936 /BArch, R 31.02, 6191/	243
Tabelle 106:	Angaben zu Verbrauch, Export und Import von Phosphatdüngemitteln in Deutschland im Jahre 1912 /Die deutsche Industrie, 1913/	243
Tabelle 107:	Angaben zu Erzeugung, Verbrauch, Export und Import von Superphosphat in Deutschland in den Jahren 1913-1928	243

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	links oben: Apatit (Bamle, Norwegen) links unten: Apatit (Zillertaler Alpen) rechts oben: Phosphorit (Haiger bei Dillenburg) /Uni Paderborn, 2004/, /TU Clausthal, 2004/	27
Abbildung 2:	Weltförderung von Rohphosphaten (Konzentrate) nach /Ullmann, 1979/, /Wagner et al., 1999/, /Welsch, 1981/	30
Abbildung 3:	Anionenstruktur der Phosphate	35
Abbildung 4:	Einteilung der Mineraldünger nach den Makronährstoffen	39
Abbildung 5:	Vereinfachtes Fließschema der grundlegenden Technologie für die Verarbeitung von Rohphosphaten	43
Abbildung 6:	Flussbild einer Nassaufbereitung von Phosphaterz mit Flotation (Florida) /Wagner et al., 1999/	45
Abbildung 7:	Weltproduktion von elementarem Phosphor (1900 – 1979) nach /Ullmann, 1979/ und /Winnacker und Küchler, 1982/	48
Abbildung 8:	Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von Elementarphosphor (Verfahren von Hoechst), nach /Ullmann, 1979/	51
Abbildung 9:	Weltproduktion von Phosphorsäure (1972 – 1977) nach /Ullmann, 1979/	58
Abbildung 10:	Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von thermischer Phosphorsäure (IG-Verfahren), nach /Ullmann, 1979/	63
Abbildung 11:	Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von nasser Phosphorsäure (Dorr-Oliver-Dihydrat-Verfahren), nach /Winnacker und Küchler, 1982/	65

Abbildung 12:	Prinzip der extraktiven Reinigung von Nassphosphorsäure nach /Winnacker und Küchler, 1982/, /Ullmann, 1979/	67
Abbildung 13:	Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von Pentanatriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Verfahren von Hoechst-Knapsack), nach /Ullmann, 1979/	81
Abbildung 14:	Prinzip des Rohphosphataufschlusses mit Salzsäure zur Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat und Calciumhydrogenphosphat, nach /Baetslé, 1991/	83
Abbildung 15:	Fällungsreinigung von Nassphosphorsäure, nach /Ullmann, 1979/	83
Abbildung 16:	Übersicht Phosphatdüngemittel	88
Abbildung 17:	Weltproduktion von Düngephosphaten nach /Ullmann, 1979/, /Winnacker und Küchler, 1982/, /Baetslé, 1991/	89
Abbildung 18:	Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von granulierten Superphosphaten, nach /Winnacker und Küchler, 1982/	98
Abbildung 19:	Reaktionsgranulation im Ammoniator-Granulator mit Pipe-Cross-Reaktor, nach /Winnacker und Küchler, 1982/	101
Abbildung 20:	Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von Komplexdünger nach dem Odda-Verfahren (Hoechst-AG), nach /Winnacker und Küchler, 1982/	106
Abbildung 21:	Tendenz des Phosphatgipsanfalls beim nasschemischen Aufschluss mit Schwefel- und Phosphorsäure	114
Abbildung 22:	Vereinfachtes Fließschema der Entstehung von radiologisch wichtigen Produkten und Rückständen aus der Verarbeitung von Rohphosphaten mit Angabe von typischen mittleren massenbezogenen Aktivitäten	128
Abbildung 23:	Funktionsprinzip einer Venturi-Anlage zur Abgasreinigung	131
Abbildung 24:	Flussbild zum quantitativen Anfall von Produkt (braune Schrift) und Rückständen (blaue Schrift) bei der thermischen Erzeugung von elementarem weißen Phosphor aus Rohphosphat (lila Schrift) am Beispiel eines Großofens beim Einsatz eines durchschnittlichen	

Rohphosphates (Florida), normiert auf einen Rohphosphateinsatz von 1 t (dabei Einsatz von 0,35 t Kies (97 % SiO ₂), 0,16 t Koks (90 % fixer C), 0,006 t Elektrodenmasse (ungebrannt)	138
Abbildung 25: Flussbild zum quantitativen Anfall von Produkt (braune Schrift) und Rückständen (blaue Schrift) bei der nasschemischen Erzeugung von Phosphorsäure beim Einsatz eines durchschnittlichen Rohphosphates (lila Schrift), normiert auf einen Rohphosphateinsatz von 1 t (dabei Einsatz von 0,95 t H ₂ SO ₄ (96 %ig))	139
Abbildung 26: Flussbild zum quantitativen Anfall von Produkt (braune Schrift) und Rückständen (blaue Schrift) bei der nasschemischen Erzeugung von Dicalciumphosphat aus Rohphosphat (lila Schrift), normiert auf einen Rohphosphateinsatz von 1 t (dabei Einsatz von 0,95 t H ₂ SO ₄ (96 %ig))	141
Abbildung 27: Förderung von Rohphosphaten in den vier wichtigsten Förderländern sowie gesamte Weltproduktion nach /Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/, /FAO, 2004/	182
Abbildung 28: Export von Rohphosphaten wichtiger Exportländer sowie gesamter Weltexport nach /Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/	183
Abbildung 29: Import von Rohphosphaten nach Europa sowie prozentuale Import-Anteile nach Herkunftsländern für die EU nach /Baetslé, 1991/	184
Abbildung 30: Weltverbrauch an Rohphosphat einzelner Bereiche in Prozent nach /Wagner et al., 1999/	185
Abbildung 31: Produktion und Verbrauch an phosphathaltigen Düngemitteln sowie deren Differenz in der BRD (alte Länder) und zum Vergleich in der EU nach /Baetslé, 1991/	186
Abbildung 32: Produktion an phosphathaltigen Düngemitteln in der BRD 1977/78 (alte Länder) nach /Ullmann, 1979/	187
Abbildung 33: Produktion an Phosphorsäure in der BRD (vor 1990 nur alte Länder) nach /StaLaBayern/; Bruttoangaben vor 1995 wurden mit einem P ₂ O ₅ -Anteil von 58 % in t P ₂ O ₅ umgerechnet	188
Abbildung 34: Importstruktur der Bundesrepublik Deutschland an P ₂ O ₅ -haltigen Grundstoffen und Produkten (Rohphosphate, Phosphorsäure, P-	

Einnährstoffdünger) nach /Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/, /StaLaBayern/	189
Abbildung 35: Import an Rohphosphat in die Bundesrepublik Deutschland nach Lieferländern nach /Wagner et al., 1999/	190
Abbildung 36: Import an Elementarphosphor in die Bundesrepublik Deutschland (vor 1990 nur alte Länder; 1970 u. 1980 incl. Selen) nach /StaLaBayern/	190
Abbildung 37: Export an Phosphorsäure aus der Bundesrepublik Deutschland (vor 1990 nur alte Länder; 1955, 1960, 1970 incl. Phosphorsäureanhydrit, 1980 incl. Phosphoranhydrit, 1990 incl. Diphosphorpentaoxid) nach /StaLaBayern/	191
Abbildung 38: Export an Elementarphosphor aus der Bundesrepublik Deutschland (vor 1990 nur alte Länder; 1961, 1970 u. 1980 incl. Selen) nach /StaLaBayern/	192
Abbildung 39: Anteile (%) von importierten phosphathaltigen Stoffen am Phosphatverbrauch der Bundesrepublik Deutschland nach /Wagner et al., 1999/	193
Abbildung 40: Verbrauch phosphathaltiger Düngemittel in der Landwirtschaft der BRD (vor 1990 nur alte Länder) nach /Winnacker und Küchler, 1982/, /Wagner et al., 1999/, /Baetslé, 1991/	194
Abbildung 41: Fund- und Abbauorte von Phosphorit im Lahn-Dill-Gebiet /Germann et al., 1981/	197
Abbildung 42: Phosphoritförderung an Lahn und Dill nach /Germann et al., 1981/	198
Abbildung 43: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors (CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Titelseite	205
Abbildung 44: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors(CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Seite 2, Allgemeine Angaben	206

-
- Abbildung 45: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors(CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Seite 4, Rohstoffverbrauch aus inländischer und ausländischer (USA und Rußland) Herkunft 207
- Abbildung 46: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors(CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Seite 15 208
- Abbildung 47: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Reichsamt für wehrwirtschaftliche Planung, Referat chemische Industrie: handgeschriebener Erfassungsbogen aus dem Jahre 1937, Rohphosphate effektiv, Blatt-Nr. 442, Gewinnung, Einfuhr, Vorräte, Verbrauch 209
- Abbildung 48: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt,: Sondernachweis zur Publikations-reihe “Der Außenhandel Deutschlands” aus dem Jahre 1944 (Titelblatt), zusammenfassende Übersichten, Nr. 144, darin auch vermerkt: Rohphosphat-Importe 210
- Abbildung 49: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VIII: Monatliche Übersichten über die Rohstoffversorgung, Juni 1943, Heft II Graphische Darstellungen 210
- Abbildung 50: Publikationsreihe “Statistik des Deutschen Reiches”, Band 173, Spezialhandel im Jahre 1905, Einfuhr in dz, unter Nr. 279 ist die Einfuhr von Rohphosphaten (“Kalk, natürlicher phosphorsaurer (Phosphat)” für die Jahre 1901 bis 1905 verzeichnet 211
- Abbildung 51: Import an Rohphosphat nach Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2004 nach /StaDR/, /StaLaBayern/, /StaJbDDR/, /StaJbIndustrieDDR/, /BArch, R 31.02, 6040, 6263, 6191, 6267, 10054, 10023, 10024,10027 R24/47, 10052 R24/52, 10054 R24/54/ 212
- Abbildung 52: Import an Rohphosphat nach Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2005 (Interpolation der Kurve aus Abbildung 51) 214
- Abbildung 53: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1895 nach Herkunftsländern (Summe: 272.166 t) nach /StaDR/ 215

Abbildung 54:	Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1912 nach Herkunftsländern (Summe: 901.391 t) nach /BArch, R 31.02, 21286/	216
Abbildung 55:	Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1929 nach Herkunftsländern (Summe: 905.591 t) nach /StaDR/	217
Abbildung 56:	Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1933 nach Herkunftsländern (Summe: 669.555 t) nach /BArch, R 31.02, 6267/	217
Abbildung 57:	Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1936 nach Herkunftsländern (Summe: 684.416 t) nach /BArch, R 31.02, 6191/	218
Abbildung 58:	Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1937 nach Herkunftsländern (Summe: 1.000.776 t) nach /BArch, R 31.02, 6229/	219
Abbildung 59:	Deutscher Rohphosphat-Import (alte Länder) für das Jahr 1956 nach Herkunftsländern (Summe: 903.977 t) nach /StaLaBayern/	220
Abbildung 60:	Deutscher Rohphosphat-Import (alte Länder) für das Jahr 1973 nach Herkunftsländern (Summe: 2.849.091 t) nach /StaLaBayern/	221
Abbildung 61:	Deutscher Rohphosphat-Import (alte Länder) für das Jahr 1981 nach Herkunftsländern (Summe: 2.210.347 t) nach /StaLaBayern/	221
Abbildung 62:	Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1995 nach Herkunftsländern (Summe: ungemahlen: 263744,6 t, gemahlen: 24866,4 t) nach /StaLaBayern/	222
Abbildung 63:	Export an Rohphosphat aus Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2004 nach /StaDR/, /StaLaBayern/, /BArch, R 31.02, 6040, 6263, 6191, 6267, 10054, 10023, 10024, 10027 R24/47, 10052 R24/52, 10054 R24/54, Statistik des Dt. Reiches Bd 181, 251, 270, 317/	223
Abbildung 64:	Export von Rohphosphat aus Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2005 (Interpolation der Kurve aus Abbildung 63)	224
Abbildung 65:	Vergleich von Import und Export von Rohphosphat im Zeitraum von 1990 bis 2004	225

Abbildung 66:	Verbrauch von Rohphosphat in Deutschland im Zeitraum von 1865 bis 2005 (berechnet aus Import (Abbildung 51), Inlandproduktion (Abbildung 42) und Export (Abbildung 63))	226
Abbildung 67:	Rohphosphat-Verbrauch 1933 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6227/	227
Abbildung 68:	Rohphosphat-Verbrauch 1937 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6229/	227
Abbildung 69:	Rohphosphat-Verbrauch 1944 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6282/	227
Abbildung 70:	Elementarphosphor-Verbrauch 1933 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6267, 3317, 6227/	231
Abbildung 71:	Elementarphosphor-Verbrauch 1944 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6282/	231
Abbildung 72:	Verlauf der Produktion von Elementarphosphor in Deutschland, abgeschätzt nach Produktionsangaben (/BArch, R 31.02, 6273, 3972, 6267, 6227, 3317/, /Gawenus, 1971/) sowie Angaben zur Phosphorofen-Leistung (Kapitel 4.1)	232
Abbildung 73:	Verlauf der Produktion von Phosphorsäure in Deutschland ab dem Jahre 1936, abgeschätzt nach Produktionsangaben (/StaLaBayern/, /BArch, R 31.02, 6273, 6191, 6229/)	235
Abbildung 74:	Aktie der Superphosphatfabrik Nordenham von 1908 und der “Anglo-Continentalen (vormals Ohlendorff’schen) Guano-Werke AG“ von 1883	239
Abbildung 75:	Produktion von Düngephosphaten in Deutschland / StaLaBayern/, /StaJbDDR/	244

Teil 3b

Industrielle Hinterlassenschaften der Rohphosphat-Verarbeitung

1 EINFÜHRUNG

Die **Phosphatindustrie** wurde zum einen wegen der hohen **massenbezogenen Aktivitäten** der Rohstoffe, Produkte und Rückstände, zum anderen wegen der **hohen Rückstandsakkumulationen** innerhalb der industriellen NORM-Hinterlassenschaften zum eingehenden Studium in vorliegendem Kapitel gewählt.

Die technologischen Prozesse der **Phosphatindustrie** sind sehr komplex und zum Finalerzeugnis gelangt man in der Regel erst über eine Reihe von Zwischenschritten und -produkten. Somit ist auch der **Aktivitätstransport** innerhalb der Herstellungsprozesse sehr verzweigt. Die Aktivität kann als Rückstand die Technologiekette vollständig oder partiell verlassen oder bis ins Endprodukt gelangen. In einigen Fällen verbleibt sie in den Nebenbestandteilen der Erzeugnisse. Da es sich zum größten Teil um chemische Prozesse handelt, findet meist eine Radionuklidseparation statt. Vielfach werden Reinigungsprozesse eingesetzt, die zu hohen Aktivitäts-Konzentrationen in den dabei anfallenden Rückständen führen.

Zum Verständnis von Ursprung und Verbleib der vielfältig in der Strahlenschutzliteratur zitierten Stoffe und Produkte der rohphosphatverarbeitenden Industrie, wird der Darstellung der **Verfahrenstechnologie** breiter Raum eingeräumt. Dabei werden in besonderer Weise die anfallenden Rückstände verfolgt.

Den zweiten Schwerpunkt des vorliegenden Projektteils bildet die jeweilige **Aktivitätskonzentration** der Stoffe und Produkte, welche aus vielen Literaturquellen zusammengestellt wurde.

Da die radiologische Relevanz einer Hinterlassenschaft in besonderer Weise von deren **Mengenanhäufung** bestimmt wird, wurden mittels einer **historischen Recherche** Produktions-, Import-, Export- und Verbrauchsmengen der Rohphosphate für Deutschland ermittelt. Aus ihnen können mit den weiteren Angaben in diesem Projektteil die **Aktivitätsinventare** der Phosphatindustrie-Hinterlassenschaften abgeschätzt werden.

Rohphosphate werden seit etwa der Mitte des 19. Jahrhunderts industriell verarbeitet, weshalb ein relativ großer historischer Zeitabschnitt zu betrachten war. In der Regel mussten sie aus dem überseeischen Ausland eingeführt werden. Zeitlich begrenzt erfolgte auch in Deutschland eine Gewinnung von Rohphosphaten. Sie wird nachfolgend mit betrachtet.

2 ALLGEMEINES

2.1 Phosphaterze

In der Natur kommt Phosphor in elementarem Zustand nicht vor, sondern tritt aufgrund seiner hohen Reaktionsfähigkeit fast ausschließlich in seiner höchsten Oxidationsstufe als **Phosphat** (Salze der Phosphorsäure) auf. Von mehr als 200 verschiedenen Phosphatmineralien, die im Boden, in Gesteinen und im Meer vorkommen, ist vor allem die **Apatit-Gruppe** für die kommerzielle Phosphat-Gewinnung geeignet.

Apatit, an den Phosphor zu 95 % gebunden ist, ist **magnetischen Ursprungs** und besitzt ein besonders stabiles Kristallgitter. Er kristallisiert als:

- Fluor-Apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Chlor-Apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Hydroxyl-Apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Der überwiegende Teil der Phosphatlagerstätten ist jedoch **sekundären Ursprungs**. Durch Lösen des Apatits und wieder erfolgte Ausfällung (z. T. über einen biologischen Kreislauf) sind diese **sedimentären Phosphatlager** entstanden.

Marin-sedimentäre Lager entstanden durch chemisch-biologische Ausfällung speziell in Bereichen, in denen kühles, an Phosphat-Ionen reiches Tiefenwasser aufströmt und sich mit wärmerem Oberflächenwasser vermischt. Organismen, die sich dadurch reich entfalten, sterben ab und geben bei deren Zersetzung im sauerstoffarmen Milieu des Ozeanbodens durch Ausfällung Phosphor frei.

Sekundäre Lager entstehen durch Anreicherung aufgrund von Verwitterung und Umlagerung primärer Phosphatgesteine.

In den Sedimentphosphaten, die als **Phosphorite** bezeichnet werden, liegt der Apatit in amorpher, verunreinigter Form vor. Typische **Verunreinigungen** sind die unerwünschten Eisen- und Aluminiumoxide, aber auch Carbonate, Silicate sowie organische Bestandteile. In Apatiten finden sich diese Verunreinigungen, wie SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 , hingegen lediglich zu wenigen Prozenten (meist $< 1\%$). Bei den Phosphoriten sind die wichtigsten Minerale die Karbonat-Apatite:

- Carbonat-Apatit: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 1 sind Beispiele für Apatit- (links) und Phosphorit-Minerale (rechts) zu sehen.



Abbildung 1:
links oben: Apatit (Bamle, Norwegen)
links unten: Apatit (Zillertaler Alpen)
rechts oben: Phosphorit (Haiger bei Dillenburg)
/Uni Paderborn, 2004/, /TU Clausthal, 2004/

Die wirtschaftlich bedeutenden Vorkommen bestehen aus **Fluorapatit**. Reiner Fluorapatit liegt praktisch nur im *Kola-Phosphat* vor. Fast alle übrigen Phosphate sind Gemische.

Das in Florida, im bedeutendsten Abbauggebiet der Welt gewonnene Phosphat wird wegen seiner körnigen Struktur als *Pebble-Phosphat* bezeichnet.

Die **Rohphosphat-Weltvorräte** werden auf $75 - 144 \cdot 10^9$ t geschätzt, womit sie beim derzeitigen Verbrauch in ca. 1000 Jahren erschöpft sein dürften. Ungefähr 50 Länder produzieren Rohphosphate. Tabelle 1 zeigt Länder und Regionen mit abbauwürdigen Phosphaterz-Lagerstätten, die getrennt nach Apatit und Phosphorit aus verschiedenen Quellen zusammengestellt wurden. In der Literatur oft genannte Abbauregionen wurden jeweils kursiv in Klammern gesetzt.

Apatit	Phosphorit
Russland (<i>Halbinsel Kola-Chibina</i>), Finnland, Schweden	Albanien, Belgien, Russland
Kanada	USA (<i>Florida, Tennessee, Idaho, Utah, North-Carolina, Wyoming</i>),
Brasilien (<i>Araxa, Talao, Jacupiranga</i>)	Brasilien, Mexiko (<i>Coahuila, Zacatecas, St. Domingo-Francelith</i>), Niederl. Antillen, Peru, Kolumbien, Venezuela, Chile
Südafrika (<i>Transvaal, Phalabora</i>), Simbabwe, Uganda, Malawi, Sambia, Tansania, Kongo, Kamaerun	Marokko (<i>Oued Abdoun, Ganntour</i>), West-Sahara, Mauretanien, Algerien, Tunesien (<i>Gafsa, Le Kef</i>), Ägypten, Senegal (<i>Taiba, Thies</i>), Togo, Kenia, Tansania, Seychellen, Südafrika, Gabun, Mali, Burkina Faso, Guinea
China, Shri Lanka	China (<i>Kunyang, Kaiyang</i>), Indien (<i>Jhamar-Kotra</i>), Indonesien, Irak, Israel, Jordanien (<i>Ruseifa-Zarga, El Hasa</i>), Syrien, Saudi-Arabien, Türkei, Kambodscha, Thailand, Kasachstan (<i>Karatau</i>), Usbekistan, Nord-Korea, Mali, Pakistan, Philippinen, Vietnam
	Australien, Marianen, Karolinen, Gilbertinseln, Nauru (Guano), Weihnachtsinseln (Guano), Neuseeland

Tabelle 1: Länder und Regionen mit Phosphaterz-Lagerstätten (in Klammern Abbauregionen)

Der mittlere Phosphor-Gehalt der Erdkruste wird auf 0,10 - 0,12 % P (entspricht 0,23 – 0,27 % P_2O_5) geschätzt. Während in den **magmatischen Gesteinen** Phosphor ein wichtiger Nebenbestandteil ist, führen Vorgänge im marinen biogenen Kreislauf in Verbindung mit Ausfällungen zu ausgedehnten **sedimentären Lagerstätten**.

Magmatogene Apatitlagerstätten haben einen Anteil an den Gesamtvorräten von etwa 10 – 12 %. Sie finden sich in Karbonatiten, Magmatiten (z. B. Pyroxeniten und sehr häufig in Alkaligesteinen (z. B. Syeniten). Vielfach kommen sie in ein und demselben Intrusionskörper vor. So findet man Alkaligesteins-Karbonatit-Komplexe vorwiegend in den präkambrischen Schilden der Erde (Südafrika, Brasilien, Skandinavien, Halbinsel Kola). Die P_2O_5 -Gehalte der Apatiterze bauwürdiger Lagerstätten liegen zwischen 4 und 8 %, sie können aber auch bis 17 % und mehr (max. 38 %) ansteigen (Kola-Apatit). Daraus können Konzentrate mit P_2O_5 -Gehalten von 35 bis 42 % erzeugt werden.

Sedimentäre Phosphoritlagerstätten haben einen Anteil an den Gesamtvorräten von mehr als 85 %. Sie finden sich vor allem als flach liegende Flöze in lokalen Becken stabiler Schelfbereiche. Wichtigstes Phosphatmineral ist der **Francolith** ($(Ca, Mg, Na)_{10}[(F,OH)_2/(PO_4, CO_3)_6]$) ein karbonatführender Fluorapatit und der **Dahlit** ($Ca_{10}[(OH)_2/(PO_4, CO_3)_6]$). **Aluminiumphosphate** der Verwitterungszonen (*Wavellit*: $Al_3[(OH)_3/(PO_4)_2] \cdot 5 H_2O$) werden nur in Ausnahmefällen kommerziell gewonnen (z. B. Thiès in Senegal). Auch **Ca-Al-Phosphate** sowie **Barium** (*Gorceixit*: $BaAl_3[(OH)_6/PO_4/PO_3OH]$), **Eisen** (*Vivianit*: $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) und **Strontium führende Phosphate** sind in Verwitterungserzen über einigen Apatit-Lagerstätten zu finden. Die Nebengesteinsminerale (Gangart) bestehen aus Quarz, Kalzit, Dolomit und verschiedenen Tonmineralen. Akzessorisch können Phosphoriterze Diatomit, Gips, Baryt, Fluorit, Limonit, Siderit, vulkanisches Glas oder Feldspat führen. Die **P_2O_5 -Gehalte** der Phosphoriterze bauwürdiger Lagerstätten liegen in der Abbauregion Nordamerika zwischen 8,5 und 25 % (Mittelwert: 11,3 %), in der Abbauregion Afrika/Asien zwischen 24 und 31,5 % (Mittelwert: 26,1 %) und in den übrigen Abbauregionen zwischen 4,0 und 15,7 % (Mittelwert: 11,2 %). Gemittelt über alle Abbauregionen der Welt ergibt sich ein P_2O_5 -Gehalt von 15,6 % /Wagner et al., 1999/. Durch Anreicherungsprozesse (**Aufbereitung zu Phosphatkonzentrat**) wird ein P_2O_5 -Gehalt > 30 % erzielt. Nach /Lawatscheck, 1991/ sind folgende P_2O_5 -Gehalte handelsüblich: Florida: 27 - 34 %, Marokko: 32 - 35 %, Tunesien: 30 - 31 %.

Die Lagerstättenanteile von derzeit gewonnenem Phosphat beziffern sich wie folgt:

- **15 %** Apatit-Erze und –konzentrate aus magmatogenen **Apatitlagerstätten**
- **85 %** Phosphorit-Erze und –konzentrate aus sedimentären **Phosphoritlagerstätten**

Weniger als 10 % der Phosphat-Weltproduktion basiert auf **Guano** (Nauru, Weihnachtsinseln) und **Aluminiumphosphat** (Senegal, Südafrika, Nigeria, Brasilien).

In /Lawatscheck, 1991/ werden die **Lagerstättentypen** differenzierter betrachtet und vier für den Abbau wichtige Typen angegeben:

- Magmatische Apatit-Lagerstätten in Verband mit Karbonatiten und Alkali-Gesteinen (z. B. Nephelin-Syeniten)
 Phosphatmineral: Fluorapatit
 Förderanteil (z. Z.): 16 %; Reserven: 10 %
- Sedimentäre Phosphorit-Lagerstätten: a) marin-sedimentär; b) sekundär
 Phosphatmineral: Dahlit, Francolith, Kollophan, Al-Phosphate
 Förderanteil (z. Z.): 81 %; Reserven: 90 %
- Guano-Lagerstätten auf Kalksteinen
 Phosphatmineral: Apatit
 Förderanteil (z. Z.): 3 %; Reserven: 0,3 %
- Lateritische Lagerstätten (Phosphatanreicherung in Verwitterungsdecken über Intrusivgesteinen im tropischen Klimabereich, z. B. St. Domingo in Mexico)
 Phosphatmineral: Francolith
 Förderanteil (z. Z.): < 0,1 %; Reserven: < 0,1 %

Die **Zusammensetzung von Rohphosphaten** einzelner Lagerstätten schwankt in den verschiedenen Quellen geringfügig. Die Angaben in Tabelle 2 wurde /Ullmann, 1979/ entnommen. Spurenelemente sind z. B.: Cd, U, F, Pb, Yt, Va, Co, Mn, Cu, Cr, Li, Ni, Rd, Zn.

Rohphosphat	P₂O₅	CaO	F	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CO₂	SO₃
Kola-Konzentrat (Russland)	39,0	52,0	3,1	1,5	0,3	0,7	0,04	0,0
Phalaborwa (Süd-Afrika)	38,4	52,5	2,3	1,9	0,2	0,4	1,3	0,1
Florida-Phosphat (USA)	30,4	45,2	3,5	10,1	1,0	1,4	3,3	1,1
Idaho-Phosphat (USA)	31,2	45,7	3,6	8,5	0,6	0,45	3,1	1,2
Togo-Phosphat (Togo)	29,7	40,3	3,9	10,2	4,4	5,25	1,6	0,13
Khouribga-Phosphat (Marokko)	36,8	53,3	4,75	0,5	0,45	0,2	2,6	0,65

Tabelle 2: Zusammensetzung von Rohphosphaten (Masse-%, Trockensubstanz) /Ullmann, 1979/

Die Cadmium-Gehalte liegen bei ca. 15 ppm. Erhöhte Werte von mehr als 40 ppm finden sich in Erzen aus Togo, Tunesien, und North Carolina. Als toxische Substanz wurde es in Düngemitteln nachgewiesen, worauf vereinzelt Grenzwerte festgelegt worden sind.

Phosphate werden im **Tagebau** (z B. Florida, Tennessee, Jordanien, Süd-Afrika, Marokko) sowie im **Tiefbau** (z B. Marokko, Tunesien, China, Kola, USA-Weststaaten) gewonnen. In jüngerer Zeit werden ca. 90 % der Weltförderung im Tagebau gewonnen.

Das gewonnene **Roherz** (Welt 1994: 85 % Phosphorit, 15 % Apatit) wird in der Regel aufbereitet und von Verunreinigungen, wie Ton und Sand, befreit (Absieben, Zerkleinern, Waschen, Zyklonierung usw.) und damit in eine **angereicherte Form** gebracht. Mittels Flotation wird das angereicherte Phosphat zum **Phosphat-Konzentrat (Rohphosphat)** aufgearbeitet, getrocknet und evtl. zum Entfernen organischer und flüchtiger Bestandteile calciniert. Da die störenden Begleitstoffe lagerstättenspezifisch sind, werden die Roherze im Förderland mit speziellen Verfahren bearbeitet und **als Konzentrate exportiert**.

Die **Rohphosphat-Weltförderung** nahm seit ihren Anfängen kontinuierlich zu, wobei der Zuwachs um das Jahr 1940 einen steilen Anstieg erfuhr (s. Abbildung 2). Von den gefördertem Rohstoffmengen entfielen 1936 allein auf die USA 3,5 Mio. t (Russland: 2,2, Tunesien: 1,5 Marokko: 1,3, Algerien: 0,53, Ägypten: 0,53 (jeweils Mio. t)) /Welsch, 1981/. 1959 entfielen auf die USA 43,5%, auf Nordafrika 28,5 % und die damalige UdSSR 16,2 %. 1977 wurden von den USA 40,8 % der Weltförderung erbracht, von Nordafrika 19,2 %, von der UdSSR 20,9 % und von Europa (ohne UdSSR) nur 0,1 %.

Obwohl die USA (vor allem Abbaugelände in Florida) derzeit der größte **Rohphosphat-Produzent** ist, liegen die größten bekannten **Reserven** im Nordwesten Afrikas (50 %). Marokko ist der weltgrößte Exporteur, die europäischen Länder sind die wichtigsten **Importeure**.

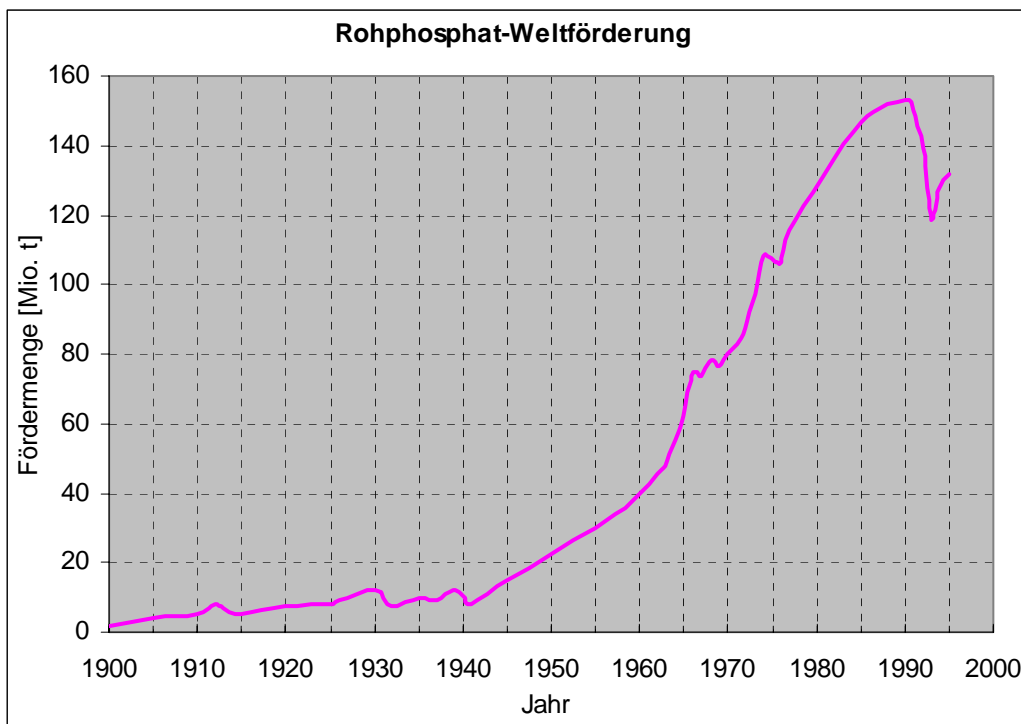


Abbildung 2: *Weltförderung von Rohphosphaten (Konzentrate) nach /Ullmann, 1979/, /Wagner et al., 1999/, /Welsch, 1981/*

Heutigentags wird der überwiegende Teil der **Phosphate als Hauptprodukt** gewonnen. Lediglich ein geringer Anteil (< 2 %) fällt als Nebenprodukt in den Bergbaubetrieben an:

- bei der Titanerzgewinnung in Tapira/Brasilien
- bei der Niobergewinnung in Araxa und Catalao/Brasilien
- bei der Eisenerzaufbereitung in Kovdor/Halbinsel Kola
- bei der Kupfererzaufbereitung in Palabora/Südafrika

Umgekehrt werden bei der Apatitgewinnung Nephelinsyenit und Glimmer (Chibina auf Kola), Vermikulit (Foskor u. Palabora in Südafrika) sowie Düngekalk (Siilinjärvi in Finnland, einige brasilianische Abbaubetriebe) erhalten.

Phosphate finden sich in kleinen Mengen überall in Gesteinen und im Boden. Man kennt heute ca. 200 **Minerale** mit mehr als 1 % P_2O_5 . (z. B. Monazit, Amblygonit, Vivanit, Türkis). Auch viele **Eisenerze** enthalten Phosphate (z. B. lothringische *Minette*). Diese Phosphate gehen bei der Stahlerzeugung nach dem Thomasverfahren in die Schlacke über und kommen als Dünger unter der Bezeichnung *Thomasphosphat*, *Thomasmehl*, *Thomas-kalk* oder *Konverterkalk* in den Handel.

Für **lebende Organismen** ist Phosphor unentbehrlich. Knochen, Zähne und Horn bestehen u. a. aus Kalziumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$). In *Lecithin* ist ebenfalls gebundener Phosphor enthalten (somit in Muskeln, Blut, Nervenfasern, Gehirn, Milch, Eidotter). Phosphorsäureester sind von großer biochemischer Bedeutung. Mit tierischen **Exkrementen** werden ständig Phosphorverbindungen ausgeschieden. Die sedimentären Phosphatlagerstätten sind zum Teil auf die Zersetzung von Exkrementen und Tierkadavern zurückzuführen (s. oben). Aus Exkrementen der Seevögel bilden sich noch heute, vor allem auf den peruanischen Pazifikinseln, phosphorhaltige Ablagerungen (Ammonium-Phosphate), die unter der Bezeichnung *Guano*¹ als Düngemittel Verwendung finden.

Im bisherigen Text wurde der **Phosphor-Gehalt** der Erze in Masseprozenten Phosphor-pentoxid (P_2O_5) angegeben. Diese Form der Angabe des P-Gehaltes ist bei uns am weitesten verbreitet. Die Angabe kann aber auch in Masseprozent Phosphor oder in Masseprozent *BPL* (**B**one **P**hosphate of **L**ime; $Ca_3(PO_4)_2$), *TPL* (**T**ri-**P**hosphate of **L**ime) oder *TCP* (**T**ri-**C**alcium-**P**hosphate) erfolgen. Letzteres ist vor allem im Handel üblich. Tabelle 3 zeigt die verschiedenen Umrechnungsmöglichkeiten.

[%]	P	P_2O_5	BPL, TPL, TCP
P	1	2,2914	5,0072
P_2O_5	0,4364	1	2,1852
BPL, TPL, TCP	0,1997	0,4576	1

Tabelle 3: Umrechnungstabelle für die verschiedenen Möglichkeiten der Angabe des Phosphor-Gehaltes in Masseprozent /Lawatscheck, 1991/

Für **Konzentrate** werden P_2O_5 -Gehalte von 30 – 38 % erzielt (zur Phosphor-Erzeugung sind 24 % ausreichend). **Phosphat-Produkte** haben folgende P_2O_5 -Gehalte (Tabelle 4).

Phosphorsäure (H_3PO_4)	eingedampfte H_3PO_4	Super- H_3PO_4	Super-phosphat	Triple-Super-phosphat	Monoammonium-phosphat (MAP)	Diammonium-phosphat (DAP)
27-29 %	52-54 %	68-75 %	16-22 %	44-48 %	55 %	46 %

Tabelle 4: P_2O_5 -Gehalte von Produkten, die durch nasschemischen Aufschluss erzeugt werden

¹ von huano (peruanisch Mist)

2.2 Phosphor

Im Allgemeinen wird die **Entdeckung des Elementes Phosphor** dem Hamburger *Hen-nig Brand* zugeschrieben, der im Jahre 1667 Phosphor durch Erhitzen von eingedampftem Harn unter Luftabschluss erhielt.

Das nichtmetallische Element **Phosphor** (chemisches Symbol **P**, griech.: phosphoros = lichttragend) mit der Ordnungszahl 15 steht in der 2. Periode der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Zusammen mit den 15 Protonen befinden sich 13 bis 19 Neutronen in seinem Atomkern (relative Atommasse: 30,97376), entsprechend den Isotopen ^{28}P bis ^{34}P . Mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ sind 3 ungepaarte Elektronen in den äußeren 3p-Orbitalen vorhanden. Die chemischen Wertigkeiten erstrecken sich von -3 (gegen Wasserstoff, z. B. PH_3) bis +5 (gegen Sauerstoff, z. B. P_2O_5). Phosphor stellt einen Anteil von 0,10 - 0,12 % in Mineralien und organischer Natur.

Das einzige **stabile** und damit natürlich vorkommende **Isotop** ist ^{31}P , welches am Aufbau der Erdkrinde mit 0,12 – 0,13 % beteiligt ist (11. Rang in der Häufigkeitsskala). Als künstliche instabile Isotope kennt man: ^{28}P (0,28 s), ^{29}P (4,4 s), ^{30}P (2,5 min), ^{32}P (14,3 d), ^{33}P (25 d), ^{34}P (12,4 s), ^{35}P (48 s). ^{32}P und ^{33}P finden als Tracer Verwendung, wobei ^{32}P in kommerziellen Mengen durch Neutronenaktivierung der stabilen Isotope ^{31}P , ^{32}S oder ^{35}Cl erzeugt wird.

Phosphor kommt in mehreren **Zustandsformen** (allotropen Modifikationen) vor, von denen die wichtigsten, **weißer, roter und schwarzer Phosphor**, in Tabelle 5 aufgeführt sind. Die drei Phosphorformen unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Dichte und Reaktivität. Technische Bedeutung haben weißer und roter Phosphor.

Als Abarten der drei Hauptmodifikationen sind eine Reihe weiterer Formen bekannt, z. B. brauner Phosphor, grauer Phosphor.

Alle Phosphor-Modifikationen gehen bei Erhitzen in eine einheitliche **Gasphase** (P_4 -Moleküle im P-P-Abstand von 22,1 nm) über und durch Schmelzen oder Phosphordampf-Kondensation in eine einheitliche **Flüssigphase** (P_4 -Moleküle im P-P-Abstand von 22,5 nm).

Phosphor verbrennt je nach Sauerstoffangebot zu Pentoxid P_2O_5 oder zu niedrigeren Oxiden, wie P_2O_3 und PO_2 .

Weißer Phosphor reagiert unter normalen Bedingungen nicht mit Wasser, jedoch wird Phosphor-Dampf durch Wasserdampf unter Wasserstoffbildung oxidiert. Weißer Phosphor wirkt als **Reduktionsmittel** bei oxidierenden Säuren; Schwefelsäure wird zu Schwefeldioxid, Salpetersäure zu Stickoxiden reduziert. Er reagiert mit Halogenen oder Schwefel, jedoch nicht mit Kohlenmonoxid. Oberhalb 650 °C wirkt Kohlendioxid oxidierend. Alka-

lien zersetzen ihn zu Phosphorwasserstoff und Hypophosphit. Er vereinigt sich mit vielen Metallen, wie Al, Zn, Cd, Fe, Cu.

Weißer Phosphor	Roter Phosphor	Schwarzer Phosphor
<u>auch gelber Phosphor</u> - $\rho = 1,82 \text{ g/cm}^3$ - Schmelz-Punkt: $44,1 \text{ }^\circ\text{C}$ - Siede-Punkt: $280,5 \text{ }^\circ\text{C}$ - Selbstentzündung: $50 \text{ }^\circ\text{C}$ - tetraederförmige P_4 -Moleküle - sehr reaktionsfreudig - langsame Umwandlung in roten Phosphor bei Raumtemperatur, schneller oberhalb 200°C - an Luft entzündlich unter schwachem Leuchten (Chemolumineszenz), verbrennt dabei zu weißem Nebel von P_2O_5 , wird daher unter Wasser aufbewahrt, giftige Dämpfe - zusammen mit S feuergefährlich - in H_2O unlöslich	<u>auch violetter Phosphor</u> - $\rho = 2,0 \dots 2,4 \text{ g/cm}^3$, - Schmelz-Punkt: $585 \dots 620 \text{ }^\circ\text{C}$ - Entzündungstemp.: $260\text{-}440 \text{ }^\circ\text{C}$ - umfasst eine Vielzahl, teils kristalliner, Formen verschiedener Farbtiefe - entsteht aus weißem Phosphor bei längerem Erhitzen ($> 200^\circ\text{C}$) unter Luftabschluss - weniger reaktionsfreudig und weniger giftig als weißer P. - nicht selbstentzündlich, nicht leuchtend, nicht flüchtig - gänzlich unlöslich - ungiftig - im Gemisch mit Oxidationsmitteln sehr explosiv	<u>auch metallischer Phosphor</u> - $\rho = 2,67 \text{ g/cm}^3$, (kristallin) - $\rho = 2,25 \text{ g/cm}^3$, (amorph) - Schmelz-Punkt: $620 \text{ }^\circ\text{C}$ - entsteht aus weißem Phosphor bei hohem Druck, $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ und Katalysator - chem. Verhalten ähnlich dem roten Phosphor - guter Strom- u. Wärmeleiter - in H_2O unlöslich - existiert in drei kristallinen (Halbleiter) und einer amorphen Form

Tabelle 5: Hauptmodifikationen von elementarem Phosphor und deren Eigenschaften

Der zu Beginn der industriellen Phosphor-Produktion im 19. Jh. hergestellte **elementare Phosphor** wurde vor allem für Streichhölzer verwendet. Nach dem ersten Weltkrieg trat die Weiterverarbeitung zu **Phosphorsäure (H_3PO_4)** und weiter zu **Phosphaten** mehr und mehr in den Vordergrund. Phosphate auf Basis von thermischer H_3PO_4 wurden vor allem in der Lebensmittelindustrie, der Wasseraufbereitung und in Reinigungsmitteln eingesetzt.

Als ab ca. 1940 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (vgl. Tabelle 7) in **synthetischen Waschmitteln** eingesetzt wurden, setzte ein starker Aufwärtstrend in der Phosphor-Produktion ein, der bis ca. 1970 anhielt (vgl. Abbildung 7). Ab dann wurde **thermische Säure** durch immer besser zu reinigende **Nass- H_3PO_4** ersetzt. 1977 wurden 85 % der P-Welterzeugung zu H_3PO_4 verarbeitet und 34 % des erzeugten Phosphors in Form von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ im Waschmittelsektor verbraucht.

Aus ca. 15 % der P-Erzeugung wurden **P-Sulfide, -halogenide** und **roter Phosphor** (für Zündholzschachtelreibflächen, pyrotechnische Zwecke, Nebelmunition, Metallphosphide, Getter für Glühlampen, Halbleiter) hergestellt. Ein geringer Teil des erzeugten weißen Phosphors wird zur Herstellung von **P_4O_{10}** und **Phosphor-Legierungen**, insbesondere **Phosphorkupfer**, auch für Halbleiter, verwendet. Obwohl in Deutschland Mitte der 20er Jahre des vorigen Jh. die Herstellung des **Volldüngers „Nitrophoska“** zur Entwicklung der großtechnischen P-Erzeugung geführt hatte, verarbeitet man hier schon lange keine thermische H_3PO_4 mehr zu Düngern.

2.3 Phosphorverbindungen

2.3.1 Phosphoroxide

Im Jahre 1680, 13 Jahre nach der Entdeckung des elementaren Phosphors (Kap. 2.2), erzeugte der Chemiker *R. Boyle* **Tetraphosphordecaoxid P_4O_{10} (technisch Phosphorpentoxid P_2O_5)** durch Verbrennen von Phosphor.

Phosphorpentoxid P_2O_5 wird zur Phosphorsäure-Herstellung, zu Dehydratisierungsreaktionen in der organischen Chemie, als Trocknungsmittel für Feststoffe, zur Herstellung von Phosphorsäureestern, als Asphaltzusatz und zur Herstellung von Ammoniumpolyphosphat für den Flammenschutzsektor verwendet. Andere Phosphoroxide, wie **Phosphortrioxid P_4O_6** , **Phosphortetroxid P_2O_4** , haben technisch keine relevante Bedeutung.

2.3.2 Phosphorsäuren

1680 stellte *R. Boyle* die technisch wichtigste Säure des Phosphors, die **Phosphorsäure H_3PO_4** her. Weitere Sauerstoffsäuren der allgemeinen Form H_3PO_n (Orthophosphorsäuren, Monophosphorsäuren) und HPO_{n-1} (Meta-Form) sind: Phosphinsäure H_3PO_2 , Phosphonsäure H_3PO_3 , Peroxomonophosphorsäure H_3PO_5 . Diphosphorsäuren der allgemeinen Form $H_4P_2O_n$ sind: hypodiphosphorige Säure $H_4P_2O_4$, diphosphorige Säure $H_4P_2O_5$, Hypophosphorsäure $H_4P_2O_6$, Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$, Peroxidphosphorsäure $H_4P_2O_8$. $H_4P_2O_7$ zählt zu den sog. kondensierten Phosphorsäuren, ebenso die weiteren Polyphosphorsäuren nach der allgemeinen Form $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n = 2 - 15$), wie z. B. Tetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$ und die Metapolyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n = 16 - 90$).

Zur Herstellung von Phosphorsäure H_3PO_4 werden Rohphosphate thermisch (**thermische Phosphorsäure**) oder nasschemisch (**Nassphosphorsäure**) aufgeschlossen.

Nassphosphorsäure wird in großen Mengen zur Produktion von Düngemitteln (Ammoniumphosphat, Superphosphat, Doppelsuperphosphat, Triplesuperphosphat, Volldünger, verschiedene Mischdünger) verwendet. Zur Produktion von Flüssigdüngern wird Polyphosphorsäure oder Superphosphorsäure benötigt. Mineralphosphatzusätze für Futtermittel werden ebenfalls mittels nasser Phosphorsäure produziert.

Thermische Phosphorsäure wird bevorzugt in der Lebensmittelindustrie verwendet und zur Produktion von Waschmitteln (Natriumtripolyphosphat) und Putzkörpern für Zahnpasta (Dicalciumphosphat, Natriumpolyphosphat).

Für alle anderen Anwendungsgebiete werden sowohl thermische als auch gereinigte nasse Phosphorsäure eingesetzt (kondensierte Phosphate für Waschmittel, Behandlung von Metalloberflächen etc.).

2.3.3 Phosphate

Neben der Phosphorsäure stellen die **Phosphate (auch phosphorsaure Salze)** die bedeutendste Gruppe der Phosphorverbindungen dar. Entsprechend ihrer Verwendung unterscheidet man **Düngephosphate**, deren Nutzung Mitte des 19. Jh. begann, und **technische Phosphate**, welche seit ca. 1900 vereinzelt industriell eingesetzt und ab ca. 1930 vor allem für die Waschmittelindustrie in größerem Umfang produziert werden.

Alle Phosphate enthalten als charakteristisches Strukturelement **PO₄-Tetraeder**. Verbindungen mit isolierten PO₄-Tetraedern werden als Monophosphate bezeichnet (vgl. Abbildung 3). Durch Verknüpfung mehrerer PO₄-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoff-Atome werden Polymere mit ketten-, ring- oder netzförmiger Struktur erhalten.

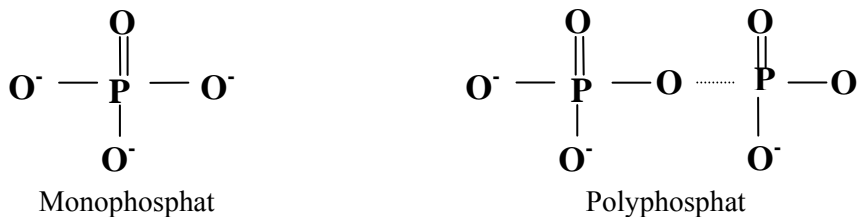


Abbildung 3: Anionenstruktur der Phosphate

Die polymeren Phosphate lassen sich durch Kondensation aus den sauren Monophosphaten herstellen und werden deshalb auch als **kondensierte Phosphate** bezeichnet. Nach ihrer Anionenstruktur werden drei Typen kondensierter Phosphate unterschieden: kettenförmige **Polyphosphate**, ringförmige **Metaphosphate** und **Ultraphosphate** (vernetzte Phosphate) mit verzweigten Ketten und/oder Ringen). In Tabelle 6 ist die Nomenklatur der Phosphate dargestellt.

Bezeichnung	Formel	Beispiele
Monophosphat	M ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄ Trinatriumphosphat Ca(H ₂ PO ₄) ₂ Calciumdihydrogenphosphat
Polyphosphat	M _{n+2} P _n O _{3n+1}	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ Dinatriumdihydrogendiphosphat Na ₅ P ₃ O ₁₀ Pentanatriumtriphosphat
Metaphosphat	M _n P _n O _{3n}	Na ₃ (PO ₃) ₃ Natriumtrimetaphosphat Na ₆ (PO ₃) ₆ Natriumhexametaphosphat
Ultraphosphat	M _{3-p} P _n O _{3n-p}	CaP ₄ O ₁₀ Ca ₂ P ₆ O ₁₇

Tabelle 6: Nomenklatur der Phosphate /Ullmann, 1979/

Alle Phosphate lassen sich stöchiometrisch als Kombination von Oxiden beschreiben, z. B. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, wobei das Verhältnis der kationischen Oxide zu P_2O_5 charakteristisch für die einzelnen Strukturtypen ist. So wird traditionsgemäß noch heute international der **Phosphatgehalt** für Düngemittel prozentual in **der Form P_2O_5** angegeben, wenn auch einige Länder auf nationaler Ebene dazu übergegangen sind, ihre Gehalte auf Basis von elementarem **P** zu berechnen.

2.3.3.1 Technische Phosphate

Nach dem Produktionsumfang sind die **Natrium-Phosphate** (vor allem Pentanatriumtriphosphat, Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat) die wichtigsten der technischen Phosphate. In Tabelle 7 ist die Herstellung und die Verwendung der technischen Natrium-Phosphate in Übersichtsform angegeben.

Die grundlegenden Ausgangsstoffe bei der Herstellung technischer Phosphate ist **thermische Phosphorsäure** (bei Lebensmittelphosphaten ausschließlich) und gereinigte **Nassphosphorsäure**. Wird zur Herstellung technischer Phosphate Nassphosphorsäure verwendet, so wird diese vor der Anwendung oder während des Herstellungsprozesses meist gereinigt. Die Reinigung von Nassphosphorsäure ist in Kapitel 6.2.3.2.2 beschrieben.

Da die Herstellungsprozesse der übrigen technischen Phosphate denen der Natriumphosphate stark ähneln und somit auch die anfallenden Rückstände ähnlich sind, soll an dieser Stelle nur eine Aufzählung der einzelnen Phosphatgruppen erfolgen und für weiterführende Betrachtungen auf die spezielle Fachliteratur verwiesen werden (in /Ullmann, 1979/ und /Winnacker und Küchler, 1982/ finden sich weitere technische Einzelheiten sowie zahlreiche Verweise und Hinweise zu weiteren Literaturstellen).

Weitere technische Phosphate mit wirtschaftlicher Bedeutung:

- Kaliumphosphate
- Ammoniumphosphate
- Magnesiumphosphate
- Calciumphosphate
- Borphosphate
- Aluminiumphosphate
- Zinkphosphate
- Chromphosphate
- Lithiumphosphate

Beispiele	Herstellung	Verwendung
<p>Natriummonophosphate Mononatriumdihydrogenmonophosphat NaH_2PO_4; Dinatriumhydrogenmonophosphat Na_2HPO_4; Trinatriummonophosphat Na_3PO_4; neben den wasserfreien Verbindungen existieren Hydrate und Doppelsalze, z. B.: Na_3PO_4 mit NaOH, NaOCl, NaCl, NaNO_3, chloriertes Trinatriumphosphat $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/4\text{NaOCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$</p>	<p><u>allgemein:</u> Neutralisation von H_3PO_4 mit Soda od. Natronlauge (letztere in Deutschland vorwiegend), Auskristallisation der Hydrate und Abtrennung (Zentrifugieren, Eindampfen, Kristallisieren), wasserfreie Salze durch Entwässern (Trockentrommeln/Heißversprühen/Drehrohr), <u>Trinatriumphosphatherstellung:</u> zusätzl. Zugabe von NaOH od Mutterlaugen aus der Mono- u. Dinatriumphosphatherstellung, bei chlorierten Phosphaten. NaOCl-Zugabe, alternativ: Aufschluss von Neutralisationsschlämmen der Nass-H_3PO_4-Fällungsreinigung <u>Ausgangsstoffe:</u> thermische H_3PO_4 od. Nass-H_3PO_4</p>	<p><u>NaH_2PO_4</u> Phosphatierungsmittel für Metalle, Reinigungsmittelkomponente, Textilveredlungsprozesse, Wasserkonditionierung, Herst. v. Dinatriumdiphosphat u. höher kond. Phosph. <u>Na_2HPO_4</u> Puffermischungseinstellung, Beh. V. Kesselspeisewasser, Wasch- u. Reinigungsmittelkomp., Zusatz b. Beifuttermischungen, Kondensmilch, Milchpulver, Sahne, Herst. v. Tetranatriumdiphosphat u. höher kond. Phosphaten <u>Na_3PO_4</u> Fett- u. Schmutzlösemittel, Fällmittel bei Wasserenthärtung <u>$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/4\text{NaOCl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$</u> Fett- u. Schmutzlösemittel, Desinfizierendes Reinigungsmittel, Spülmittelzusatz, Sanitärbereich</p>
<p>Kondensierte Natriumphosphate Natriumdiphosphate $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Pentanatriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Trimetaphosphat $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (Ringe) MADDRELLsches Salz $(\text{NaPO}_3)_x$ (Dreierketten) KURROLsches Salz $(\text{NaPO}_3)_x$ (Spiralketten) GRAHAMsches Salz $(\text{NaPO}_3)_x$ (Polymerengemisch) Schmelzphosphate $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ Natriummetaphosphate: Trimetaphosphat $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ Tetrametaphosphat $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$</p>	<p><u>allgemein:</u> thermische Behandlung und Kondensation der Monophosphate unter Wasserabspaltung <u>Apparaturen:</u> Sprühturm, Drehrohröfen, Teller-trockner, beheizte Pfannen, Wirbelschichtreaktor, Tunnelöfen <u>Temperaturen:</u> 200 – 900 °C <u>Ausgangsstoffe:</u> NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, <u>Rückstände:</u> Abgas, Abgasreinigungsrückstände <u>Schmelzphosphate:</u> Monophosphate werden in Wannenöfen geschmolzen und dann auf wassergekühlten Walzen/Trommeln abgekühlt; Rückstände: Abgas; neueres Verfahren: Verbrennen von Phosphor <u>Natriummetaphosphate:</u> Durch Abkühlen einer Polyphosphatschmelze u. Tempern oder durch Kondensation bei Ammoniumnitratzusatz, Natriumtetrametaphosphat durch Reaktion des entspr. Cu-Salzes mit Na_2S od. Hydrolyse von P_4O_{10} mit NaOH</p>	<p><u>Wasserkonditionierung</u> Enthärtung durch Ionenaustausch: Bleichen, Färben v. Textilien, fotografische Bäder, Kesselspeisewasser-Aufbereitung; Phosphat-Impfverfahren: Vermeidung v. Inkrustierungen durch Verhinderung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$-Abscheidung bei Wassernetzen, Warmwasseranlagen, Kühlwassersystemen, zusätzlich Korrosionsschutz <u>Wasch- und Reinigungsmittelindustrie</u> v. allem $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (NTPP), H_2O-Enthärtung, emulsionsstabilisierend, dispergierend, Verstärkung der waschaktiven Stoffe <u>Lebensmittelindustrie</u> Nutzung des Ionenaustauschvermögens (Ca-Bindung) u. d. kolloidchemische Eigenschaften bei Herst. v. Schmelzkäse, Kondensmilch, Milchpulver, Instantpudding, Speiseeis, Magermilchpräparaten, Soßenpulver, Schlagmassen, Gelierregulatoren; Säureträger in Backpulvern; Blutgerinnungsverhinderung bei Blutplasmaherstellung; Zusatz bei Herst. v. Brühwurst u. Pökelerzeugnissen <u>Sonstige Anwendungen</u> Zagnpastaherstellung, Farbherstellung (insbes. Dispersionsfarben) Textilfärberei, Textildruck, Papierindustrie, Ledergerbung, Bohrschlämme bei Erdölbohrungen</p>

Tabelle 7: Herstellung und Verwendung technischer Natrium-Phosphate

2.3.3.2 Düngephosphate

„Die Pflanze lebt von Kohlensäure, Ammoniak (Salpetersäure), Wasser, **Phosphorsäure**, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Kali und Eisen; manche bedürfen Kochsalz.“ Dieser von Justus von Liebig stammende Satz aus dem Jahre 1840 (in „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“) war der Auftakt zur industriellen Herstellung von Mineraldüngern. Die Aufgabe der Mineralstoffdüngung besteht im Ersatz des durch die Ernte bedingten Entzuges an Makro- und Mikronährstoffen (Spurenelemente).

Aufgrund der stabilen Kristallform des Apatits, kann Phosphat von der Pflanze nicht aufgenommen werden. Die Umwandlung in eine pflanzenverfügbare Form erfolgt in einem **Aufschlussprozess**. Als Aufschlussmedium kommt der **Schwefelsäure** (H_2SO_4) seit Beginn der industriellen Revolution eine überragende Bedeutung zu. Der Aufschluss mit Schwefelsäure, bei dem man das so genannte **Superphosphat** erhält, gehört zu den frühen chemisch-industriellen Prozessen.

Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure sind weitere Einsatzstoffe für den nass-chemischen Aufschluss. Daneben gibt es noch die Möglichkeit des trockenen thermischen Aufschlusses (**Glühphosphate**).

Die Bezeichnung **Superphosphat** für das damals bereits bekannte Calciumdihydrogenphosphat wurde im Jahre 1797 von dem englischen Arzt *George Pearson* eingeführt. 1846 begründete der Sodafabrikant *J. Muspratt* in Liverpool die eigentliche Superphosphat-Industrie. In Deutschland erzeugte etwas später der Landwirt *Julius Kühn* Superphosphat aus Knochenmehl und Schwefelsäure. 1855 begann die Firma *Stackmann & Retschy* in Lehrte (Niedersachsen) die fabrikmäßige Produktion von Superphosphat aus Knochenmehl. Zahlreiche Fabrikgründungen folgten, von denen die *Chem. Werke Albert* (gegr. 1858) in Mainz-Amöneburg am längsten bestanden. Auch die *Guano-Werke* gehen auf Firmen zurück (*Ohlendorff'sche und Merck'sche Werke*), die in dieser Anfangsphase gegründet wurden.

1900 wurden weltweit bereits 4,6 Mio. t **Superphosphat** produziert, 1905 waren es bereits 6,3 Mio. t, 1910 9,6 Mio. t, 1920 10,6 Mio. t, 1925 12,2 Mio. t, 1930 16 Mio. t und 1937 17 Mio. t. Haupterzeugerländer waren damals die USA (1936: 3,85 Mio. t), Japan (1936: 1,80 Mio. t), Frankreich (1936: 1,39 Mio. t), Italien (1936: 1,37 Mio. t), Russland (1936: 1,26 Mio. t) und Australien (1936: 1,13 Mio. t). In Deutschland wurden 1936 ca. 1 Mio. t produziert /Welsch, 1981/, /BArch, R 31.02, 2645/.

Als die zur Verfügung stehenden Knochenmengen für die steigende Produktion nicht mehr ausreichten, ging man zu **Rohphosphat** und zeitweise auch Guano über. In Westeuropa spielte ein Nebenprodukt aus thermischen Stahlprozessen als Phosphatquelle eine gewisse Rolle. Andere phosphathaltige Stoffe, wie Nebenprodukte aus der Schlachttierver-

wertung, haben dagegen mengenmäßig keine Bedeutung. In jüngster Vergangenheit werden Abwässer als Phosphat-Quelle genutzt.

Nach dem Vorhandensein der **Makronährstoffe** Stickstoff (**N**), Kalium (**K**), Phosphor (**P**), Magnesium (**Mg**) und Calcium (**Ca**) werden die Mineraldünger unterschieden (Abbildung 4).

Beispiele für **P-Einzeldünger** sind Superphosphat, Hyperphosphat, Glühphosphat, Thomasphosphat, Beispiele für **NP-Dünger** sind Ammoniumphosphat, Nitrophosphat und Beispiele für **PK-Dünger** sind Kaliumphosphat, PK-Mischgranulate.

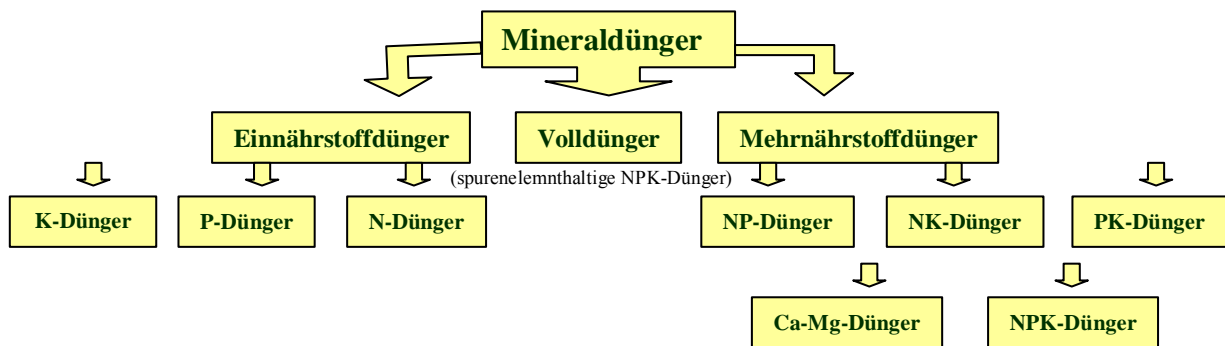


Abbildung 4: Einteilung der Mineraldünger nach den Makronährstoffen

2.3.4 Weitere Phosphorverbindungen

2.3.4.1 Phosphorhalogenide

Von den Halogenverbindungen des Phosphors haben die in Tabelle 8 genannten größere technische und wirtschaftliche Bedeutung:

Bezeichnung	Formel	Verwendung
Phosphortrichlorid	PCl_3	Herst. anderer Cl-Verb. des P; Gewinnung von Chloriden organ. Säuren, phosphoriger Säure bzw. deren Derivate (Di- u. Triester, Blei- u. Zinksalze); Schwermetallphosphite dienen als Stabilisatoren in PVC
Phosphorpentachlorid	PCl_5	Gew. v. Chloriden organ. Säuren, Herst. bestimmter Penicilline
Phosphoroxidchlorid	POCl_3	Gew. v. Chloriden organ. Säuren, Herst. v. Di- u. Triester d. H_3PO_4
Phosphorsulfidchlorid	PSCl_3	Synthese v. Pestiziden
Phosphortribromid	PBr_3	Bromierungsmittel in organ. Chemie

Tabelle 8: Technisch bedeutsamste Phosphorhalogenide und ihre Verwendung

Bis auf PCl_5 sind es Flüssigkeiten (bei Zimmertemperatur). PCl_5 sublimiert bei $160\text{ }^\circ\text{C}$. Charakteristisch für Phosphorhalogenide ist die Reaktionsbereitschaft der P-Halogen-Bindung (P—Cl) mit OH- und NH-Gruppen.

2.3.4.2 Phosphorsulfide

Unter den binären Phosphor-Schwefel-Verbindungen hat lediglich das P_4S_{10} **Tetraphosphordecasulfid (technisch: Phosphorpentasulfid)** relevante wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Es wurde in großem Maßstab hergestellt.

Phosphorpentasulfid ist je nach Reinheit als graubraune oder hellgelbe Pulver- oder Schuppenware im Handel. Verwendung findet es vor allem zur Herstellung von Dithiophosphorsäureestern. Letztere werden aus P_4S_{10} und Hydroxyverbindungen gewonnen.

Zur Herstellung von Streichhölzern wurde früher auch P_4S_3 benutzt. Heute ist die Verwendung für diesen Zweck verboten.

2.3.4.3 Metallphosphide

Fast alle Metalle bilden mit Phosphor so genannte **Metallphosphide**. Dies sind meist kristalline Verbindungen sehr unterschiedlicher Eigenschaften. Man findet zum Beispiel Nichtleiter, Halbleiter oder Phosphide mit metallischen Eigenschaften unter ihnen. Beispiele sind: Na_2P_5 , Na_3P , Li_2P_5 , K_2P , Mg_3P_2 , Ca_3P_2 , Zn_3P_2 , AlP, GaP, Sn_4P_3 , CuP_2 , AgP_3 , Au_2P_3 , TiP, VP, CrP, MnP_3 , FeP_2 , FeP, Fe_2P , Fe_3P , CoP_3 , Ni_6P_5 , ZrP_2 , MoP, TaP_2 , WP_2 , PtP_2 , Th_3P_4 , ThP. Metallphosphide waren bereits im 18. Jahrhundert bekannt.

Aluminiumphosphid (AlP), Zinkphosphid (Zn_3P_2) und Calciumphosphid (Ca_3P_2) dienen als PH_3 -Quelle in Schädlingsbekämpfungsmitteln. Galliumphosphid (GaP) wird in Leuchtdioden mit grünem Licht verarbeitet. Kupfer-, Zinn- und Eisenphosphid wird als Desoxidationsmittel bei der Herstellung der betreffenden Metalle eingesetzt. Magnesiumphosphid (Mg_3P_2) wird zur Sichtbarmachung von Notsignalen auf See benutzt. Das durch Wassereinwirkung erzeugte Phosphan (PH_3) ist tagsüber durch Nebelbildung und in der Nacht durch leuchten sichtbar.

2.3.4.4 Phosphane

Phosphan (früher auch Phosphin) ist PH_3 . Es ist bereits seit dem Ende des 18. Jh. bekannt. **Diphosphan** besitzt die chemische Formel P_2H_4 . Höhere Phosphane als P_nH_{n+2} -Ketten bzw. P_nH_n -Ringe kommen neben $(\text{P}_2\text{H})_x$ (fester Phosphorwasserstoff) vor.

Phosphorwasserstoff (PH₃) ist ein sehr giftiges, farbloses, unangenehm riechendes Gas. Phosphorwasserstoff-Luftgemische sind explosiv. **Diphosphan (P₂H₄)** ist eine stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

Aus Phosphan wird durch Reaktion mit Formaldehyd Trihydroxymethylphosphan (P(CH₂OH)₃) erzeugt. Dieses wird zu Flammenschutzmitteln für Baumwolltextilien verarbeitet.

2.3.4.5 Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Technische Bedeutung haben die in Tabelle 9 aufgeführten **Phosphornitride, Phosphoramide und -imide und Phosphornitrilhalogenide**.

Bezeichnung	Formel	Eigenschaften/Verwendung
Phosphornitride		
	PN P ₃ N ₅	P ₃ N ₅ auch in kristalliner Form, beständig gegen Wasser, saure u. alkalische Lösungen, hohe Schmelzpunkte, im Dampf PN-Moleküle
Phosphoracid	P ₃ N ₂₁	P ₃ N ₂₁ : farblos, explosive Flüssigkeit
Phosphoramide und Phosphorimide		
Phospham	(NPNH) _n	stabiles weißes Pulver, Zwischenprodukt bei Synthes von Phosphornitriden
Phosphorylnitrid	(PNO) _n	weißes Pulver mit Bienenwachsstruktur
Metaphosphimsäure	(PN(OH) ₂) _n	Hydrolyseprodukt der Phosphornitrilchloride
Amidophosphorsäure	PO(OH) ₂ NH ₂	
Pyrophosphorsäure-tetramid	P ₂ O ₃ (NH ₂) ₄	
Triimidotriphosphorsäurepentamid	PO·(NH)(NH ₂) ₂ - PNH(NH ₂)- PONH(NH ₂) ₂	
Phosphornitridamid	(NP(NH ₂) ₂) _n	Düngemittel
Phosphornitrilhalogenide (Phosphazene)		
Phosphornitrilchlorid	(PNCl ₂) ₃	zyclische Polymere, weiß u. fettig, luftbeständig, unlösl. in H ₂ O, lösl. in Benzol u. Tetrachlorkohlenstoff
	(PNCl ₂) ₄	
	Cl(PNCl ₂) _n ·PCl ₄	kurzkettige Polymere, reaktiver als zyclische Polymere
	(PNCl ₂) _n	langkettige Polymere, farblose, weiche, hochelastische Feststoffe, Vorprodukte von Polyfluoralkylphosphazene

Tabelle 9: Technisch bedeutsamste Phosphor-Stickstoff-Verbindungen und ihre Verwendung

Die Derivate der Phosphornitrilhalogenide sind als Lackrohstoffe, Flammenschutzmittel, Öladditive und elektrisches Isoliermaterial einsetzbar.

2.3.4.6 Nichtmetallphosphide

Technische Bedeutung haben nur die Phosphide des Bors, Germaniums und Selens.

Borphosphide haben Kristallstruktur, sind hart und besitzen Halbleitereigenschaften. Beim Erhitzen entsteht B_6P , ein an Luft gegen Alkali und Chlor beständiger Stoff von großer Härte.

Das **Germaniumphosphid** GeP ist ein Halbleiter. Unter den **Selenphosphiden** ist das P_4Se_{10} und das P_4Se_3 (Antiklopffmittel für Benzin) bekannt.

2.3.4.7 Organische Phosphor-Verbindungen

Es existiert eine Vielzahl **organischer Phosphor-Verbindungen**. Die technisch wichtigsten sind:

Phosphorsäureester, Thiophosphorsäureester, Phosphorigsäureester, Phosphonsäuren und deren Derivate, Derivate des Phosphorwasserstoffs sowie organische Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. Phosphane, Halogenphosphane, Phosphonium-Verbindungen, Alkyldentriorganylphosphorane, Phosphanoxide, Phosphansulfide, Phosphinsäuren und deren Derivate, Phosphonige Säuren und deren Derivate, organische Derivate von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, Phosphite.

Aufgrund der Vielseitigkeit der organischen Phosphor-Verbindungen sei an dieser Stelle bezüglich Struktur, Eigenschaften und Verwendung auf die Fachliteratur verwiesen.

2.4 Phosphor-Technologie

Am Anfang der vielfältigen technologischen Abläufe steht die Gewinnung der **Phosphat-Erze** im Tage- oder Tiefbau. Die gewonnenen Roherze werden in Aufbereitungsanlagen zu **Rohphosphaten** angereichert und dann zu den Chemiebetrieben in den verarbeitenden Ländern transportiert.

In Abbildung 5 sind schematisch die grundlegenden Wege der weiteren Verarbeitung der Rohphosphate dargestellt. Die chemische Technologie kennt grundsätzlich zwei Aufschlussverfahren: den **nasschemischen** und den **thermsichen Aufschluss**.

Auf **nasschemischen Weg** gelangt man mittels verschiedener Aufschlusssäuren direkt zu **Düngephosphaten** oder zu **Nass-Phosphorsäure**. Letztere ist ein wichtiges Basisprodukt, überwiegend zur Herstellung weiterer Düngemittel, aber auch zur Produktion von

Tierfutterzusätzen. Auch unaufgeschlossenes, so genanntes weicherdiges Rohphosphat, kann zu Düngern aufgemahlen werden. Durch **thermische Behandlung** können neben **Tierfutterzusätzen** ebenfalls Düngephosphate (in diesem Fall als **Glühphosphate** bezeichnet) hergestellt werden. Auf diesen Verfahrenswegen werden derzeit mehr als 90 % des gewonnenen Rohphosphates im Düngemittel-Sektor eingesetzt.

Etwa 2 % der Rohphosphat-Weltproduktion werden gegenwärtig über die **thermische Reduktion** zu **Elementar-Phosphor** verarbeitet. Aus Phosphor kann man die so genannte **thermische Phosphorsäure** gewinnen.

Aus Phosphor und thermischer bzw. gereinigter Nass-Phosphorsäure stellt die Phosphat-Industrie eine große Palette verschiedener Erzeugnisse her, welche in Abbildung 5 zu **Technischen Phosphaten, Phosphor-Oxiden** und weiteren **Phosphor-Verbindungen** zusammengefasst wurden. Wasch- und Reinigungsmittelzusätze, Wasserkonditionierung und Nahrungsmittelzusätze sind wichtige Anwendungsformen dieser Produkte.

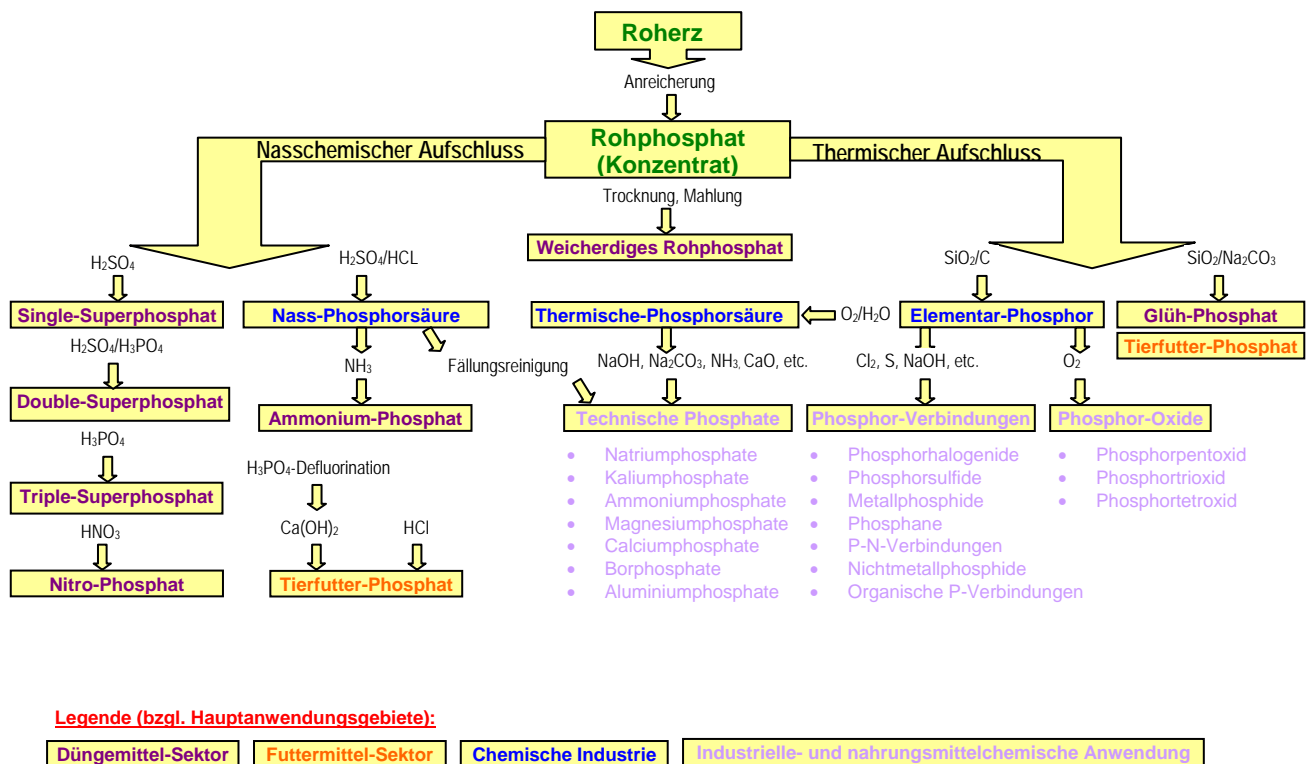


Abbildung 5: Vereinfachtes Fließschema der grundlegenden Technologie für die Verarbeitung von Rohphosphaten

3 HERSTELLUNG VON PHOSPHATKONZENTRAT

3.1 Verfahren

Als abbauwürdig werden Lagerstätten angesehen, wenn mit Hilfe von Anreicherungsverfahren ein P_2O_5 -Gehalt von 30 -38 % erzielt wird (Roherzgehalte zwischen 4 u. 38 %). **Phosphoritlager** haben in der Regel eine Mächtigkeit von wenigen Metern (im Mittel 5 m in Florida, 1,5 m in Marokko), **Apatitlagerstätten** (magmatische oder magmatogene Lagerstätten) hingegen sind um eine Größenordnung mächtiger. Das Abraum-Erz-Verhältnis liegt im Tagebau bei ca. 2 zu 1 (Florida) bis 6 - 7 zu 1 (Idaho).

Im **Tagebau** erfolgt unmittelbar oder nach der Lockerung des Deckgebirges der Abbau mit Großgeräten (Eimerseilbagger, Schaufelradbagger). Das gewonnene **Roherz** wird mittels Wasser hydraulisch durch Rohrleitungen gespült (z. B. Florida) oder mit Lastern, Zügen (z. B. 140 km von Guerir/Marokko aus) oder auch Bandstraßen (z. B. 100 km von Bu Craa/westliche Sahara aus) zur jeweiligen Aufbereitungsanlage transportiert.

Das gewonnene **Roherz** wird in **Aufbereitungsanlagen** zu **Phosphat-Konzentrat** mit der Handelsbezeichnung **Rohphosphat** verarbeitet. Ein unmittelbarer Verkauf des Fördererzes kommt sehr selten vor. Ziel der Aufbereitung ist eine Steigerung des P_2O_5 -Gehaltes, um eine Reduktion des CaO : P_2O_5 -Verhältnisses zu erreichen.

Das bei der Aufbereitung abgetrennte Gestein nennt man **Berge**. Bildet man das Verhältnis von **Abraum plus Berge** zu Konzentrat so ergeben sich Verhältnisse bis zu 25:1.

Die **sedimentären Phosphaterze** (meist locker bis gering verfestigt) werden nass oder trocken (P_2O_5 -Gehalt > 24 %, trockene Erze) aufbereitet.

Die **Trockenaufbereitung** besteht überwiegend aus folgenden Verfahren: Zerkleinerung (Brechen), Absiebung, Mahlung, Trocknung, Windsichtung. Bei der Siebklassierung fällt als Siebüberlauf (> 3 – 5 mm) **Grobberge** an. Nach Mahlung und Trocknung des Siebunterlaufs erfolgt ein weiteres Sieben (bei ca. 0,3 mm) sowie eine Windsichtung bei ca. 0,09 mm. Die Fraktion < 0,09 mm fällt als **Feinberge** an.

Die **Nassaufbereitung** besteht überwiegend aus folgenden Verfahren: Zerkleinerung, Nassabsiebung, Zyklonierung, Entwässerung, Trocknung. Der Siebüberlauf der nassen Absiebung (> 3 - 5 mm) stellt **Grobberge** dar. Der Siebunterlauf wird in einer Läutertrommel weiter aufgeschlossen und wird dann in mehrstufigen Hydrozyklonen bei 0,07 bis 0,08 mm klassiert. Das Feinkorn (Zyklonüberlauf) wird eingedickt; es fällt toniger **Schlamm** an. Das Konzentrat (Zyklonunterlauf) wird in Schleudern entwässert und getrocknet.

Erze mit niedrigem P_2O_5 -Gehalt und fein verwachsenen Begleitmineralen werden **nass aufbereitet und flотиert**. Abbildung 6 zeigt einen vereinfachten Verfahrensablauf. Aus der Eindickung des phosphorarmen Zyklonüberlaufes (Feinkornfraktion) entsteht **Schlamm**. Zusätzlich fallen **Abgänge aus der Flotation** (Schwimmgut) an.

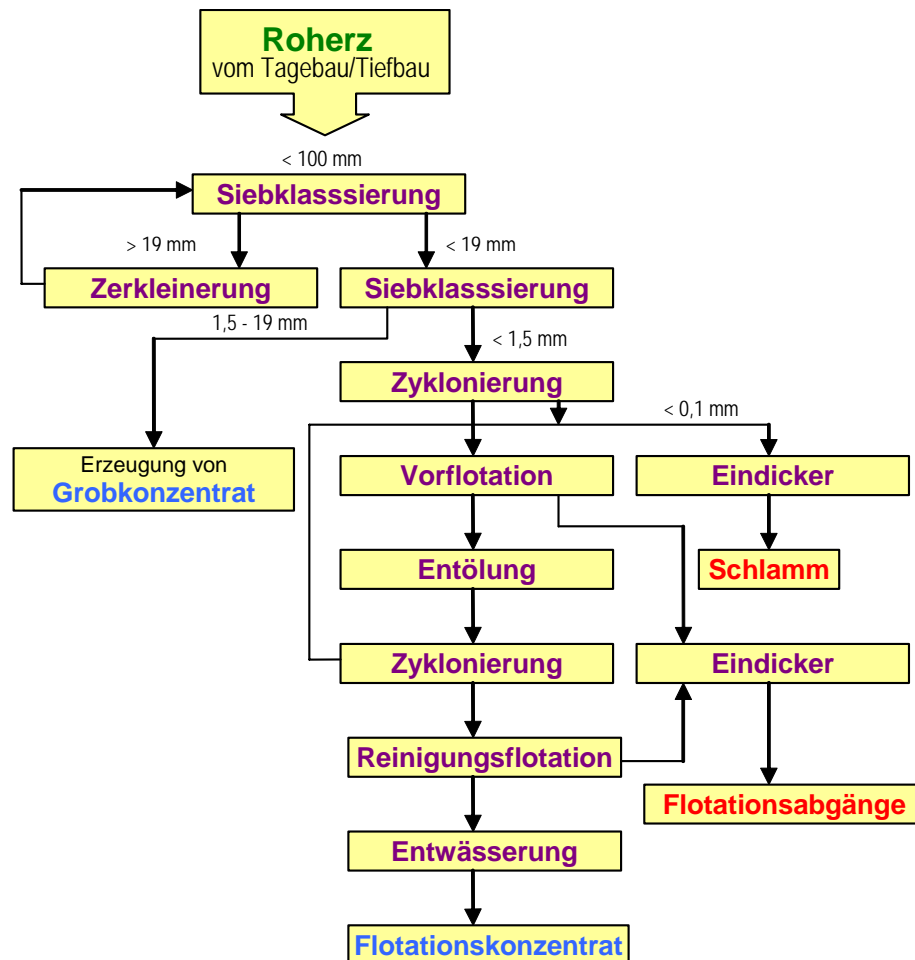


Abbildung 6: Flussbild einer Nassaufbereitung von Phosphaterz mit Flotation (Florida) /Wagner et al., 1999/

Zur Vermeidung von Feinstkornverlusten wird auch versucht, die Phosphatmatrix direkt mit Schwefelsäure aufzuschließen.

Bei sedimentären Erzen mit hohem organischen und/oder Kalzit-Gehalt (z. B. Youssoufia/Marokko) und bei denen ein Teil des Kalzits von Phosphoriten eingeschlossen ist, findet eine **Kalzination** (800 -900 °C) und meist auch **Hydratation** statt. Es werden sowohl aufbereitete als auch nicht aufbereitete Erze kalziniert. Durch Wasserzusatz bilden sich **Hydroxide**, die durch Klassierung vom Konzentrat getrennt werden.

Bei den sich überwiegend in Hartgesteinen befindlichen **magmatischen Phosphaterzen** erfolgt die Aufbereitung in mehreren Brech- und Mahlstufen sowie einer Zyklonierung. Daran schließt sich die Flotation als **Hauptaufbereitungsverfahren** an.

3.2 Nebenprodukte und Rückstände

Allgemein fällt zunächst **Abraum** an. Bei der **Trockenaufbereitung** von sedimentären Phosphaterzen (Phosphorit) fällt **Grobberge** (> 3 – 5 mm) sowie **Feinberge** (< 0,09 mm) mit vorwiegend Karbonat- und Tonbestandteilen an.

Bei der **Nassaufbereitung** von Phosphorit fällt **Grobberge** (> 3 – 5 mm) sowie **Schlamm** (< 0,07 – 0,08 mm) an.

Bei der **Nassaufbereitung mit Flotation** sammeln sich Eindickungs-Rückstände in **Schlammteichen**. Des Weiteren anfallende **Flotationsabgänge** sind stark quarzhaltig.

Bei der **Kalzination** werden **Hydroxide** vom Konzentrat abgetrennt.

Bei der **nassen Aufbereitung** von **magmatischen Phosphaterzen** fallen bei der Entschlammung und Flotation ebenfalls **Schlämme** an.

Aus den Abgängen der Aufbereitung von magmatischen Phosphaterzen wird **Kalzit** als Nebenprodukt zur Verwendung als Dünger sowie in der Zementindustrie gewonnen.

Das Prozesswasser wird in der Regel im Kreislauf geführt. Es können **Prozesswasser-Rückstände** anfallen.

Im Allgemeinen werden die **Aufbereitungsabgänge** aufgehaldet oder zur Rekultivierung der Tagebauflächen verwendet.

Die pro Tonne aufbereiteten Roherz anfallenden **Aufbereitungsrückstände** variieren von Anlage zu Anlage. Tabelle 10 zeigt entsprechende Mengenbilanzen an 4 Beispielen.

Lagerstätte	Masse-Anteil [%]			
	Schlämme	Flotationsabgänge	Abgänge gesamt	Konzentrat
Zentral-Florida (USA)	28,2	42,0	70,2	29,8
Florida (USA)	33,7 (30)	36,6 (9,1)	70,3 (39,1)	29,7 (60,9)
Jacupiranga (Brasilien)	18,0	71,0	89,0	11,0
Araxa (Brasilien)	32,0	46,5	78,5	20,3

Tabelle 10: Mengenbilanzen von Aufbereitungsanlagen verschiedener Lagerstätten, bezogen auf 100 % Aufgabegut (Roherz); Klammerangaben Florida: P₂O₅-Anteil /Wagner et al., 1999/

Die Aufbereitungsabgänge sind in ihrer Summe (Schlämme + Flotationsabgänge) in jedem Fall deutlich höher als die gewonnenen Konzentrate (Rohphosphate).

In /Wagner et al., 1999/ wurden die Mengenverhältnisse einschließlich des direkt beim Abbau entstehenden Abraums, bezogen auf das Jahr 1994, anhand von 61,5 % der Rohphosphat-Weltproduktion analysiert (Basis: 100 % Roherz): 229 % Abraum (davon 79 % genutzt), **68 % Aufbereitungsabgänge (gesamt)**, 32 % Konzentrat. Die zugehörigen Absolutmengen betragen: 227,3 Mio. t Rohförderung (Roherz), 154,8 Mio. t Abgänge.

4 HERSTELLUNG VON PHOSPHOR

4.1 Allgemeines

Die industrielle **Phosphorproduktion** begann Mitte des 19. Jahrhunderts in England (*Fa. Albright & Wilson*) und einige Jahre später auch in Deutschland (in Griesheim). Aus **Phosphorsäure** wurde durch Zugabe von Kohle oder Holzkohle bei direkter oder indirekter Befeuerung Phosphor aus feuerfesten Ton-Retorten destilliert.

1829 veröffentlichte *F. Wöhler* ein Verfahren mit höheren Ausbeuten, wonach eine Mischung aus **Phosphorit** und Kohle mit Kieselsäure erhitzt wurde. Mit der Einführung des Elektroofens (elektrothermisches Verfahren – Patent für den Engländer *Readman* 1888) begann die Phosphorproduktion im Tonnenmaßstab. 1893 wurde der erste 80-kW-Einphasenofen in Oldbury durch *Albright & Wilson* errichtet.

Die erste deutsche elektrothermische Phosphorproduktion wurde am 25.10.1900 in **Bitterfeld** aufgenommen. Ab 1925 wurde in *Bitterfeld* erstmals mit einem Dreiphasen-Drehstromofen (3000 kW) produziert. 1927 folgten vier Dreiphasen-Drehstromöfen (je 10.000 kW) in **Piesteritz** an der Elbe (*Fa. IG*). Mit einer Jahreserzeugung von ca. 20.000 t Phosphor war Deutschland bis zum 2. Weltkrieg einer der weltgrößten Phosphorproduzenten.

1946 wurden die Anlagen in *Bitterfeld* und *Piesteritz* demontiert. Nach dem Krieg nahm die Phosphorerzeugung einen großen Aufschwung der sich auch in Deutschland durch zahlreiche Elektroofenerrichtungen äußerte. Der 1956 in **Knapsack** errichtete Phosphorofen mit 50.000 kW war viele Jahre lang der größte Phosphorofen der Welt. In den 60er Jahren wurden Öfen mit einer Leistung bis zu 70.000 kW pro Ofen errichtet (1968 bei *Hoechst* in *Knapsack*).

Wurde der im 19. Jh. produzierte elementare Phosphor vor allem zur Streichholzherstellung benutzt, so rückte nach dem ersten Weltkrieg die Weiterverarbeitung zu Phosphorsäure in den Vordergrund, welche zu Phosphorsalzen für die Wasseraufbereitung, Futtermittelindustrie, Lebensmittelindustrie, Reinigungsmittelindustrie, sowie den Waschmittelsektor weiterverarbeitet wurde. Vor allem durch die Einführung synthetischer Waschmittel nahm ab 1940 die Phosphorproduktion stark zu und erreichte zu Beginn der siebziger Jahre ihren Höhepunkt (vgl. Abbildung 7). Eine Produktionsabnahme erfolgte durch die Begrenzung des Einsatzes phosphathaltiger Waschmittel und durch die Entwicklung neuer Reinigungsverfahren für Nassphosphorsäure, die dadurch an vielen Stellen thermische Säure ersetzen konnte.

1977 wurden z. B. 85 % der Phosphorweltproduktion zur Herstellung thermischer Phosphorsäure eingesetzt und 15 % zur Herstellung von Phosphorchloriden, Phosphorpentasulfid, rotem Phosphor, Phosphorpentoxid und phosphorhaltigen Legierungen.

Die Phosphor-Welterzeugung ist in Abbildung 7 dargestellt.

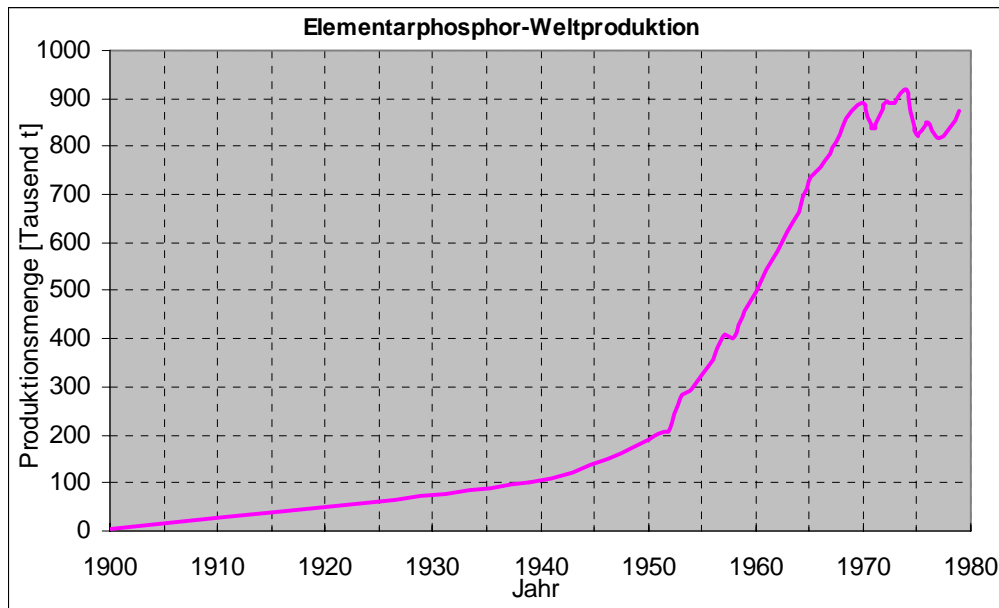


Abbildung 7: Weltproduktion von elementarem Phosphor (1900 – 1979) nach /Ullmann, 1979/ und /Winnacker und Küchler, 1982/

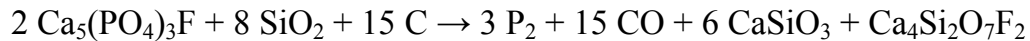
4.2 Technologie

4.2.1 Prinzip

Die Herstellung von elementarem Phosphor im großtechnischen Maßstab wurde und wird allein nach dem von *Wöhler* angegebenen Prinzip (siehe Kapitel 4.1) betrieben. Dabei wird Apatit oder Phosphorit mit Koks und Kies in elektrischen Niederschächtföfen bei 1400 bis 1500 °C umgesetzt.

Andere Verfahren, die z. B. in den USA (mit Kohlenstaub vermischtes brikettiertes Rohphosphat wird unter Zugabe von Koks und Sand durch Einblasen von Heißluft im Hochofen reduziert) und der Schweiz (Reduktion von Rohphosphat mit Kohlenstoff-Überschuss im elektrischen Ofen unter Bildung von gasförmigem Phosphor (P_4), Kohlenmonoxid (CO) und flüssigem Calciumcarbid (CaC_2)) angewendet wurden, konnten sich nicht durchsetzen.

Die einzelnen chemischen Prozesse sind sehr komplex und theoretisch schwierig erklärbar. Die **Bruttoreaktionsgleichung** der Reduktion von **Fluorapatit** mit Kohlenstoff in Gegenwart von Kieselsäure lautet:



Neben dem P₂-Gas entsteht bei hoher Abkühlungsgeschwindigkeit der vom Phosphor befreiten Schmelze ein Glas, bei langsamem Abkühlen u. a. CaSiO₃ (Pseudo-Wollastonit) und Ca₄Si₂O₇F₂ (Cuspidin).

4.2.2 Rohstoffeinsatz

4.2.2.1 Stückigmachen von Rohphosphaten

Zur Gewährleistung einer genügend hohen Gasdurchlässigkeit im Reduktionsofen müssen die Ausgangsprodukte eine ofengerechte Körnung aufweisen. Während Koks und Kies bereits körnig bezogen werden können, muss die **stückige Form** der einzusetzenden **Rohphosphate** erst erzeugt werden. Bevorzugt werden eisenarme SiO₂-haltige Rohphosphate.

Früher wurde die Pebblefraktion aus Florida-Phosphat herausgesiebt. Da diese stückigen Rohphosphate in der Natur nur begrenzt vorkommen (stückige stark CaCO₃-haltige Rohphosphate aus Tunesien und dem Karatau-Gebiet in Russland sind unerwünscht), ging man mit dem Anstieg der Phosphorproduktion dazu über, feinkörnige sandige und pulvrige Phosphate in **Formlinge** zu überführen. Folgende Verfahren werden hierfür angewandt:

- Verpressen der Rohphosphate mit anschließendem Sintern bei Verbrennung organischer Bestandteile
- Mahlen der Rohphosphate und bei ca. 1350 °C Sintern im Drehofen unter Zugabe von 10 % Sinterstaub
- Pelletherstellung auf Granuliertellern mit anschließender Calcinierung mit oder ohne Bindemittelzusatz (Tonschlempe, Elektrofilterstäube u. Phosphorschlammrückstände aus Phosphorofen-Prozess, Wasserglas, Sulfitablauge); Alkaliphosphatzugabe an Wasser für Granulierung; Beheizung der Sinteraggregate (Lepol-Roste, Dwight-Lloyd-Bänder, Schachtöfen, Drehöfen, Kipposte) durch Phosphorofen-Abgas (Sinterrost-Technik nach *Hoechst*)

Beim **Stückigmachen der Rohphosphate** können mit den angegebenen Verfahren folgende **Rückstände** entstehen: **Verkrustungen der Drehofenwänden, Abgase.**

4.2.2.2 Kohlenstoff

Kohlenstoff wird als normaler Hüttenkoks oder als Formkoks, der aus sonst nicht verkoksbarer Kohle hergestellt wird, zugesetzt. Die Anforderungen an den Koks ist ein niedriger Aschegehalt (< 15 %), vor allem in Bezug auf Eisen, um Schlacke- und Ferrophosphoranfall niedrig zu halten. Die Körnung muss der der Rohphosphate (5 – 25 mm) und des Kieses ähneln (10 - 45 mm).

4.2.2.3 Siliciumdioxid

SiO₂ wird in Form von Kies zugesetzt unter Berücksichtigung des SiO₂-Gehaltes der Rohphosphate. Um auch hier die Ferrophosphor-Erzeugung niedrig zu halten, wird eisenarmer Kies mit SiO₂-Gehalten > 98 % verwendet.

4.2.2.4 Elektrodenmasse

Beim Einsatz von *Söderberg*-Elektroden wird ca. 0,05 t Elektrodenmasse pro t Phosphor benötigt. Die Elektroden werden durch Mischen von 20 - 25 % Teer oder Pech, 30 - 35 % Koksstaub und 40 – 50 % feinkörnigen calcinierten Anthrazit hergestellt.

4.2.2.5 Rohstoff-Zusammensetzung

In Tabelle 11 sind die, zwei Literaturstellen entnommenen, Ausgangsstoffe sowie ihre Einsatzmenge für die Beschickung eines modernen Phosphorofens angegeben. Zur Vervollständigung enthält die Tabelle auch die entstehenden Nebenprodukte und Rückstände, auf welche im Kapitel 4.3 noch näher eingegangen wird.

Ausgangsstoffe	Nebenprodukte und Rückstände
8,00 t Rohphosphat (31 % P ₂ O ₅)	7,70 t Calciumsilikatschlacke (90 % CaSiO ₃)
2,80 t Kies (97 % SiO ₂)	0,15 t Ferrophosphor (22 % P)
1,25 t Koks (90 % fixer C)	2500 m ³ Abgas (85 % CO)
0,05 t Elektrodenmasse (ungebrannt)	0,1 t Elektrofilterstaub (20 % P ₂ O ₅)
	5-7 m ³ Abwasser

Tabelle 11: *Ausgangsstoffe und anfallende Produkte und Rückstände zur Erzeugung von 1 Tonne elementarem gelben Phosphor in einem modernen Großofen bei Einsatz eines durchschnittliches Rohphosphates (Florida) /Winnacker und Kuchler, 1982/, /Ullmann, 1979/*

Demnach werden ca. 8 % der Ausgangsstoffe als Hauptprodukt gewonnen.

4.2.3 Verfahren

4.2.3.1 Herstellung von weißem Phosphor

Eine vereinfachte Darstellung einer Fabrikationsanlage zur Herstellung von **weißem Phosphor** nach dem Verfahren von *Hoechst* zeigt Abbildung 8. Die Fabrikationsanlage setzt sich aus den folgenden drei wesentlichen Komponenten zusammen:

- dem elektrischen Phosphorofen mit den in Deutschland gebräuchlichen *Söderberg*-Elektroden, der Materialzuführung (Möllerbunker), dem Schlacken- und Eisenabstich und der Ofengas-Austrittsöffnung
- dem Ofengasreinigungssystem (Staubabsetzkammern, Elektrofilter) mit den Einrichtungen zur Abführung des Filterstaubes
- der Kondensationsanlage mit den Sammelgefäßen für den erzeugten Phosphor und der Abführung des gereinigten Ofengases (Abgas)

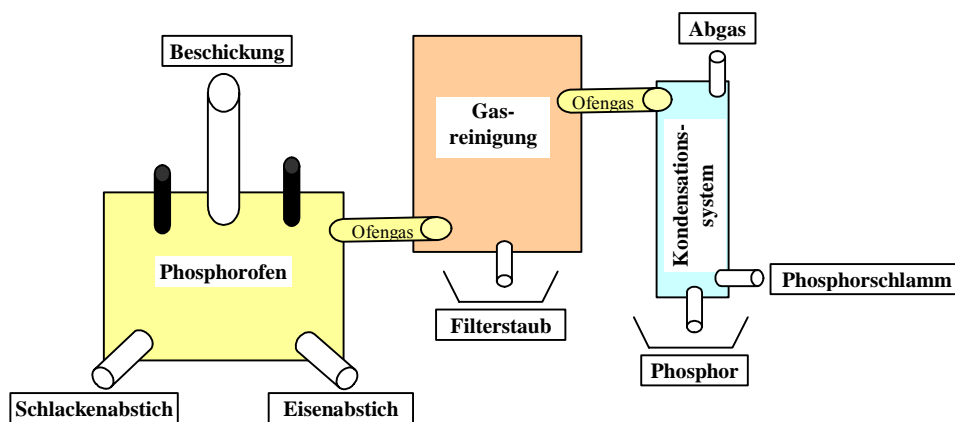


Abbildung 8: *Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von Elementarphosphor (Verfahren von Hoechst), nach /Ullmann, 1979/*

Das der Gasreinigung zugeführte **Ofengas** enthält ca. 400 g/m³ Phosphor, 40 g/m³ Staub, des weiteren Kohlenmonoxid (85 %) und Stickstoff sowie geringe Mengen an Wasserdampf und niedrigen Kohlenwasserstoffen.

Der **Niederschlag des Phosphors** im Kondensationssystem wird durch Einspritzen von Wasser erreicht (adiabatisch betriebene Sprühtürme). Der flüssige Phosphor sammelt sich am Turmboden (Warmturmwanne), getrennt vom **Phosphorschlamm**. Das überstehende Wasser wird im Kreis geführt. Das vor allem durch Fluorverbindungen verunreinigte **Umlaufwasser** muss ständig erneuert werden.

Bei manchen Anlagen wird der im abströmenden Gas enthaltene Phosphor durch eine nachgeschaltete **Kalkkondensationsstufe** (ebenfalls Sprühtürme) zum Großteil in fester Form ausgeschieden (Minimalverluste bei ca. 0,1 %). Dieses Vorgehen schließt auch einen Reinigungseffekt für das Abgas mit ein. Die Gelbfärbung des elektrothermisch gewonnenen Phosphors resultiert wahrscheinlich aus dem geringen Gehalt an nicht stöchiometrisch zusammengesetzten Phosphoroxiden. Eine durchschnittliche Zusammensetzung von gelbem elektrothermisch gewonnenem Phosphor ist in Tabelle 12 zu sehen.

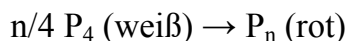
Gelber Phosphor		Roter Phosphor		
		Verbindung	stabilisiert	unstabilisiert
Verbindung	Anteil [%]		Verbindung	Anteil [%]
P _{weiß}	99,6	P _{rot}	99	99
H ₂ O	0,3	P _{weiß}	-	-
S	< 0,05	Phosphors.	-	0,7
As	0,01	Fe ₂ O ₃	0,08	0,08
Fe	0,005	MgO	0,7	-
Pb	0,0005	Cl	0,02	0,02
Benzollösl.	0,025	H ₂ O	0,2	0,2
Benzolunlösl.	0,01			

Tabelle 12: Zusammensetzung von elektrothermisch gewonnenem gelben und roten Phosphor /Ullmann, 1979/

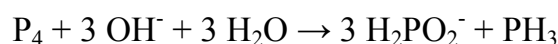
Auf Verfahren, welche hauptsächlich im Ausland eingesetzt wurden, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

4.2.3.2 Herstellung von rotem Phosphor

Roter Phosphor wird durch eine exotherme monotrope **Umwandlung aus weißem Phosphor** oberhalb 200 °C gebildet (vgl. Tabelle 5):



Vor der in Kugelmühlen stattfindenden Umwandlung wird der Phosphor auf 100 - 180 °C erhitzt. Dabei strömt Wasserdampf aus der vorhergehenden Charge zusammen mit einer kleinen Phosphordampfmenge über die geöffnete Hohlwelle der Kugelmühle ab (**Abgas**), wobei der Phosphor über einen Kondensator zurück gewonnen werden kann. Nach der in zwei Temperaturstufen verlaufenden Umsetzung wird der mit Wasser abgekühlte Phosphor vermahlen. Ca. 0.1 % des weißen Phosphors bleiben erhalten. Dieser wird in Rührgefäßen durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) entfernt:



Der beim Trocknen des Phosphors mittels dampfbeheizten Walzen- und Etagentrocknern in Waschtürmen abgeschiedene **Flugstaub** geht in den Prozess zurück.

Zur Oxidationsverhinderung (Stabilisierung) werden dem roten Phosphor verschiedene Stoffe zugesetzt, wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Metallsalze von Phosphon- und Phosphinsäuren, Melamin-Formaldehydharze. Früher benutzte man zunächst Kalk, seit 1925 MgO und später auch PbO und Al₂O₃.

Das Verfahren wurde seit 1936 in *Bitterfeld* und seit 1953 in *Knapsack* angewendet. Vor Einführung der Kugelmöhlen wurden Autoklaven eingesetzt.

4.3 Nebenprodukte und Rückstände

4.3.1 Schlacke

Wie aus Abbildung 8 ersichtlich ist, wird die heiße **Schlacke** durch Abstichöffnungen im Unterteil des Phosphorofens abgestochen. Bis auf das Eisen finden sich in ihr die meisten Verunreinigungen wieder. Unterhalb der Schlacke sammelt sich aufgrund seiner höheren Dichte (6,2 gcm⁻³) der Ferrophosphor an.

Die Schlacke besteht zum größten Teil aus **Calciumsilikat (CaSiO₃)** – vgl. Tabelle 11. Je nach Abkühlungsgeschwindigkeit (abruptes Abkühlen durch Wasseraufgabe) bildet sich **Stück- oder Granulatschlacke**. Die stückige Form kann im Straßenbau verwendet werden, die granulierten Schlacke als Füll- und Dämmstoff, zur Aufschüttung von Wegen und Plätzen, evtl. auch zu Leichtbausteinen verarbeitet werden. Nach /Winnacker und Küchler, 1982/ gab es in den ehemaligen „Ostblockländern“ auch eine Verwendung als Zuschlagstoff bei der Zementherstellung, als Poliermittel und in der Keramikindustrie. Ferner sind in /IAEA, 2003/ folgende Verwertungsmöglichkeiten angegeben: Zuschlagstoff für Asphalt- und Portlandzement-Herstellung, Dachschindelproduktion, für Klärbehälter, bei der Herstellung von Steinwoll-Isolationen, Einsatz als Eisenbahn-Schotter, Stabilisatormaterial für Viehhöfe.

Eine **Verwertung** großer Schlackemengen, ähnlich der Hochofenschlacke, konnte sich, ebenso wie eine Energierückgewinnung, nicht durchsetzen. Deshalb wurde Schlacke auch auf **Deponien** beseitigt (es lagern z. B. ca. 6,5 Mio. t auf der Deponie *Knapsack*).

Beispiele von chemischen Analysen der Ofenschlacke zeigt Tabelle 13.

Verbindung	Anteil [%]		Verbindung	Anteil [%]		Verbindung	Anteil [%]	
P ₂ O ₅	1,0	0,7	SiO ₂	43,2	43,3	Na ₂ O	0,8	0,5
CaO	48,1	48,2	Al ₂ O ₃	2,6	2,4	K ₂ O	0,4	0,2
F	3,2	2,8	Fe ₂ O ₃	0,1	0,2	MgO	0,5	.

Tabelle 13: Beispiele für die Zusammensetzung von Phosphorofen-Schlacken, 1. Spalte aus /Winnacker und Küchler, 1982/, 2. Spalte (Fa. Knapsack) aus /Ullmann, 1979/

4.3.2 Ferrophosphor

Am tiefstgelegenen Abstichloch des Phosphorofens wird der **Ferrophosphor (Fe₂P)** abgelassen. Er fließt in Sandbetten, wo er nach der Erstarrung gebrochen wird, oder in Zwischentiegel, wo er über ein Gießband zu Masseln (Platten) verformt wird.

Ferrophosphor mit niedrigen Si-Gehalten wird zur Herstellung von phosphorreichen Legierungen benutzt. Ferrophosphor mit wenig Phosphorgehalt kann bei der Verhüttung phosphorarmer Eisenerze zugeschlagen werden, in der Stahl- und Gießereiindustrie zur Herstellung von Spezialstählen Verwendung finden oder zur Aufstockung des Phosphorgehaltes der Thomasschlacke bei der Thomasstahlherstellung hergenommen werden. Auch eine Metallrückgewinnung (Vanadium, Chrom) wird vereinzelt durchgeführt. Für die gemahlene oder verdünte Form ist auch der Einsatz als Strahlenschutzbeton (abschirmende Wirkung des Eisens) beschrieben sowie die Substitution von Zinkstaub in Korrosionsschutzfarben. Tabelle 14 zeigt Zusammensetzungsbeispiele von Ferrophosphor.

Verbindung	Anteil [%]		Verbindung	Anteil [%]	
P	26,6	20,0	Cr	0,2	0,2
Si	0,3	9,5	V	0,6	0,5
F	4,5	5,8	Mn	0,5	0,7

Tabelle 14: Beispiele für die Zusammensetzung von Ofenschlacken /Ullmann, 1979/
1. Spalte: Fa. Knapsack, hochprozentig, 2. Spalte: Fa. Knapsack, niederprozentig

4.3.3 Filterstaub

Vorwiegend entsteht der **Ofengasstaub** aus Nebenreaktionen (Sekundärstaub). In neuerer Zeit werden ca. 98 – 99 % der in den Ofenabgasen enthaltenen Staubpartikel über ein aus zwei hintereinander geschalteten Kammern (z. B. *Cottrell*-Apparate) bestehendes elektrostatisches Gasreinigungssystem abgeschieden. Um eine Kondensation von Phosphor zu vermeiden, werden die Kammern beheizt. Der abgeschiedene Staub wird kontinuierlich in Staubkammern ausgetragen und aus diesen diskontinuierlich (Gasschleuse) oder kontinuierlich (Tauchung) abgeführt und mit Wasser angerührt. Die so entstandene **Maische** kann **rückgeführt** und aufgrund ihres hohen Gehaltes an Alkalisalzen u. löslichem P₂O₅ nach Aufschlammung mit H₂O als Bindemittel bei der Agglomeration der feinkörnigen Rohphosphate (Phosphatformlinge) verwendet werden (vgl. Kap. 4.2.2.1). Der Austrag des **nicht rückgeführten Staubes** kann über eine Trocknungseinheit (Hochdruck-Filter-Trockner) und einen Brennofen, wo der klumpige Staub bei Temperaturen bis zu 750 °C kalziniert wird, erfolgen (**kalzinierter Staub**).

Wird ohne Staubabscheidung gearbeitet, dann ist der Staub in einem bei der Kondensation entstehenden **Phosphor-Phosphorschlamm-Gemisch** enthalten. Der bei der Erzeugung von **rotem Phosphor** anfallende **Flugstaub** wird rückgeführt.

Eine Verwendung von Filterstaub als Düngemittel wird in der Literatur für die USA angegeben. Tabelle 15 enthält 2 Beispiele für die Zusammensetzung von Elektrofilter-Staub.

Verbindung	Anteil [%]		Verbindung	Anteil [%]	
P ₂ O ₅	25,1	16,9	Fe ₂ O ₃	3,1	1,4
CaO	8,3	12,2	Na ₂ O	4,6	4,5
F	9,4	3,6	K ₂ O	11,0	11,3
SiO ₂	33,4	36,6	C _{fix}	.	0,8
Al ₂ O ₃	2,1	2,4			

Tabelle 15: Beispiele für die Zusammensetzung von Elektrofilter-Staub, 1. Spalte (Durchschnittsanalyse) aus /Winnacker und Kuchler, 1982/, 2. Spalte (Fa. Knapsack) aus /Ullmann, 1979/

4.3.4 Phosphorschlamm

In der Wärmerturmwanne bildet sich aus in der Gasreinigung nicht abgeschiedenem Staub, vorhandenen Phosphorresten und Wasser eine als **Phosphorschlamm** bezeichnete Emulsion, die sich zwischen dem produzierten Phosphor und dem Deckwasser befindet (vgl. hierzu auch Kap. 4.2.3.1). Die sich primär bildende Kieselfluorwasserstoffsäure wird in der Kondensationsanlage hydrolysiert und stabilisiert den Schlamm.

Früher wurde der Schlamm in **Absetzteiche** geleitet. Im Zuge der Phosphorsäure-Herstellung kann der Schlamm in Rührgefäßen mit Phosphor vermischt und gemeinsam verbrannt werden, was allerdings die Qualität der thermischen Phosphorsäure verschlechtert und daher nur gelegentlich angewandt wurde.

Heute gibt es zwei Methoden der Schlammaufbereitung. Bei der einen wird der Schlamm zentrifugiert und ein sehr phosphorreicher Schlamm dem Ofen wieder wasserfrei zugeführt. Nach der zweiten Methode wird der Phosphor aus dem Schlamm über Druckfilter filtriert. Im Rückstand wird der noch enthaltene Phosphor durch Wasserdampfdestillation verflüchtigt und in Röhrenkondensatoren niedergeschlagen. Der jetzt phosphorfreie **Rückstand** kann zusammen mit Elektrofilterstaub einer Sinteranlage für Rohphosphate zugeführt werden (vgl. Kap. 4.2.2.1). Wenn es die Ofenkonstruktion gestattet, kann der Schlamm auch in dessen Ausgänge rückgeführt werden. Das heiße Ofengas treibt Wasser sowie Phosphor aus und die Rückstände gelangen in den Elektrofilterstaub.

4.3.5 Phosphorabwasser

Das **Abwasser des Phosphorofen-Prozesses** setzt sich aus dem in der Warm- und Kaltkondensation anfallenden Wässern, dem Deckwasser der Phosphor-Lagertanks sowie dem Druckwasser, das zum Transport des Phosphors dient, zusammen.

Das Abwasser führt auch Phosphatschlamm mit, in welchem sich noch Phosphor in emulgierter Form befindet. Die **Schlammabtrennung** erfolgt bei gleichzeitiger Neutralisation des Abwassers mit Kalk (Fluoridabtrennung als CaF_2) in Absitzbecken oder *Dorr-Eindickern*. Der sich absetzende Phosphorschlamm wird analog Kap. 4.3.4 verwertet, das Klarwasser durch Chlor oder Bleichlauge vom Restphosphor befreit.

Ein anderes Verfahren zur Abwasseraufbereitung besteht in der **Filtration**, wobei die Phosphortropfchen von der emulsionsstabilisierenden Kieselsäure-Haut befreit werden und sich damit im Filtrat sauber absetzen. Der noch im Abwasser befindliche Restphosphor wird wie bei der vorangegangenen Methode durch Chlorierungsmittel zerstört.

Das auf die eine oder andere Weise vom elementaren Phosphor befreite Abwasser kann nun einer **Kläranlage** zugeführt werden.

4.3.6 Abgas

Das als **Abgas** abgeführte getrocknete Ofengas hat nach Verlassen des Waschturms für die Kaltkondensation folgende Zusammensetzung: 85 – 90 % CO , 3 – 8 % N_2 , 4 – 6 % H_2 , 1 % CH_4 , 1 % CO_2 .

Es kann als Brenngas bei der Sinterung der Phosphatformlinge (vgl. Kap. 4.2.2.1) eingesetzt werden und im Falle der Phosphorweiterverarbeitung an Ort und Stelle bei der Herstellung von Phosphatsalzen. Abgas entsteht auch bei der Erzeugung von **rotem Phosphor**.

4.3.7 Vanadium

Marin-sedimentäre Phosphate enthalten max. 0,2 % V_2O_5 , welches gewonnen werden kann. Ca. 4 % der **Vanadium**-Weltproduktion stammen gegenwärtig aus dieser Quelle.

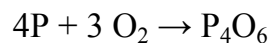
4.3.8 Rückstände beim Stückigmachen der Rohphosphate

Beim Stückigmachen der Rohphosphate entweichen **Abgase** und es gibt Freisetzungen über **Abwasserströme**. Außerdem können mit den angegebenen Verfahren **Verkrustungen der Drehofenwänden** entstehen.

5 HERSTELLUNG VON PHOSPHOROXIDEN

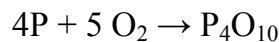
5.1 Verfahren

Phosphortrioxid (P₄O₆) kann man durch Verbrennen von weißem Phosphor bei 46 – 50 °C in einem Quarzrohr bei beschränktem Luftzutritt erzeugen:



Beim Erhitzen auf 210 °C über mehrere Tage disproportioniert es in roten Phosphor und **Phosphortetroxid (P₂O₄)**. Daneben entstehen weitere **Phosphor III/V-Oxide (P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉)**.

Das technisch bedeutsame **Phosphorpentoxid P₂O₅** wird durch Verbrennung von Phosphor mit Luft- bzw. Sauerstoffüberschuss erhalten:



Großtechnisch wird reiner flüssiger Phosphor in einem speziellen Brenner unter Luftzugabe verbrannt. Die Verbrennung erfolgt in einer wassergekühlten Edelstahlkammer bei ca. 2000 °C. Als Brennkammer kann eine Kammer wie zur Phosphorsäure-Herstellung benutzt werden (siehe Abbildung 10). Durch eine dünne Schicht von niedergeschlagenen P₂O₅-Dämpfen, die sich in langkettige Polyphosphorsäure umwandeln, wird die Brennkammerwandung geschützt.

Die Kondensationsabscheidung der etwa 900 °C heißen P₄O₁₀-Dämpfe erfolgt an den wassergekühlten Brennkammerwänden oder in nachgeschalteten Beruhigungskammern. P₄O₁₀ wird als weißes, trockenes Pulver abgeschieden.

5.2 Nebenprodukte und Rückstände

Ca. 5 % des erzeugten P₄O₁₀ gehen ins **Abgas**, welches außerdem einen O₂-Restgehalt von 4 % hat. Die Abgase werden in Abscheidesystemen (z. B. Venturiwäscher) mit Phosphorsäure ausgewaschen. Die Abgaswäsche kann auch in einer Phosphorsäure-Anlage (Erzeugung thermischer Phosphorsäure: siehe Kap. 6.2.3.1) erfolgen.

Falls für die Abgaswäsche Nassphosphorsäure benutzt wird, ist der **Anfall radiologisch relevanter Rückstände** möglich.

6 HERSTELLUNG VON MONOPHOSPHORSÄURE

6.1 Allgemeines

Die **Monophosphorsäure (Orthophosphorsäure) H_3PO_4** kann nach dem nassen (**Nassphosphorsäure**) oder dem thermischen Aufschlussverfahren (**Thermische Phosphorsäure**) hergestellt werden (vgl. Kap. 2.3.2).

Beim **thermischen Verfahren** schließt man das Rohphosphat mit **Kieselsäure und Koks im elektrischen Widerstandsofen** (Phosphorofen) auf (vgl. Kap. 3) und verbrennt den dabei entstehenden elementaren Phosphor zu Tetraphosphordecaoxid P_4O_{10} , das zu Phosphorsäure hydrolysiert wird.

Beim **nassen Verfahren** wird das **Rohphosphat mit Mineralsäuren** (H_2SO_4 , HCl) **aufgeschlossen**. Der Aufschluss mit Schwefelsäure stellt die historisch älteste Methode dar. Es wird auch versucht, **Uran als Nebenprodukt** zu gewinnen.

Mit der **Herstellung von Nassphosphorsäure im technischen Maßstab** begann man **um das Jahr 1870** (großtechnisch 1920) als erstes in Deutschland. Mit Schwefelsäure wurden Rohphosphate und auch Knochenmehl aufgeschlossen. Erste Anwendungen der produzierten Säure bestanden in der Produktion von angereichertem Superphosphat-Dünger. Die Ausweitung der mineralischen Düngung nach dem zweiten Weltkrieg und der Bedarf von Futter- und Waschmittelposphaten führten zu einem stetigen Anstieg der Produktion.

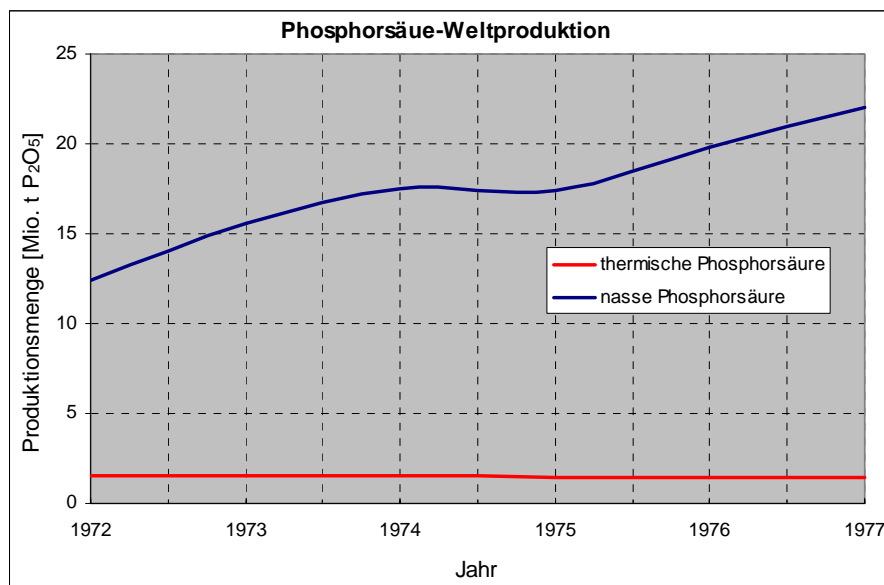


Abbildung 9: Weltproduktion von Phosphorsäure (1972 – 1977) nach /Ullmann, 1979/

Wie man aus Abbildung 9 ersehen kann, ist die **Nassphosphorsäure mit ca. 90 %** und die **thermische Säure mit ca. 10 %** an der **Weltproduktion** beteiligt (Bezug 70er Jahre).

Zwischen 80 und 90 % der **thermischen Säure** wird zu **technischen Phosphaten** (s. Kap. 2.3.3), hauptsächlich Natrium-, Kalium-, Calcium-, und Ammoniumsalze, weiterverarbeitet. Wie bereits in Kap. 2.2 ausgeführt, ist das im Waschmittelsektor eingesetzte Pentanatriumphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ das Einzelprodukt mit dem größten Anteil.

Aus dem umfangreichen Sortiment der aus thermischer Phosphorsäure hergestellten **Phosphate** besitzen größere Bedeutung: Natriumschmelzphosphate, Calciumdihydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Tetrakaliumdiphosphat.

Eine **direkte Verwendung** von **thermischer Phosphorsäure** erfolgt bei der Metalloberflächenbehandlung, und in chemisch reiner Form als Säuerungsmittel in Getränken.

Wie in jüngster Vergangenheit noch in den USA, wurde früher ein nennenswerter Anteil **thermischer Säure** zu Düngemitteln verarbeitet (vgl. Kap. 9).

Während in den USA ca. 90 % der erzeugten **Nassphosphorsäure** zur Düngemittelherstellung verwendet wird, nahm der Anteil für Düngephosphate in Deutschland ab, da hierzulande die Verwendung von Thomasmehl und der Salpetersäureaufschluss von Rohphosphaten im Vordergrund standen.

H_3PO_4 ($\rho = 1,88 \text{ gcm}^{-3}$) neigt zur Kristallisation und bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Kristallisierte 100%ige H_3PO_4 enthält 72,4 % P_2O_5 . Das PO_4^{3-} - Ion ist tetraedrisch aufgebaut; jedes P-Atom ist von 4 O-Atomen umgeben. Obwohl H_3PO_4 in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar ist, kommt sie praktisch nur in drei Konzentrationen in den Handel:

- 75 % H_3PO_4 mit 54,4 % P_2O_5
- 80 % H_3PO_4 mit 58,0 % P_2O_5
- 85 % H_3PO_4 mit 61,6 % P_2O_5

H_3PO_4 ist dreibasig und bildet daher primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate. Ab einem pH-Wert von 0,5 liegt sie dissoziiert vor. Mit steigendem pH-Wert nehmen die Ionenkonzentrationen in der Reihenfolge H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} zu.

Konzentrierte H_3PO_4 greift Metalle und Oxide und oberhalb 400 °C auch edle Metalle wie Gold und Platin an.

6.2 Technologie

6.2.1 Prinzip

6.2.1.1 Thermisches Verfahren

Die **thermische Herstellung von Phosphorsäure** aus elementarem Phosphor erfolgt in zwei Reaktionsschritten:

1. der **Verbrennung** von Phosphor: $P_4 + 5 O_2 \rightarrow P_4O_{10}$
2. der anschließenden **Hydratation**: $P_4O_{10} + 6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_4$

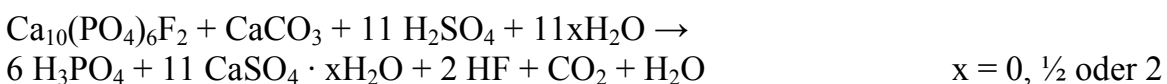
Prinzipiell existieren zwei Herstellverfahren, nach denen die weltweite Produktion erfolgt:

1. das 1925 patentierte **IG-Verfahren**²
2. das **TVA-Verfahren**³

Beide Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Hydratation. Orthophosphorsäure H_3PO_4 lässt sich am besten mit dem *I.G.*-Verfahren erzeugen, wohingegen für Polyphosphorsäure (vgl. Kap. 7.1) das *TVA*-Verfahren bevorzugt wird.

6.2.1.2 Nasschemisches Verfahren

Die Bruttoreaktion für den **Schwefelsäureaufschluss** der Rohphosphate (Fluorapatit) im Rahmen der **Nassverfahren** lautet:



Das im Rohphosphat vorhandene Ca^{2+} wird als **Calciumsulfat $CaSO_4 \cdot xH_2O$ (Phosphatgips)**⁴ ausgefällt. Ob das Calciumsulfat wasserfrei (Anhydrit), oder als Halb- oder Di-

² IG: I.G. Farbenindustrie

³ TVA: Tennessee Valley Authority

⁴ Synonyme Bezeichnungen sind Phosphogips, Chemiegips

hydrat gebildet wird, hängt von den gewählten Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen bei der Aufschlussreaktion ab. Herausragende Bedeutung kommt der Erzielung eines grobkristallinen, leicht filtrierbaren Calciumsulfats zu. Gleichgewichtseinstellung und Kristallbildung (CaSO₄-Kristalle) werden im technischen System durch die vorhandenen Verunreinigungen (SiF₆²⁻, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, organische Bestandteile) beeinflusst. Nebenreaktionen hängen ebenfalls von den sekundären Rohphosphatbestandteilen ab.

Fluorwasserstoff HF (Reaktionsprodukt gemäß obiger Gleichung) reagiert mit SiO₂ zu Siliciumtetrafluorid SiF₄ bzw. H₂SiF₆, wovon ein großer Teil als SiF₄/HF-Gasgemisch entweicht. Bei carbonhaltigen Phosphaten gebildetes **Kohlendioxid CO₂** führt im Zusammenwirken mit organischen Verunreinigungen zu Schaumbildungen.

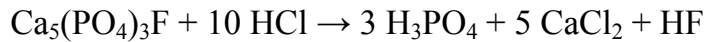
Die **Verfahren** zur Nassphosphorsäure-Herstellung werden durch die Form der Ausfällung des **Calciumsulfats als Dihydrat, Halbhydrat oder Anhydrit** unterschieden, ggf. mit Zwischenumwandlung. Für jedes der Verfahren haben einzelne Firmen spezielle Herstellungsprozesse entwickelt, die die Namen der Firmen tragen. In Tabelle 16 sind zu den einzelnen Verfahren die jeweiligen Prozesse als Firmenbezeichnung angegeben.

Verfahren	Konzentration [% P ₂ O ₅]	Ausbeute [% P ₂ O ₅]	Prozess (Firma)
Dihydrat	28 – 32	93 - 96	<i>Dorr-Oliver, Svenson, Fisons Fertilizers Davy-Powergas-Prayon, Kellogg-Lopker S. A. Metallurgique de Prayon</i>
Halbhydrat/Dihydrat (ohne Zwischenabtrennung)	30 – 32	98 - 99	<i>Mitsubishi, Nippon Kogan Nissan</i>
Halbhydrat/Dihydrat (mit Zwischenabtrennung)	40 – 50	98 - 99	<i>Fisons Fertilizers, Nissan, Dorr-Oliver, Albatros Superfootaatfabriken, Kuhlmann, Singmaster & Breyer</i>
Dihydrat/Halbhydrat (mit Zwischenabtrennung)	30 – 35	98 - 99	<i>Central Glass, S. A. Metallurgique de Prayon</i>
Halbhydrat	40 – 50	93 - 94	<i>Fisons Fertilizers, TVA</i>
Anhydrit	42 – 50	.	<i>Nordengren, TVA, Klinkerprozess</i>

Tabelle 16: Verfahren zur Herstellung von Nassphosphorsäure; unterschieden nach der Reaktionsführung und dem damit verbundenen Anfall von Calciumsulfat (Phosphatgips) als Dihydrat, Halbhydrat oder Anhydrit /Winnacker und Küchler, 1982/, /Ullmann, 1979/

Bei den zweistufigen Verfahren erfolgt eine Umkristallisation des Calciumsulfats von der Halbhydrat- in die Dihydratstufe und umgekehrt. Damit wird eingeschlossenes nicht umgesetztes Phosphat aufgeschlossen und die P₂O₅-Ausbeute bis auf 99 % gesteigert. Die Umkristallisation kann mit oder ohne vorherige Zwischenabtrennung des primär gebildeten Hydrats (Halb- bzw. Dihydrat) von der Nassphosphorsäure erfolgen (vgl. Tabelle 16).

Die Reaktionsgleichung für den **Rohphosphat-Aufschluss mit Salzsäure** (Fluorapatit) lautet:



Der **Aufschluss mit Salpetersäure** hat für die Phosphorsäureherstellung keine technische Bedeutung, da sich das entstehende Calciumnitrat durch Kristallisation nur zu einem geringen Teil von der Säure abtrennen lässt.

6.2.2 Rohstoffeinsatz

6.2.2.1 Thermisches Verfahren

Für die Herstellung **thermischer Phosphorsäure** werden **Elementarphosphor, Wasser und Luft** eingesetzt. Die Herstellung von Elementarphosphor ist in Kap. 3 beschrieben.

6.2.2.2 Nasschemisches Verfahren

Zur **Nassphosphorsäure-Herstellung** setzt man ausschließlich **angereicherte Rohphosphate** mit hohem P_2O_5 -Gehalt ein (in Europa afrikanische Rohphosphate oder Kola-Phosphat). Die Konzentrate werden in gemahlener Form oder ungemahlen (Halbhydratverfahren) nach Absiebung von Grobanteilen ($> 1,6 \text{ mm}$) eingesetzt. Der **Schwefelsäureeinsatz** erfolgt mit einer Konzentration zwischen 70 und 98 %.

In Tabelle 17 sind die **Ausgangsstoffe** sowie ihre Einsatzmenge für die Beschickung eines Reaktors angegeben. Zur Vervollständigung enthält die Tabelle auch den Hauptrückstand **Calciumsulfat (Phosphatgips)**, auf welchen im Kapitel 6.3 noch näher eingegangen wird.

Ausgangsstoffe	Nebenprodukte und Rückstände
3,1 t Rohphosphat (34 % P_2O_5)	4 – 6 t Calciumsulfat $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Phosphatgips)
2,94 t H_2SO_4 (96 %ig)	

Tabelle 17: Ausgangsstoffe und anfallende Produkte und Rückstände zur Erzeugung von Nassphosphorsäure mit einem Gehalt von 1 t P_2O_5 bei Einsatz eines durchschnittlichen Rohphosphates mit 34 % P_2O_5 /Winnacker und Küchler, 1982/

In /Ullmann, 1979/ werden für ein spezielles Verfahren, das **Halbhydrat-Verfahren**, ähnliche Werte angegeben: pro t produziertes P_2O_5 werden 3,13 t Rohphosphat (Marokkophosphat 34 % P_2O_5) und 2,78 t H_2SO_4 (gerechnet als 100 %ig) verbraucht.

6.2.3 Verfahren

6.2.3.1 Herstellung von thermischer Phosphorsäure

Eine vereinfachte Darstellung des *IG-Verfahrens* zur **Herstellung von thermischer Phosphorsäure** zeigt Abbildung 10. Die Anlage setzt sich aus den folgenden drei wesentlichen Komponenten zusammen:

- Verbrennungsturm mit Verbrennungsdüse, Überlaufwehr und Sprühdüsen
- Umlaufsäurekreislauf mit Wärmetauscher
- Abgasableitung mit Abgaswäscher und -abscheider

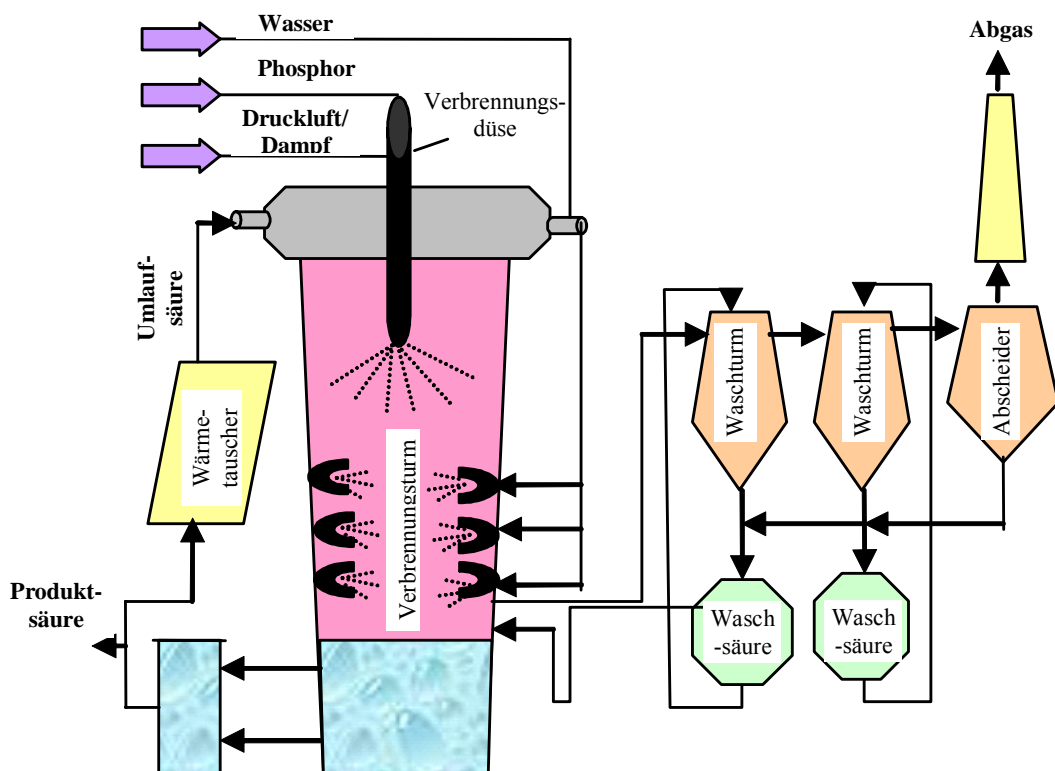


Abbildung 10: Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von thermischer Phosphorsäure (IG-Verfahren), nach /Ullmann, 1979/

Der **flüssige elementare Phosphor** wird von den Vorratsbehältern durch dampf- oder wasserbeheizte Rohre der Verbrennungsdüse zugeführt, welche den Phosphor in den Turm versprüht und dieser **in der 2000 °C heißen Phosphorflamme verbrannt** wird. Die **umlaufende Phosphorsäure** wird am Turmkopf mittels Überlaufwehr (Überlauf-tassen) sowie in halber Höhe durch mehrere Düsenreihen (Sprühdüsen) in den Turm befördert, wo sie

das sich bildende P_4O_{10} aufnimmt und die Wärme aus der Reaktionszone abführt. Die aus dem Turm ablaufende Säure wird in Wärmetauschern von ca. 80 °C auf ca. 60 - 65 °C abgekühlt und wieder in den Turm geleitet. Das **Abgas** enthält phosphorhaltige Aerosole und reißt Säuretröpfchen mit, die über Wäscher (Waschtürme, Venturisysteme, Drucksprungwäscher) und Abscheider (Glasfaser-Abscheideelemente) abgeschieden werden und der Turmsäure wieder zugeleitet wird.

Nach dem **IG-Verfahren** arbeiteten beispielsweise die Phosphor-Verbrennungsanlagen von *Hoechst* und *Knapsack*.

Verunreinigungen der Rohsäure (z. B. 10 - 40 ppm As_2O_3) werden in einem Fällungsturm mit Schwefelwasserstoff (H_2S) bei 80 °C gefällt. Das ausgefällte Arsensulfid wird nach Zugabe von Kieselgur und Aktivkohle abfiltriert und das überschüssige H_2S in Entgasungstürmen ausgeblasen.

Nach einer **Verfahrensvariante** der *FMC*⁵ wird das bei der Verbrennung gebildete P_4O_{10} in einer NaH_2PO_4 -Lösung absorbiert. Wegen der geringeren Korrosivität dieser Lösung lässt sich bei höheren Umlauftemperaturen arbeiten (105 °C) und damit die Verbrennungswärme mit Wasserdampf abführen. Nicht bewährt haben sich Verfahren, die Phosphordampf mit Wasserdampf bei 1000 °C umsetzen (*Liljenroth* 1922) oder Einstufenverfahren, bei denen die P- und die H_3PO_4 -Herstellung direkt miteinander gekoppelt waren, ohne den Phosphor vorher zu isolieren.

Beim **TVA-Verfahren** wird eingedüster Phosphor in wassergekühlten Edelstahlkammern verbrannt und in einem ebenfalls wassergekühlten Absorptionsturm erfolgt, unter Wandbenetzung mit verdünnter Phosphorsäure aus der **Abgasreinigung** (Venturiscrubber, Waschtürme, Demister mit Edeltstahlgeweben) und konzentrierter Umlaufsäure, die Hydratation. Als Produktsäure kann nach diesem Zweistufenverfahren **Orthophosphorsäure und Polyphosphorsäure** (vgl. Kap. 2.3.2) erzeugt werden.

6.2.3.2 Herstellung von Nassphosphorsäure

Überwiegend wird nach dem klassischen **Dihydratverfahren** gearbeitet. In Abbildung 11 ist dieses Verfahren am Beispiel des *Dorr-Oliver*-Prozesses dargestellt. Auf technische Details wurde in dieser Darstellung verzichtet.

Der **Rohphosphat-Aufschluss** findet im Reaktor statt, welchem die Ausgangsstoffe Rohphosphat, Schwefelsäure und Luft zugeführt werden. Die **Abgase** (Fluorverbindungen etc.) entweichen nach einem Reinigungsprozess über den Kamin. Die den Reaktor verlas-

⁵ FMC: Food Machinery and Chemical Corp.

sende Aufschlussmaische ist im Wesentlichen ein Gemisch aus **Phosphorsäure und kristallisiertem Calciumsulfat**, wobei die Kristallbildung und die Hydratationsstufe von der Prozessführung abhängen (vgl. Kap. 6.2.1). Überschüssige Wärme wird durch Vakuumverdampfung abgeführt. Die **Abtrennung des Calciumsulfats** von der Nassphosphorsäure geschieht nahezu ausschließlich durch Filtration (Kastenband-, Plan-, Karusellfilter). Die Säure wird durch Unterdruck vom Feststoff abgesaugt, der durch Waschen mit Wasser von anhaftender Produktsäure befreit wird. Die **Filtertücher** werden mit Wasser gereinigt. Die Waschsäuren und das Waschwasser werden rezirkuliert, um eine Verdünnung der Produktsäure zu vermeiden. Höherprozentige Säure wird dem Reaktor zugeführt.

Das **Anhydrit-Verfahren**, welches die stärkste Phosphorsäure liefert, konnte sich wegen der hohen Prozesstemperaturen und der damit verbundenen hohen Korrosion sowie niedriger P_2O_5 -Ausbeuten nicht behaupten.

Bis auf eine Ausnahme (Vlaadringen in den Niederlanden) konnte sich auch das **Halbhydrat-Verfahren** nicht behaupten, obwohl hier die Temperaturen nicht so hoch liegen wie beim Anhydrit-Verfahren.

Bei den **Kombinationsverfahren**, die mit Umkristallisation des $CaSO_4$ arbeiten (Dihydrat/Halbhydrat, Halbhydrat/Dihydrat) fällt Gips reiner an (weniger P_2O_5 Restgehalte).

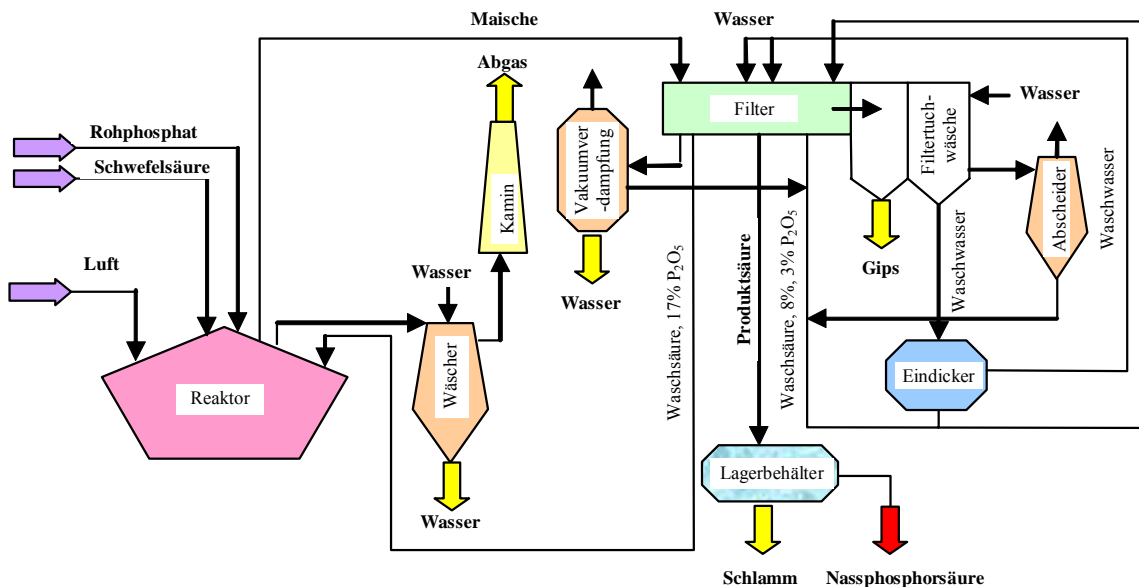


Abbildung 11: Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von nasser Phosphorsäure (Dorr-Oliver-Dihydrat-Verfahren), nach /Winnacker und Küchler, 1982/

Durch **Salzsäureaufschluss** gewonnene Phosphorsäure (s. Kap. 6.2.1) wird vom wasserlöslichen $CaCl_2$ mittels Extraktionstechnik getrennt. Beim *IMI-Verfahren*⁶ wird mit

⁶ IMI: Israel Mining Industrie

Amylalkohol extrahiert und auf diesem Wege die Säure vom **CaCl₂-haltigen Raffinat** abgetrennt. Die H₃PO₄-Rückgewinnung aus dem gewaschenen Extrakt erfolgt mit H₂O. Zur Entfernung von HCl und HF wird die Säure auf ca. 70 % P₂O₅ konzentriert. Nähere Informationen zur Extraktionstechnik enthält Kap. 6.2.3.2.2.

6.2.3.2.1 Konzentrierung von Nassphosphorsäure

Wie bereits geschildert, wird der weitaus größte Teil der Nassphosphorsäure nach dem Dihydrat-Verfahren produziert. Diese Säure weist gemäß Tabelle 16 eine relativ niedrige Konzentration auf (28 – 32 % P₂O₅). Zur Düngemittelherstellung muss die Säure auf höhere Werte konzentriert werden (z. B. 40 – 42 für Ammoniumphosphat, 52 – 54 % P₂O₅ für Triple-Superphosphat, 69 – 72 % (Superphosphorsäure) für Flüssigdünger). Dies erfolgt üblicherweise durch Eindampfung: Vakuum-Umlaufverdampfung, Fallstrom-Vakuumeindampfung, Eindampfung mit Tauchbrennern oder heißgasführenden Tauchrohren, Eindampfung durch Verdüsung in Sprühtürmen oder Gasströmen, auch zweistufige Verfahren in Kombination. *Albright & Wilson* destillieren die Säure.

Beim Prozess der Nassphosphorsäurekonzentrierung entweicht **Abgas**. Dieses enthält vor allem ein Gemisch aus SiF₄ und HF. Auch P-haltige Verbindungen entweichen. Absorptionssysteme überführen die Fluorverbindungen in H₂SiF₆-Lösung und senken auf diese Weise die Emissionen.

6.2.3.2.2 Reinigung von Nassphosphorsäure

Für Verwendungszwecke außerhalb des Düngemittelsektors muss die auf nassem Wege hergestellte Phosphorsäure in der Regel gereinigt werden (vgl. Kap. 2.3.3). Hierzu kommen **Fällungs- und Extraktionsverfahren** zum Einsatz. Das ältere Verfahren ist die Fällung; die extraktive Reinigung ist seit 1930 bekannt, kam aber erst 30 Jahre später zur industriellen Anwendung. Entsprechend dem eingesetzten Rohphosphat enthält die Nassphosphorsäure verschiedene anorganische Salze sowie organische Substanzen. In Tabelle 18 sind Analysedaten einer typischen Rohsäure angegeben.

Verbindung	Anteil [%]	Verbindung	Anteil [%]	Verbindung	Anteil [%]	Verbindung	Anteil [%]
P ₂ O ₅	30,0	Ca	0,45	Cr	0,022	Cu	0,0027
SO ₃	2,1	Mg	0,13	Zn	0,019	Mn	0,0009
F	2,17	Fe	0,08	V	0,013	As	0,0007
Si	0,41	Al	0,04	Ni	0,0034	Pb	0,0002

Tabelle 18: Beispiel für die Zusammensetzung von Nassphosphorsäure (Ausgangsmaterial: Marokko-Phosphat) /Winnacker und Küchler, 1982/

Tabelle 19 enthält ein weiteres Analysebeispiel.

Verbindung	P ₂ O ₅	CaO	F	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₄
Anteil [%]	53,1	0,06	0,8	1,7	1,23	0,58	0,01	0,12	0,07	2,2

Tabelle 19: Beispiel für die Zusammensetzung von Nassphosphorsäure /Baetslé, 1991/

Die **Fällungsreinigung** wird in den Prozess zur Herstellung technischer Phosphate aus nasser Phosphorsäure integriert. Diese müssen in der Regel frei von Verunreinigungen sein, welche vor oder bei ihrer Herstellung entfernt werden müssen. Lediglich Phosphate für Dünge- und Futtermittel sowie einige weitere Anwendungen werden ohne Reinigung hergestellt. In zwei Reinigungsstufen werden Sulfationen, Schwermetalle und kationische Verunreinigungen ausgefällt sowie organische Bestandteile entfernt. Als Rückstände entstehen **Filterkuchen**. Weitere Details zur Fällungsreinigung sind in Kapitel 8.4 angegeben.

Das Grundprinzip der **extraktiven Reinigung** besteht in der Abtrennung der Verunreinigungen mittels organischer Lösemittel (Alkohol, Ether, Keton, Phosphorsäureester). Dabei geht die Phosphorsäure in die organische Phase über und die Verunreinigungen bleiben im wässrigen **Raffinat** zurück (Extraktionsprinzip) oder es werden beim umgekehrten Weg (Löseprinzip) die anorganischen Verunreinigungen unter Zurücklassung einer gereinigten Phosphorsäure extrahiert (ausgesalzen). In Abbildung 12 ist das Verfahrensprinzip inklusive der nach geschalteten Reinigungsstufen dargestellt.

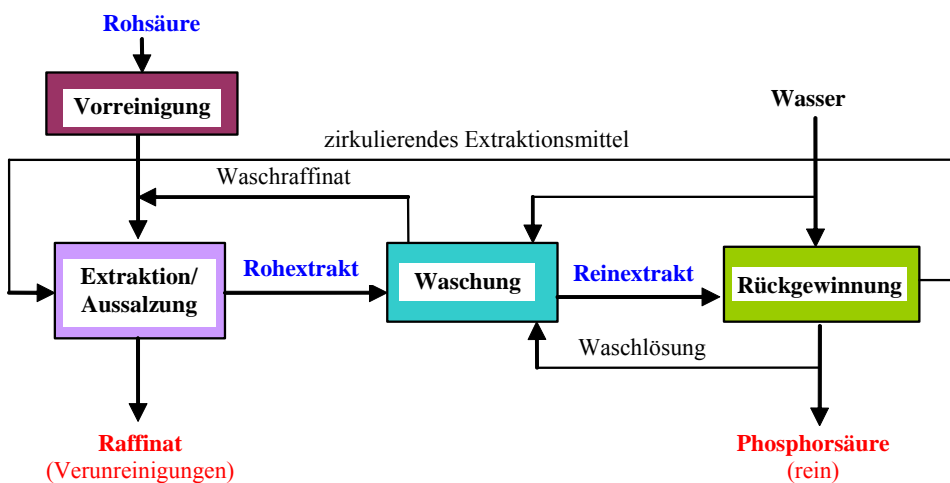


Abbildung 12: Prinzip der extraktiven Reinigung von Nassphosphorsäure nach /Winnacker und Küchler, 1982/, /Ullmann, 1979/

Bei der Vorreinigung werden Verunreinigungen wie SO₄, SiO₂, F und organische Bestandteile durch Filtration bzw. Adsorption unter Chemikalienzusatz entfernt. Der durch Extraktion der Säure oder Aussalzen der Verunreinigungen erhaltene **Rohextrakt** wird mit Wasser oder Phosphorsäure zur Entfernung mitgelöster kationischer Verunreinigungen (Fe, Mg, Zn) und Anionen (SO₄, F) im Gegenstrom gewaschen. Das die Verunreinigungen enthaltene Waschraffinat wird wieder der Extraktionsstufe zugeführt. Zur Rückgewinnung der

Phosphorsäure (Reextraktion) wird der so hergestellte **Reinextrakt** entsprechend behandelt (Wasser od. wässrigem Alkali, destillative Trennung vom Lösungsmittel, Erwärmung unter Verwendung von Ethern). Das abgetrennte Lösemittel wird rezirkuliert. Die Säure kann danach konzentriert oder zur weiteren Erhöhung der Reinheit mit chemischen oder physikalischen Methoden weiterbehandelt werden.

Speziell in Deutschland angewandte **Extraktionsverfahren** sind das *CFB-Verfahren* ($30 \cdot 10^3$ t P_2O_5 pro Jahr) und das *Hoechst-Verfahren* ($80 \cdot 10^3$ t P_2O_5 pro Jahr). Das *CFB-Verfahren* arbeitet nach dem Aussalzugsprinzip. Isopropanol wird unter Zusatz von Alkali- oder Ammoniumionen mit gereinigter Nassphosphorsäure vermischt. Der Rohextrakt wird mit gereinigter NaH_2PO_4 -Lösung gewaschen und zur Entfernung der Alkali- und Ammonium-Ionen mit Ionentauschern behandelt. Nach destillativer Lösemittelabtrennung erfolgt eine Nachbehandlung durch Dampfstrippen. Der Ausgangspunkt beim *Hoechst-Verfahren* sind Rohsäuren $> 45\%$ P_2O_5 . Zur Erhöhung der Ausbeuten wird in der Extraktionsstufe H_2SO_4 zugesetzt. Als Lösungsmittel wird Amylalkohol verwendet.

6.2.3.2.3 Gewinnung von Uran und Seltenen Erden

Da ein Großteil des in den Rohphosphaten enthaltenen **Urans** sowie der **Seltenen Erden** bei der Nassphosphorsäure-Herstellung in die Säure geht, stellt diese angesichts der enormen Produktionsmengen eine bedeutende Rohstoffquelle für die Metalle dar.

Früher wurde die industrielle Urangewinnung nur in den USA und die Gewinnung von Seltenen Erden in Russland, Polen und Finnland betrieben.

Die **Urangewinnung** erfolgt auf extraktivem Weg unter Anwendung verschiedener Prozesse, hauptsächlich auf der Basis von Kohlenwasserstoffzugaben. Als Endprodukt erhält man U_3O_8 . 1979 gab es in den USA Kapazitäten zur Gewinnung von 1800 t/a U_3O_8 . Die weltweiten Produktionskapazitäten für das Jahr 1990 sind in Tabelle 20 angegeben.

Land	Belgien	Brasilien	Kanada	Marokko	USA	insgesamt
Kapazität [t/a]	50	1000	60	840	1210	3160

Tabelle 20: Weltweite Produktionskapazität für die Urangewinnung aus Phosphorsäure im Jahre 1990 /Baetslé, 1991/

Für Brasilien wird in /Fernandes et al, 2002/ für einen einzigen Standort eine potenzielle Uran-Rückgewinnungs-Menge von 400 Tonnen pro Jahr angegeben (Bezug 1999).

Auch die **Gewinnung von Seltenen Erden** durchläuft mehrere Prozesse, an deren Anfang die Ausfällung als Phosphat steht.

6.3 Nebenprodukte und Rückstände

6.3.1 Thermisches Verfahren

Beim thermischen *IG-Verfahren* und *TVA-Verfahren* fällt **phosphoroxidhaltiges Abgas** sowie **Abgasreinigungsrückstände** an, bei der Reinigung der Rohsäure ein **arsenhaltiger Fällungsrückstand** sowie **schwefelwasserstoffhaltiges Abgas**.

Das Abgas hat einen Sauerstoff-Restgehalt von 6 – 8 % und je nach Konzentration der Produktsäure einen P_4O_{10} -Gehalt zwischen 40 und 100 mg/m³ Abgas.

6.3.2 Nasschemisches Verfahren

6.3.2.1 Phosphatgips

Früher wurde der größte Teil des anfallenden **Phosphatgipses ($CaSO_4$) in Flüsse oder das Meer** geleitet. Des Weiteren erfolgte eine Beseitigung auf **Deponien**, zuweilen auch eine **Aufhaldung**. In /Baetslé, 1991/ wird in diesem Zusammenhang auf die Notwendigkeit einer pH-Wert Kontrolle hingewiesen. Wasser, welches zum Gipstransport mittels Pumpen (**Pumpenwasser**) auf Deponien verwendet wird, fließt ab oder versickert. Speziell in Deutschland wurde eine Deponietechnik betrieben, bei der der Gips folienumschlossen in ausgekohlten **Braunkohlegruben** gelagert wurde. In den USA ist es Praxis, den in Wasser suspendierten Gips in erschöpfte Phosphatminen oder durch Aufschüttung von Gipswällen in künstlich angelegte Teiche zu pumpen. Im Ausland wird auch die **Aufbereitung** von Phosphatgips betrieben, für den sich dann mit niedrigeren Aktivitätswerten wieder vermehrte Verwertungsoptionen ergeben.

Eine **Verwertungsmöglichkeit** bestand früher in der Verarbeitung zu **Baumaterialien**, wie Gipsfertigteilen, Putz- und Formgipsen. Als Zementzusatz verhindert er ein schnelles Abbinden bestimmter Calciumsilicate. Vorher werden lösliche Verunreinigungen, wie Na_2SiF_6 und H_3PO_4 , ausgewaschen und dann das Calciumsulfat-Dihydrat im Autoklaven in α -Halbhydrat bzw. im Kocher oder Drehrohr in β - Halbhydrat umgewandelt. In den 70er Jahren des vorigen Jh. wurden auf diese Weise bis zu 30 % des anfallenden Nassphosphorsäuregipses verwertet. In /IAEA, 2003/ wird noch eine Verwertung als Dünger, Bodenconditionierer sowie als Straßenbaumaterial erwähnt.

Kombinierte Prozesse, bei denen Zement und Schwefelsäure unter Verwendung von Gips hergestellt werden, haben in geringem Umfang industrielle Anwendung gefunden (*Müller-Kühne-Verfahren, ÖSW-Krupp-Prozess*).

Auch der Weg einer Verarbeitung von **Gips zu Ammoniumsulfat**, einer Düngemittelkomponente, wird besprochen (vgl. Kap. 9.2.3.2.3).

Weiterhin sind die **Umwandlung** in Calciumcarbonat, die **Rückgewinnung** von Schwefel aus dem Gips sowie das Einbringen in kommunale **Deponien** zur Verstärkung der biologischen Zersetzungsprozesse beschrieben.

Beim Halbhydrat-Dihydrat-Verfahren ohne Zwischenabtrennung befinden sich 0,1 - 0,3 % P_2O_5 im Gips, beim Halbhydrat-Dihydrat-Verfahren mit Zwischenabtrennung 0,2 %.

6.3.2.2 Schlamm

In Tanks (z. B. Tank für die Zwischenlagerung der Phosphorsäure - vgl. Abbildung 11) setzt sich **Schlamm** ab. Dieser besteht aus Verunreinigungen, die nach der Säurefiltration ausfallen.

6.3.2.3 Calciumchlorid

Beim Aufschluss mit **Salzsäure** wird anstatt des $CaSO_4$ (Gips) **$CaCl_2$ (Calciumchlorid)** als Reaktionsprodukt gebildet (vgl. Kap. 6.2.1.2). Die Abtrennung des $CaCl_2$ von der Säure erfolgt mittels Extraktion (vgl. Kap. 6.2.3.2). Die durch Filtration geklärte Lösung wird mit Amylalkohol mehrmals im Gegenstrom extrahiert. Die Phosphorsäure wird vom Lösemittel aufgenommen und mittels Wasserzugabe aus dem Extrakt gewonnen. Als Rückstand wird ein **$CaCl_2$ -haltiges Raffinat** erhalten. Auch **Extraktionsflüssigkeits- Rückstände** müssen erwartet werden. Die Abtrennung des $CaCl_2$ wird erleichtert, da im Gegensatz zum Schwefelsäureaufschluss sich der Rückstand in einer Lösung befindet. Allerdings ist eine Deponierung wegen hohem Wasseraufnahmevermögen nicht möglich (zerfließt im eigenen Kristallwasser, z. B. bei Kontakt mit Regenwasser), so dass eine **Ableitung in Gewässer** über Pipelines erfolgt /Schmidt et al., 1995/. Auch eine Behandlung mit Bariumsulfat zur Abtrennung des **Radiums** ($(Ba, Ra)SO_4$) wird in der Literatur beschrieben. Ebenso kann **Uran** extrahiert und rückgewonnen werden.

In /Schmidt et al., 1995/ wird angegeben, dass die **$CaCl_2$ -Lösung mit Calciumcarbonat ($CaCO_3$) neutralisiert** werden kann und dass dies die am häufigsten angewandte Art der **Aufbereitung** ist. Es bilden sich unlösliche **Hydroxid/Carbonat-Schlämme**, welche entsorgt werden müssen.

6.3.2.4 Abgas und Fluoride

Wie bei nahezu allen großtechnisch chemischen Prozessen entsteht Abgas. 40 – 50 % des Fluorgehaltes der Rohphosphate (ca. 3 %) werden beim Aufschluss bzw. der Phosphorsäurekonzentrierung als **SiF₄/HF-Gemisch** freigesetzt. Das **fluorhaltige Abgas** wird einer Fluor-Rückgewinnungsanlage zugeführt, wo das Fluor als **Hexafluorkieselsäure (H₂SiF₆)** gewonnen oder mit Kalkmilch ausgewaschen wird (besonders dann, wenn die Hauptmenge des Fluors durch Natriumsulfat-Zugabe **als Na₂SiF₆ mit dem Gips ausgefällt** wird). 99 % der Fluorabgase sind als 20 bis 24 %ige H₂SiF₆ gewinnbar.

Andere Verunreinigungen, wie Eisen-, Aluminium- und Magnesium-Verbindungen gehen in die Phosphorsäure.

Hexafluorkieselsäure wird zur Fluoridierung von Trinkwasser eingesetzt oder zu festen Fluoriden (AlF₃, Na₃AlF₆, MgSiF₆) für die Aluminium- und Baustoffindustrie manchmal auch zu Fluorwasserstoff verarbeitet. Als weitere Verwertungsmöglichkeiten werden die Gewinnung von synthetischen Kryolith und Organofluor-Verbindungen beschrieben.

Beim Aufschluss mit **Salzsäure** wird **Calciumfluorid (CaF₂)** als Abfallprodukt erhalten /IAEA, 2003/, welches zusammen mit dem anfallenden **CaCl₂ (Calciumchlorid)** – vgl. Kapitel 6.3.2.2 - beseitigt wird.

6.3.2.5 Abwasser

Wie allgemein bei großtechnisch chemischen Prozessen entstehen auch bei der Phosphorsäureproduktion **Abwässer**.

6.3.2.6 Wäscherrückstände

Durch die Abgaswäsche, bei der Stäube und auch Gase aus dem Abluftstrom entfernt werden, verbleiben entsprechende Rückstände (**Schlämme**).

6.3.2.7 Rückstände aus der Konzentrierung von Nassphosphorsäure

Das bei der Nassphosphorsäurekonzentrierung entweichende **Abgas** enthält geringe Mengen phosphorhaltiger Verbindungen (< 1 % P₂O₅). In das Abgas werden außerdem Fluorverbindungen freigesetzt, z. B. 50 – 60 % des Fluorgehaltes bei der Einengung einer

Säure von 30 auf 54 % P_2O_5 . 90 – 95 % des freigesetzten Fluors können mittels Absorptionssystem in eine 15 – 25 %ige **H_2SiF_6 -Lösung** überführt werden.

6.3.2.8 Rückstände aus der Reinigung von Nassphosphorsäure

Bei der **Fällungsreinigung**, welche im Zusammenhang mit der Herstellung von technischen Phosphaten angewendet wird, fallen **Filterkuchen als sulfat- und schwermetallhaltige Niederschläge** sowie **Neutralisationsschlämme** an. Kapitel 8.6 enthält detailliertere Informationen.

Das bei der **extraktiven Reinigung** anfallende wässrige **Raffinat** wird nach Entfernung von Lösungsmittelanteilen (im allgemeinen durch Dampfstrippung) je nach P_2O_5 -Gehalt zu Düngemitteln verarbeitet, einem Rohphosphat-Aufschluss zugeführt oder verworfen. Das verworfene Material wird gegebenenfalls konditioniert und deponiert.

6.3.2.9 Verkrustungen (Scales)

Die Verunreinigungen der Nassphosphorsäure fallen während der Herstellung, des Transportes und der Lagerung der Säure aus. Sie bilden Schlammablagerungen (vgl. Kap. 6.3.2.2) sowie Ablagerungen in Form von **Verkrustungen (engl. Scales) an Prozess-Rohrleitungen, Tanks und anderen Anlagenteilen**. Abgenutzte Komponenten werden ersetzt und verlassen im Allgemeinen die Produktionsstätten. Beim Aufschluss mit Salzsäure werden gegenüber dem Schwefelsäureaufschluss geringere Scale-Mengen erwartet /Schmidt et al., 1995/.

6.3.2.10 Abgenutzte Filtertücher

Filtertücher, welche zur Abtrennung des Calciumsulfats von der Nassphosphorsäure benutzt werden (vgl. Kapitel 6.2.3.2), haben eine begrenzte Haltbarkeit und müssen des Öfteren ausgewechselt werden. Sie werden in der Regel nach außen abgegeben und sind damit ebenfalls ein Teil des Rückstand-Mengenstroms.

6.3.2.11 Rohre und Anlagenteile

Abgenutzte Rohre und andere Anlagenteile (evtl. mit Verkrustungen) werden vom Werksgelände entfernt. Sie sind vor allem bei der Anwendung von Salzsäure einer erhöhten Korrosion ausgesetzt.

6.3.2.12 Uran

Marin-sedimentäre Phosphaterze enthalten zwischen 0,001 und 0,02 % U_3O_8 . Diese Anteile können als Nebenprodukt gewonnen werden (siehe Kapitel 6.2.3.2.3). Extraktionsrückstände können bei den Gewinnungsprozessen anfallen.

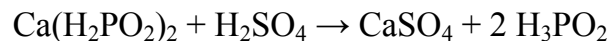
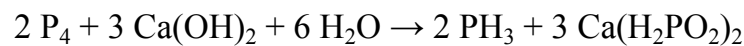
6.3.2.13 Seltene Erden

Phosphaterze enthalten durchschnittlich 0,011 bis 0,155 % **Seltene Erden** und sind deshalb potenzielle Rohstoffe zur Gewinnung dieser Metalle. Der Anfall von Fällungsrückständen ist möglich

7 HERSTELLUNG WEITERER PHOSPHORSÄUREN

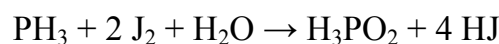
7.1 Verfahren

Zur Herstellung von **Phosphinsäure** H_3PO_2 (auch hypophosphorige Säure) im technischen Maßstab wird Phosphor und Calciumhydroxid eingesetzt:



Die wäßrige Lösung wird eingedampft, so dass die Säure kristallisiert (in Form blattartiger Gebilde).

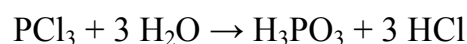
Auch durch Oxidation von PH_3 mit Jod in wässriger Lösung kann man H_3PO_2 herstellen:



Hypophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ wird durch Oxidation von rotem Phosphor mit H_2O_2 , NaClO_2 oder anderen Oxidationsmitteln in stark alkalischer Lösung hergestellt. Zunächst erhält man Salze, wie $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ oder $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$. Die Salze werden mit Schwefelsäure umgesetzt. Nach dem Eindampfen kristallisiert die Säure als $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus. Die wasserfreie Verbindung kann man durch Vakuumtrocknung über Phosphorpentoxid erhalten.

Phosphorsäure H_3PO_3 (auch phosphorige Säure) kann durch Oxidation von weißem Phosphor an feuchter Luft, durch Auflösen von P_4O_6 in kaltem Wasser oder durch Umsetzung ihres Calciumsalzes mit Schwefelsäure erhalten werden.

Technisch gewinnt man sie heute durch indirekte elektrolytische Oxidation von elementarem Phosphor (Verfahren der *Monsanto*) oder durch Versprühen von Phosphortrichlorid mit Wasserdampf unter gleichzeitiger Verdampfung (heiße Reaktionszone) des H_2O -Überschusses und der sich bildenden Salzsäure (kontinuierliches Verfahren bei *Hoechst*):



Diphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Pyrophosphorsäure) lässt sich aus Natriumpyrophosphat durch Ionenaustausch oder durch Umsetzung von unlöslichem Bleipyrophosphat mit Schwefelwasserstoff herstellen.

Polyphosphorsäuren lassen sich **aus nasser Orthophosphorsäure** durch Eindampfen oder auf **thermischen Weg** durch Verbrennen von Elementarphosphor herstellen. **Superphosphorsäure** (Gemisch aus Orthophosphorsäure und Polyphosphorsäuren) wird ebenfalls durch Eindampfen aus Nassphosphorsäure hergestellt.

Ein Weg zur Polyphosphorsäure-Produktion auf **nassem Weg** ist die Eindampfung nasser Phosphorsäure in mit Kohlenstoff-Steinen ausgekleideten Behältern durch direkte Beheizung mit heißen Gasen. Eine andere Möglichkeit besteht in der indirekten Beheizung unter Vakuum.

Die **thermische Herstellung** von Polyphosphorsäure erfolgt meist in zwei getrennten Türmen (*TVA-Verfahren*). In einem von außen wassergekühlten **Verbrennungsturm** aus Edelstahl erfolgt die Verbrennung des Phosphors und in einem außen mit Wasser und innen mit Umlaufsäure gekühlten **Hydratisierungsturm** erfolgt die Absorption der P_2O_5 -Nebel (vgl. hierzu auch Kap. 6.2.3.1). Der wesentliche Unterschied zu Anlagen, in welchen Orthophosphorsäure produziert wird, ist das aufwendige Kühl- und Umwälzsystem. In den Hydratisierungsturm wird im Gegensatz zur Orthophosphorsäure-Herstellung kein Wasser zugeführt, so dass eine Wasserverdampfung als Beitrag zur Kühlung ausfällt. Nur durch intensive Kühlung kann die Konzentration der Polyphosphorsäure auf dem gewünschten Niveau gehalten werden. Es gibt auch Verfahren (*IG-Verfahren* bei *Hoechst* in Knapsack), in welchen die Phosphor-Verbrennung und die Nebelabsorption in einem Turm vereint sind.

7.2 Nebenprodukte und Rückstände

Zunächst fallen **Abgase** und die entsprechenden **Abgasreinigungsrückstände** an.

Bei der **Polyphosphorsäure-Herstellung auf thermischen Weg** ähneln die Abgase denen, die bei der Erzeugung thermischer Orthophosphorsäure anfallen. Falls die Anlage zur Herstellung von Polyphosphorsäure im Verbund mit anderen Phosphorsäureproduktionen betrieben wird, kann die Abgasabsorptionsanlage der Orthophosphorsäure-Anlage genutzt werden.

Bei **Abgasreinigungsrückständen**, die bei der **Polyphosphorsäure-Produktion auf nassem Weg** (Eindampfen nasser Orthophosphorsäure) anfallen, kann von einer entsprechenden **radiologischen Relevanz** der Rückstände ausgegangen werden. Gleiches gilt auch für die Herstellung von **Superphosphorsäure**.

Verkrustungen an den Behältern und Leitungen bilden sich aufgrund des erhöhten Kalkbindevermögens bei Polyphosphorsäure im Gegensatz zu Orthophosphorsäure (vgl. Kap. 6.3.2.9) nicht.

8 HERSTELLUNG VON TECHNISCHEN PHOSPHATEN

8.1 Verfahren im Überblick

Grundlegend geht die Erzeugung technischer Phosphate von Phosphorsäure aus; meist als thermische Phosphorsäure sowie gereinigte Nass-Phosphorsäure. Für die Herstellung von Futtermittelzusätzen (*Hostaphos*, *Magnophos*, Dicalciumphosphat) kann auch **unge-reinigte Nassphosphorsäure** (im Allgemeinen nach Defluorination) zum Einsatz kommen. Für den Futtermittel-Sektor kann Dicalciumphosphat mittels Slazsäureaufschluss auch direkt aus Rohphosphaten gewonnen werden. In Tabelle 21 sind einzelne Verfahren zusammenfassend dargestellt (Tabelle 7 enthält Angaben zu Natrium-Phosphaten).

Bezeichnung	Technische Herstellung
Natriummonophosphate	
Mononatriumdihydrogenmonophosphat NaH₂PO₄	<p><u>Ausgangstoffe:</u> bevorzugt thermische H₃PO₄, nasse H₃PO₄ od. Phosphatlösung, Alkalilauge od. -carbonat (z. B. NaOH, Na₂CO₃), Wasser</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> H₃PO₄ + NaOH → NaH₂PO₄ + H₂O 2 H₃PO₄ + Na₂CO₃ → 2 NaH₂PO₄ + H₂CO₃</p> <p><u>Herstellung:</u> Neutralisation einer Lösung aus Säure und Lauge in Rührgefäßen, Auskristallisation der Phosphat-Hydrate durch Abkühlung, Abtrennung mittels Schubzentrifugen; von in die Lösung eintauchenden dampfbeheizten Walzen kann das wasserfreie Salz abgeschabt werden od. Entwässerung der Lösungen in Trockentrommeln od. Benutzung von Heißsprühtürmen u. Drehrohre; od. Herstellung in einer einzigen Verfahrensstufe in Mischern mit evtl. Nachtrocknung</p>
Dinatriumhydrogenmonophosphat Na₂HPO₄	<p><u>Ausgangstoffe:</u> thermische H₃PO₄, nasse H₃PO₄ nach Reinigung, Alkalilauge od. -carbonat, Wasser</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> H₃PO₄ + 2 NaOH → Na₂HPO₄ + 2 H₂O H₃PO₄ + Na₂CO₃ → Na₂HPO₄ + H₂CO₃</p> <p><u>Herstellung:</u> analog Mononatriumdihydrogenmonophosphat (NaH₂PO₄) Hydratstufen des Salzes durch Eindampfen, Kristallisieren und Zentrifugieren, Entwässerung der Hydrate in Trockentrommeln od. Heißsprühtürmen</p>
Trinatriummonophosphat Na₃PO₄	<p><u>Ausgangstoffe:</u> thermische H₃PO₄, nasse H₃PO₄, Soda (Na₂CO₃), Natronlauge (NaOH) Auch Mutterlauge aus der Mono- und Dinatriumphosphat-Herstellung, auch kristallisiertes Di-Salz, in neuerer Zeit phosphatreiche Neutralisationsschlämme aus der Nassphosphorsäure-Fällungsreinigung (Kap. 6.2.3.2.2) + NaOH + Wasserglas</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> H₃PO₄ + 3 NaOH → Na₃PO₄ + 3 H₂O 2 H₃PO₄ + 3 Na₂CO₃ → 2 Na₃PO₄ + 3 H₂CO₃</p> <p><u>Herstellung:</u> analog Mononatriumdihydrogenmonophosphat (NaH₂PO₄), Entwässerung der Hydrate in Trockentrommeln, bei Herstellung über Neutralisationsschlämme wird Aluminium- und Eisenphosphat in Fe(OH)₃ u. Na₂Al₂SiO₆ umgewandelt und von der Na₃PO₄-haltigen Lösung durch Filtration abgetrennt</p>

Bezeichnung	Technische Herstellung
Chloriertes Trinatriummonophosphat $4(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{NaOCl}$	analog Trinatriummonophosphat (Na_3PO_4), ein Teil der für die Na_3PO_4 -Herstellung benötigten Natronlauge wird durch Bleichlauge ersetzt
Harnstoffphosphat $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	<u>Ausgangstoffe:</u> H_3PO_4 , Harnstoff $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$
Kondensierte Natriumphosphate (allg. Reaktionsgleichung)	
Polyphosphate	<u>thermische Behandlung saurer Monophosphate unter Wasserabspaltung</u> $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + n \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NaO})_2\text{PO}_2 (\text{PO}_3\text{Na})_n \text{PO}(\text{ONa})_2 + (n+1) \text{H}_2\text{O}$
Metaphosphate	<u>thermische Behandlung saurer Monophosphate unter Wasserabspaltung</u> $n \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NaPO}_3)_n + n \text{H}_2\text{O}$
Natriumdiphosphate	
Dinatriumdihydrogendiphosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	<u>Ausgangstoffe:</u> Mononatriumdihydrogenmonophosphat (NaH_2PO_4) <u>Reaktionsgleichung:</u> $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ <u>Herstellung:</u> Erhitzung von (NaH_2PO_4) auf 200 – 250 °C, kontinuierlich in Drehrohröfen od. diskontinuierlich in Tellertrocknern od. elektrisch beheizten Pfannen <u>Rückgutverfahren:</u> eine unmittelbar aus H_3PO_4 und NaOH hergestellte Monophosphatlösung wird eingedampft, die erhaltene Kristallmaische wird mit Rückgut zusammengeführt und in ein Drehrohr gegeben
Tetranatriumdiphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	<u>Ausgangstoffe:</u> Dinatriumhydrogenmonophosphat (Na_2HPO_4) <u>Reaktionsgleichung:</u> $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ <u>Herstellung:</u> Kalzinieren von (Na_2HPO_4) bei 300 – 900 °C, <u>einstufig:</u> <u>Drehrohrverfahren</u> (Aufsprühen von Na_2HPO_4 -Lösung auf ein Bett von Monophosphat im Drehrohr) od. <u>Sprühturmverfahren</u> (analog Natriumtriphosphat-Herstellung) od. <u>Rückgutverfahren</u> (analog Dinatriumdihydrogendiphosphat-Herst.) <u>zweistufig:</u> Entwässerung einer konzentrierten Monophosphatlösung zu Dinatriumhydrogenphosphat im Sprühturm und Kondensation im Drehrohr bei 400 – 500 °C zum Diphosphat, Abgase aus 2. Stufe können zur Sprühtrocknung verwendet werden, H_3PO_4 u. NaOH können auch getrennt in Sprühturm eindosiert werden
Natriumtriphosphate	
Pentanatriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	<u>Ausgangstoffe:</u> Dinatriumhydrogenmonophosphat (Na_2HPO_4) u. Mononatriumdihydrogenmonophosphat (NaH_2PO_4) <u>Reaktionsgleichung:</u> $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$ <u>Herstellung:</u> Calcinieren von Na_2HPO_4 u. NaH_2PO_4 bei 300 – 550 °C <u>einstufig:</u> <u>Drehrohrverfahren</u> (Aufsprühen von Monophosphat-Lösung durch eine Flamme auf ein heißes Bett von bereits calciniertem Material im Drehrohr, Produkt wandert im Gleichstrom mit den Verbrennungsgasen zum Austragsende od. Führen des Materials im Gegenstrom zu außerhalb des Drehrohres erzeugten Heizgasen) od. <u>Sprühturmverfahren</u> (Verfahren von <i>Hoechst-Knapsack</i> (Abbildung 13): Versprühen der Monophosphat-Lsg. am Turmkopf, Verfahren der <i>FMC</i> : Versprühen im unteren Teil des Sprühturms, versprühte Teilchen bewegen sich aufwärts bis zur Flammzone im Turmkopf und dann mit dem Heißgasstrom nach unten) od. <u>Rückgutverfahren</u> (Rückführung eines Teilstroms des Fertiggutes in den Aufgabenbereich des Drehrohres); <u>zweistufig:</u> Entwässerung der Ausgangslösung zu kristallwasserfreiem Monophosphat-Gemisch im Sprühtrockner und Kondensation im Drehrohr od. Wirbelschichtreaktor zum Triphosphat, Wärmezufuhr mittels Heizgasen aus Brennkammer od. durch brennende Öl- od. Gasflamme; auch in beiden Stufen Drehrohre benutzbar, durch Mahlung des Zwischenproduktes u. Wasserzugabe vor der anschließenden Kalzination erhält man granuliertes Endprodukt

Bezeichnung	Technische Herstellung
Höherkondensierte Natriumpolyphosphate	
Schmelzphosphate (glasige Polyphosphate) $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Dinatriumhydrogenmonophosphat (Na_2HPO_4) u. Mononatriumdihydrogenmonophosphat (NaH_2PO_4), elementarer Phosphor, Luft <u>Herstellung:</u> Erhitzung der Monophosphate in Zirkonsilicat-Steine ausgekleidete Wannenschmelzöfen bei 600 – 800 °C, Abschreckung der auslaufenden Schmelze auf wassergekühlten Walzen od. Trommeln zu glasartigen Schollen, die gebrochen und gemahlen werden; Am Kopf eines mit Graphitsteinen ausgekleideten Sprühturmes wird Phosphor und Natronlauge über eine Mehrstoffdüse mit Luft versprüht. In einer Phosphorflamme bildet sich bei 1500 – 1800 °C geschmolzenes Polyphosphat, das sich am Turmboden sammelt und auf eine Kühlwalze ausläuft. Vom Abgas werden 30 % des Phosphors in Form von Schmelzphosphat u. P_4O_{10} mitgerissen und in einem Waschturm in eine wässrige Natriumphosphatlösung überführt. Letztere geht in den Verbrennungsturm zurück.
Madrellsches Salz (NaPO_3) _x (Dreierketten)	<u>Ausgangsstoffe:</u> Mononatriumdihydrogenmonophosphat (NaH_2PO_4) <u>Herstellung:</u> NaH_2PO_4 durchwandert einen Tunnelofen mit eingestelltem Temperaturprofil, wobei der entstehende Wasserdampf ständig abgesaugt wird; Verpressen von NaH_2PO_4 zu Tabletten, die in einem Drehrohr bei 300 – 460 °C im Heißluftstrom entwässert werden (Verfahren der <i>Monsanto</i>)
Kurrolsches Salz (NaPO_3) _x (Spiralketten)	<u>Ausgangsstoffe:</u> <i>Grahamschen Salz</i> ($(\text{NaPO}_3)_x$ (Polymerengemisch)) <u>Herstellung:</u> Tempern von <i>Grahamschen Salz</i> bei 580 – 590 °C
Natriummetaphosphate	
Trimetaphosphat $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Polyphosphate, Natriumdihydrogenphosphat, Ammoniumnitrat <u>Herstellung:</u> Abkühlung einer entsprechenden Polyphosphatschmelze u. anschließendes Tempern oberhalb 350 °C od. Kondensation von Natriumdihydrogenphosphat unter Zusatz von Ammoniumnitrat
Tetrametaphosphat $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Cu-Salz, Na_2S , P_4O_{10} , NaOH <u>Herstellung:</u> Umsetzung des entsprechenden Cu-Salzes mit Na_2S od. Hydrolyse von hexagonalem P_4O_{10} mit NaOH
Kaliumphosphate	
Kaliummonophosphate KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , K_3PO_4	<u>Ausgangsstoffe:</u> bevorzugt thermische H_3PO_4 , nasse H_3PO_4 , Kaliumhydroxid (KOH), Kaliumchlorid (KCl), Wasser <u>Reaktionsgleichungen:</u> $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KCl} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HCl}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ <u>Herstellung:</u> analog der Herstellung der entsprechenden Natriumsalze (s. oben)
Tetrakaliumdiphosphat $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Dikaliumhydrogenmonophosphat (K_2HPO_4) <u>Reaktionsgleichung:</u> $\text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ <u>Herstellung:</u> analog der Herstellung von Tetranatriumdiphosphat (s. oben) durch Dehydratation von K_2HPO_4 bei 350 – 400 °C
Pentakaliumtriphosphat $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Dikaliumhydrogenmonophosphat (K_2HPO_4) u. Monokaliumdihydrogenmonophosphat (KH_2PO_4) <u>Reaktionsgleichung:</u> $2 \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$ <u>Herstellung:</u> analog der Herstellung von Pentanatriumdiphosphat (s. oben) durch Kalzinieren von K_2HPO_4 u. KH_2PO_4
Kurrolsches Salz (KPO_3) _x (400 < x < 20.000)	<u>Ausgangsstoffe:</u> Monokaliumdihydrogenmonophosphat (KH_2PO_4), Kaliumchlorid (KCl), Phosphorsäure (H_3PO_4) <u>Herstellung:</u> Erhitzen von KH_2PO_4 auf 350 – 500 °C od. aus H_3PO_4 u. KCl

Bezeichnung	Technische Herstellung
Ammoniumphosphate	
Monoammonium-dihydrogenphosphat NH₄H₂PO₄	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> thermische H₃PO₄, nasse H₃PO₄ (hauptsächlich bei Düngemitteln), Ammoniak,</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> H₃PO₄ + NH₃ → NH₄H₂PO₄</p> <p><u>Herstellung:</u> analog der Herstellung von Diammoniumhydrogenphosphat (s. unten) durch Neutralisation von Phosphorsäure</p>
Diammoniumhydrogenphosphat (NH₄)₂HPO₄	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> thermische H₃PO₄, nasse H₃PO₄ (hauptsächlich bei Düngemitteln), Ammoniak,</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> H₃PO₄ + 2 NH₃ → (NH₄)₂HPO₄</p> <p><u>Herstellung:</u> Neutralisation von Phosphorsäure mit Ammoniak, IG-Verfahren: 1. Stufe: kontinuierliche Teilneutralisation mit gasf. NH₃ in Rührbehältern, 2. Stufe: diskontinuierliche Fortführung der Neutralisation mit NH₃, Zurückführung von Mutterlauge u. Waschlösungen aus der Abgaswäsche u. der Endprodukt Trocknung der 2. Stufe in die 1. Stufe, Abtrennung durch Zentrifugieren, Trocknung im Gegenstrom mit Heizgasen</p>
Ammoniumpolyphosphate (NH₄)_{n+2}P_nO_{3n+1}	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> <u>kurzkettig:</u> Polyphosphorsäure (H_{n+2}P_nO_{3n+1}), Ammoniak (NH₃); <u>langkettig:</u> (n>50): Phosphorsäure (H₃PO₄), Diammoniumhydrogenphosphat (NH₄)₂HPO₄, Harnstoff CO(NH₂)₂, Melamin, Phosphorpentoxid (P₄O₁₀), Diammoniumphosphat ((NH₃)₂PO₄)</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> xH₃PO₄ + x CO(NH₂)₂ → (NH₄PO₃)_x + xCO₂ + xNH₃ x(NH₄)₂HPO₄ + CO(NH₂)₂ → (NH₄PO₃)_x + xCO₂ + 3xNH₃</p> <p><u>Herstellung:</u> <u>kurzkettig:</u> Neutralisation von Polyphosphorsäure mit Ammoniak <u>langkettig:</u> Reaktion von Phosphorsäure od. Monophosphaten mit Harnstoff od. Umsetzung von Phosphorpentoxid mit Diammoniumphosphat und Ammoniak/Harnstoff in Misch- u. Knetmaschine</p>
Magnesiumphosphate	
Magnesiumdihydrogenphosphat Mg(H₂PO₄)₂	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Magnesiumoxid (MgO), Dimagnesiumphosphat, Trimagnesiumphosphat (Mg₃(PO₄)₂), Phosphorsäure (H₃PO₄)</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> 4 H₃PO₄ + Mg₃(PO₄)₂ → 3 Mg(H₂PO₄)₂ 2 H₃PO₄ + MgO → Mg(H₂PO₄)₂ + H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> Auflösen von Magnesiumoxid od. Di- bzw. Trimagnesiumphosphat in H₃PO₄ mit anschließender Kristallisation, wasserfreie Verbindungen durch Entwässern von bei 100 – 170 °C</p>
Magnesiumhydrogenphosphat MgHPO₄	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Dinatriumphosphat, Magnesiumsalze, Natronlauge (NaOH), Phosphorsäure (H₃PO₄), auch nass</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> Na₂HPO₄ + MgCl₂ → MgHPO₄ + 2 NaCl H₃PO₄ + MgCl₂ + 2 NaOH → MgHPO₄ + 2 NaCl + 2 H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> doppelte Umsetzung von Dinatriumphosphat mit Magnesiumsalzen in wässriger Lösung od. durch Neutralisation von Magnesiumsalzlösungen in H₃PO₄ mit NaOH</p>
Trimagnesiumphosphat Mg₃(PO₄)₂	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Trinatriumphosphat (Na₃PO₄), Magnesiumsalze, Natronlauge (NaOH), Phosphorsäure (H₃PO₄)</p> <p><u>Reaktionsgleichungen:</u> 2 Na₃PO₄ + 3 MgCl₂ → Mg₃(PO₄)₂ + 6 NaCl 2 H₃PO₄ + 3 MgCl₂ + 6 NaOH → Mg₃(PO₄)₂ + 6 NaCl + 6 H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> aus Magnesiumsalz-Lösungen unter Zugabe von Trinatriumphosphat-Lösung od. H₃PO₄ und NaOH</p>

Bezeichnung	Technische Herstellung
Calciumphosphate	
Calciumdihydrogenphosphat Ca(H₂PO₄)₂ technisch: Mono-calciumphosphat	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Calciumoxid (CaO) od. Calciumhydroxid (Ca(OH)₂), thermische Phosphorsäure (H₃PO₄), entfluorierte nasse H₃PO₄, Metallsalze (Kalium, Aluminium), Rohphosphat (Ca₁₀(PO₄)₆F₂), Salzsäure (HCl)</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u></p> $2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 14 \text{HCl} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 7 \text{CaCl}_2 + 2 \text{HF}$ <p><u>Herstellung:</u> Neutralisation von Phosphorsäure mit Calciumoxid od. Calciumhydroxid in Edelstahlgefäßen mit Intensivrühren od. kontinuierlich arbeitenden Mischern, Monohydrat (Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O) meist durch Sprühtrocknung mit Heißluft, auch Zusatz von Metallsalzen, kristallwasserfreies Salz durch Umsetzung bei 140 °C, Nachbehandlung bei 200 - 220 °C (glasige wasserbeständige Schutzschicht) od. Rohphosphat-aufschluss mit Salzsäure (HCl)</p>
Calciumhydrogenphosphat CaHPO₄ technisch: Dicalciumphosphat	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Calciumhydroxid (Ca(OH)₂), thermische Phosphorsäure (H₃PO₄), entfluorierte nasse H₃PO₄ (s. Kap. 8.5), Calciumchlorid (CaCl₂), Natronlauge (NaOH), Calciumdihydrogenphosphat (Ca(H₂PO₄)₂)</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> H₃PO₄ + Ca(OH)₂ → CaHPO₄ + 2 H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> Neutralisation von Phosphorsäure mit Calciumhydroxid, (Dihydrat (CaHPO₄ · 2H₂O) unter Kühlung, wasserfreies Salz bei > 80 °C) od. stöchiometrische Eindosierung von CaCl₂, NaOH u. H₃PO₄ in Reaktionsbehälter od. Neutralisation von Calciumdihydrogenphosphat (Ca(H₂PO₄)₂) mit Calciumhydroxid (Ca(OH)₂)</p>
Tricalciumphosphat Ca₃(PO₄)₂	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Kalkhydrat (CaCO₃ · 2 H₂O), thermische Phosphorsäure (H₃PO₄)</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> H₃PO₄ + 5 (CaCO₃ · 2 H₂O) → Ca₅(PO₄)OH + 5 H₂CO₃ + 9 H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> Neutralisation von Phosphorsäure mit Kalkhydrat mit nachfolgender Filtration, Trocknung und Mahlung, Glühen des entstandenen Hydroxylapatits (Ca₅(PO₄)OH) oberhalb 900 °C zu (Ca₃(PO₄)₂), handelsübliches Tricalciumphosphat besteht jedoch meist aus Hydroxylapatit</p>
Dicalciumdiphosphat Ca₂P₂O₇	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Calciumhydrogenphosphat (CaHPO₄ od. CaHPO₄ · 2H₂O)</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> 2 CaHPO₄ → Ca₂(P₂O₇) + H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> thermische Entwässerung von CaHPO₄ od. CaHPO₄ · 2H₂O bei 700 - 900 °C</p>
Calciumtriphosphat Ca₅(P₃O₁₀)₂	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Calciumchlorid-Lösung (CaCl₂), Pentanatriumtriphosphat (Na₅P₃O₁₀)</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> 5 CaCl₂ + 2 Na₅P₃O₁₀ → Ca₅(P₃O₁₀)₂ + 10 NaCl</p> <p><u>Herstellung:</u> aus Calciumchlorid-Lösung durch Fällung mit Pentanatriumtriphosphat</p>
Calciumhaltige Mischphosphate	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> entfluorierte nasse Phosphorsäure (H₃PO₄), Natronlauge (NaOH), gebrannter Dolomit</p> <p><u>Herstellung:</u> konzentrierte Phosphorsäure wird in einem kontinuierlich arbeitenden Doppelwellenmischer mit Natronlauge und gebranntem Dolomit umgesetzt</p>
Borphosphat	
Borphosphat BPO₄	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Borsäure (H₃BO₃), Phosphorsäure (H₃PO₄), Tri-n-propylborat</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> H₃BO₃ + H₃PO₄ → BPO₄ + 3 H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> Reaktion von Borsäure mit konzentrierter Phosphorsäure und anschließender Entwässerung bei bis zu 1000 °C od. Reaktion von Tri-n-propylborat mit Phosphorsäure bei 120 – 130 °C</p>
Aluminiumphosphate	
Aluminiumdihydrogenphosphat Al(H₂PO₄)₃ technisch: Mono-aluminiumphosphat	<p><u>Ausgangsstoffe:</u> Aluminiumhydroxid (Al(OH)₃), Phosphorsäure (H₃PO₄),</p> <p><u>Reaktionsgleichung:</u> Al(OH)₃ + 3 H₃PO₄ → Al(H₂PO₄)₃ + 3 H₂O</p> <p><u>Herstellung:</u> Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Phosphorsäure und anschließender Kristallisation</p>

Bezeichnung	Technische Herstellung
Tertiäres Aluminiumphosphat $AlPO_4$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Aluminiumsalze, Alkaliphosphate, Phosphorsäure (H_3PO_4), Natriumluminat-Lösung <u>Reaktionsgleichung:</u> $AlCl_3 + Na_3PO_4 \rightarrow AlPO_4 + 3 NaCl$ <u>Herstellung:</u> Fälln von löslichen Aluminiumsalzen mit Alkaliphosphaten od. von Natriumluminat-Lösung mit Phosphorsäure
Aluminiumpolyphosphat $[Al(PO_3)_3]_n$	<u>Ausgangsstoffe:</u> Monoaluminiumphosphat ($Al(H_2PO_4)_3$) <u>Herstellung:</u> Erhitzung von Monoaluminiumphosphat auf $600\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 21: Herstellungsverfahren für Technische Phosphate

Außer den in Tabelle 21 aufgenommenen Phosphaten, haben in neuerer Zeit auch **Zinkphosphate** (z. B. $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ($x = 2$ od. 4)), **Manganphosphate**, **Chromphosphate** (z. B. $CrPO_4 \cdot 3 H_2O$) sowie **Natriumaluminiumhydrogenphosphate** (z. B. $Na_3Al_2H_{15}(PO_4)_8$, $NaAl_3H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4 H_2O$) als Korrosionsschutzpigmente (Korrosionsschutzfarben), Phosphatierungsmittel für Metalloberflächen sowie Säureträger für backfreie Systeme Bedeutung erlangt.

8.2 Herstellung von Pentanatriumtriphosphat

In Abbildung 13 ist das einstufige Verfahren von *Hoechst-Knapsack* zur Herstellung von Pentanatriumtriphosphat (vgl. Tabelle 21) dargestellt.

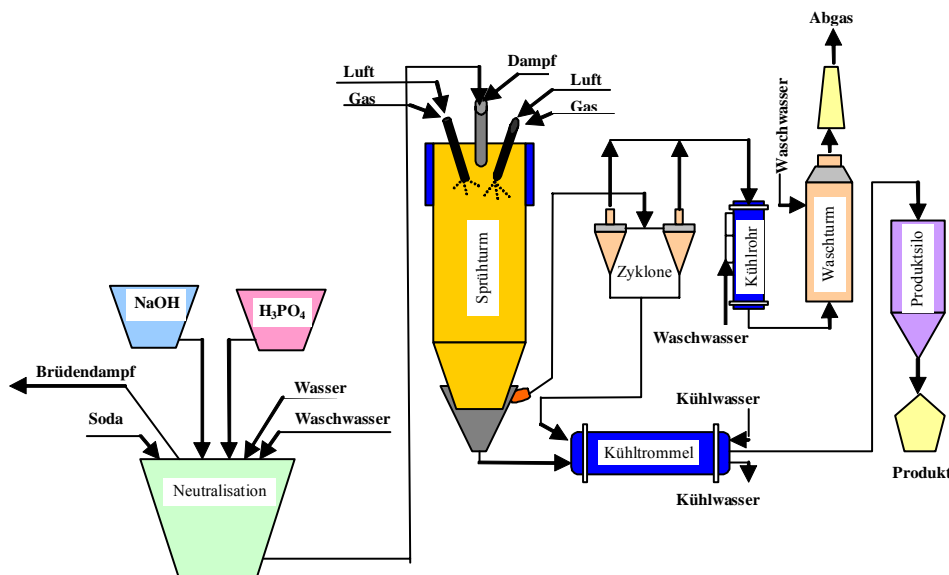


Abbildung 13: Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von Pentanatriumtriphosphat $Na_5P_3O_{10}$ (Verfahren von Hoechst-Knapsack), nach /Ullmann, 1979/

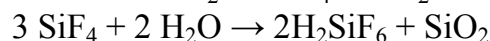
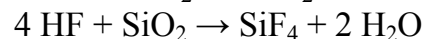
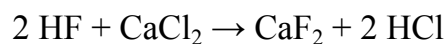
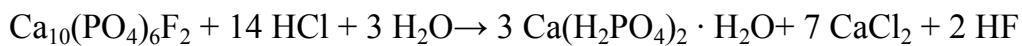
Durch **Neutralisation** wird aus den Ausgangsstoffen Phosphorsäure, Natriumlauge und Wasser Monophosphatlösung erzeugt. Der aus der Lösung entweichende Dampf wird als

Brügendampf (kurz Brüden) bezeichnet. Über eine Mehrstoffdüse wird mittels Druckluft oder Wasserdampf die entstandene Monophosphatlösung versprüht. Die konzentrisch um die Düsen angeordneten Brenner erzeugen eine zur Turmmittelachse gerichtete Flammzone. Die eingesprühte Lösung bewegt sich mit den Brennergasen nach unten und wird dabei zum Triphosphat entwässert. Die Hauptmenge des gebildeten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sammelt sich im Konus des Turms und wird von dort kontinuierlich ausgetragen. Die Feinanteile werden über Zyklone aus dem Abgas abgetrennt. Das **Abgas** wird anschließend durch eine Nasswäsche gereinigt.

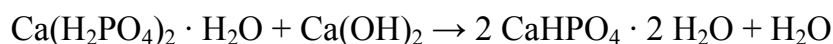
8.3 Herstellung von Calciumphosphaten durch Salzsäure-Aufschluss

Calciumdihydrogenphosphat (Monocalciumphosphat) kann gemäß Tabelle 21 durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Calciumoxid (CaO) oder Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) hergestellt werden. Auch die Erzeugung von **Calciumhydrogenphosphat (Dicalciumphosphat)** kann auf Phosphorsäure-Basis erfolgen.

Falls Calciumdihydrogenphosphat und Calciumhydrogenphosphat (Dicalciumphosphat) als **Futtermittelzusatz** Verwendung finden, so wird auch der Weg des **Aufschlusses von Rohphosphat mittels Salzsäure (HCl)** besprochen⁷. Nachfolgend sind die Hauptreaktion sowie die ablaufenden Nebenreaktionen dargestellt.



Das entstandene Calciumdihydrogenphosphat kann in einer zweiten Phase mit Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) zu Calciumhydrogenphosphat (Dihydrat) neutralisiert werden:



Das ausgefällte Calciumhydrogenphosphat wird abfiltriert. Abbildung 14 zeigt das Prinzip anhand eines Flussbildes. Als **Rückstände** fallen an: Calciumchlorid (CaCl_2), Calciumfluorid (CaF_2), Fluorwasserstoff (HF), Quarz (SiO_2), Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6).

⁷ Die mittels HCl-Aufschluss erzeugten Calciumphosphate können auch zu Düngemitteln weiterverarbeitet werden. In diesem Fall rechnet man sie nicht den technischen Phosphaten, sondern den Düngephosphaten zu. Calciumdihydrogenphosphat ($(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ist die düngewirksame Komponente der Superphosphate (vgl. Kap. 9.1 und 9.2.1.1).

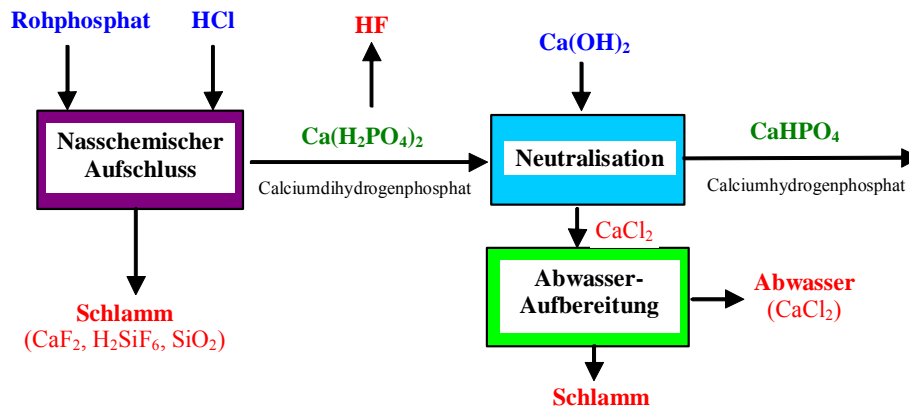


Abbildung 14: Prinzip des Rohphosphataufschlusses mit Salzsäure zur Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat und Calciumhydrogenphosphat, nach /Baetslé, 1991/

8.4 Fällungsreinigung von Nassphosphorsäure

Die Reinigung der Nass-Phosphorsäure kann vor, aber auch während des Phosphat-Herstellungsprozesses erfolgen. Üblich ist die **Fällungsreinigung**, ein mehrstufiger Prozess, den man in eine **Sulfat- und Schwermetallfällung** und eine **Neutralisationsfällung** aufteilen kann. Abbildung 15 zeigt in einer Prinzipskizze die wichtigsten Umsetzungen.

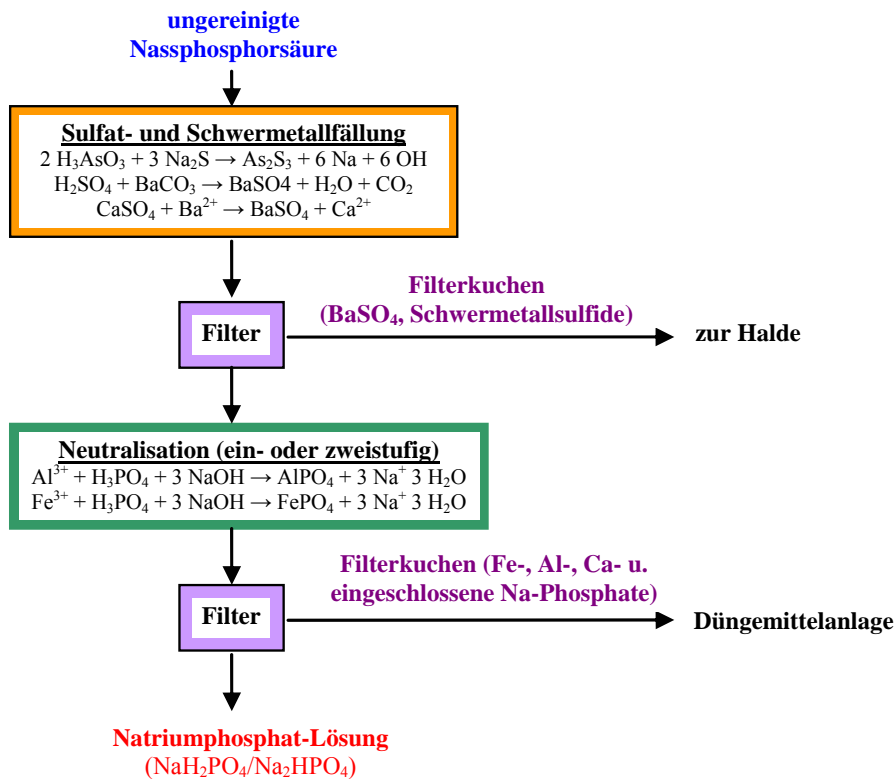


Abbildung 15: Fällungsreinigung von Nassphosphorsäure, nach /Ullmann, 1979/

Auf die anfallenden Rückstände wird in Kapitel 8.6 näher eingegangen. Die extraktive Reinigung ist in Kapitel 6.2.3.2.2 beschrieben.

8.5 Entfluorierung von Nassphosphorsäure

In Nassphosphorsäure liegt Fluor vorwiegend als Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6) vor. Zur Entfluorierung wird die Säure mit Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Calciumcarbonat (CaCO_3) in einem Rührgefäß vorneutralisiert. Dabei fällt **Calciumhexafluorsilicat** zusammen mit **Phosphaten mehrwertiger Metalle** (Al, Fe) aus. Der Niederschlag wird abfiltriert. Alternativ zur Vorneutralisation kann man durch Zugabe von Natrium- oder Kaliumsalzen Na_2SiF_6 oder K_2SiF_6 ausfällen.

8.6 Nebenprodukte und Rückstände

Radiologisch relevante Rückstände fallen an, wenn als Ausgangsstoff **ungereinigte Nass-Phosphorsäure** oder **Neutralisationsschlämme** aus der Nassphosphorsäure-Fällungsreinigung (vgl. Kap. 6.3.2.8 u. 8.4) eingesetzt werden.

Nassphosphorsäure wird vor allem für die Herstellung von Phosphaten eingesetzt, welche für Düngemittel (z. B. Monoammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Calciumhydrogenphosphat) sowie die Futtermittelindustrie bestimmt sind (z. B. Magnesiumhydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Calciumdihydrogenphosphat, Calciumhydrogenphosphat, calciumhaltige Mischphosphate).

Falls für die Herstellung **kondensierter Phosphate** Monophosphate eingesetzt werden, welche **aus ungereinigter Nass-Phosphorsäure** erzeugt wurden (z. B. Herstellung von Dinatriumdihydrogendiphosphat, vgl. Tabelle 21), so liegt über die Kette **Nass-Phosphorsäure – Monophosphat – kondensiertes Phosphat** ein Anfall **radiologisch relevanter Rückstände** durchaus im Möglichen. Insbesondere ist dies bei Verfahren der Fall, bei denen die Prozesse zur Monophosphat- und Polyphosphaterzeugung gekoppelt in einer Anlage stattfinden (z. B. im Verfahren von *Hoechst-Knapsack* gemäß Abbildung 13). Das gleiche gilt für die Produktionslinie **Nass-Phosphorsäure – Polyphosphorsäure – kondensiertes Phosphat** (z. B. Herstellung von Ammoniumpolyphosphaten für Flüssigdünger, vgl. Tabelle 21).

Es fallen **Abgase** und **Rückstände der Abgasreinigungsanlagen** (z. B. Zyklone, Nassentstaubung) an.

Die Entfernung von Chlorwasserstoff (HCl) bei der Herstellung von KH_2PO_4 (vgl. Tabelle 21) erfolgt mittels Ionenaustauschern langkettigen tertiären Aminen oder Destillation von Octan.

Aus Lösungen entweicht **Brügendampf** (siehe Abbildung 13).

Aktivkohle kann für die Reinigung von CaCl_2 eingesetzt werden und fällt als Rückstand an.

Weitere **Rückstände** fallen vor allem dann an, wenn die **Reinigung der Nassphosphorsäure** während des Herstellungsprozesses durchgeführt wird (z. B. durch Fällungen). Bei der so genannten **Fällungsreinigung** durchläuft die Rohphosphorsäure einen mehrstufigen Prozess (siehe Abbildung 15).

Bei der **Fällungsreinigung** werden zuerst Sulfationen (durch Zusatz von Ca- oder Ba-Chemikalien) und Schwermetalle, wie As, Cu, Pb (durch Zusatz von Na_2S -Lösung) ausgefällt. Damit fallen **Filterkuchen als sulfat- und schwermetallhaltige Niederschläge** an.

Aktivkohle entfernt organische Bestandteile. Es fallen **Aktivkohle-Rückstände** an.

Kationische Verunreinigungen (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) werden durch Neutralisation mit Natronlauge oder Soda als Phosphate ausgefällt und abfiltriert, wobei **Filterkuchen als Neutralisationsschlämme** entstehen. Diese enthalten 8 – 15 % P_2O_5 .

Zur Verringerung der Phosphatverluste können die Neutralisationsschlämme in Düngemittelanlagen verarbeitet oder durch Aufschluss mit Natronlauge zu Trinatriumphosphatlösung gewandelt werden. Als **Rückstand** fallen **Metallhydroxide und –silicate** an.

Nach Fällung der Sulfationen mittels BaCO_3 werden nach Zugabe von Natriumsulfid (Na_2S) neben Arsen (As) auch **Kupfer (Cu)** und **Blei (Pb)** als Sulfide abgeschieden. Bei der Neutralisationsfällung werden neben Aluminium (Al) und Eisen (Fe) auch **Calcium (Ca)** und **Magnesium (Mg)** abgeschieden.

Beim **Rohphosphataufschlusses mit Salzsäure** zur Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat und Calciumhydrogenphosphat fallen folgende Rückstände an: **Calciumchlorid (CaCl_2)**, **Calciumfluorid (CaF_2)**, **Fluorwasserstoff (HF)**, **Quarz (SiO_2)**, **Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6)**.

Die anfallende **Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6)** wird in der Regel bereits während des Aufschlussprozesses ausgefällt. Durch Zusatz von Natriumsulfat oder Natriumphosphat entsteht **Na_2SiF_6** , welches abgetrennt wird (vgl. Kap. 6.3.2.4).

Das in der ersten Reaktionsphase anfallende **Calciumfluorid (CaF_2)** wird durch Filtration abgetrennt und als Rückstand deponiert. **Pro Tonne** behandeltem P_2O_5 entstehen ca. **0,5 t CaF_2** . Zusammen mit Floursilikaten und Quarz bildet es einen Schlamm. In ihm findet sich das unlösliche Aktivitätsinventar.

Die löslichen Bestandteile (mit dem CaCl_2 auch das mit ihm parallel gebildete RaCl_2) verbleiben im Abwasser. Durch eine Abwasserbehandlung, die nicht speziell auf die Entfernung der radioaktiven Bestandteile zielt, verbleibt das Radium zu einem beträchtlichen Teil im Abwasser.

Das **Calciumchlorid** (CaCl_2) wird mit dem Abwasser in Gewässer abgeleitet, da eine Deponie von getrocknetem CaCl_2 wegen der starken Wassereinbindung nicht möglich ist. Solange der CaCl_2 -Überschuss die Chemie des Oberflächengewässers beherrscht, bleibt auch das RaCl_2 gelöst. Austauschprozesse zwischen den Gewässer-Schlamm und dem RaCl_2 bewirken einen Transfer des Radiums ins Grundwasser und die Sedimente des Gewässers.

Bei der Aufbereitung des **CaCl_2 -haltigen Abwassers** können viele toxische Metalle, die unlösliche Hydroxide und Karbonate bilden, als **Schlamm** abgetrennt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Abwasseraufbereitung besteht in der Entfernung von Radium durch Zugabe von Bariumsulfat oder Bariumchlorid. Der Prozess ist sehr effektiv. Das entstehende **(Ra,Ba)SO₄ (Radiobaryt)** kann abfiltriert und deponiert werden.

In /Proffijn und De Clerck, 2003/ wird auch auf die Möglichkeit einer **Bariumchlorid-zugabe** (BaCl_2) verwiesen, mit welcher ca. 90 % des Radiums als Radiumsulfat zusammen mit Bariumsulfat ausgefällt werden.

Weitere Rückstände können erwartet werden: **Extraktionsrückstände, Korrosionsrückstände** aufgrund des HCl-Einsatzes, **Verkrustungen (Scales)** in Rohren und an Teilen.

Tabelle 22 enthält Angaben über die anfallenden Rückstandsmengen.

Rohstoff/ Produkt	Menge [t/a]	Rückstand	Menge [t/a]	Rückstand	Menge [t/a]	Rückstand	Menge [t/a]
Rohphosphat	70.300	Schlamm 1	122.000	CaCl_2 (36 %)	42.000	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	650
DCP	47.100	Schlamm 2	5.500	CaCl_2 (34 %)	6.000	CaCl_2 (78-98 %)	70.000

Tabelle 22: Jährlicher Rohphosphateinsatz sowie Produkt- und Rückstandsanfall bei der Produktion von Calciumhydrogenphosphat (Dicalciumphosphat (DCP)) /Gräfvert und Holm, 2002/

Werden **Neutralisationsschlämme** aus der Nassphosphorsäure-Fällungsreinigung verarbeitet, wie bei der Herstellung von Trinatriummonophosphat (Na_3PO_4), so fallen zusätzlich Rückstände an (z. B. im Zuge der Abtrennung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ von der säurehaltigen Lösung durch Filtration – vgl. Herstellung von Trinatriummonophosphat Tabelle 21).

Bei der **Entfluorierung** anfallender Niederschlag aus **Calciumhexafluorsilicat** und **Phosphaten mehrwertiger Metalle** (Al, Fe) kann in Düngemittelanlagen weiterverarbeitet werden. Alternativ kann bei der Entfluorierung auch Na_2SiF_6 oder K_2SiF_6 anfallen.

9 HERSTELLUNG VON DÜNGEPHOSPHATEN

9.1 Allgemeines

Zur Produktion von **Phosphatdüngemitteln** werden in neuerer Zeit zu 95 % **Rohphosphate** (28 – 38 % P_2O_5) eingesetzt; in zunehmendem Umfang findet **Phosphorsäure** (40 – 72 % P_2O_5 – vgl. Kap. 6.2.3.2.1) Verwendung. **Thomasphosphat** (15 – 22 % P_2O_5) ist ein Schlacke-Nebenprodukt der Stahl-Erzeugung nach dem *Thomas*-Verfahren. Neue Blasstrahlverfahren liefern **Thomaskalk** (6 – 9 % P_2O_5) und **Konverterkalk** (3 – 4 % P_2O_5). Der Anteil von Thomasphosphat nimmt bedingt durch den Einsatz phosphatärmerer Erze bei modernen Blasstrahlverfahren, verbunden mit einem sinkenden Schlacke-Anfall sowie dem Trend zum Einsatz hochprozentigerer Dünger, stetig ab.

Phosphorsäure wird als Aufschlussmittel bei der Erzeugung von Double- und Triple-Superphosphat eingesetzt, ist Ausgangssubstanz für die Ammoniumphosphat-Herstellung sowie Zwischenprodukt bei der Nitrophosphat-Produktion.

Die **phosphathaltigen Dünger** werden durch ihren prozentualen P_2O_5 Gehalt gekennzeichnet. **Single-Superphosphat** enthält 16 – 21 % P_2O_5 , **angereichertes Superphosphat** durchschnittlich 21 - 45 % P_2O_5 und **Triple-Superphosphat** 45 – 55 % P_2O_5 . Die düngewirksame Komponente dieser Superphosphate ist das **wasserlösliche Calciumdihydrogenphosphat** ($Ca(H_2PO_4)_2$). **Glühphosphate** (trockener thermischer Aufschluss mit Soda und Quarzit) sind durch die Löslichkeit in Ammoniumcitratlösung charakterisiert, während bei **Thomasphosphat** die Löslichkeit in 2 %iger Zitronensäure zur Bewertung herangezogen wird. **Nitrophosphate** erhält man durch einen Salpetersäureaufschluss. Ausgehend von Phosphorsäure werden mittels Ammoniak eine Reihe verschiedener **Ammoniumphosphate** hergestellt. Mit Kaliumchlorid gelangt man zu **Kaliumphosphat**.

Unter bestimmten Bodenvoraussetzungen (z. B. saurer Boden) kann die Düngung auch mit **teilaufgeschlossenen** Produkten (untersäuertes Superphosphat, da weniger H_2SO_4 -Zugabe beim Aufschluss) oder mit **unaufgeschlossenen** weicherdigen **Rohphosphaten**, die vorher getrocknet und fein vermahlen werden, direkt vorgenommen werden (in Deutschland z. B. als Produkt *Hyperphos* vertrieben). Aus Abwasserreinigungen gewinnt man mit einer chemischen Stufe (Phosphat-Fällung mittels Eisensalzen, Aluminiumsalzen, Kalk) so genannte **Fällungsphosphate**. Aus dem Klärwasser wird das Phosphat eliminiert und in den **Klärschlamm** (Fällungsschlamm) überführt und dieser auf die Felder ausgebracht. Auf diese Weise verringert sich die Entrophierung infolge des anthropogenen Phosphateintrages in die Gewässer (40 % aus Wasch- u. Reinigungsmitteln, 27 % aus menschlichen Abfällen).

In Mehrnährstoffdüngern können die einzelnen Nährstoffe als physikalische Mischung fester Nährstoffkomponenten oder als so genannter **Komplexdünger** chemisch gebunden mit konstanter Düngerkonzentration vorliegen. In Deutschland wurde der erste Komplexdünger (*Nitrophoska*) im Jahre 1928 von der I. G. Farben hergestellt.

Ein Gesamtüberblick über die Arten der Phosphatdüngemittel sowie die zu ihrer Herstellung verwendeten Hauptstoffe wird in Abbildung 16 gegeben.

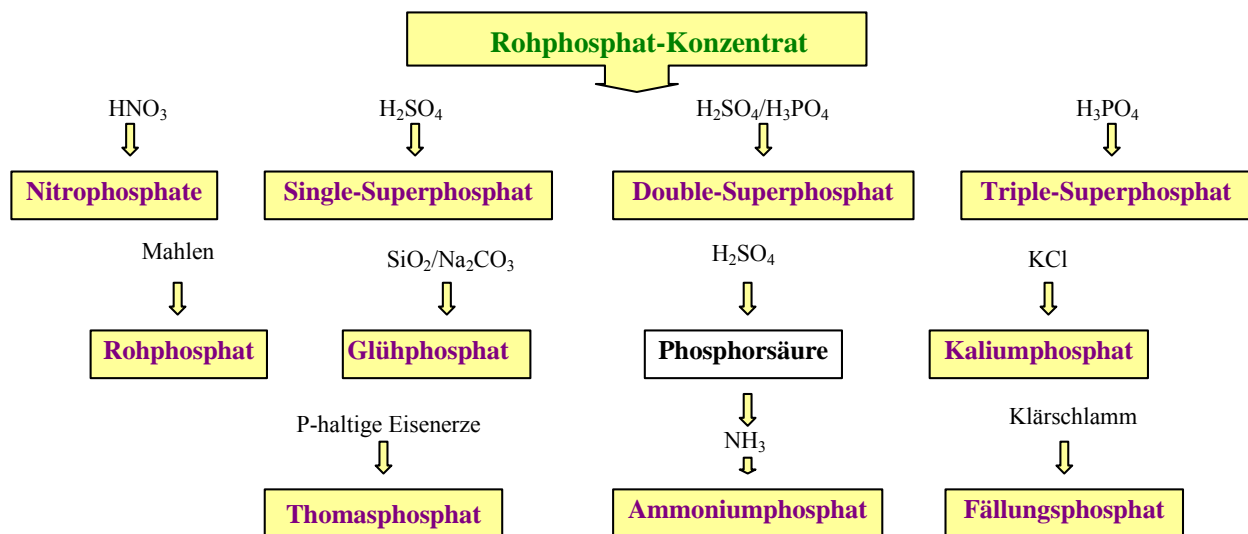


Abbildung 16: Übersicht Phosphatdüngemittel

Tabelle 23 enthält Angaben zum Absatz (der dem Verbrauch gleichgesetzt werden kann) von Düngephosphaten in Deutschland (alte Länder). Aus Tabelle 23 ist die Tendenz zum verstärkten Einsatz von **Mehrnährstoffdüngern** ablesbar. Dabei stellen die NPK-Dünger die häufigste Mehrnährstoffdünger-Gruppe dar, gefolgt von den PK-Düngern.

Düngejahr:	1960/61	1965/66	1975/76	1978/79	1989/90	1993/94
Phosphathaltige Dünger insgesamt [t P ₂ O ₅]	662.300	833.200	779.700	907.800	600.000	415.000
Einnährstoffdünger [%]	63,3	53,5	32,1	26,0	.	.
davon Superphosphat [%]	5,9	3,2	4,3	8,8	.	.
davon Thomasphosphat [%]	55,4	48,1	22,7	13,9	.	.
davon andere Phosphateinzeldünger [%]	2,0	2,2	5,1	3,3	.	.
Mehrnährstoffdünger [%]	36,7	46,5	67,9	74,0	.	.

Tabelle 23: Absatz phosphathaltiger Düngemittel an die Landwirtschaft der BRD /Winnacker und Kuchler, 1982/, /Wagner et al., 1999/

Primär erzeugte Einzeldünger, die zu Mehrnährstoffdüngern weiterverarbeitet werden, sind in Tabelle 23 nicht mit enthalten. Der in der Tabelle angegebene **Verbrauch** speist sich aus inländischer Erzeugung und importierter Ware. So betrug beispielsweise der Import von Triple-Superphosphat in die BRD 1976/77 ca. 85.000 t P₂O₅ (der Verbrauch lag bei 93.600 t P₂O₅), der Import von P-Düngern insgesamt 1990 ca. 104.000 t P₂O₅ und 1994 ca. 75.000 t P₂O₅ (/Wagner et al., 1999/). Nach /Ullmann, 1979/ betrug der Mehrnährstoff-

dünger-Verbrauch in der BRD im Düngjahr 1977/78 644.400 t P₂O₅, der sich wie folgt aufgliedert: PK-Dünger: 226.700 t, NP-Dünger: 112.500 t, NPK-Dünger: 305.200 t. Hinsichtlich der **Erzeugung** für 1977/78 werden folgende Zahlen angegeben (in t P₂O₅): Superphosphate: 46.900, Thomasphosphat: 142.000, Glühphosphat, Hyperphos, teilaufgeschlossenes Rohphosphat: 167.500, Komplexdünger (*Nitrophoska*): 366.200. Primär erzeugte Einzeldünger sind in dieser Aufstellung enthalten, von ihnen wurden 2/3 (237.600 t P₂O₅) zu Mehrnährstoffdüngern weiterverarbeitet.

In Abbildung 17 ist die **Weltproduktion phosphathaltiger Düngemittel** dargestellt. Die insgesamt steigende Tendenz beruht hauptsächlich auf dem vermehrten Einsatz von Komplexdüngern, welcher auf Phosphorsäurebasis beruht.

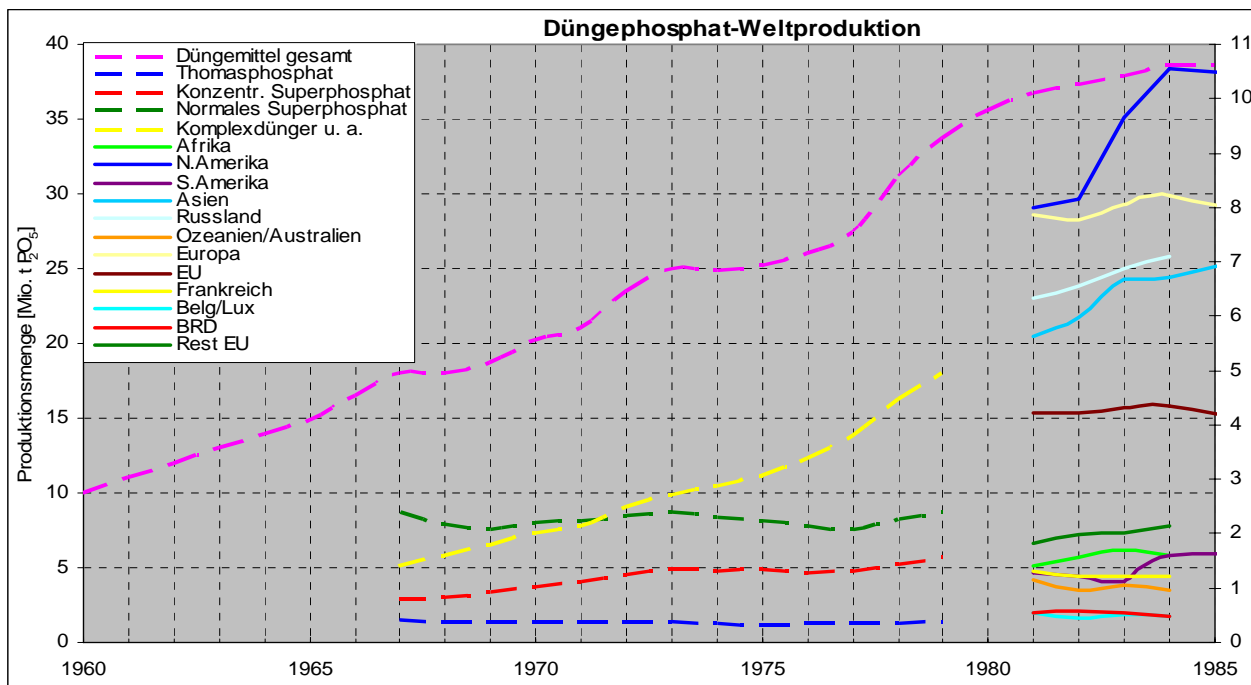


Abbildung 17: Weltproduktion von Düngephosphaten nach /Ullmann, 1979/, /Winnacker und Küchler, 1982/, /Baetslé, 1991/

In Tabelle 24 sind einige deutsche Handelsformen von Phosphat-Düngern angegeben.

Düngemittel-Gruppe	Handelsform (Sorte)
Weicherdiges Rohphosphat	Hyperphos (als Einzeldünger od. Mischdünger mit Kalium u./od. Mg)
Single-Superphosphat	<u>vollaufgeschlossen</u> : Superphosphat gekörnt 18%; Stallsuper, fein 18%; Bor-Superphosphat 17% mit 5% Borax <u>teilaufgeschlossen</u> : Novaphos 23%, Magnesia Novaphos 17% + 7% MgO
Triple/Double-Superphosphat	überwiegend zur Herstellung konzentrierter Phosphatkali-Sorten verwendet
P-Dünger	Rhenania,, Alkalisinterphosphat (DDR)
PK-Dünger	Phosphatkali, Rhekaphos, Thomasphosphat-Kali, Hyperphos-Kali
NP-Dünger	Nitrophoska
NPK-Dünger	Complestal fluid, Rustica fluid NPK, Wuxal-Dünger

Tabelle 24: Beispiele für Handelsformen von Phosphatdüngemitteln in Deutschland

9.2 Technologie

9.2.1 Prinzip

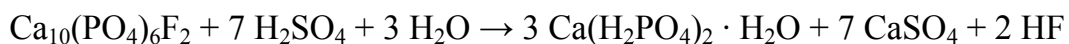
9.2.1.1 Einnährstoffdünger

Beim **Rohphosphataufschluss** wird soviel Schwefelsäure zugesetzt, dass aus Apatit (unlösliches Calciumphosphat) **lösliches Calciumdihydrogenphosphat** in Form von **Single-Superphosphat** entsteht. Als Nebenprodukt fällt **Calciumsulfat** an. Wird Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt, erhält man calciumsulfatfreies **Triple-Superphosphat**. Setzt man eine Mischung aus beiden Säuren ein, entsteht **Double-Superphosphat** als Reaktionsprodukt. Bei stark vermindertem Schwefelsäureeinsatz erhält man **teilaufgeschlossenes Superphosphat**, das Calciumsulfat und außer Calciumdihydrogenphosphat noch Rohphosphat als Phosphatkomponente enthält.

Nachdem zu Beginn des Aufschlusses **gemahlene Rohphosphat** mit Säure vermischt wird, entsteht ein dünnflüssiger Brei, der sich durch entweichende Gase aufbläht und danach zu einer porösen Masse erstarrt und sich mit der Zeit verfestigt. Während der Verfestigung scheidet sich das zunächst kolloidal gelöste Calciumdihydrogenphosphat als Gel ab, wobei es von wasserfreien **Calciumsulfat-Kristallen (Phosphatgips)** durchsetzt ist. Im technischen Betrieb wird das Aufschlussgemisch nach einer Zeit von ½ bis 8 Stunden einer Nachreifung überlassen.

Bereits seit 1874 war bekannt, dass die Hauptreaktion des **Superphosphataufschlusses** zweistufig abläuft. 1930 wurde der Prozess eingehend wissenschaftlich untersucht.

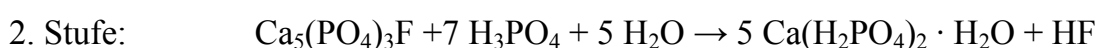
Die Bruttoreaktion für **Single-Superphosphat** aus Fluorapatit wird wie folgt formuliert:



Diese Reaktion läuft in zwei Stufen ab, wobei zunächst ein Teil des Rohphosphats mit Schwefelsäure reagiert, wobei Phosphorsäure und Calciumsulfat (Phosphatgips) entsteht (vgl. hierzu auch den Schwefelsäureaufschluss zur H_3PO_4 -Herstellung im Kap. 6.2.1):



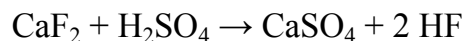
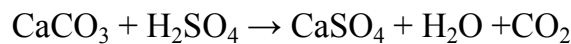
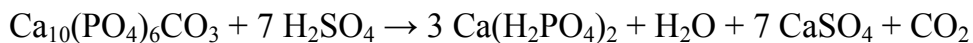
Aus der gebildeten Phosphorsäure und dem restlichen Rohphosphat entsteht Calciumdihydrogenphosphat-Monohydrat, die düngewirksame Komponente:



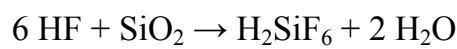
Der Reaktionsablauf zur Herstellung von **Double-Superphosphat** folgt dem obigen dreistufigen Schema. Die Erzeugung von **Triple-Superphosphat** läuft nur entsprechend der zweiten Reaktionsstufe, ohne Bildung von Phosphatgips ab.

Der Zeitbedarf für die erste Reaktionsstufe beträgt 15 – 45 Minuten. Die vollständige Umsetzung gemäß der 2. Reaktionsstufe erfordert mehrere Wochen.

Obige Reaktionsgleichungen gehen von reinem Fluorapatit aus. Da die meisten Rohphosphate als **Gemische aus Fluor- und Carbonatapatit** (vgl. Kap. 2.1) sowie aus Calciumfluorid und –carbonat vorliegen, laufen noch folgende Reaktionen beim Aufschluss ab:



Die entstandene Flusssäure (HF) reagiert weiter mit Silicaten oder Kieselsäure (H_4SiO_4), welche im Rohphosphat als Gangart enthalten sind.



Aus der entstehenden Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6) wird z. T. SiF_4 -Gas (Siliciumtetrafluorid) abgespalten:



Früher erfolgte die Herstellung **diskontinuierlich**. Ungefähr seit Mitte des 20. Jh. hat sich mehr und mehr der **kontinuierliche Aufschluss** durchgesetzt, welcher nach verschiedenen Herstellerverfahren ablaufen kann. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich nach der Mischapparatur, der Bauweise der Aufschlusskammern, der Aufschlussäure-Konzentration, von welcher die Reaktionszeiten abhängt, und dem Granulierungsprozess.

Da das zu erzielende Endprodukt (Single-, Double- oder Triple-Superphosphat) nur vom Säureeinsatz (Schwefelsäure, Phosphorsäure) abhängt, werden zur Erzeugung der verschiedenen Superphosphate die gleichen Anlagen benutzt.

Prinzipiell können folgende **Verfahrensstufen** unterschieden werden:

- Zerkleinerung des Rohphosphates
- Mischung der Reaktionspartner
- Aufschluss und Reifung in der Aufschlussanlage
- Transport zu den Zwischenlagern (Nachreifung)

- Granulierung bzw. Verarbeitung zu Mehrnährstoffdüngern

Die technologische Aufbereitung von **weicherdigem Rohphosphat** besteht in einer Feinstvermahlung. Nachfolgend kann zusammen mit Kali- und/oder Magnesiumsalzen eine **Granulation** erfolgen.

Weltweit werden ca. 95 % der Rohphosphate mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Der Aufschluss mit **Salzsäure (HCl)** ist in Kapitel 8.3. beschrieben.

9.2.1.2 Mehrnährstoffdünger

Mehrnährstoffdüngemittel können auf mehreren, teilweise miteinander verflochtenen, Wegen hergestellt werden:

- **Bulk-Blending** (physikalisches Mischen von granulierten Einzelnährstoffen oder Komplexdüngern; hauptsächlich Ammoniumnitrat, Harnstoff, konzentrierte Superphosphate, Ammoniumphosphate, Kaliumchlorid)
- **Mischgranulation** (Mischung verschiedener fester Komponenten mit anschließender Granulierung; hauptsächlich pulverförmige Einzeldünger, wie Ammoniumsulfat, Superphosphat, Glühphosphat, Thomasphosphat, weicherdiges oder teilaufgeschlossenes Rohphosphat, Kalium- und Magnesiumsalze; auch unter Zugabe von gasförmigem Ammoniak (**Reaktionsgranulation**) und flüssiger Nährstoffe)
- **Komplexdünger-Herstellung** (Nährstoffe liegen chemisch gebunden vor, so dass ihre Konzentration in jedem Düngerkorn konstant ist)
- **Herstellung flüssiger Produkte** (es werden Lösungen oder Suspensionen hergestellt, damit entfallen Formgebungs- und Trocknungsverfahren; gezielte und gleichmäßige Düngung wird ermöglicht)

Die durch Bulk Blending und Mischgranulation hergestellten Dünger werden im Gegensatz zu den Komplexdüngern auch als **Mischdünger** bezeichnet.

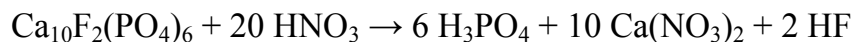
Prinzipiell gibt es zur **Herstellung von Komplexdüngern** zwei Wege: Aufschluss von Apatit mit Schwefelsäure (**Schwefelroute**) oder Salpetersäure (**Nitrophosphatprozess**).

Schwefelroute: Die aus dem Rohphosphataufschluss mit Schwefelsäure erzeugte Nassphosphorsäure (mit Nebenprodukt Phosphatgips) wird ammonisiert, man erhält **Ammoniumphosphate**. Wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) und Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), in jüngster Zeit auch Ammoniumpolyphosphat (Abkürzungen: **MAP** = Monoammoniumphosphat, **DAP**, **APP**). In der Praxis sind die erzeugten Ammoniumphosphate eine Mischung zwischen MAP und

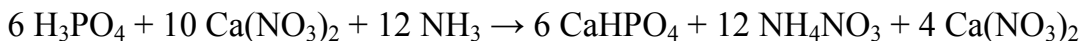
DAP, wobei man sie kristallisiert, granuliert (z. B. für das Bulk Blending) oder pulverförmig (für die Mischgranulation) herstellt.

Nitrophosphatprozess: Mehrnährstoffdünger, die man durch Aufschluss von Rohphosphat mit Salpetersäure gewinnt, nennt man **Nitrophosphate**.

Der Aufschluss läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab (ohne Berücksichtigung von Nebenreaktionen):



Durch Neutralisation mit Ammoniak erhält man ein Düngemittel, welches hykroskopisches **Calciumnitrat** enthält:



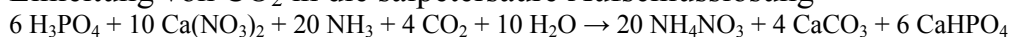
Zur Ausfällung des Calciums haben sich in der Technik zwei Wege durchgesetzt:

1. **Fällung** des Calciums als **Carbonat** (*Carbonitric*-Verfahren), **Sulfat** (*Sulfonitric*-Verfahren) oder **Phosphat** (*Phosphonitric*-Verfahren) mit **Verbleib im Dünger**
2. **Abtrennung** des Calciums als **Sulfat** oder **Nitrat**

Verfahren mit Verbleib des Calciums im Dünger

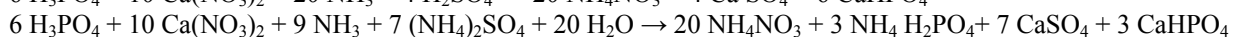
Carbonitric-Verfahren:

Einleitung von CO₂ in die salpetersaure Aufschlusslösung



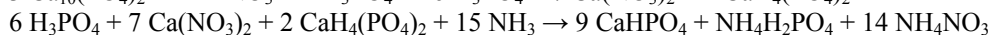
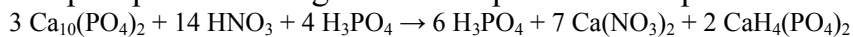
Sulfonitric-Verfahren:

Zugabe von Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und/oder Kaliumsulfat



Phosphonitric-Verfahren:

Rohphosphatauflösung durch Phosphor- und Salpetersäure



Verfahren mit Abtrennung des Calciums

Ca-Abtrennung als Nitrat (*Odda*-Verfahren):

Salpetersaure Aufschlusslösung wird abgekühlt, wobei bei Salpetersäure-Überschuss **Calciumnitrat-Tetrahydrat** auskristallisiert.

Ca-Abtrennung als Sulfat (*Stamicarbon*-Verfahren):

Aus der salpetersauren Aufschlusslösung wird mit Ammoniumsulfat und/oder Schwe-

felsäure **Calciumsulfat (Gips)** ausgefällt und anschließend abfiltriert. In Abwandlung des Verfahrens wird auch Kaliumsulfat zur Gipsfällung verwendet.

9.2.1.3 Glühphosphate

Glühphosphate (auch **Thermophosphate**) werden als Einnährstoffdünger (**P-Dünger**) oder Mehrnährstoffdünger (**PK-Dünger**) hergestellt. PK-Dünger werden als **Mischdünger** oder im thermischen Aufschlussprozess in Form von **Kaliglühphosphaten** produziert.

Nachdem bereits *J. v. Liebig* 1844 erste Versuche zum **Glühaufschluss** durchführte, gelang es erst 1916 durch Sintern von natürlich vorkommendem Calciumphosphat mit Phospholith, einem Silicatmineral, ein entsprechendes Handelsprodukt herzustellen (*Rhenania-Phosphat*). In der weiteren Entwicklung rückten Schmelzphosphate auf Calcium-Magnesium-Silicophosphat-Basis in den Vordergrund, die andere Produkte mit zwischenzeitlich wirtschaftlicher Bedeutung ablösten.

Prinzip der Glühphosphatherstellung ist die Zerstörung der Apatit-Struktur durch **thermische Behandlung (Sintern oder Schmelzen)** in Gegenwart von Zuschlagstoffen.

Zunächst werden aus verfahrenstechnischen Gründen **Sinterphosphate** und **Schmelzphosphate** unterschieden. Die maximale Sintertemperatur liegt bei ca. 1500 °C, das Schmelzen beginnt meist bei ca. 1500 °C (bei Verfahren ohne F-Austreibung auch niedriger).

Da der thermische Aufschlusserfolg eng mit dem Verhalten des Fluorids im Rohphosphat verbunden ist, unterscheidet man zusätzlich zwischen Verfahren **ohne Fluor-Austreibung** und **mit Fluor-Austreibung**.

Thermisch aufgeschlossene Phosphate werden fast ausschließlich als **Düngerphosphate** verwendet. Lediglich fluorfreie bzw. -arme Produkte gelangen als **Tierfutterphosphate** in den Handel.

PK-Dünger auf Basis von Glühphosphaten werden, wie bereits erwähnt, neben der Herstellung im Glühprozess (Kaliglühphosphat) auch als einfache oder granuliert Mischdünger in den Handel gebracht. So war der erste PK-Dünger der Bundesrepublik Deutschland (*Rhekaphos*) eine seit 1949 hergestellte Mischung aus *Rhenania-Phosphat* und Kalidüngesalzen. Seit 1954 wurde dieser auch als feingekörntes und hochporöses Granulat (Ausgangsstoffe: Glühmischphosphat, Kalisalze, Kieserit, Granulationshilfsmittel, Wasser) angeboten. In der DDR wurden Alkalisinterphosphat und Kalsisalze zu PK-Düngern gemischt und zum Teil auch granuliert.

9.2.1.4 Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk

Thomasphosphat ist ein Einnährstoffdünger (**P-Dünger**), der bei der **Stahlerzeugung** nach dem **Thomas-Verfahren** als Nebenprodukt anfällt. Aus Mischungen von Thomasphosphat und Kalisalz erhält man einen Mehrnährstoff-Mischdünger (**PK-Dünger**). Thomasphosphat, Thomaskalk und Konverterkalk sind dunkelgraue oder auch bräunlich-graue Mehle. Ihre Dichte beträgt ca. $3,2 \text{ gcm}^{-3}$.

Bei der **Verhüttung phosphorhaltiger Eisenerze** werden Eisenoxid und Phosphat gleichzeitig durch Kohle reduziert. Dadurch entsteht ein **Ferrophosphor enthaltendes Roheisen**. Bei der **Stahlerzeugung nach dem Thomas-Verfahren** wird der gebundene Phosphor durch Einblasen von Luft reoxidiert. Durch Reaktion mit zugesetztem Kalk und der basischen Reaktorauskleidung (CaO-MgO-Teermasse) bildet sich eine flüssige CaO-SiO₂-P₂O₅-haltige **Schlacke**. Aus der Schmelze kristallisieren verschiedene Mischkristalle, die Ca₂SiO₄, Ca₃P₂O₈, Ca₄P₂O₉ enthalten. Die Schlackeblöcke werden vorzerkleinert und zum handelsfähigen Dünger vermahlen ($75 \% < 0,16 \text{ mm}$).

Als Folge der Anwendung neuer Blasstrahlverfahren werden Konverterschlacken mit geringeren Phosphatgehalten zu Düngemitteln verarbeitet. Diese phosphorhaltigen Kalkdüngemittel wurden unter den Bezeichnungen **Thomaskalk** und **Konverterkalk** auf den Markt gebracht (vgl. auch Kap. 9.1). Das mengenmäßige Aufkommen von Thomaskalk und Konverterkalk betrug in der BRD 1976 ca. 25.000 t P₂O₅ mit steigender Tendenz.

9.2.2 Rohstoffeinsatz

9.2.2.1 Einnährstoffdünger

Als **Phosphatquelle** wurde zu Beginn der industriellen Düngerproduktion Knochenmehl verwendet. Nachdem die Knochen den Bedarf nicht mehr abdecken konnten, wurde **Rohphosphat** und auch Guano eingesetzt.

Bei kontinuierlichem Betrieb wird feiner vermahlene Rohphosphat ($90 \% < 16 \text{ mm}$) benötigt als bei diskontinuierlicher Fahrweise ($60 - 70 \% < 0,16 \text{ mm}$).

Als **Aufschlusssäure** kommen gemäß Tabelle 25 Schwefelsäure und Phosphorsäure in Betracht, je nach gewünschtem Produkt. Die benötigte Säuremenge hängt von der chemischen Rohphosphatzusammensetzung, vom gewünschten Aufschlussgrad und vom Reaktionsverlauf und in diesem Zusammenhang auch von der Art der Aufschlussanlage ab. Die benötigten Säuremengen können berechnet werden. Im Doppelsuperphosphat steigt der P₂O₅-Anteil mit dem H₃PO₄/H₂SO₄-Verhältnis.

Aufschlusssäure	Reaktionsprodukt
H ₂ SO ₄	Single-Superphosphat
H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	Double-Superphosphat
H ₃ PO ₄	Triple-Superphosphat

Tabelle 25: Aufschlusssäuren zur Herstellung der verschiedenen Superphosphate

Beim Aufschluss wird CO₂ frei. Der Zusatz oberflächenaktiver Substanzen verkürzt die Reifezeit.

Nur 10 – 30 % des im Rohphosphat vorhandenen **Fluors** werden als Siliciumtetrafluorid ausgetrieben. Der Rest verbleibt im Superphosphat, als nicht umgesetztes unlösliches Calciumfluorid, als wasserlösliches Calciumsilicofluorid oder als Hexafluorkieselsäure.

Der im Superphosphat verbleibende Anteil ist abhängig vom Carbonatgehalt des Rohphosphates, von dessen Vermahlung, von der Konzentration und der Temperatur der eingesetzten Schwefelsäure sowie der Durchmischung der Komponenten.

9.2.2.2 Mehrnährstoffdünger

Als **Phosphatquelle** dient Rohphosphat, Superphosphat und nasse oder thermische Phosphorsäure, als **Stickstoffquelle** Ammoniak, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, Salpetersäure und als **Kaliumquelle** Kalisalze (Kaliumchlorid, seltener Kaliumsulfat). Zusatzstoffe sind Schwefelsäure, Wasser, Ton, Wasserglas.

Wegen der Prozessvielfalt, sind im Kapitel 9.2.3.2 (Herstellung von Mehrnährstoffdüngern) die den jeweiligen Prozessen zugeordneten Ausgangsprodukte angegeben.

9.2.2.3 Glühphosphate

Basis der Glühphosphat-Erzeugung sind **Rohphosphate** mit einem P₂O₅-Gehalt zwischen 28 und 38 %. Die beim langsamen Erhitzen sich verflüchtigenden Verbindungen, wie H₂O, CO₂, stören nur wenig, andere Verunreinigungen im Rohphosphat, wie Sand, Silicate, Erdalkalicarbonate, Eisenoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, organische Substanzen, nur in höherer Konzentration.

Als **Aufschlussmittel** werden **beim Sintern ohne Fluor-Austreibung** auf das Rohphosphat stark einwirkende Alkaliverbindungen eingesetzt, wie Sand, Soda bzw. 30 – 80%ige Natriumhydroxidlösung. Spezielle Verfahrensentwicklungen benutzten auch Kohle oder Entschwefelungsschlacke. Natriumphosphat und technische Phosphorsäure können zur Erhöhung des P₂O₅-Gehaltes zusätzlich beigemischt werden.

Beim **Sintern mit Fluor-Austreibung** verwendet man Natriumphosphat oder Soda, Phosphorsäure, ggf. Sand. Auch Kieselsäure kann eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von **Kaliglühphosphat** werden Rohphosphat, Sand und Kalilauge gesintert.

Beim **Schmelzen ohne Fluor-Austreibung** werden neben dem Rohphosphat natürliches Magnesiumsilicat (Olivin, Serpentin, Garnierit) bzw. Magnesit und Sand als Ausgangsstoffe verwendet. Auch Chloride und Sulfate, vor allem in Form von Magnesiumsalzen, finden Verwendung.

Beim **Schmelzaufschluss mit Fluor-Austreibung** wird Phosphorsäure, Sand, Wasserdampf als Aufschlussmittel eingesetzt. Zur Herstellung von glasigem Calciummetaphosphat wird Phosphor im Beisein von Rohphosphat verbrannt. Auch das Schmelzen von Triple-Superphosphat wird praktiziert.

9.2.2.4 Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk

Voraussetzung für die Gewinnung von Thomasphosphat ist die Verhüttung **phosphorhaltiger Eisenerze**. Die Verarbeitung phosphorhaltiger Erze wurde seit 1950 eingeschränkt. Nur noch die Erze aus Schweden, Sulzbach-Rosenberg und Lothringen (lothringische Minette) konnten den wirtschaftlichen Anforderungen gerecht werden. Diese Erze haben einen Gehalt an mineralischem Phosphat von 0,5 – 2,5 %.

Gelegentlich erfolgt die Verhüttung auch unter Zusatz von **Rohphosphat**. Weitere Zusatzstoffe sind **Kalk** und **Luft**.

9.2.3 Verfahren

9.2.3.1 Herstellung von Einnährstoffdüngern

9.2.3.1.1 Diskontinuierlicher Aufschluss

Die Vermischung von Rohphosphat und Säure erfolgt in **Mischern** (*Lorenz-Birne* vor allem in Deutschland, *Sturte-Vant-Mischer*, *Stedman-Mischer*) mit Bodenablass. Durch die Bodenöffnung des Mixers wird der Aufschlussbrei in mehreren Intervallen in die **Aufschlusskammer** abgelassen. Nach der Verfestigung des Reaktionsgutes werden die Kammerwände abgenommen und der erstarrte Superphosphatblock zerkleinert. Moderne Kam-

mern fassen 50 - 100 t. Weit verbreitet ist das *Beskow*-System, bei welchem die auf Rädern montierte Kammer gegen eine sich drehende Ausschneide-Maschine gezogen wird.

9.2.3.1.2 Kontinuierlicher Aufschluss

Die **Vermischung** der Reaktionspartner erfolgt mittels Paddel- oder Doppelwellenschnecke, bei der Herstellung von Triple-Superphosphat mit Konus-Mischern (auch TVA-Mischtrichter).

Das Mischgut fließt kontinuierlich auf **drehbare Aufschlusskeller** oder sich bewegende **Bänder**, welche wie Kammern ausgebildet sind. Ein **Schneidwerk** raspelt das sich vorbeibewegende und inzwischen erstarrte Reaktionsgut ab. Beispiele sind die früher und zum Teil noch heute in Europa verwendeten *Moritz-Standaert*-Drehkeller, die im angelsächsischen Raum verwendeten *Broadfield*-Anlagen, denen die *Nordengreen*-Anlagen im Aufbau ähneln oder das *Kuhlmann*-Verfahren.

9.2.3.1.3 Allgemeines Verfahrensprinzip

In Abbildung 18 ist ein allgemeines Verfahrensschema zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Herstellung granulierter Superphosphate dargestellt.

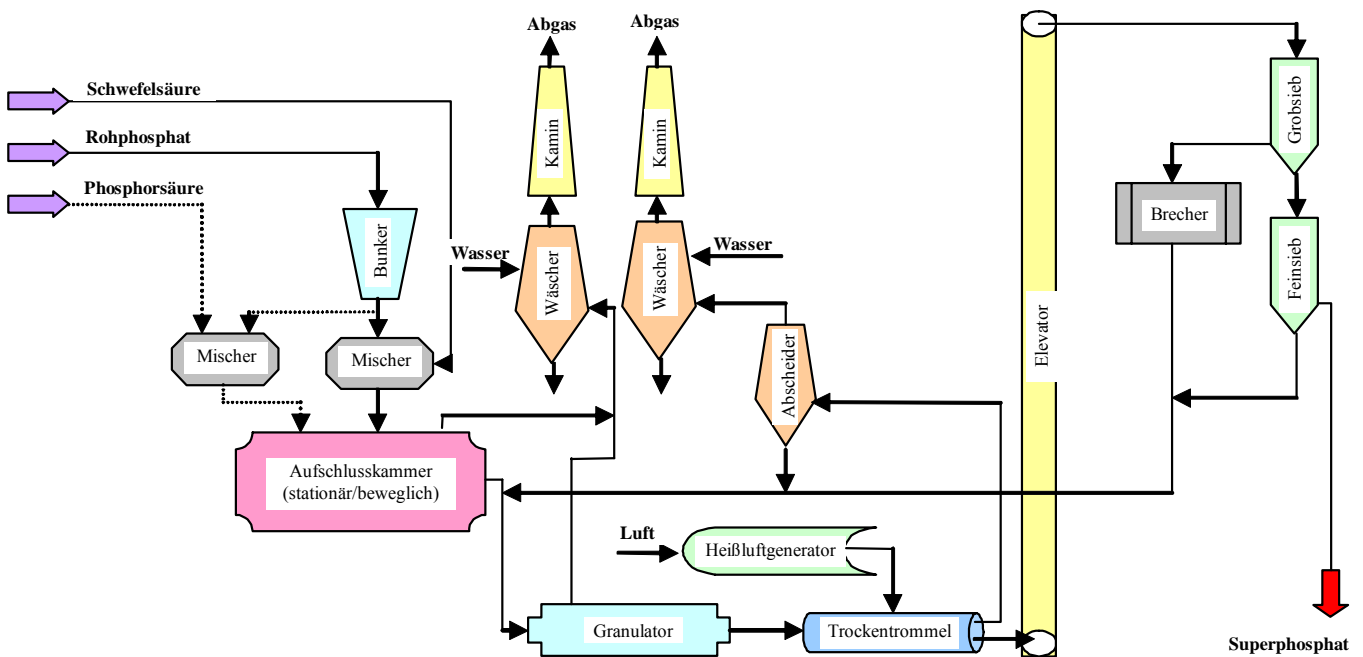


Abbildung 18: Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von granulierten Superphosphaten, nach /Winnacker und Küchler, 1982/

Das bei allen Aufschlussverfahren mit dem **Abgas** entweichende HF bzw. SiF_4 wird in **Wäschern** (Venturi-, Kreisel-, Strödelwäscher) durch Umsetzung mit Wasser als **Hexafluorokieselsäure** abgetrennt.

Häufig werden Superphosphate nach 3 bis 6 Wochen Nachreifezeit vor ihrem Einsatz **granuliert** oder zur Herstellung von Mischdüngern **ammonisiert**. Die seit etwa 1950 hergestellten Granulate haben das pulverförmige Produkt fast völlig verdrängt.

Durch **Siebung** wird die Teilchenfraktion zwischen 2 und 5 mm abgetrennt. Unterkorn (< 2 mm) geht in den Granulierprozess zurück, Überkorn (> 5 mm) wird zerkleinert (Desintegratoren, Walzenbrecher, Korbmühlen) und als Rückgut ebenfalls dem Stoffstrom zur Granuliertrommel zugeführt. Das Gutkorn wird gekühlt.

Der bei der Granulierung im **Granulator** sich entwickelnde **Staub** wird abgesaugt und in einem Wäscher aus dem Abluftstrom entfernt. Der **Abluftstrom** aus der **Trockentrommel** wird zunächst einem Staubabscheider und danach ebenfalls einem Wäscher zugeführt.

Spezielle Verfahren sind das *Dorr-Oliver*-Verfahren, das Verfahren der *Soc. Ind. d'Acide Phosphorique et d'Engrais*, das Verfahren der *Tennessee Valley Authority (TVA)*.

Das Feinstvermahlen der **weicherdigen Rohphosphate** erfolgt in Umluft-Pendelmöhlen mit Windsichtung, die Granulierung mittels Teller-Granulationsverfahren.

9.2.3.2 Herstellung von Mehrnährstoffdüngern

9.2.3.2.1 Bulk-Blending

Ein Großteil des Arbeitsaufwandes beim Bulk-Blending (auch Dry-Blending) entfällt auf das so genannte **Bulk-Handling**: Entleeren des Waggons, Einspeichern über Förderbänder oder Elevatoren in Silos, Schaufellader-Transport aus Silo in Füllwaage, Transport aus dem Mischer (Zementmischer, meist jedoch horizontale Mischtrommeln) in ein Zwischensilo, Überführung in Streufahrzeug des Landwirts. Die bei der mechanischen Beanspruchung der Granulate entstehenden **Stäube** werden durch Versprühen von Wasser, Düngerlösung oder Altöl bekämpft. Die zunehmende Anlagengröße und die zunehmende Beimischung toxischer Substanzen (Herbizide, Insektizide, Spurennährstoffe, Konditionierungsmittel) erforderte **Absaugungen an den einzelnen Übergabestellen mit Staubfiltrierung** durch Wäscher oder Schlauchfilter.

9.2.3.2.2 Mischgranulation

Nach dem Mischen der pulverförmigen Komponenten erfolgt die Granulierung in einer Granuliertrommel (**Trommelgranulation**) unter Zugabe von Wasser (meist Wasserdampf), Ton, Wasserglas usw.; bei kleineren Anlagen eignen sich auch Granulierteller (**Tellergranulation**) oder eine Kompaktierung (**Pressgranulation**). Eine modifizierte Form der Trommelgranulierung ist der, Mitte der 50er Jahre entwickelte, Spherodizer. Die Verfahren wurden in Deutschland eingesetzt, die Tellergranulation seit 1953.

Für die **Reaktionsgranulation** (Granulation mit gleichzeitiger Ammonisierungsreaktion) wurden verschiedene Prozesse entwickelt:

- Chemische Umsetzung mit Ammoniak (NH₃) in Paddelschnecke (od. Eirich-Mischer) mit anschließender Granulation in Trommel:

Ausgangsprodukte: Ammoniak, Superphosphat, Ammoniumsulfat, Kalisalz, (später auch zusätzlich Ammoniumnitrat oder Harnstoff ((NH₂)₂CO))

Reaktion: von Superphosphat zu Calciumhydrogenphosphat und Ammoniumdihydrogenphosphat: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Einsatzzeit: ab ca. 1930

Einsatzgebiet: vornehmlich USA

- Ammoniator-Granulator:

Ausgangsprodukte: wie oben, wobei Superphosphat zunehmend durch Ammoniumdihydrogenphosphat und die Stickstoffquelle Ammoniumsulfat durch Harnstoff ersetzt wurde; zusätzlich: Zugabe von Schwefel- und Phosphorsäure

Einsatzzeit: ab 1953

Einsatzgebiet: vornehmlich USA

- Ammoniator-Granulator mit Pipe- od. T-Reaktor, später Pipe-Cross-Reaktor

Ausgangsprodukte: wie oben, durch kreuzförmige Rohrzuführungen jedoch gleichzeitige Reaktion von Schwefel- und Phosphorsäure getrennt mit Ammoniak; es entsteht kein Ammoniumchlorid-Nebel

Einsatzzeit: Pipe-Cross-Reaktor ab ca. 1975

Einsatzgebiet: vornehmlich USA

In Abbildung 19 ist der Ammoniator-Granulator mit Pipe-Cross-Reaktor dargestellt.

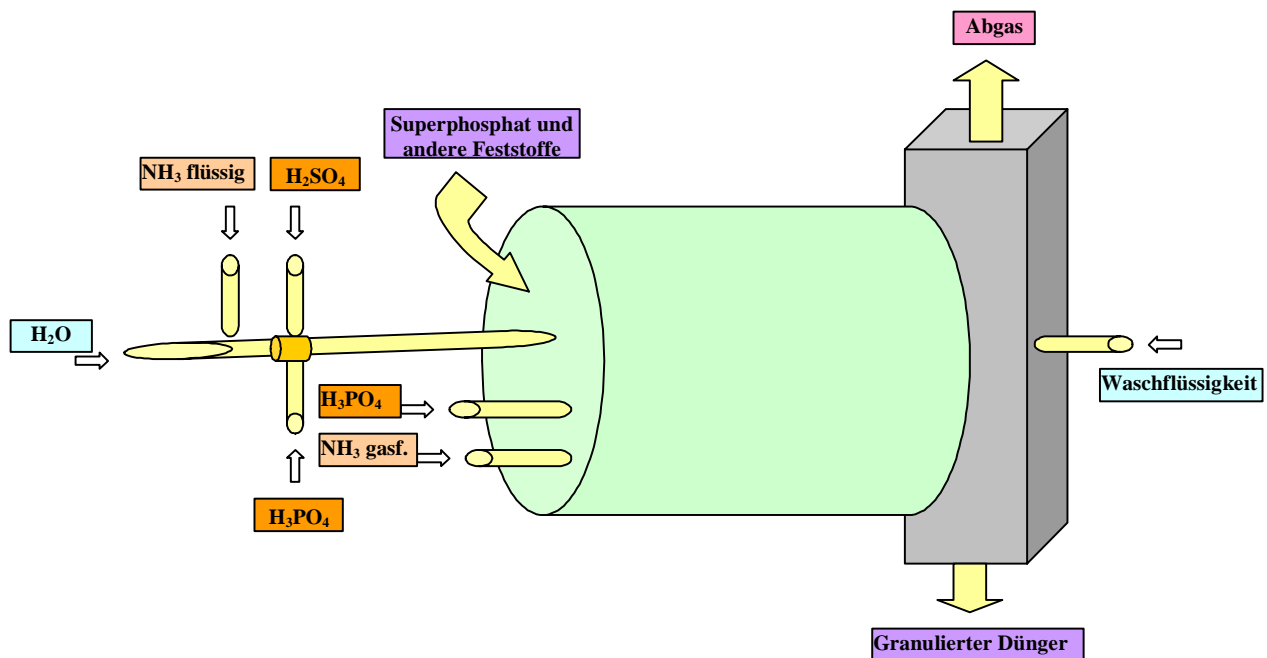


Abbildung 19: Reaktionsgranulation im Ammoniator-Granulator mit Pipe-Cross-Reaktor, nach /Winnacker und Kuchler, 1982/

In Europa wurden vorwiegend **Granulations-Prozesse** ohne Zugabe von Ammoniak entwickelt, vor allem auf Basis von Ammoniumnitrat- und Ammoniumphosphatlösungen. Beispiele sind: NP-Maische aus Nitrophosphatprozess (vgl. Komplexdünger) wird mit Kali-Komponente vermischt und granuliert (z. B. im Spherodizer); neutralisierte und eingedampfte Phosphor- und Salpetersäure wird zusammen mit Kali granuliert (Maischergranulierung, slurry route); Umsetzung von Phosphorsäure und Ammoniak im Pipe-Reaktor zu Ammoniumhydrogenphosphat-Schmelze und Mischung mit festem Harnstoff, Kaliumchlorid und Rücklaufgut in einem Mixer mit anschließendem Prillen (Urea-Ammonium-Phosphat-Prozess).

Da bei der Granulation zunächst pulverförmige Substanzen vorliegen und die sich später bildenden Granulate einem allgemeinen Abrieb ausgesetzt sein dürften, ist die Entstehung von **Stäuben** sehr wahrscheinlich. Es ist anzunehmen, dass diese Stäube mit der Abluft abgeführt werden.

Das beim **Granulationsprozess** gebildete Korn wird getrocknet und gekühlt (Drehrohre, Fließbettapparaturen) sowie klassifiziert (Doppeldeckschwingsiebe) und konditioniert. Der bei der Trocknung und Kühlung entstehende **Staub** wird zusammen mit dem Über- und Unterkorn zurückgeführt. Als Trockenentstauber fungieren Multizyklone und Schlauchfilter, als Nassentstauber meist Venturiwäscher.

9.2.3.2.3 Komplexdünger-Herstellung

Der Aufschluss von Apatit mit Schwefelsäure (**Schwefelroute**) oder Salpetersäure (**Nitrophosphatprozess**) führt zu **NP-Düngern**. Diese werden oft unter Zugabe von Kalidüngern und anderen Nährstoffen mittels Mischgranulation oder Bulk-Blending weiterverarbeitet. Durch Zugabe von Kalisalzen, gegebenenfalls auch von Mg-Salzen und Spurenelementen, werden **NPK-Komplexdünger** erzeugt. Der erste Komplexdünger der *I. G. Farben* (*Nitrophoska* 1928) basierte auf Diammoniumhydrogenphosphat (DAP).

Schwefelroute (Ammonisierung von Phosphorsäure):

Aus der großen Anzahl von Produktionsverfahren werden im Folgenden einige wichtige kurz beschrieben:

- Maische-Granulierungsprozess:

Im Rührbehälter wird aus Nassphosphorsäure und gasförmigem Ammoniak eine Suspension aus festem und gelöstem Ammoniumphosphat (Maische) erzeugt, welche entweder in nachgeschalteten konventionellen Stufen (*Dorr-Oliver-Verfahren*) oder im Ammoniator-Granulator (*TVA-Verfahren*) restammonisiert wird⁸.

- Schmelze-Prozess:

Die Durchführung der Ammonisierungs-Prozesse findet im Pipe-Reaktor statt, wobei die Trocknung keinen getrennten Verfahrensschritt erfordert. Durch Zugabe von Schwefelsäure im Pipe-Cross-Reaktor erhält man Schwefel-Anteile im Dünger, die Zugabe von Harnstoff und/oder Kaliumsalzen führt zu NPK-Düngern.

- Verfahren von SAI⁹:

Pulverförmiges MAP wird mit nachgeschaltetem Doppelwellentrogmischer durch Kristallisation (Änderung des Molverhältnisses und Wasserentzug) hergestellt (Verfahren ab 1961).

- Miniphos-Verfahren von Fisons:

Nassphosphorsäure wird unter ständigem Rühren bei Wasser-Verdampfung im

⁸ TVA: Tennessee Valley Authority

⁹ SAI: Scottish Agricultural Industries

Edelstahlreaktor (Druckreaktor) mit Ammoniak neutralisiert (Verfahren ab 1967). Anschließend wird die Lösung in einem Trockenturm (Prillturm) unter Bildung fester MAP-Mikropills mit einer Düse versprüht. Das aus dem Trockenturm abziehende Dampf-Luft-Gemisch wird in Nasszyklonen gereinigt, wobei die konzentrierten Waschflüssigkeiten in die eingesetzte Nassphosphorsäure zurückgeführt werden.

- Verfahren von *Swift* und *Gardinier*

Ähnlich dem Miniphos-Verfahren; die Neutralisation findet im Düsenreaktor statt.

- APP-Herstellungsprozess von *TVA*

Aus thermischer Phosphorsäure werden feste homogene NP- und NPK-Dünger auf APP-Basis hergestellt (ab 1963). Bei der Herstellung aus Nassphosphorsäure wird mit einem Pipe-Reaktor gearbeitet (ab 1973). Wegen der geringen Granulierbarkeit der APP-Schmelze werden Doppelwellenmischer oder Trommelgranulatoren mit hohem Durchlauf eingesetzt.

Die Verfahren, die zu pulverförmigem MAP führen, wurden vor allem in Europa entwickelt, da die Pulver gut zur Mischgranulation eingesetzt werden können, wohingegen granuliert Ammoniumphosphate sich eher für das Bulk-Blending eignen.

Weltweit werden ca. 90 % der produzierten Nass-Phosphorsäure für die Düngemittelproduktion verwendet, wovon 60 – 90 % ammonisiert werden. 1979 wurden ca. 60 % des Dünger-Weltverbrauches an P_2O_5 ($31,6 \cdot 10^6$ t) für feste Ammoniumphosphate verwendet ($3,1 \cdot 10^6$ t P_2O_5 in Westeuropa). Damit wurden die Superphosphate von ihrer einstigen Vormachtstellung verdrängt.

Ammoniumpolyphosphate (APP) werden vor allem in Flüssigdüngern verwendet (siehe Kap. 9.2.3.2.4).

Nitrophosphatprozess (Rohphosphat-Aufschluss mit Salpetersäure)

Der **salpetersaure Aufschluss von Phosphaterzen** zur Herstellung von Komplexdüngern ist im Wesentlichen eine europäische Entwicklung, die 1927 begann, als die Firma „*Lonza*“ NP-Dünger durch Salpetersäureaufschluss von Phosphaterzen mit anschließender Entwässerung des Aufschlussproduktes herstellte.

Im Folgenden werden die wichtigsten Abwandlungen und Fortentwicklungen dieses Verfahrens kurz beschrieben.

- Kalknitrophoska-Verfahren der IG¹⁰

Der Phosphaterzaufschluss erfolgt mit thermischer Phosphorsäure und Salpetersäure (Turmsäure mit 45 - 50 % HNO₃). Die erhaltene Lösung (vorwiegend Ca(NO₃)₂ + H₃PO₄) wird anschließend mit NH₃ in zwei Stufen neutralisiert (vgl. Kap. 9.2.1.2. - *Phosphonitric*-Verfahren). Das breiförmige Reaktionsgemisch (Calciumhydrogenphosphat, Ammoniumphosphate, Ammoniumnitrat) wird unter Zugabe von Kaliumchlorid zu NPK-Dünger granuliert. Die großtechnische Anwendung dieses Verfahrens erfolgte Ende der zwanziger Jahre. Im **Werk Piesteritz** wurden auf diese Weise ca. 1000 t/d NPK-Dünger produziert.

- Odda¹¹-Verfahren

Kernstück ist die Abtrennung des in der HNO₃-Phosphataufschlusslösung enthaltenen Ca²⁺ als **Calciumnitrat-Tetrahydrat** Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O. Durch Abkühlen der Lösung wird das Calciumnitrat-Tetrahydrat auskristallisiert und abgeschleudert (Abbildung 20).

Das Verfahren wurde 1928 entwickelt und in Europa in großem Umfang angewandt. In der Folgezeit erfuhr das Verfahren zahlreiche Modifikationen (z. B. *Kaltenbach*-Verfahren; in Deutschland durch die Firmen: **IG (Oppau)**, **BASF**, **Chemische Fabrik Kalk (Kampka-Verfahren)**, **Hoechst-Uhde**. Dabei wurde u. a. eine Verringerung des Calciumnitrat-Anfalls bzw. dessen Überführung in Komponenten mit günstigeren Anwendungseigenschaften (z. B. NH₄NO₃) angestrebt.

Bei den **Nitrophosphatverfahren** werden Phosphaterze mit einem P₂O₅-Gehalt von 32 bis 38 % eingesetzt. 1980 wurden in der Bundesrepublik 0,45 · 10⁶ t/a P₂O₅ mittels des salpetersauren Aufschlusses in die NP- und NPK-Dünger eingebracht, wobei 100.000 t/a auf den Phosphorsäureeintrag beim gemischten Aufschluss mit Salpetersäure und Nass-Phosphorsäure (siehe unten) entfallen.

Aluminium-, Eisen- und Siliziumfluorkomplexe (z. B. CaSiF₆ · 2H₂O; Ca₄SO₄AlF₆SiF₆OH · 12H₂O), die sich aus dem Fluor und weiteren Rohphosphat-Bestandteilen bilden, finden sich in der Maische. In der Aufschlusslösung vorhandener **Sand** kann zur Vermeidung von Verschleiß, z. B. mit Dekantierzentrifugen, abgeschieden werden.

¹⁰ IG: I.G. Farbenindustrie

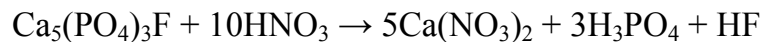
¹¹ Oddasmeltwerke in Odda (Norwegen)

Bei den meisten Verfahren wird das **Kalium** mittels Kaliumchlorid, bei einigen auch mittels Kaliumsulfat zugeführt.

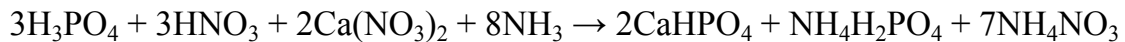
Die Granulierung erfolgt in Doppelwellenmischern, Spherodizern oder Prilltürmen (Verspritzen der Düngemittelschmelze mittels Lochzentrifugen, Lochblenden, Sprührohren mit Einstoffdüsen mit nachfolgender Abkühlung der Flüssigkeitstropfen).

Ca-Abtrennung als Nitrat

Die vereinfachte Bruttogleichung für den **Rohphosphataufschluss mit Salpetersäure** lautet:



Nach dem **Odda-Verfahren** (Abbildung 20) wird das aus dem Rohphosphat stammende Ca^{2+} durch **temperaturabhängige Kristallisation von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$** , beginnend bei 25 °C, ausgeschieden (bei 15 °C ca. 60 %, bei 0 °C ca. 80 %). Die nach der Abtrennung folgende **Neutralisation der Mutterlauge** (freie Phosphorsäure, überschüssige Salpetersäure, nicht auskristallisiertes Calciumnitrat) mit Ammoniak erfolgt nach folgender Gleichung:



Damit liegt für die Pflanzen verfügbares (citratlösliches) Calciumhydrogenphosphat sowie wasserlösliches Ammoniumdihydrogenphosphat (im Gemisch mit Diammoniumhydrogenphosphat) vor. Werden NPK-Dünger durch Granulierung der neutralisierten NP-Maische unter Zugabe von KCl hergestellt, so erfolgt eine teilweise Umsetzung von NH_4NO_3 mit KCl zu KNO_3 und NH_4Cl .

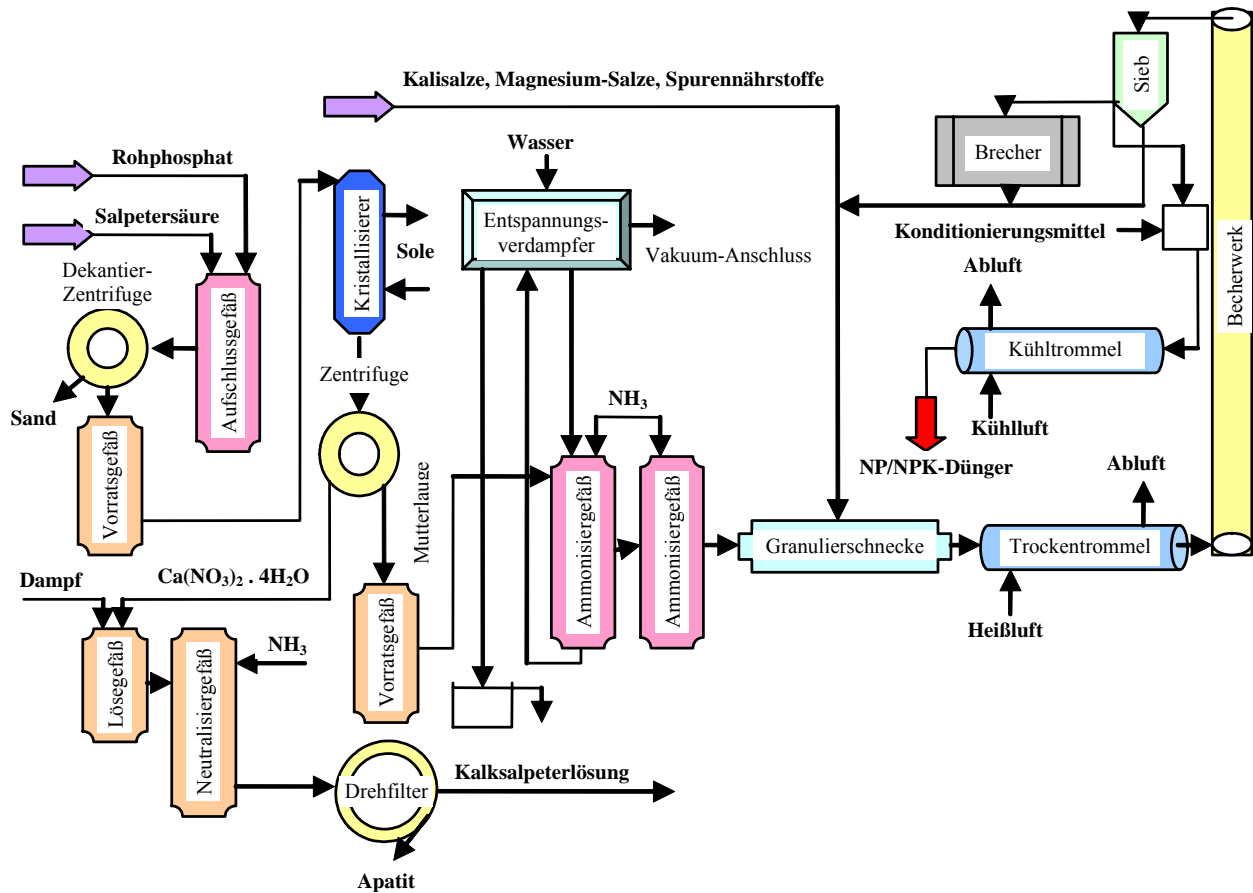


Abbildung 20: Prinzip des Verfahrensablaufes für die Herstellung von Komplexdünger nach dem Odda-Verfahren (Hoechst-AG), nach /Winnacker und Küchler, 1982/

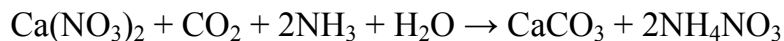
Bei dem in Abbildung 20 dargestellten **Odda-Verfahren** wird feinkörniges Phosphaterz mit 60%iger Salpetersäure bei ca. 60 °C aufgeschlossen. Es wird in zwei oder mehreren hintereinander geschalteten Rührgefäßen aus Edelstahl gearbeitet. Der in der Aufschlusslösung vorhandene Sand kann zur Vermeidung von Verschleiß an den nachgeschalteten Aggregaten abgetrennt werden. Die Neutralisation (mit NH₃) der nach der Calciumnitratabtrennung anfallenden Mutterlauge wird einstufig oder mehrstufig in Rührgefäßen durchgeführt (End-pH-Wert ca. 6). Die freiwerdende Neutralisationswärme führt man durch Wasserverdampfung im Vakuum ab.

Zur **Ausfällung des Calciumnitrat-Tetrahydrat (Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O)** wird (oftmals durch Vorkühlung mit Wasser auf ca. 45 °C) mit Kühlsole auf Temperaturen zwischen 15 °C und -5 °C abgekühlt. Nachdem das grobkristalline Calciumnitrat-Tetrahydrat mittels Zentrifuge oder Trommelfilter abgetrennt wurde, kann der **Kristallkuchen** zur Entfernung anhaftender Phosphorsäure **mit gekühlter Salpetersäure gewaschen** werden. Das abgeschleuderte Calciumnitrat-Tetrahydrat wird mit Dampf aufgeschmolzen oder gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Dabei wird die anhaftende Phosphorsäure als **Apatit** gefällt. Dieser kann **abfiltriert** und in den Aufschluss zurückgeführt werden. Das angefallene Calciumnitrat-Tetrahydrat kann zu **Kalksalpeter** aufgearbeitet werden (siehe unten).

Die anfallende NP-Maische wird granuliert (Doppelwellenmischer, Spherodizer, Prilltürme) und getrocknet. Zur Herstellung von **NPK-Düngern** wird vorher Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat beigemischt. In der Siebstation erfolgt die Trennung in Unter-, Über- und Produktkorn. Erstere führt man in die Granuliertvorrichtung zurück (Grobkorn nach Zerkleinerung), letzteres wird nach Behandlung mit Konditionierungsmitteln in Silos gespeichert.

Verbleib des abgetrennten Calciumnitrats

Angefallenes **Calciumnitrat-Tetrahydrat** ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) wird zu **Kalksalpeter** (Stickstoff-Einzeldünger) aufgearbeitet oder durch Umsatz mit Ammoniak und Kohlendioxid in Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat (Konvertierungskalk) überführt (Kalksalpeterkonvertierung):



Die beiden Reaktionsprodukte sind Ausgangsstoffe zur Herstellung von **Kalkammonsalpeter** (Stickstoff-Einzeldünger).

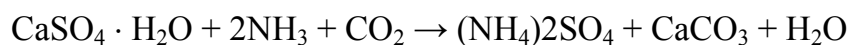
Die Reaktion findet in einem Konvertierungsreaktor statt. Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird zur Auswaschung von NH_3 -Resten über einen Wäscher zugeführt. Die aus Ammoniumnitratlösung und Calciumcarbonat in Form von Calcit bestehende Reaktormaische wird mittels Dreh- und Bandfiltern getrennt. Der entstandene Kalk wird in einer Gegenstromwäsche mit Wasser vom anhaftenden Ammoniumnitrat befreit und in einem Stromtrockner getrocknet.

Ca-Abtrennung als Sulfat

Einige Verfahren entfernen das überschüssige Calcium durch Fällung als **Calciumsulfat (Gips)**. Das Verfahren ist auch geeignet, einen Teil des beim *Odda*-Prozess in Lösung verbleibenden CaO abzutrennen.

Beim *Verfahren der DSM*¹² wird Ammoniumsulfatlösung zur Aufschlusslösung gegeben und somit das Calcium als Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gefällt und anschließend filtriert.

Der gewonnene Gips kann weiterverarbeitet werden (**Sulfate Recycle**). So erfolgt z. B. eine **Gipskonvertierung** in einem im *DSM-Power-Gas-Verfahren* angewandten Prozess nach *F. G. Lilienroth*:



¹² DSM: Dutch State Mines

Die neben dem Calciumcarbonat gebildete Ammoniumsulfatlösung kann erneut zur Fällung von Calciumsulfat-Dihydrat eingesetzt werden.

Ebenfalls mit einer Calciumabtrennung durch **Gipsfällung** arbeitet das *Chemico*-Verfahren (Abtrennung von MAP aus dem Gips-Fällungsfiltrat, man erhält außerdem Ammoniumnitratlösung) sowie das *Agri-Chemical-Forster-Wheeler*-Verfahren (Auskristallisation eines Teils des Ammoniumnitrats durch Eindampfen des Fällungsfiltrats).

Einige Verfahrensvarianten verwenden zur **Gipsfällung** anstelle von Ammoniumsulfat Kaliumsulfat oder Schwefelsäure.

Die **Calciumentfernung mittels Ionenaustauscher** wird bei einem von der dänischen Firma *Superfos* entwickelten Verfahren praktiziert. Dabei werden die Calciumionen der Aufschlusslösung gegen Kaliumionen getauscht. Der Ionentauscher wird mit Kaliumchlorid regeneriert, so dass der Einsatz von Kaliumchlorid zu einem chloridfreien NPK-Dünger führt.

Schließlich haben die Firmen *Typpi Oy*, Finnland, und *Azote et Produits Chimiques*, Frankreich, ein Verfahren entwickelt, wobei das in der Phosphataufschlusslösung enthaltene Calciumnitrat mittels **Lösungsmittlextraktion** abgetrennt wird.

Es kann auch gänzlich auf eine Calciumabtrennung verzichtet werden, so beim *Verfahren der PEC*¹³, wo das Calcium durch Einleiten von CO₂ als CaCO₃ im Produkt verbleibt (vgl. Kap. 9.2.1.2).

Mischsäureaufschluss (Rohphosphat-Aufschluss mit Salpetersäure und Phosphorsäure)

Bei **Gemischtaufschlüssen mit Salpeter- und Phosphorsäure** (vgl. auch Kalknitrophoska-Verfahren sowie Kap. 9.2.1.2. - *Phosphonitric*-Verfahren) erfolgt ein zusätzlicher P₂O₅-Eintrag über die zugesetzte Phosphorsäure, so dass **ohne Calciumabtrennung** die gleichen Nährstoffformulierungen wie beim *Odda-Verfahren* erreicht werden. In Deutschland wird dieses Verfahren von den **Guano-Werken**, bei **Gewerkschaft Victor** und der **Ruhrchemie** betrieben. Die verschiedenen Modifikationen des Verfahrens werden nach den einzelnen Entwicklungsfirmen bezeichnet: *DSM*-Prozess, *TVA*-Prozess, *PEC*-Prozess.

Mischsäureverfahren werden oft in Kombination mit *Odda*-Anlagen betrieben, so dass die anfallende Menge an Stickstoffeinzeldünger (Kalksalpeter, Kalkammonsalpeter, Ammoniumnitratdünger) pro produzierter Einheit NPK-Dünger gesteuert werden kann.

¹³ PEC: Potasse et Engrais Chimique

Entfernung von Rohphosphat-Verunreinigungen

Im einfachsten Falle verbleiben weitere Verunreinigungen der Rohphosphate (vor allem Schwermetallverbindungen, wie Eisen-, Aluminium-, Magnesium-Verbindungen) als Ballast im Dünger. In neuerer Zeit werden in der Regel Verfahren angewandt, die diese Stoffe aus der Aufschlusslösung entfernen. Durch **Flüssig-flüssig Extraktion** mit organischen Lösungsmitteln (tert-Pentylalkohol, tert-Amylalkohol, iso-Butylalkohol) werden **Ammoniumphosphate und Calciumcarbonat** erhalten.

9.2.3.2.4 Herstellung flüssiger Produkte

In Deutschland wurden hauptsächlich **NP-Lösungen** produziert. Ihre Herstellung erfolgt in Rührbehältern (tlw. mit vorgeschaltetem Rohrreaktor (Pipe-Reaktor s. Abbildung 19)) durch **Neutralisation** von Phosphorsäure, Polyphosphorsäure (Herstellung s. Kap. 7.1) oder Superphosphorsäure¹⁴ mit Ammoniak zu Ammoniumphosphatlösungen (MAP, DAP) bzw. Ammoniumpolyphosphatlösungen (APP). Auch die Auflösung von festem MAP oder DAP ist möglich. Zur Einstellung bestimmter Nährstoffformulierungen wird Harnstoff (N), Ammoniumnitrat (N) und Kalisalz (K) bevorzugt.

Es werden mehrere Verfahren mit verschiedenen Variationen angewendet: Verfahren der *TVA*, *Ferguson-Poly-Actor-Prozess*, *Swift-Verfahren*, *Zweistufenverfahren von Gardinier*.

Verunreinigungen der Nassphosphorsäure bilden bei der Neutralisation schlecht abtrennbare Niederschläge. Thermische Phosphorsäure zeigt diese Erscheinung nicht. So ergeben sich z. B. bei der Umsetzung von Nassphosphorsäure im Pipe-Reaktor grün bis schwarz gefärbte Lösungen, wohingegen man beim Einsatz von thermischer Polyphosphorsäure stabile klare Lösungen erhält.

Aus Harnstoff ((NH₂)₂CO)) und Nassphosphorsäure kann kristallines Harnstoffphosphat gewonnen werden, dass bei 120 °C wärmebehandelt und zu einer Harnstoff/APP-Lösung ammonisiert wird. Dabei fällt eine **Mutterlauge mit den Verunreinigungen der Nassphosphorsäure** an, die zu Suspensionsdüngemitteln aufgearbeitet wird.

Deutsche Erzeuger sind z. B. **BASF, Hoechst, Ruhrstickstoff**.

In Deutschland werden **Suspensionsdüngemittel** (lösliche feste Bestandteile in ihrer gesättigten Lösung und/oder als unlösliche Bestandteile) von der Firma **Philips-Duphar** produziert. Verschiedene Verfahren werden zu ihrer Erzeugung angewandt, wobei als

¹⁴ Superphosphorsäure: aus Nassphosphorsäure durch Eindampfen hergestelltes Gemisch aus Orthophosphorsäure und Polyphosphorsäuren.

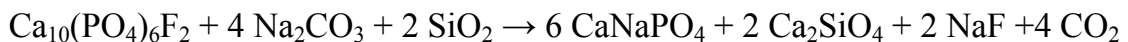
Ausgangs-, Zusatz- und Endstoffe die gleichen wie bei der Erzeugung von Lösungen in Frage kommen. Als zusätzlicher Ausgangsstoff wird „off pile-Triplesuperphosphat“ verwendet, als Zusatzstoffe kommen auch Kalkmehl, feingemahlene Rohphosphat und Schwefelblüte in Betracht.

9.2.3.3 Herstellung von Glühphosphaten

9.2.3.3.1 Sinterung

Glühaufschluss ohne F-Austreibung

Die **Sinterung** der feinkörnigen oder gemahlene Reaktionspartner in Dreh- oder Wirbelschichtöfen erfolgt unter direkter Rohstoff-Erhitzung mittels Brennstoffflamme bzw. Flammgase. Die chemische Umsetzung zu *Rhenania-Phosphat*, *Supertomasyn* etc. beginnt bei ca. 600 °C nach folgendem Reaktionsschema:



Wird anstelle des Sodas (Na_2CO_3) Natronlauge verwendet (Verfahren der *Kali-Chemie*), so lautet die Reaktionsgleichung:



Vor dem Glühprozess erfolgt eine carbonisierende Vorbehandlung mit den Abgasen des Glühofens in einer Trockentrommel oder einem Sprühturm bzw. es erfolgt eine direkte Aufgabe der Alkalilauge.

Der Klinker wird mit Luft abgekühlt, gebrochen und in Kugelmühlen **fein gemahlen**.

Zur Erhöhung des P_2O_5 -Gehaltes kann Natriumphosphat in die Rohstoffmischung bzw. technische Phosphorsäure in den Glühofen gegeben werden.

Ein älteres Verfahren benutzt die in der Eisen- und Stahlerzeugung anfallende Entschwefelungsschlacke als Aufschlussmittel (*Röchling-Phosphat*).

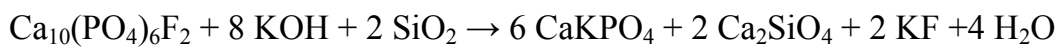
Kurze Zeit im Handel befand sich das durch Glühen von Rohphosphat, Natriumphosphat, Kohle und Sand hergestellte *Palatia-Phosphat*. Weitere Glühphosphat-Entwicklungen in Deutschland, wie *Lübeck-Phosphat*, *M-Phosphat*, konnten sich kommerziell nicht durchsetzen.

Eine Besonderheit ist das von *Thiès/Senegal* hergestellte *Phosphat*, welches man aus natürlichen **Aluminiumphosphaten** gewinnt (auch als PK-Dünger).

In den 70er Jahren des vorigen Jh. wurden z. B. in der BRD ca. 150.000 t P₂O₅ in Form von Sinterphosphat (davon 300.000 t *Rhenania*-Phosphat) und fast ebensoviel Sinterphosphat in der DDR jährlich hergestellt.

Kaliglühphosphat

In einem gleichartigen Prozess entsteht unter KOH-Zugabe (direkte Zugabe in Drehofen oder vor Ofeneintrag Überführung in eine Maische mittels Ofenabgase) ein **PK-Dünger** nach folgendem Reaktionsschema:

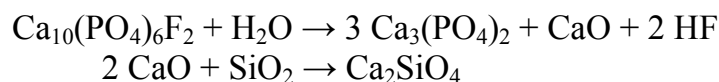


Auch die Zugabe von Phosphorsäure ist möglich.

Ein älteres Verfahren verwendet Kaliumsulfat, Kohle und Sand als Aufschlussmittel.

Glühaufschluss mit F-Austreibung

Bei ca. 1200 bis 1550 °C wird gemahlenes Rohphosphat, Natriumphosphat oder Soda, Phosphorsäure und ggf. Sand in einer strömenden wasserdampfhaltigen Atmosphäre im Drehofen oder Wirbelschichtreaktor kalziniert. Die Hauptreaktion kann wie folgt wiedergegeben werden:



Zur Entfluorierung des Rohphosphates wird bei einigen Verfahren auch mit Kieselsäure und/oder Phosphorsäure im H₂O-haltigen Gasstrom gearbeitet.

9.2.3.3.2 Schmelzen

Schmelzaufschluss ohne F-Austreibung

Das **Schmelzen** der Reaktionspartner (Rohphosphat, Sand, Magnesiumsilicat oder Magnesit) im elektrischen Lichtbogenofen erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C. Nach einer raschen Abkühlung wird das Reaktionsgut (Calciummagnesiumsilicophosphat-Schmelze) **mechanisch zum Handelsgut aufgearbeitet**.

Das auf diese Weise erhaltene **Magnesiumschmelzphosphat** ist das wirtschaftlich bedeutendste Schmelzphosphat. Es wurde kurz vor dem 2. Weltkrieg in Deutschland entwickelt (*Uniwapo*-Phosphat).

Der Rohphosphataufschluss kann auch in einer Salzschnmelze von Mg-Verbindungen (MgCl₂, MgSO₄, KMgCl₃·6H₂O, Alkalisalze) mit oder ohne SiO₂-Zusatz erfolgen.

Bei Verwendung eines wasserfreien Gemisches von MgCl_2 und Alkalichlorid bei Temperaturen $< 600\text{ °C}$ wird kein Halogenwasserstoff freigesetzt. Entfernt man die **Chloride** mit Wasser, entsteht ein Produkt, das hauptsächlich $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ enthält: 30 – 34 % P_2O_5 , 30 – 49 % MgO , 1 – 25 % CaO . Ersetzt man die Chloride durch **Sulfate**, so liegt die Aufschlusstemperatur bei 600 – 1100 °C und die Schmelze enthält **CaSO_4 (Gips)**.

Wird Rohphosphat in einem Drehofen bei 1250 °C unter Zugabe von **Carnallit** ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Sand aufgeschlossen, so erhält man ein Produkt mit 22 % P_2O_5 , 17 % MgO , 27 % K_2O , 27 % SiO_2 .

Schmelzaufschluss mit F-Austreibung

Der **Reaktionsablauf** entspricht dem des Glühaufschlusses durch Sinterung mit Fluor-Austreibung (Kap. 9.2.3.3.1).

Wegen zu hoher Korrosion und Erosion in den Anlagenteilen wurde die erste technische Versuchsproduktion zur Herstellung von entfluorierten Schmelzphosphaten nach 10 Jahren Betrieb in den USA 1955 eingestellt.

In Konverteröfen lässt sich unter Zusatz von Phosphorsäure und Sand Apatit-Konzentrat in ein Schmelzphosphat überführen. Das gleiche gelingt mit niedrigprozentigerem Rohphosphat in einer Zyklonkammer bei 1500 – 1600 °C. Die Durchführung beider Verfahren ist aus Russland bekannt.

Glasiges **Calciummetaphosphat** ($[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_x$) mit P_2O_5 -Gehalten von mehr als 64 % kann durch Schmelzen von Triple-Superphosphat oder durch direkte Reaktion von Rohphosphat mit verbrennendem Phosphor (Phosphorbrenner) hergestellt werden.

9.2.3.4 Herstellung von Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk

Durch die bei allen Blasstahlverfahren stattfindende Oxidation des phosphorhaltigen Roheisens werden Stahl und **phosphorhaltige Schlacke** nebeneinander produziert. Die auf dem Stahlbad schwimmende flüssige Schlacke enthält alle Elemente, mit denen der Hochofen beschickt wurde und die zusammen mit dem Eisen reduziert wurden in angereicherter Form. Der Phosphor verbindet sich mit dem Kalk, der auch das SiO_2 aufnimmt. Es kristallisieren **Calciumsilicophosphate als Mischkristalle**. Durch Zugabe fluorfreier Rohphosphate anstelle des Kalkes, kann man den löslichen Phosphoranteil der Schlacke erhöhen.

Wird anstelle von Luft reiner Sauerstoff durch eine Lanze von oben (LDAC-Verfahren) oder durch Düsen am Konverterboden (OBM-Verfahren) eingeblasen, so entstehen phosphatreichere (Erstschlacke beim Zweischlackeverfahren) oder phosphatärmere (Einschlackeverfahren) Schlacken. Abgesehen vom Phosphorgehalt erhält man unabhängig von der

Technik weitgehend übereinstimmende **Kalk-Phosphat-Silicat-Schmelzen**. Die Schlackenmenge beträgt ca. 15 – 20 % der erzeugten Stahlmenge.

Das **Abtrennen der Schlacke** erfolgt durch Kippen des Konverters, wobei die flüssige Schlacke in einen Schlackewagen (bei LDAC und LD-Schlacken auch flaches Schlacke-beet) fließt. Die Schlacke erstarrt zu einem festen Block, der auf der Schlackenhalde endgültig abkühlt. Dabei kommt es zu Strukturumwandlungen der Mischkristalle. Zur Erhöhung der Düngewirkung (Kieselsäuregehalt der Schlacke) wird auch getrockneter oder mit gemahlenem Koks vermischter Sand vor oder während des Ausgießens zugegeben.

Auf den Schlackehalden zerfallen Schlackeblöcke selbständig in verschiedene Korngrößen. In Kugel- oder Rohrmühlen erfolgt das Vermahlen (75 % < 0,16 mm).

PK-Mischdünger aus Thomasphosphat und Kalisalzen werden meist als Granulat produziert. In Doppelwellengranulatoren erfolgt eine Voragglomeration. In zylindrischen Trommeln wird anschließend das Rollengranulieren unter Zugabe organischer und anorganischer Bindemittel mit anschließender Trocknung durch heiße Gase durchgeführt. Auch das Walzenpreßverfahren wird angewandt. Eine Zugabe von Glühphosphaten oder Dicalciumphosphat erfolgt zum Ausgleich der schwankenden P_2O_5 -Gehalte.

9.3 Nebenprodukte und Rückstände

Nebenprodukte und Rückstände fallen beim **nasschemischen Aufschluss** zur Herstellung der P-Dünger (Superphosphate) an; ebenso bei der Herstellung der NP-, PK- und NPK-Mischdünger durch **Bulk Blending, Misch- und Reaktionsgranulation**, bei der Produktion von Komplexdüngern über die **Schwefelroute** und den **Nitrophosphatprozess** sowie bei der **Erzeugung von NP-Lösungen**.

9.3.1 Nasschemischer Aufschluss

9.3.1.1 Phosphatgips

Gemäß den Ausführungen von Kapitel 9.2.1.1 und den dort dargestellten Reaktionsgleichungen fällt beim nasschemischen Aufschluss zur Herstellung von Superphosphat **CaSO₄ (Phosphatgips)** an. Aus den Reaktionsgleichungen ist außerdem abzulesen, dass je nach Aufschlussverfahren und der gewählten Aufschlussäure bzw. der prozentualen Zusammensetzung von H_2SO_4 und H_3PO_4 (vgl. hierzu auch Kap. 9.2.2.1) **unterschiedliche Phosphatgipsmengen** anfallen. Abbildung 21 gibt den Zusammenhang qualitativ wieder.

Das **Maximum an Phosphatgips** bildet sich bei der Nassphosphorsäure-Herstellung, da hierbei das gesamte CaO der Rohphosphate mit H_2SO_4 umgesetzt wird. Die Herstellung von nasser Phosphorsäure wird in Kapitel 6 behandelt (vgl. besonders Kap. 6.2.2.2 und 6.3.2.1).

Beim alleinigen Aufschluss mit H_3PO_4 zur Erzeugung von Triple-Superphosphat geht der **Gipsanfall gegen Null**.

Eine Abtrennung des Calciumsulfats vom Dünger erfolgt in der Regel nicht, d. h. der **Phosphatgips** wird zu einem **Nebenbestandteil des Düngemittels**.

Als Nebenbestandteil des Superphosphates tritt **Calciumsulfat** in der Regel **wasserfrei** auf, in geringen Mengen tritt nach langer Lagerzeit das Dihydrat auf.

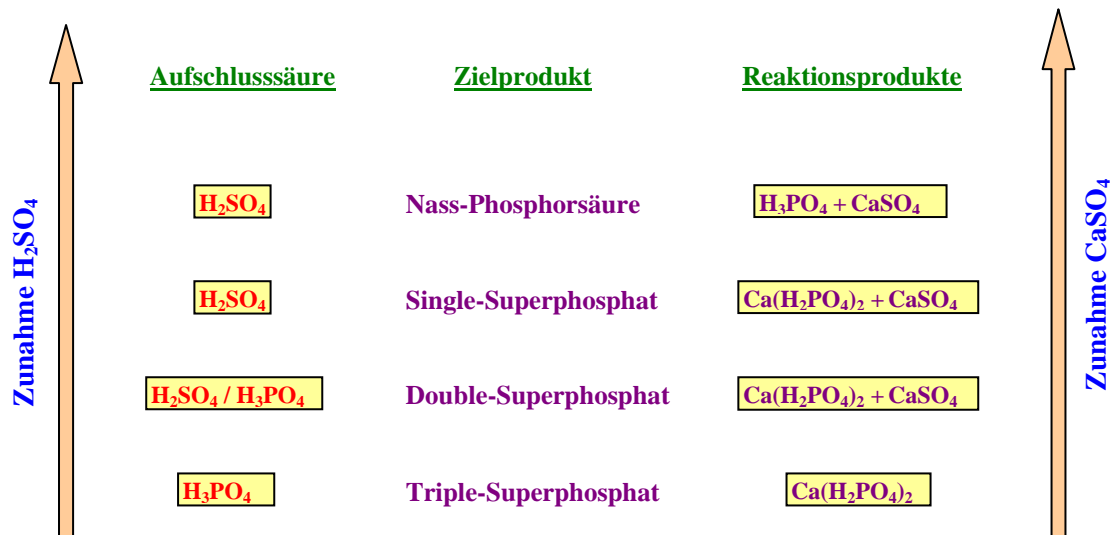


Abbildung 21: Tendenz des Phosphatgipsanfalls beim nasschemischen Aufschluss mit Schwefel- und Phosphorsäure

9.3.1.2 Abgase

Die primären **Abgase**, welche beim Aufschluss entweichen, haben z. B. die in Tabelle 26 gezeigte Zusammensetzung. Letztere ist abhängig von Typ der Aufschlussanlage, Rohphosphatsorte u. v. a.

Stoff	Anteil [Vol.-%]
Luft	50 - 70
H_2O -Dampf	25 - 40
CO_2	3 - 10
SiF_4	0,5 - 2

Tabelle 26: Typische Zusammensetzung der primären Abgase /Ullman, 1979/

Aus den Abluftströmen werden **Ammoniak**, **Phosphorsäure** sowie **lösliche Fluorverbindungen** ausgewaschen, **phosphathaltiger Staub** in der Abluft wird in Entstaubungsanlagen zurückgehalten (vgl. Kap. 9.3.1.3), so dass die nach außen abgegebene Abluft die Umweltschutz-Anforderungen erfüllt.

9.3.1.3 Abgasreinigungs-Rückstände

Das im Abgas befindliche Siliciumtetrafluorid (SiF_4) bzw. Flusssäure (HF) wird ausgewaschen, es fällt **Hexafluorkieselsäure** (H_2SiF_6) an. So wird beispielsweise im 1. Wäscher eine 35 %ige Hexafluorkieselsäure erhalten.

Neben diesen Rückständen in den Wäschern fallen zusätzlich zurückgehaltene **Stäube** an.

9.3.1.4 Entstaubungs-Rückstände

Stäube, die sich im Granulator entwickeln, werden mittels Absaugung direkt einem Wäscher zugeführt, Stäube im Abluftstrom der Trockentrommel werden zunächst in einem Staubabscheider separiert und dann ebenfalls einem Wäscher zugeführt. Somit fallen die **Entstaubungs-Rückstände als Schlamm** an.

9.3.1.5 Weitere Nebenprodukte

Eine weitere Reaktion im Superphosphat ist die Bildung von **Dicalciumphosphat** aus Calciumdihydrogenphosphat:



Eisen- und Aluminiumverbindungen können wasserlösliche **Phosphate** bilden, die beim „Altern“ unlöslich werden.

Die Produkte verbleiben als Nebenbestandteil im Dünger.

9.3.1.6 Nebenbestandteile im Dünger

Eine typische Zusammensetzung von Superphosphat ist in Tabelle 27 zu sehen.

Ca. 50 % des Superphosphatdüngers bestehen demnach aus **Phosphatgips**. Da beim Aufschluss von Triple-Superphosphat die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt wird, enthält der Dünger weit weniger Ballast in Form von Gips. Die Phosphorsäure-Menge kann so berechnet werden, dass das gesamte im Rohphosphat enthaltene Calcium zu Monocalciumdihydrogenphosphat umgesetzt wird und somit kein Gips entsteht. Im Doppel-Superphosphat (angereichertes Superphosphat) hängt der Gipsanteil hauptsächlich vom H_3PO_4/H_2SO_4 -Verhältnis der Aufschlussäuren ab.

Einige wenige Prozent an Rohphosphat werden im Allgemeinen nicht aufgeschlossen.

Verbindung	Anteil [%]
Monocalciumphosphat (Calciumdihydrogenphosphat) $Ca(H_2PO_4)_2$	23 – 28
Dicalciumphosphat $CaHPO_4$	2 – 4
freie Phosphorsäure H_3PO_4	2 – 4
Eisen- u. Aluminiumoxid als Phosphat gebunden	0,5 – 1
Calciumsulfat-Anhydrit $CaSO_4$	47 – 50
Calciumsulfat-Dihydrat $CaSO_4 \cdot H_2O$	0 – 3
Fluor-Verbindungen	2 – 3
Kieselsäure, Silicate, Barium-, Mag- nesium- u. Alkaliverbindungen	3 – 5
Feuchtigkeit, Kristallwasser	6 - 10

Tabelle 27: Zusammensetzung von voll aufgeschlossenem Superphosphat /Ullman, 1979/

9.3.2 Mahlen weicherdiger Rohphosphate

Bei der Herstellung vollwertiger Phosphatdünger vom Typ „weicherdiges Rohphosphat“ werden dem Ausgangsprodukt Rohphosphat keine nennenswerten Bestandteile entzogen oder hinzugefügt. Es finden auch keine chemischen Reaktionen statt. Aus diesem Grunde ist lediglich mit **Rückständen aus Entstaubungsanlagen** zu rechnen.

9.3.3 Bulk Blending

Die beim Bulk-Handling entstehenden Düngemittelstäube werden durch Versprühen von Flüssigkeiten niedergehalten oder abgesaugt und gefiltert. Als Rückstand fällt demnach **Filterstaub** an. Die Abscheidung kann auch nass erfolgen (**Schlammanfall**).

9.3.4 Misch- und Reaktionsgranulation

Bei den chemischen Prozessen entstehen **Abgas** und **Abgasreinigungsrückstände** (siehe Abbildung 19). Bei den Granulationsprozessen werden Stäube aus den Abluftströmen zurückgehalten. Dies kann durch Trockenstaubung (Zyklone, Schlauchfilter) oder Nassstaubung (Venturiwäscher) geschehen. Demzufolge fallen **Filterstäube und Wäscherückstände (Schlämme)** an.

9.3.5 Schwefelroute

Infolge der chemischen Reaktionen entsteht **Abgas**. Da die Ammoniak-Absorption bei der Ammonisierung unvollständig ist, ist eine saure **Abgaswäsche der Abluftströme** ein für alle Ammoniumphosphat-Herstellungsprozesse relevanter Verfahrensschritt. Als Waschflüssigkeit der Abgasreinigungskolonnen verwendet man Phosphorsäure, gelegentlich Schwefelsäure, die in den Granulierungsprozess zurückgehen. Als Rückstände verbleiben **Wäscherrückstände (Schlämme)**.

Rückstände aus der Abgaswäsche verbleiben auch bei der Reinigung des aus Trockentürmen abziehenden Dampfes (Miniphos-Verfahren, Verfahren von Swift und Gardinier).

Die **Abluft** der Trockentrommeln wird normalerweise in Trockenzyklonen entstaubt. Als Rückstände erhält man die zurückgehaltenen **Staubanteile**.

9.3.6 Nitrophosphatprozess

Infolge der chemischen Reaktionen entsteht **Abgas**. Bis zu 1 % der zum Aufschluss benötigten Salpetersäure und etwa 0,1 % der im Rohphosphat vorhandenen Fluor-Menge fallen als Stickoxide und Fluoride im Abgas an. Abgaskomponenten sind z. B. CO₂, SiF₄, HF, NO, NO₂. Diese Stoffe werden durch eine Wasserwäsche mit genügender Verweilzeit für die NO-Oxidation entfernt. Aus der **Abgaswäsche** verbleiben **Wäscherrückstände (Schlämme)**. Da entsprechend der Reaktionsgleichungen in Kap. 9.2.1.2 auch Flusssäure (HF) entsteht, ist mit **Hexafluorkieselsäure (H₂SiF₆)** in den Wäscherrückständen zu rechnen. H₂SiF₆ entsteht auch primär: HF reagiert mit SiO₂ der Aufschlusslösung zu SiF₄ und weiter zu H₂SiF₆. Eine teilweise Reduktion der nitrosen Gase zu Stickstoff kann durch Harnstoffzugabe während des Aufschlusses erreicht werden.

Aus der Entstaubung der **Abluft** aus Trocken- und Kühltrommeln (vgl. Abbildung 20) fallen zurückgehaltene **Staubanteile** an. Auch beim Konditionieren (Wachsen, Sulfonaten und dergleichen) ist ein Rückstandsanfall möglich.

Falls eine Abscheidung erfolgt, entsteht **Sand**, der seinen Ursprung in den Rohphosphaten hat, als Rückstand.

Bei den Verfahren, die mit **Calciumfällung ohne Abtrennung** arbeiten (*Carbonitric*-Verfahren, *Sulfonitric*-Verfahren, *Phosphonitric*-Verfahren) verbleiben die **Rückstände als Nebenbestandteile im Dünger**. In /Schmidt et al., 1995/ wird auch eine **Abtrennung** des **Calciumcarbonats** (CaCO_3) beschrieben mit **Deponierung** (stabiler als Phosphatgips) oder **Verwertung**. Im Falle der Verwertung wird in den Prozess rückzuführendes CO_2 erzeugt und das anfallende **Calciumoxid** (CaO) bei der **Zementproduktion** verwendet oder als Rückfüllstoff in **Bergwerken** eingesetzt. Eine Deponierung des CaO ist wegen seiner Wasserlöslichkeit nicht möglich. Die entstehenden Sickerwasser-Lösungen haben einen hohen pH-Wert (11-12).

Bei den Verfahren, bei denen während des Herstellungsprozesses eine **Ca-Abtrennung als Nitrat** erfolgt (z. B. *Odda*-Verfahren), entsteht **Calciumnitrat-Tetrahydrat**. Dieses Salz kann zu Düngemitteln (Kalksalpeter, Kalkammonsalpeter) weiterverarbeitet werden. Mit dieser eleganten Verfahrensweise, die den Rückstand wieder in Düngemittel überführt, wird das Deponieproblem gelöst.

Aus der Waschung des Calciumnitrat-Kristallkuchens zur Verdrängung von anhaftender Phosphorsäure können entsprechende **Wasch-Rückstände** anfallen. Abfiltrierter **Apatit** wird zur Vermeidung von P_2O_5 -Verlusten in der Regel in den Prozess zurückgeführt werden.

Wird das bei der Kalksalpeterkonvertierung anfallende Ammoniumnitrat eigenständig weiterverarbeitet, so fällt **Kalk** (CaCO_3) als Rückstand an. Dieser kann anderweitig weiterverwendet werden: Aufarbeitung zu Düngekalk, Einarbeitung in Zement, Neutralisationsmittel, Bodenverfestigung bei Deponien.

Bei der Weiterverarbeitung des **Calciumnitrates** können durch die Auswaschung von NH_3 -Resten aus der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung sowie der Auswaschung von Ammoniumnitrat aus entstandenem Kalk ebenfalls **Wasch-Rückstände** entstehen.

Bei den Verfahren, bei denen während des Herstellungsprozesses eine **Ca-Abtrennung als Sulfat** erfolgt (z. B. *DSM*-Verfahren), entsteht **Calciumsulfat (Gips)**. Beim *DSM*-Verfahren entsteht dieser als Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Das Deponieproblem kann hier ebenfalls, wie bei der Calciumnitrat-Abtrennung, behoben werden: bei einer Gipskonvertierung wird das anfallende Sulfat zurückgeführt (Sulfate Recycle), übrig bleibt **Calciumcarbonat** (CaCO_3).

Bei den **Lösungsmittlextraktionen** zur Entfernung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und von Schwermetallverunreinigungen aus der Aufschlusslösung fallen entsprechende **Rückstände** an. Bei der **Flüssig-flüssig Extraktion** mit organischen Lösungsmitteln zur Entfernung von Rohphosphat-Verunreinigungen ergeben sich **Ammoniumphosphate und Calciumcarbonat**.

9.3.7 Erzeugung von Lösungen und Suspensionen

Der chemische Grundprozess bei der Herstellung von Düngemittel-Lösungen und Suspensionsdüngemitteln besteht in der Neutralisation von Phosphorsäure durch Ammoniak. Diese Ammonisierung entspricht den Herstellungsverfahren für feste Komplexdünger gemäß der Schwefelroute (vgl. Kap. 9.2.3.2.3). Es entsteht vermutlich ein vergleichbares **Abgas**. Aus diesem Grunde werden die **Wäscherrückstände** aus der **Abgaswäsche der Abluftströme** denen ähneln, die bei der Schwefelroute anfallen.

Inwieweit Niederschläge infolge von **Nassphosphorsäure-Verunreinigungen** aus den Lösungen abgetrennt werden und als Rückstand anfallen ist uns nicht bekannt.

Ebenso unbekannt ist, inwieweit bei der Erzeugung von Harnstoff/Ammoniumpolyphosphatlösungen die anfallenden Mutterlaugen mit **Nassphosphorsäure-Verunreinigungen** tatsächlich vollständig aufgearbeitet werden.

9.3.8 Glühaufschluss

Die stattfindenden chemischen Reaktionen erzeugen **Abgase**, welche in der Regel einer Reinigung unterzogen werden. Verhindert werden soll vor allem der Austritt von Fluorverbindungen, wie HF, SiF₄ und H₂[SiF₆], in die Außenatmosphäre. Das Ofenabgas wird abgekühlt, entstaubt und vornehmlich mit Wasser oder einer wässrigen Salzlösung in Absorptionstürmen gewaschen. Dabei entsteht eine ca. 5 – 10 % HF enthaltene Lösung oder ein Kristallinat, z .B. NaHF₂. Bei der Herstellung von Kaligluhphosphat befindet sich ein hoher Schwefelanteil im Ofenabgas.

Als Folge der Reinigungsprozesse fallen **Abgasreinigungs-Rückstände** an.

Bei den Verfahren **mit Fluor-Austreibung** muss die Reinigung besonders sorgfältig durchgeführt werden. Zur Kompensation des hohen Aufwandes ist man bestrebt, gleichzeitig wirtschaftlich verwertbare Fluorverbindungen, wie Kryolith (Na₃[AlF₆]), Fluorit (CaF₂) oder wasserfreien Fluorwasserstoff herzustellen.

Wird in den Mahlanlagen für Ausgangs- und Endprodukte (Rohphosphat und Düngemittel) eine Entstaubung praktiziert, fallen entsprechende **Staub-Rückstände** an. Gleiches gilt für die Granulation von Glühphosphaten zu PK-Düngern.

Während des Sinter-Prozesses fallen ansonsten keine Rückstände oder Abwässer an. Die Rohphosphat-Verunreinigungen verbleiben zum überwiegenden Teil als **Nebenprodukte im Dünger**. Typische Zusammensetzungen von Sinterphosphat sind in Tabelle 28 zu sehen. Hauptbestandteile neben dem Phosphat sind demnach Calcium-, Natrium- und Siliziumverbindungen sowie Kalium beim PK-Dünger Kaligluhphosphat.

Verbindung	Anteil [%]				
	ohne F-Austreibung			Kaliglühphosphat	mit F-Austreibung
P ₂ O ₅	24,8	28,0	29,7	26,3	41,8
CaO	41,3	40,2	39,6	36,1	44,5
Na ₂ O	17,1	16,8	17,5	-	7,7
SiO ₂	11,7	16,8	17,5	7,4	3,8
MgO	0,2	0,6	0,5	0,5	0,3
Al ₂ O ₃	0,6	1,1	1,0	.	0,9
Fe ₂ O ₃	0,4	0,6	0,5	.	0,9
SO ₃	2,2	0,4	0,3	.	.
F	2,9	2,5	2,3	.	0,17
K ₂ O	-	-	-	23,9	-

Tabelle 28: Zusammensetzung von Sinterphosphat (Aufschluss mit und ohne F-Austreibung) /Ullmann, 1979/

9.3.9 Schmelzaufschluss

Die in den Schmelzöfen erzeugten **Abgase** werden ebenso wie beim Sintern in der Regel einer **Reinigung** unterzogen, vor allem zur Eliminierung von Fluorverbindungen, wie HF und SiF₄.

Auch beim **Aufschluss ohne F-Austreibung** findet eine Teilentfluorierung mit Übertritt ins Abgas statt, so dass auch hier in der Regel eine **Abgasreinigung** durchgeführt wird. Nur bei niedrigen Aufschlusstemperaturen (< 600 °C) werden keine Halogenwasserstoffe freigesetzt. Werden bei Temperaturen > 600 °C Sulfate zum Aufschluss eingesetzt (vgl. Kap. 9.2.3.3.2), so befindet sich SO₂ als zusätzlicher unerwünschter Begleitstoff im Abgas, der entfernt werden muss. Findet die Reaktionsführung bei hohen Temperaturen statt, wie beim Aufschluss mit Carnallit und Sand (1250 °C), gelangen große Mengen Halogenwasserstoffe, Alkalichloride und SO₂ in das Ofenabgas. Aufwendige Abgasreinigungen sind bei den Verfahren **mit Fluor-Austreibung** (> 1500 °C) notwendig.

Abgasreinigungs-Rückstände fallen demnach in der Regel bei allen Prozessen an, bei denen mit Temperaturen über 600 °C gearbeitet wird.

Werden aus den Aufschlussprodukten Nebenprodukte, wie **Chloride**, entfernt (vgl. Kap. 9.2.3.3.2), so fallen entsprechende **chloridhaltige Rückstände** an. Inwieweit bei Verwendung von **Sulfaten** als Aufschlussmittel, der anfallende **Phosphatgips** aus den Schmelzen entfernt wird, ist uns nicht bekannt.

Bei der mechanischen Aufarbeitung der Schmelzprodukte durch Mahlen etc. (z. B. 70 % < 0,15 mm) fallen in Entstaubungsanlagen **Staub-Rückstände** an.

Die meisten Rohphosphat-Verunreinigungen verbleiben zum überwiegenden Teil als **Nebenprodukte im Dünger**.

Eine typische Zusammensetzung von Schmelzphosphat wird in Tabelle 29 gezeigt.

Calcium-, Silizium- und Magnesiumverbindungen sind neben dem Phosphat mit den höchsten Anteilen vertreten.

Verbindung	Anteil [%]
P ₂ O ₅	21,3
CaO	31,8
SiO ₂	22,8
MgO	15,8
Al ₂ O ₃	2,0
Fe ₂ O ₃	4,0
F	1,7

Tabelle 29: Zusammensetzung von Schmelzphosphat (Aufschluss ohne F-Austreibung) /Ullmann, 1979/

9.3.10 Erzeugung von Thomasphosphat, Thomaskalk, Konverterkalk

Bei der Eisenverhüttung und Stahlerzeugung fallen **Abgasreinigungs-Rückstände** an.

Da Thomasphosphat wegen seines Gehaltes an Silikaten und Silicophosphaten als „gefährlicher Arbeitsstoff“ eingestuft ist, muss in den **Schlacke-Mahlanlagen** eine weitestgehende Entstaubung stattfinden. Es fallen **Staub-Rückstände** an.

Bei der **Granulierung** zu PK-Düngern fallen ebenfalls **Rückstände aus der Entstaubung** an.

Wie bereits in Kapitel 9.2.3.4 erwähnt, gehen alle Elemente, mit denen der Hochofen beschickt wurde, in die Schlacke. Da die Schlacke vollständig, ohne Abtrennung einzelner Stoffgruppen, zu Thomasphosphat verarbeitet wird, enthält der Dünger auch alle **Rohphosphat-Verunreinigungen als Nebenprodukte**. Typische Zusammensetzungen von Thomasphosphat sowie Thomas- und Konverterkalk zeigt Tabelle 30.

Verbindung	Anteil [%]	
	Thomasphosphat	Thomas- und Konverterkalk
P ₂ O ₅	10-18	3-9
CaO+ MgO	45-50	40-42
Si	4-5	5-6
Mn, Al, Ti u. a.	2-3	3-6
Fe	8-12	12-18

Tabelle 30: Zusammensetzung von Thomasphosphat, Thomas- und Konverterkalk /Ullmann, 1979/

10 HERSTELLUNG WEITERER PHOSPHORVERBINDUNGEN

10.1 Herstellung von Phosphor-Halogen-Verbindungen

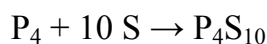
Bei der technischen Herstellung von Phosphorhalogeniden ist **elementarer Phosphor** (weiß oder rot) die Ausgangssubstanz. In Tabelle 31 sind die einzelnen Verfahren in knapper Darstellung zusammengefasst.

Bezeichnung	Reaktion	Technische Herstellung
Phosphortrichlorid (PCl ₃)	$P_4 + 6 Cl_2 \rightarrow 4 PCl_3$	<i>Hoechst</i> : Kontinuierliche Einleitung von Cl ₂ u. flüss. P. in Vorlage aus siedendem PCl ₃ , verdampfendes PCl ₃ kondensiert in Luftkühlern, Teilrückführung in Reaktionsbehälter; <i>Bayer</i> : Verbrennung von P und Cl in Brennkammer mit destillativer Reinigung
Phosphorpentachlorid (PBr ₃)	$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$	diskontinuierlich in Rührgefäßen, Cl ₂ wird in PCl ₃ eingeleitet, PCl ₅ fällt gelblich feinkristallin an
Phosphoroxidchlorid (POCl ₃)	$PCl_3 + O_2 \rightarrow 2 POCl_3$	<i>Hoechst</i> : kontinuierlich in gekühlten Edelstahlkolonnen, 1. Kolonne: Umsetzung im Gleichstrom, 2. Kol.: Umsetzung im Gegenstrom, Katalysator: H ₃ PO ₄ ,
Phosphorsulfidchlorid (PSCl ₃)	$PCl_3 + S \rightarrow PSCl_3$	direkte Anlagerung von S an PCl ₃ , bei 180 °C chargenweise in Autoklaven od. Rückflusskühler, Katalysatoren: Al- u. Fe-Halogenide, S ₂ Cl ₂
Phosphortribromid (PBr ₃)	$P_4 + 6 Br_2 \rightarrow 4 PBr_3$	Herstellung geht von den Elementen (P weiß od. P rot) aus, zur Reaktionsmilderung wird weißer P in Schwefelkohlenstoff gelöst od. mit Benzol überschichtet

Tabelle 31: Reaktionsgleichungen und Herstellerverfahren für Phosphorhalogenide

10.2 Herstellung von Phosphor-Schwefel-Verbindungen

Die Umsetzung beginnt bei 150 °C und läuft oberhalb 250 °C sehr schnell ab. In flüssiger Form reagieren **Phosphor und Schwefel** zu Phosphorpentasulfid:



Nach dem Verfahren von *Hoechst* wird weißer Phosphor zunächst mit Schwefelsäure gewaschen. Flüssiger Phosphor und Schwefel werden in einen luftgekühlten Edelstahlreak-

tor geleitet, aus dem das Reaktionsprodukt (P_4S_{10}) in ein beheiztes Puffergefäß läuft. Dieses bildet die Wanne einer Kühlwalze, von der das Produkt in Form von Schuppen abgestreift wird. Nach einer Zwischenlagerung wird es vermahlen und abgefüllt. Für alle Produktbehälter ist eine Beaufschlagung mit Schutzgas (N_2 , CO_2) erforderlich. Entsprechend der Erstarrungsgeschwindigkeit beim Abkühlen der Schmelze ergeben sich unterschiedliche Reaktivitäten bei der Weiterverarbeitung.

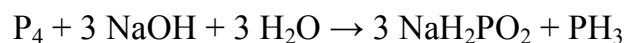
10.3 Herstellung von Phosphor-Metall-Verbindungen

Die gebräuchlichste Methode der Herstellung ist das Erhitzen eines Gemisches aus **rotem Phosphor** und dem entsprechenden **Metallpulver**. Man kann auch Phosphordampf über die Metalle oder Metallschmelzen leiten. Anstelle von Phosphordampf kann auch PH_3 -Gas (Phosphan) benutzt werden, statt der Metalle auch Metallsalzlösungen.

Technisch werden Metallphosphide häufig im Elektroofen gewonnen. Metallverbindungen werden in Gegenwart von **Phosphaten** mit Kohlenstoff reduziert. Die Metalle werden in Form ihrer Erze, z. B. zur Gewinnung von Kupferphosphiden, eingebracht. Metalle können aber auch bereits im **Phosphaterz** enthalten sein. Die Gewinnung von Eisenphosphiden kann mittels **Ferrophosphor**, einem Rückstand der Phosphor-Herstellung erfolgen (vgl. Kap. 4.3.2.).

10.4 Herstellung von Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen

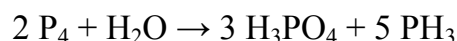
Bereits 1785 (P. Gengembre) ließ man weißen **Phosphor mit Natronlauge** reagieren:



Auf dieser Reaktion basiert ein Verfahren von *Hoechst*, bei dem durch eine andere Reaktionsführung anstatt Hypophosphit nach obiger Gleichung, hauptsächlich Phosphit gebildet wird. Damit wird mehr Phosphor in Phosphan umgewandelt.

Im Umfang von einigen Tausend Tonnen wird entsprechend obiger Gleichung **Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2)** erzeugt

Albright & Wilson entwickelten ein Verfahren, welches in **Phosphorsäure** mit zwischenzeitlicher Entstehung von rotem Phosphor nach folgender Gleichung abläuft:



Da im erforderlichen Temperaturverlauf ($> 250\text{ °C}$) nur noch Graphit gegen die Säure beständig ist, muss der Reaktor aufwendig konstruiert werden.

Eine weitere Methode ist die hydrolytische Spaltung von **Metallphosphiden** (z. B. AlP, Zn_3P_2).

Phosphan ist auch ein Nebenprodukt der Acetylenherstellung aus mit Ca_3P_2 verunreinigtem Calciumcarbid und verleiht dem Acetylen den charakteristischen Geruch.

10.5 Herstellung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Phosphornitride werden aus PCl_5 und NH_3 hergestellt. Als Zwischenstufe entsteht zunächst Phospham, das bei 500 °C in P_3N_5 und bei weiterem Erhitzen in PN übergeht. P_3N_2 entsteht in exothermer Reaktion aus $(\text{PNCl}_2)_3$ und NaN_3 in Aceton.

Unter den **Phosphoramiden und Phosphorimiden** können durch Reaktion von Ammoniak mit Phosphorchloriden oder Phosphorsäuren z. B. Amidophosphorsäure, Pyrophosphorsäuretetramid, Triimidotriphosphorsäurepentamid erzeugt werden.

Kurzkettige lineare **Phosphornitrilhalogenide** können durch Reaktion von PCl_3 mit NH_4Cl bei ca. 140 °C in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante hergestellt werden. Langkettige Polymere können aus trimerem $(\text{PNCl}_2)_3$ durch Erhitzen auf $250 - 300\text{ °C}$ hergestellt werden.

10.6 Herstellung von organischen Phosphor-Verbindungen

Für die Erzeugung der großen Vielfalt von **organischen Phosphor-Verbindungen** existiert eine Unmenge an Herstellerverfahren.

Als Ausgangsstoffe für die chemischen Umsetzungen werden zum Beispiel verwendet:

phosphorhaltige Reaktionspartner: P_4 , PH_3 , PCl_3 , C_6H_6 , P_4S_{10} , P_2O_5 , H_3PO_3 , POCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, CH_3PH_2

phosphorfreie Reaktionspartner: HCl , CH_3J , SiHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, AlCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$, $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, Cl_2

Stellvertretend für die hohe Anzahl verschiedener chemischer Reaktionen, sollen die in Tabelle 32 genannten stehen.

Verbindungsgruppe	Reaktionsgleichung
Phosphane	$\text{PCl}_3 + 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 6 \text{Na} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} + 6 \text{NaCl}$
Halogenphosphane	$2 \text{PCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$
Phosphonium-Verbindungen	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P} + \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br} \rightarrow [(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PC}_{16}\text{H}_{33}]\text{Br}$
Alkyldientriorganylphosphorane	$[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{R}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{-HX} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{-C}^{\ominus}\text{HR}$
Phosphanoxide	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}} (\text{CH}_3)_2\text{P(O)H}$
Phosphorsäureester	$\text{Cl}_3\text{P=O} + 3 \text{ROH} \rightarrow (\text{RO})_3\text{P=O} + 3 \text{HCl}$
Phosphorigsäureester	$\text{PCl}_3 + 3 \text{ArOH} \rightarrow (\text{ArO})_3\text{P} + 3 \text{HCl}$
Thiophosphorsäureester	$\text{P}_4\text{S}_{10} + 3 \text{ROH} \rightarrow 4 (\text{RO})_2\text{P(O)H} + 2 \text{HCl} + \text{RCl}$
Phosphite	$\text{PCl}_3 + 3 \text{ArOH} \rightarrow (\text{ArO})_3\text{P} + 3 \text{HCl}$
Phosphonsäurederivate	$3 \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{CH}_2= + \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}} \text{N}[\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2]_3$

Tabelle 32: Reaktionsgleichungen zur Herstellung organischer Phosphor-Verbindungen

10.7 Nebenprodukte und Rückstände

Aus den in Kap. 10.6 beschriebenen Herstellerverfahren lässt sich bezüglich der radiologischen Relevanz von anfallenden Rückständen folgendes ableiten:

Die Ausgangsprodukte für die Herstellung der **Phosphor-Halogen-Verbindungen** lassen sich im Wesentlichen auf elementaren Phosphor und Chlor zurückführen, weshalb **mit radiologisch relevanten Rückständen primär nicht zu rechnen** ist.

Auch bei der Herstellung von **Phosphor-Schwefel-Verbindungen** dürften **keine radiologisch relevanten Rückstände** anfallen, welche den Ursprung erhöhter Aktivitäten in den Rohphosphaten hätten, da sich die Phosphorzufuhr aus elementarem Phosphor speist.

Durch den Einsatz von Phosphaterz oder Ferrophosphor bei der Herstellung von **Phosphor-Metall-Verbindungen** ist der **Anfall radiologisch relevanter Rückstände** (Abgasreinigungsrückstände, Feststoffrückstände) **möglich**.

Die Herstellung von **Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen** geht von elementarem Phosphor aus, so dass **keine radiologisch relevanten Rückstände** zu erwarten sind.

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen werden ausgehend von Phosphorchloriden und Phosphorsäuren erzeugt. Da es sich bei den Phosphorsäuren generell um thermisch hergestellte bzw. gereinigte Produkte handeln dürfte, ist **nicht mit radiologisch relevanten Rückständen zu rechnen**.

Für die Erzeugung **organischer Phosphor-Verbindungen** werden Ausgangsstoffe eingesetzt, welche **keine Rückstände mit radiologischer Relevanz** erwarten lassen.

Generell besteht die Möglichkeit, dass zur Reinigung von **Abgasen**, die bei der Herstellung von Phosphorverbindungen entstehen, mittels Nassabscheidern (z. B. Sprühturmwäscher, Venturiwäscher) **als Waschflüssigkeit Nassphosphorsäure** eingesetzt wird. In diesen Fällen wäre der Anfall **radiologisch relevanter Abgasreinigungsrückstände** gegeben.

11 RÜCKSTÄNDE BEI ABBAU UND VERARBEITUNG

In den Kapiteln 3 bis 10, in welchen die Technologie zur Erzeugung der jeweiligen Produkte dargestellt ist, wird im Besonderen auf die Entstehung von Rückständen Bezug genommen. So enthält jedes der Kapitel ein Unterkapitel mit der Bezeichnung „Nebenprodukte und Rückstände“, in welchem die Entstehung, Zusammensetzung, Beseitigung, Verwertung usw. beschrieben ist.

Ziel des vorliegenden Kapitels ist es, die oben angegebenen Informationen zum Anfall der Rückstände in übersichtlicher Weise zusammenfassend darzustellen und zu systematisieren.

Ungeachtet der Bewertung der historisch-technologischen Situation in Deutschland sind vom radiologischen Gesichtspunkt aus (hohes Aktivitätsinventar, hohe Akkumulation, relevante Expositionspfade) folgende Rückstände als relevant zu betrachten:

- Phosphatgipsablagerungen (Deponien, Halden)
- Phosphatgipsableitungen (Flüsse und andere Oberflächengewässer)
- Verwendung von Produkten (vor allem Baumaterialien) aus Phosphatgips
- Wiederverwendung von Materialien mit hochaktiven Verkrustungen (Scales)
- Ableitungen und Ablagerungen beim HCL-Aufschluss von Rohphosphaten (Ableitung unbehandelter CaCl_2 -Lösungen, Hydroxid/Carbonat-Schlämme aus der Aufbereitung von CaCl_2 -Lösungen, Extraktions-Rückstände)
- Ablagerungen von Calciumsilikat-Schlacken und Ferrophosphor aus dem thermischen Rohphosphat-Aufschluss (Deponien)
- Verwendung von Calciumsilikat-Schlacken (Straßen- und Wegebau, Füll- und Dämmstoff, Zementherstellung etc.) und Ferrophosphor (Zuschlagstoff bei der Eisenerzverhüttung, Herstellung phosphorreicher Legierungen, Stahl- und Gießereiindustrie etc.)

Zusammengefasst sind dies die Prozesse der **thermischen Phosphorherstellung**, der **nasschemischen Phosphorsäureherstellung mittels Schwefelsäure- oder Salzsäureaufschluss** sowie der Herstellung von **Monocalciumphosphat/Dicalciumphosphat mittels Salzsäureaufschluss**. Deshalb wird mit mehr Ausführlichkeit auf diese aus radiologischer Sicht bedeutsamen Prozesse und Rückstände eingegangen. Da **Abgasreinigungsrückstände** mit hohen massenbezogenen Aktivitäten bei fast allen Prozessen der Phosphatindustrie anfallen, wird deren technischen Entstehung ebenfalls ein Kapitel gewidmet.

11.1 Systematisierung und Überblick

Die obigen Kapitel haben gezeigt, dass die Produkte der Phosphatindustrie und mit ihnen die anfallenden Rückstände und Nebenprodukte sehr weit gefächert sind. Wie Kapitel 12 noch zeigen wird, unterliegen auch die Aktivitäten dieser Produkte und Rückstände einer hohen Differenzierung. Abbildung 22 gibt einen Überblick über die bezüglich Aktivität und Menge im Gesamtbetrachtungszeitraum wichtigsten Produkte und Rückstände.

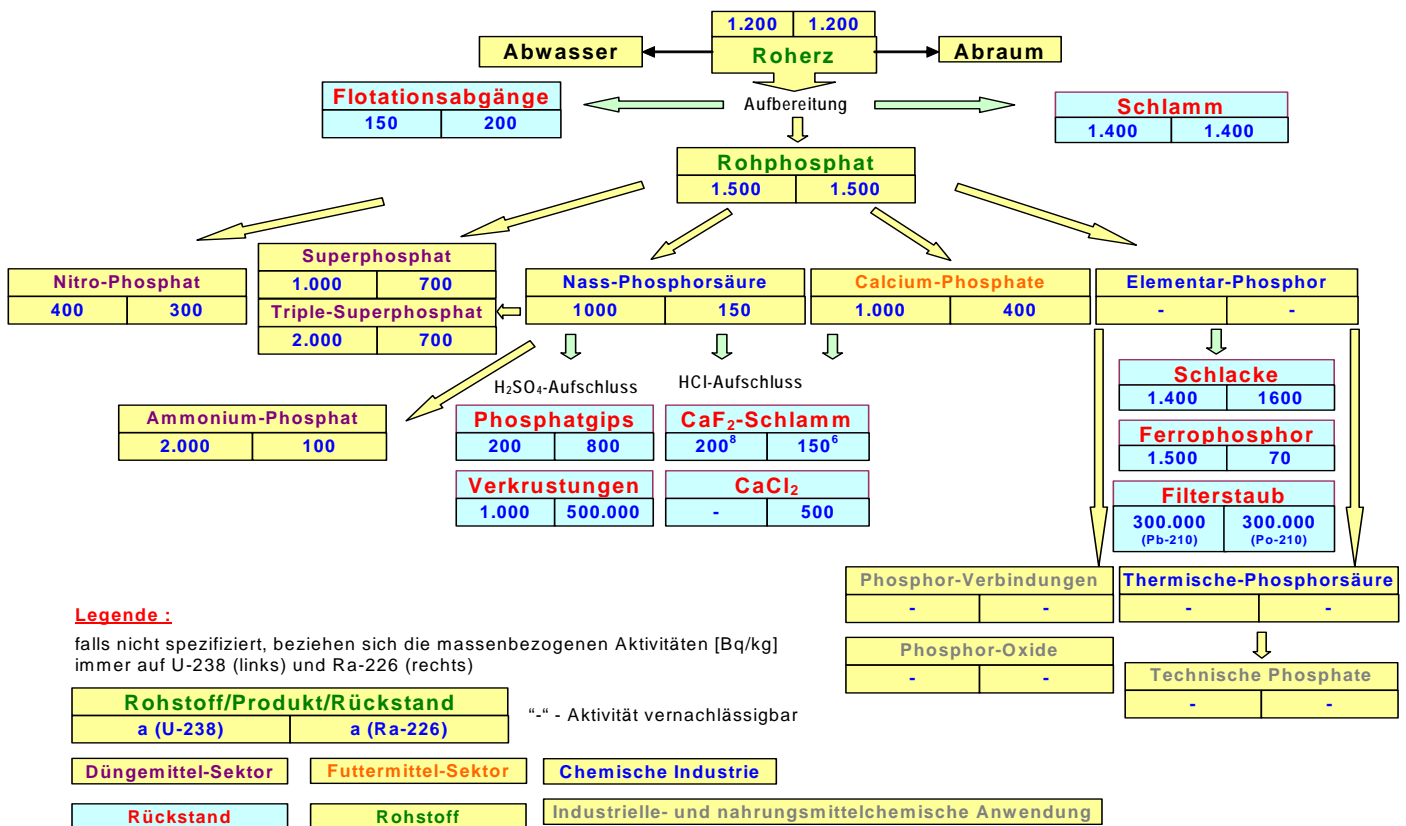


Abbildung 22: Vereinfachtes Fließschema der Entstehung von radiologisch wichtigen Produkten und Rückständen aus der Verarbeitung von Rohphosphaten mit Angabe von typischen mittleren massenbezogenen Aktivitäten

Bei der Ermittlung der mittleren massenbezogenen Aktivitäten gemäß den Angaben in Kapitel 12 wurden für die Rohphosphate die im Gesamtbetrachtungszeitraum wichtigsten Herkunftsländer für den Import nach Deutschland, die USA und Marokko, berücksichtigt.

Bei allen angegebenen Aktivitäten gibt es in beide Richtungen hohe Abweichungen (vor allem bei „Sacles“) und zusätzlich können die genannten Rückstände in einer konzentrierteren Form vorliegen (z. B. CaF_2 -Schlammablagerungen: 3600-6000 Bq/kg U-238, CaCl_2 -Aufbereitungsschlamm: 2000-4000 Bq/kg Ra-226).

11.2 Entstehung von Abgas-Reinigungsrückständen

11.2.1 Einleitung

Aus den Kapiteln zur Technologie der Rohphosphatverarbeitung geht hervor, dass bei nahezu allen Herstellungsverfahren für Phosphor und seinen Verbindungen Abgase entstehen, die gereinigt werden. Als Folge dieser **Reinigungsprozesse** fallen entsprechende **Rückstände** an (vgl. die jeweiligen Unterkapitel zu den einzelnen Herstellungsprozessen „Nebenprodukte und Rückstände“).

Sind für die **Entstehung** der meisten Rückstände entsprechende Angaben zur technischen Ausführung in den jeweiligen Kapiteln zu den Herstellungsprozessen enthalten (z. B. Reinigung von Nassphosphorsäure), so soll dies für den Anfall von **Abgas-Reinigungsrückständen** zusammenfassend in vorliegendem Kapitel erfolgen.

Als Abgasreinigungssysteme kommen in der Phosphat-Industrie hauptsächlich **Entstaubungseinrichtungen** zum Einsatz. Bei der Verwendung von Nassabscheidern können neben Staubanteilen auch **gasförmige Bestandteile** aus dem Abgas entfernt werden.

11.2.2 Entstaubungsverfahren

Nach den wirkenden Kräften unterscheidet man folgende **Abscheideprinzipien**:

- Schwerkräfte in Absetzkammern
- Prall-, Stoß- und Fliehkräfte in Umlenkabscheidern
- Zentrifugalkräfte in Fliehkraftentstaubern
- Prallwirkung und Haftkräfte in filternden Entstaubern
- Elektrostatische Kräfte in Elektrofiltern

Je nachdem ob die Abscheidung trocken oder nass erfolgt, unterscheidet man **Trockenabscheidung** in Entstaubern und **Nassabscheidung** in Wäschern.

Als Reinigungsrückstände entstehen **Stäube, Trübe und Schlämme**.

Tabelle 33 gibt einen Überblick über die verschiedenen Gasreinigungsanlagen.

Abscheider	Anwendungsbereich	Rückstand
Trockenabscheider (Massenkräfte)		
Staubkammer	300 – 1000 µm	Staub, Schlamm
Umlenkabscheider		
Zyklon (Variante: Drehströmungsentsauber)	1 – 1000 µm	Staub
Multizyklon		
Wäscher		
Zyklon-Wäscher (Nasszyklon)	0,1 – 500 µm	Trübe, Schlamm
Filterschichtenwäscher		
Venturi-Wäscher (Variante: Radialstromwäscher, Ringspaltwäscher)		
Wäscher mit Wasserbad		
Filter		
Gewebefilter (Bauart: Schlauchfilter in Reihen od. Rundbauweise, Flächenfilter für Überdruck- od. Unterdruckbetrieb)	0,1 – 500 µm	Staub
Schüttschichtfilter (Variante: Drallschichtfilter)		
Filterkerzen		
Luftfilter (Variante: Rollband-Luftfilter, Drehfilter)		
Elektrofilter		
Trocken-Elektrofilter (Bauart. Plattenfilter)	0,1 – 500 µm	Staub
Nass-Elektrofilter (Bauart: Röhrenfilter, Plattenfilter)		Schlamm

Tabelle 33: Überblick Gasreinigungsanlagen

11.2.3 Venturiwäscher

Eine in der Phosphat-Industrie häufig eingesetzte Gasreinigungstechnologie sind Venturi-Wäscher (vgl. Kap. 5.2, 6.2.3.1., 9.2.3.1.3, 9.2.3.2.2, 9.3.4, 10.7). Abbildung 23 zeigt das Funktionsprinzip einer Venturiwäscher-Anlage.

Das zu reinigende Rohgas strömt von oben in den konischen Venturikopf. Die Waschflüssigkeit strömt im Gleichstrom zum Gas in den Venturikopf. In der Venturikehle erreicht der Gasstrom seine maximale Geschwindigkeit (bis zu 300 m/s). Als Waschflüssigkeit kommt meist Wasser zum Einsatz. Der abgeschiedene Staub sowie gasförmigen Bestandteile verlässt das Absetzbecken als Schlamm.

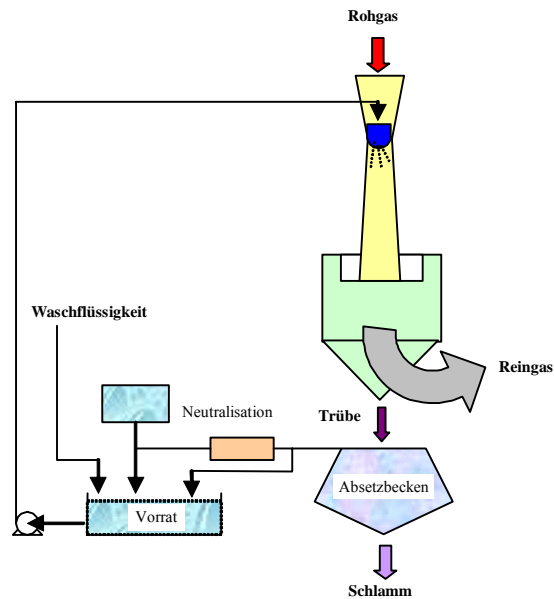


Abbildung 23: Funktionsprinzip einer Venturi-Anlage zur Abgasreinigung

11.3 Zusammenfassende Darstellungen

11.3.1 Technologien und Rückstände

Tabelle 34 gibt, den einzelnen Technologien und Prozessen zugeordnet, die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Rückstände und Nebenprodukte zusammengefasst wieder.

Die in Tabelle 34 genannten Prozesse sind lediglich Beispiele mit dem Hauptaugenmerk auf Deutschland. Dies bedeutet, dass auch bei anderen Prozessen gleiche oder ähnliche Rückstände entstehen können.

Bis auf die Fällungsphosphate (Klärschlamm), deren Erzeugung nicht direkt der Phosphatindustrie zugeordnet werden kann, wurden alle Technologien berücksichtigt.

An dieser Stelle sei noch einmal vermerkt, dass bei den **Phosphat-Düngemitteln** die meisten sekundär erzeugten Stoffe als **Nebenprodukte im Dünger** verbleiben und nicht als Rückstände separiert werden. Aus diesem Umstand resultieren auch die hohen Aktivitätswerte der Phosphat-Düngemittel. Gemäß der Ausführungen in vorliegendem Bericht wird zur Herstellung von Ammonium-, Double- u. Triple-Superphosphat Phosphorsäure eingesetzt. An Standorten, an welchen Düngemittelproduzenten die benötigte Säure selbst erzeugen, ist aus diesem Grund mit **Phosphatgipsablagerungen** zu rechnen.

Produkt	Technologie	Prozess	Rückstand/Nebenprodukt
Phosphatkonzentrat (Rohphosphat)	Trockenaufbereitung	allgemein	Abraum, Grobberge, Feinberge
	Nassaufbereitung	allgemein	Abraum, Grobberge, Schlamm, Prozesswasser-Rückstände
		Flotation	Eindickungs-Rückstände in Schlammteichen, Flotationsabgänge
		Nassaufbereitung mag- matischer Phosphatge- steine	Schlämme, Kalzit
	Kalzination/Hydratation	allgemein	Hydroxide
Phosphor	Stückigmachen der Rohphosphate	Verpressen+Sintern, Mahlen+Sintern, Sinter- rost-Technik	Verkrustungen der Dreh- ofenwände, Abgase, Abwasser
	Herstellung von wei- ßem Phosphor	elektrothermischer Auf- schluss im Phosphorofen (Verfahren von <i>Hoechst</i>)	Schlacke, Ferrophosphor, Filterstaub, Phosphorschlamm, Phosphorabwasser, Abgas, Vanadium
	Herstellung von rotem Phosphor	isotrope Umwandlung von weißem Phosphor in Autoklaven od. Kugel- mühlen (in <i>Bitterfeld</i> und <i>Knapsack</i> angewandt)	Abgas, Flugstaub
Phosphoroxide	Herstellung folgender Oxide: P_2O_4 , P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9 , P_2O_5	Erhitzen bzw. Verbren- nen von Phosphor	Abgas, Abgaswäsche-Rückstände
Monophosphorsäure	nasschemischer Auf- schluss mit H_2SO_4	Säureaufschluss mit Ca- SO_4 -Abtrennung (<i>Dorr-Oliver</i> -Prozess <i>Kuhlmann</i> -Prozess <i>Klinker</i> -Prozess)	Phosphatgips, Schlammablagerungen in Tanks, fluorhaltiges Abgas, Abwasser, Abgaswäsche-Rückstände, Verkrustungen (Scales), abgenutzte Filtertücher, abgenutzte Anlagenteile
		Fluor- Rückgewinnungsanlage	Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6)
		Konzentrierung von Nassphosphorsäure	P- und F-haltiges Abgas, H_2SiF_6 -Lösung

Produkt	Technologie	Prozess	Rückstand/Nebenprodukt
Monophosphorsäure	nasschemischer Aufschluss mit H ₂ SO ₄	Fällungsreinigung von Nassphosphorsäure	Filterkuchen als sulfat- und schwermetallhaltige Niederschläge, Neutralisationsschlämme, Aktivkohle-Rückstände, Metallhydroxide und -silicate
		extraktive Reinigung von Nassphosphorsäure (CFB-Verfahren, Hoechst-Verfahren)	wässriges Raffinat
		Entfluorierung von Nassphosphorsäure	Niederschlag aus Calciumhexafluorsilicat und Phosphate mehrwertiger Metalle, alternativ: Niederschlag aus Na ₂ SiF ₆ oder K ₂ SiF ₆
		Verarbeitung von Neutralisationsschlämmen aus der Fällungsreinigung von Nassphosphorsäure	Rückstände im Zuge der Abtrennung von Fe(OH) ₃ u. Na ₂ Al ₂ SiO ₆ durch Filtration
		U/Seltene Erden-Gewinnung	Uran u. Seltene Erden, Fällungs- u. Extraktionsrückstände
	nasschemischer Aufschluss mit HCL	Säureaufschluss mit CaCl ₂ -Abtrennung (IMI-Verfahren)	Calciumchlorid (CaCl ₂), Extraktionsflüssigkeitsrückstände, Calciumfluorid (CaF ₂)
		Neutralisation CaCl ₂ -Lösung mit CaCO ₃	Hydroxid/Carbonat-Schlämme,
		Ra/U-Gewinnung	Radium, Uran, Fällungs- u. Extraktionsrückstände
	thermischer Aufschluss	Verbrennung von Phosphor und Hydratation (IG-Verfahren, TVA-Verfahren)	P ₄ O ₁₀ -haltiges Abgas, Abgasreinigungsrückstände
		Fällungsreinigung Rohsäure	arsenhaltiger Fällungsrückstand, schwefelwasserstoffhaltiges Abgas
Poly- u. Superphosphorsäure	Nasser Weg	Eindampfen von Nassphosphorsäure (H ₃ PO ₄)	Abgas, Abgasreinigungsrückstände
Technische Phosphate	Herstellung von Monophosphaten (z. B. CaHPO ₄ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂)	Neutralisation von H ₃ PO ₄ mit Soda od. Natronlauge, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid u. a.	Abgase, Rückstände aus den Abgasreinigungsanlagen

Produkt	Technologie	Prozess	Rückstand/Nebenprodukt
Technische Phosphate	Herstellung von Monophosphaten (z. B. CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)	Rohphosphataufschluss mit Salzsäure (HCL)	Schlamm mit Calciumfluorid (CaF_2), Quarz (SiO_2), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Hexafluorkieselsäure (H_2SiF_6) oder ausgefälltes Na_2SiF_6 , Abwasser mit Calciumchlorid (CaCl_2), Abgas mit Fluorwasserstoff (HF), (Ra,Ba)SO ₄ , od. Schlamm mit Metallhydroxiden und – karbonaten aus der CaCl_2 -Aufbereitung
	Herstellung kondensierter Phosphate (z. B. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	thermische Behandlung und Kondensation der Monophosphate unter Wasserabspaltung, Monophosphatherstellung oft im gleichen Prozess vorgeschaltet	Abgase, Rückstände aus den Abgasreinigungsanlagen, Brügendampf
	Reinigung u. Entfluorierung	Reinigung u. Entfluorierung von Nassphosphorsäure während Herstellungsprozess der Technischen Phosphate	siehe unter „Monophosphorsäure“
Düngephosphate			
P-Dünger	Nasser Aufschluss mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (Superphosphate)	<i>Dorr-Oliver-Verfahren, TVA-Verfahren Verfahren der Soc. Ind. D' Acide Phosphorique et d' Engrais</i>	Abgas, Abgasreinigungsrückstände (Schlamm mit NH_3 , H_3PO_4 , H_2SiF_6 , phosphathaltige Stäube), Entsaubungsrückstände (Schlamm) <u>Dünger-Nebenbestandteile:</u> Phosphatgips (CaSO_4), $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Dicalciumphosphat (CaHPO_4), P-gebundenes Fe- und Al-Oxid, H_3PO_4 , F-Verbindungen, Kieselsäure, Silicate, Barium-, Magnesium- u. Alkaliverbindungen

Produkt	Technologie	Prozess	Rückstand/Nebenprodukt
P-Dünger	Herstellung von Hyperphosphat	Trocknung und Mahlung von weicherdigem Rohphosphat	Entstaubungsrückstände
	Glühaufschluss (Glühphosphate)	Aufschluss durch Sintern (Sinterphosphate)	Abgas, Abgasreinigungsrückstände, Entstaubungsrückstände, <u>Dünger-Nebenbestandteile:</u> Calcium-, Natrium- und Siliziumverbindungen
		Aufschluss mit und ohne Fluor-Austreibung	Schmelzaufschluss (Schmelzphosphate)
	Herstellung von Thomasphosphat, Thomas-kalk, Konverterkalk	Aufarbeitung von bei der Stahlerzeugung anfallender Schlacke	Entstaubungsrückstände <u>Dünger-Nebenbestandteile:</u> MgO, Mn, Al, Ti, Fe
NP-Dünger	Ammonisierung von Nass-Phosphorsäure (Ammoniumphosphate als Komplexdünger)	Schwefelroute allgemein	Abgas, Schlämme aus der Abgaswäsche, Entstaubungsrückstände
		Miniphos-Verfahren Verfahren von <i>Swift</i> und <i>Gardinier</i>	Rückstände aus der Dampfreinigung
	Nasser Aufschluss von Rohphosphat mit HNO ₃ (Nitrophosphate als Komplexdünger)	Nitrophosphatprozess allgemein	Abgas (CO ₂ , SiF ₄ , HF, NO, NO ₂), Schlämme aus der Abgaswäsche (u. a. H ₂ SiF ₆), Entstaubungsrückstände, Sand
		Ca-Abtrennung als Nitrat (<i>Odda</i> -Verfahren u. a.)	Calciumnitrat-Tetrahydrat (Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O) (wenn Weiterverarbeitung zu Kalksalpeter u. Kal-kammonsalpeter, Anfall von Kalk (CaCO ₃) u. Wasch-Rückständen), abfiltrierter Apatit (wird meist rückgeführt), Rückstände aus Waschung des (Ca(NO ₃) ₂ - Kristallkuchens

Produkt	Technologie	Prozess	Rückstand/Nebenprodukt
NP-Dünger	Nasser Aufschluss von Rohphosphat mit HNO ₃ (Nitrophosphate als Komplexdünger)	Ca-Abtrennung als Sulfat (<i>Stamicarbon</i> –Verfahren, <i>Chemico</i> -Verfahren, <i>Agri-Chemical-Forster-Wheeler</i> -Verfahren, <i>DSM</i> -Verfahren)	Calciumsulfat (Gips), auch als CaSO ₄ · 2 H ₂ O, im Falle einer Gipskonvertierung verbleibt CaCO ₃
		Ca-Abtrennung mit Ionentauscher) oder Lösungsmittelextraktion (<i>Typpi Oy</i> , und <i>Azote et Produits Chimiques</i> -Verfahren)	beladener Ionentauscher, Extraktionsrückstände
		Flüssig-flüssig Extraktion mit organischen Lösungsmitteln	Ammoniumphosphate, Calciumcarbonat
		Calciumfällung als Carbonat, Sulfat od. Phosphat ohne Abtrennung (<i>Carbonitric</i> -Verfahren, <i>Sulfonitric</i> -Verfahren, <i>Phosphonitric</i> -Verfahren) (z. B. <i>Verfahren der PEC</i>)	Rückstände (CaCO ₃ , CaSO ₄ , CaHPO ₄) als Nebenbestandteile im Dünger oder nachträgliche Abtrennung (für Calciumcarbonat (CaCO ₃) beschrieben)
	Herstellung von NP-Lösungen, Suspensionsdüngemittel (MAP, DAP, APP)	Neutralisation von Phosphorsäure durch Ammoniak (<i>Verfahren der TVA</i> , <i>Ferguson-Poly-Actor-Prozess</i> , <i>Swift-Verfahren</i> , <i>Zweistufenverfahren von Gardinier</i>)	Abgas, Abgaswäscherückstände
		Neutralisation von Phosphorsäure durch Harnstoff ((NH ₂) ₂ CO))	Lauge mit den Verunreinigungen der Nassphosphorsäure
	Herstellung von NP-Mischgranulaten	siehe unter „NPK-Dünger – Mischdünger-Produktion – Bulk-Blending, Mischgranulation fester Komponenten, Reaktionsgranulation“	
PK-Dünger	Kaliumphosphat-Produktion	thermischer Rohphosphataufschluss mit Kalilauge (Kaliglühphosphat)	Abgas, Abgasreinigungsrückstände, Entstaubungsrückstände
	Herstellung von PK-Mischgranulaten	siehe unter „NPK-Dünger – Mischdünger-Produktion – Bulk-Blending, Mischgranulation fester Komponenten“	
	Glühaufschluss (Kaliglühphosphat)	Sintern von Rohphosphat, Sand u. Kalilauge	<u>Dünger-Nebenbestandteile:</u> Kalium

Produkt	Technologie	Prozess	Rückstand/Nebenprodukt
NPK-Dünger	Mischdünger-Produktion	Bulk-Blending	Stäube aus Staubfiltern, auch als Schlamm
		Mischgranulation fester Komponenten, Reaktionsgranulation	Abgas, Abgasreinigungsrückstände, Filterstäube, Schlämme als Wäscher-rückstände
	Komplexdünger-Produktion (Schwefelroute)	Schmelze-Prozess	siehe NP-Dünger: „Ammonisierung von Nass-Phosphorsäure“, „Nasser Aufschluss von Rohphosphat mit HNO ₃ “
		APP-Herstellungsprozess von TVA	
	Komplexdünger-Produktion (Nitrophosphatprozess)	Kalknitrophoska-Verfahren der IG (<i>Phosphonitric</i> -Verfahren), <i>Odda</i> -Verfahren (Ca-Abtrennung als Nitrat) <i>Superfos</i> –Verfahren (Ca-Abtrennung mit Ionentauscher)	
Herstellung von NPK-Lösungen	Neutralisation von Phosphorsäure durch Ammoniak und Zugabe von Kalisalz	siehe NP-Dünger: „Herstellung von NP-Lösungen, Suspensionsdüngemittel (MAP, DAP, APP)“	
weitere Phosphorverbindungen	allgemein	Nass-Phosphorsäure als Abgas-Waschflüssigkeit	
	Herstellung von Phosphor-Metall-Verbindungen	Phosphaterz- und Ferro-phosphoreinsatz	Abgasreinigungsrückstände, Feststoffrückstände

Tabelle 34: Zusammenfassende Darstellung der bei den einzelnen Technologien der Phosphatindustrie anfallenden Nebenprodukte und Rückstände mit Beispielen technischer Prozesse

11.3.2 Rückstände beim thermischen Aufschluss (Elementar-Phosphor-Herstellung)

In Kapitel 4 (Herstellung von Phosphor) werden die Prozesse der **Elementar-Phosphor-Herstellung** mittels thermischen Aufschluss von Rohphosphaten beschrieben und im Besonderen auf den Anfall von Rückständen Bezug genommen.

In Abbildung 24 werden basierend auf den Angaben aus Tabelle 11 die **Rückstandsmengen** angeben, die beim Einsatz von 1 t Rohphosphat mit einem P₂O₅ Gehalt von 31 % anfallen. Dies ist ein mittlerer Phosphatgehalt und entspricht dem von Rohphosphat aus den USA (Florida, Idaho, vgl. Kap. 2.1). Wie aus Kapitel 16.2 hervorgeht, gehörten die USA über den Gesamtzeitraum gesehen stets zu den wichtigsten Bezugsländern.

Die in Abbildung 24 angegebene Menge an **Elektrofilterstaub** von **0,01 t** pro t Rohphosphat steht mit der angegebenen **Abgasmenge** von **312,5 m³** pro t Rohphosphat im Einklang: aus den Ausführungen in Kapitel 4.2.3.1 geht hervor, dass in 1 m³ Ofengas neben 400 g Phosphor sich 40 g Staub befinden. In Kapitel 4.3.3 ist angegeben, dass ca. 98 – 99 % der in den Ofenabgasen enthaltenen Staubpartikel elektrostatisch abgeschieden werden kann (z. B. in zwei hintereinander geschalteten *Cottrell*-Apparaten). Daraus folgt eine **Staubmenge** von **0,012 t** pro t eingesetztem Rohphosphat.

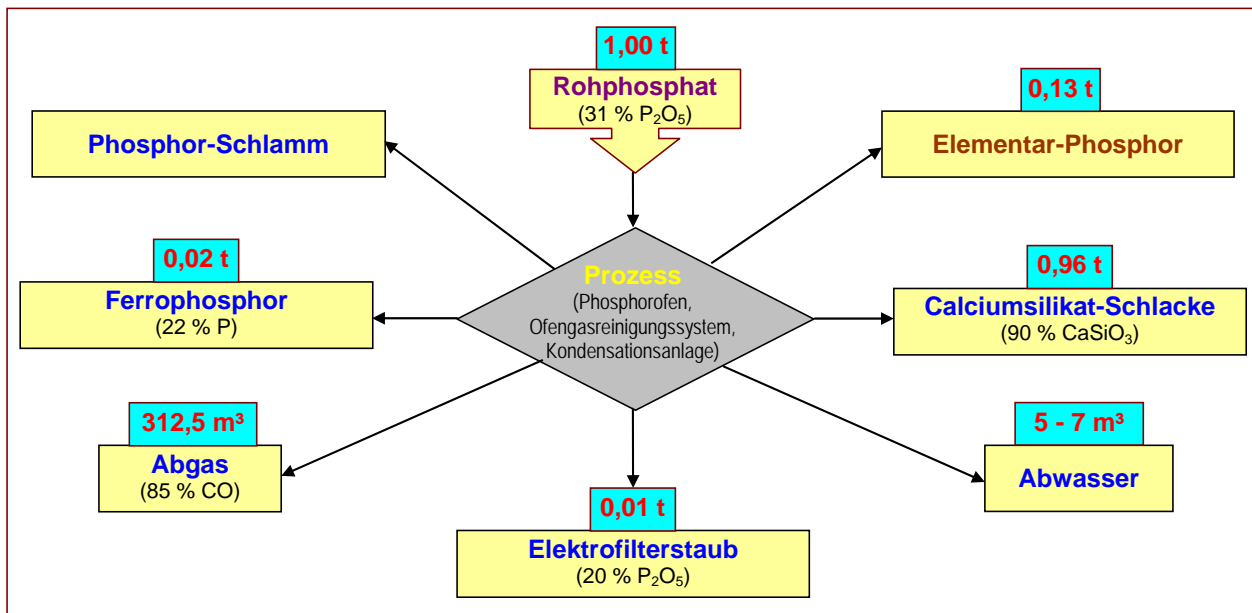


Abbildung 24: Flussbild zum quantitativen Anfall von Produkt (braune Schrift) und Rückständen (blaue Schrift) bei der thermischen Erzeugung von elementarem weißen Phosphor aus Rohphosphat (lila Schrift) am Beispiel eines Großofens beim Einsatz eines durchschnittlichen Rohphosphates (Florida), normiert auf einen Rohphosphateinsatz von 1 t (dabei Einsatz von 0,35 t Kies (97 % SiO₂), 0,16 t Koks (90 % fixer C), 0,006 t Elektrodenmasse (ungebrannt))

In /Erkens, 1997/ wird auch eine quantitative Aussage über den Anfall von **kalzinierten Staub** (vgl. Kapitel 4.3.3) getroffen. Umgerechnet auf den Einsatz von 1 t Rohphosphat ergeben sich ca. 0,002 t an kalziniertem Staub.

11.3.3 Rückstände beim nasschemischen Aufschluss mit Schwefelsäure (Nassphosphorsäure-Herstellung)

Die **Herstellung von Nassphosphorsäure** wird in Kapitel 6 (Herstellung von Monophosphorsäure) mit besonderer Bezugnahme auf den Anfall von Rückständen beschrieben. Basierend auf den Angaben aus Tabelle 17 sowie aus /Schmidt et al., 1995/ werden in

Abbildung 25 die **Rückstandsmengen** angeben, die beim Einsatz von 1 t Rohphosphat mit einem P_2O_5 Gehalt von 34 % anfallen (mittlerer Phosphatgehalt, siehe Tabelle 2).

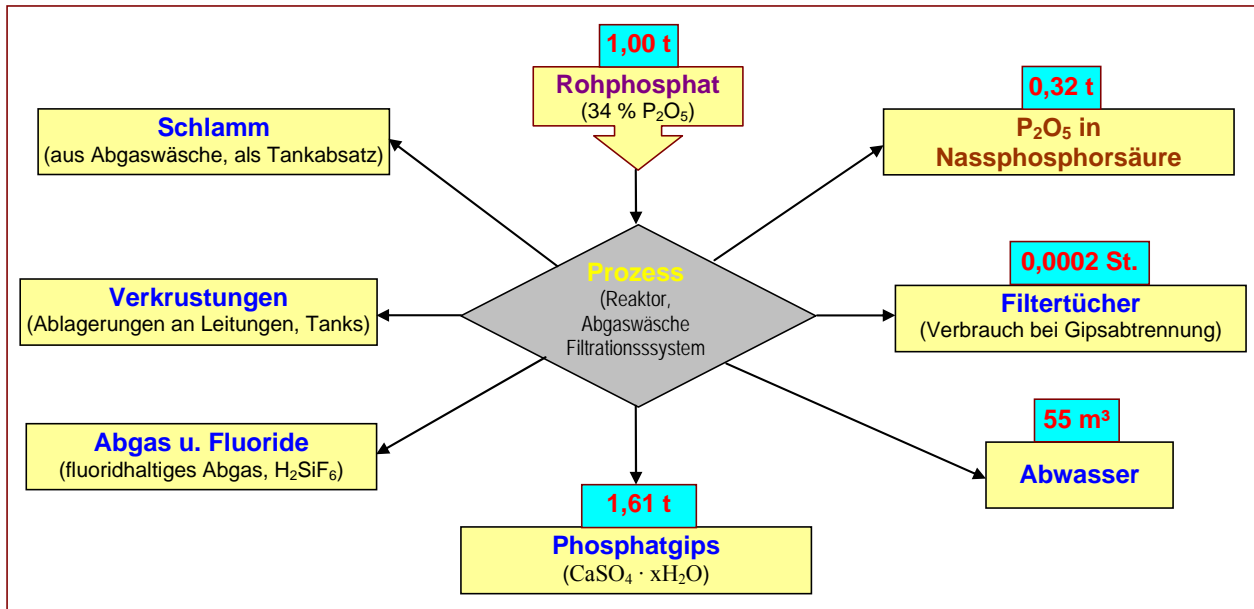


Abbildung 25: Flussbild zum quantitativen Anfall von Produkt (braune Schrift) und Rückständen (blaue Schrift) bei der nasschemischen Erzeugung von Phosphorsäure beim Einsatz eines durchschnittlichen Rohphosphates (lila Schrift), normiert auf einen Rohphosphat-einsatz von 1 t (dabei Einsatz von 0,95 t H_2SO_4 (96 %ig))

Der Anfall von Phosphatgips ist keine exakt konstante Größe (in Tabelle 17 werden 4 – 6 t pro 3,1 t Rohphosphateinsatz/Erzeugung von 1 t P_2O_5 genannt; in /IAEA, 2003/ werden unter Auswertung mehrerer Literaturstellen 4 – 5 t pro Erzeugung von 1 t P_2O_5 genannt). Die in Abbildung 25 angegebene Menge von **1,61 t Phosphatgips pro t Rohphosphat** bezieht sich auf einen **mittleren Phosphatgipsanfall**. Die **untere Grenze** beträgt **1,29 t** und die **obere Grenze 1,94 t**.

In Kapitel 6.1 sind handelsübliche Phosphorsäurekonzentrationen angegeben. Für diese Konzentrationen wurde in Tabelle 35 die **Menge an Phosphorsäure** berechnet, die zum einen bei der Herstellung von **1 Tonne P_2O_5** und zum anderen beim Einsatz von **1 Tonne Rohphosphat** erzeugt wird.

Konzentration der Phosphorsäure	Erzeugung von Phosphorsäure [t]	
	4 - 6 t Gips 3,1 t Rohphosphat 1 t P_2O_5	1,3 – 1,9 t Gips 1 t Rohphosphat 0,32 t P_2O_5
75 %	1,84	0,59
80 %	1,72	0,55
85 %	1,62	0,52

Tabelle 35: Mengenerzeugung von Phosphorsäure (H_3PO_4) in den handelsüblichen Konzentrationen für verschiedene Fragestellungen (Erzeugung von 1 t P_2O_5 , Einsatz von 1 t Rohphosphat)

Tabelle 36 enthält Mengenangaben zum **Phosphatgipsanfall** für die Erzeugung von **1 Tonne Phosphorsäure** verschiedener Konzentration. Dabei wird je nach Prozessführung in einen minimalen, mittleren und maximalen Phosphatgipsanfall unterschieden.

Konzentration der Phosphorsäure	Anfall von Phosphatgips [t]		
	Minimum	Mittel	Maximum
75 %	2,18	2,72	3,26
80 %	2,32	2,90	3,48
85 %	2,46	3,08	3,70

Tabelle 36: Anfall von Phosphatgips (Minimum, Mittel, Maximum) bei der Erzeugung von je 1 Tonne Phosphorsäure (H₃PO₄) in den handelsüblichen Konzentrationen

Wie Tabelle 36 zeigt, kann im Mittel davon ausgegangen werden, dass für die **Erzeugung von 1 Tonne Phosphorsäure (H₃PO₄) ca. 3 Tonnen Phosphatgips** anfallen.

Die **Beseitigung des angefallenen Gipses** erfolgt meist, wie in Kapitel 6.3.2.1 beschrieben, durch **Deponierung** (auch mit Anlage von Halden), oder durch **Einleitung** in Oberflächengewässer (Flüsse, Meer). In Tabelle 37 werden einige Kenndaten zur Beseitigung von Phosphatgips aus der Literatur zitiert.

Löslichkeit von Gips in Wasser*, **	2 g/l
Phosphatgipsanfall weltweit*	100 Mt/a
Beseitigung Phosphatgips in Gewässer (EU)*	6 – 7 Mt/a
Beseitigung Phosphatgips auf Deponien (EU)*	8 – 11 Mt/a
Werk mit 1000 t/a produziert ≥ 30 Jahre*	240.000 t/a auf Deponie: 10 – 100 ha, 5 – 10 m hoch
Abmessungen Phosphatgipshalden (USA)**	Fläche: 7,68 (1,2-15,6) km ² , Höhe: 35 (3-130) m
Abmessungen Absetzteiche (USA)**	Fläche: 3,24 (1,6-7,0) km ² , Tiefe: 1,5 (0,3-7,6) m
Abmessung Versickerungsbarriere**	Länge: 6,1 km, Breite: 0,85 m, Tiefe: 30 – 35 m

*Tabelle 37: Kenndaten zur Beseitigung von Phosphatgips, */Baetslé, 1991/, ** /Schmidt et al., 1995/*

11.3.4 Rückstände beim nasschemischen Aufschluss mit Salzsäure (Dicalciumphosphat-Herstellung)

Durch Rohphosphataufschluss mittels **Salzsäure (HCl)** können **Nass-Phosphorsäure** und **Calciumphosphate** (Calciumdihydrogenphosphat (auch Monocalciumphosphat Ca(H₂PO₄)₂), Calciumhydrogenphosphat (auch Dicalciumphosphat (DCP) CaHPO₄)) hergestellt werden (vgl. Kapitel 6.2 und 8.3).

Ein in der Praxis häufig durchgeführtes Verfahren ist die direkt aus Rohphosphaten erfolgende nasschemische Herstellung von **Dicalciumphosphat (DCP)** als Zusatz für Tierfutter.

Basierend auf den Angaben aus Kapitel 8.6 werden in Abbildung 26 die **Rückstandsmengen** angegeben, die beim Einsatz von 1 t Rohphosphat anfallen.

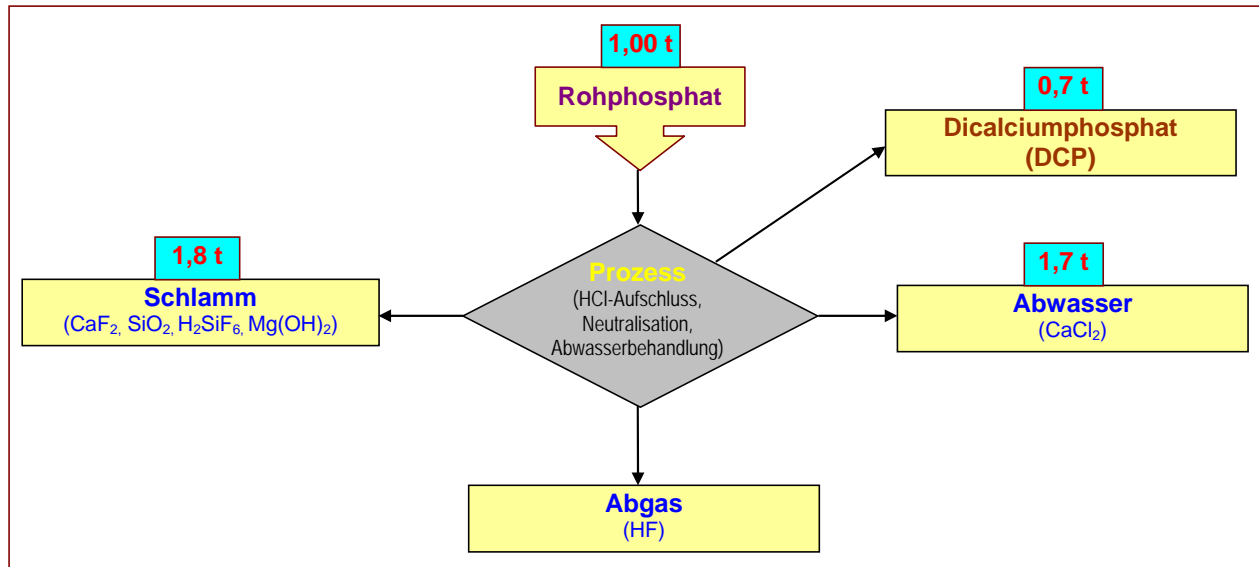


Abbildung 26: Flussbild zum quantitativen Anfall von Produkt (braune Schrift) und Rückständen (blaue Schrift) bei der nasschemischen Erzeugung von Dicalciumphosphat aus Rohphosphat (lila Schrift), normiert auf einen Rohphosphateinsatz von 1 t (dabei Einsatz von 0,95 t H₂SO₄ (96 %ig))

Geht man von einem P₂O₅-Gehalt von 33 % aus, so ergeben sich entsprechend den Angaben aus Kapitel 8.6 pro Tonne eingesetztem Rohphosphat ca. 0,17 t an CaF₂.

12 RADIOAKTIVE BESTANDTEILE

Generell ist festzustellen, dass sich die in den Rohphosphaten befindlichen **Aktivitäten**, vor allem die Radionuklide der Uran-Reihe betreffend, in den durch nasschemische oder thermische Aufschlussverfahren erzeugten **Produkten** (z. B. Nassphosphorsäure, Düngemittel) bzw. in den dabei anfallenden **Rückständen** wieder finden. Dabei sind die im Nachhinein raffinierten Produkte (z. B. gereinigte Nass-Phosphorsäure) sowie der auf thermischen Weg hergestellte Elementarphosphor inklusive der daraus produzierten Stoffe (z. B. thermische Phosphorsäure, Waschmittelphosphate, Lebensmittelzusätze) quasi aktivitätsfrei.

Die **radiologischen Auswirkungen** der Produktion und des damit verbundenen Anfalls an erhöht radioaktiven **Rückständen** ist abhängig von der jeweiligen **Produktionsmethode** und vom **Produktionsort** mit seinem spezifischen Umfeld (z. B. Entsorgungsmöglichkeiten für die Rückstände). Radiologisch relevant ist sowohl die **Beseitigung** der Rückstände (auf Deponien, in Gewässer etc.) als auch die **Verwertung** (als Baustoffe, Zuschlagstoffe etc.)

Die **höchsten Aktivitätskonzentrationen** werden in der Regel in der näheren Umgebung der jeweiligen Produktionsstätte gefunden. Die umfassendste **Ausbreitung** der Radioaktivität findet durch die Anwendung von **Phosphatdüngemitteln** sowie von **Tierfutter-Phosphaten** statt.

Ca. 25 % der vorhandenen Uran-Aktivität in den Phosphatindustrie-Prozessen werden im Rahmen der **Uran-Rückgewinnung** extrahiert. Dies bedeutet eine Kollektivdosisreduzierung infolge der Düngieranwendung.

12.1 Rohphosphate

Die massenbezogenen **Aktivitäten der Phosphaterze** sind lagerstättenspezifisch und variieren zusätzlich innerhalb einer Lagerstätte (insbes. bei Phosphoritlagerstätten). Aus den vorhandenen Messdaten lassen sich jedoch einige allgemeine Tendenzen ableiten:

- Die Uran-Aktivität korrespondiert mit dem Phosphatgehalt
- Die Uran-Aktivität ist bei Phosphorit höher als bei Apatit
- Die Thorium-Aktivität ist bei Phosphorit niedriger als bei Apatit

Die Ursachen der unterschiedlichen U- und Th-Gehalte liegen in der Entstehungsgeschichte der Minerale. Bei der sedimentären Phosphoritbildung z. B. kamen Uranylionen

((UO₂)²⁺)-haltige Wässer in Berührung mit dem Reduktionsmittel Kohlenstoff, wodurch Uran gefällt wurde und sich anreicherte

Für Phosphorit im marokkanischen *Ganntour deposit* wird in /Baetslé, 1991/ die Beziehung $U \text{ ppm} / P_2O_5 \% = 4$ angegeben. Für diese Lagerstätte als auch für *Columbia and Hamilton* (Nord-Florida) und *Polk Hillsborough* (Zentral-West-Florida) wird ein **Aktivitätsverhältnis** $U-238/Ra-226 = 1 \pm 0,3$ genannt. Höhere Abweichungen vom **radioaktiven Gleichgewicht** zwischen U-238 und Ra-226 wurden in verschiedenen Lagerstättenbereichen festgestellt (zwischen 0,6 und 2,2). Beispielsweise können Auslaugungsprozesse das Uran an der Oberfläche ab- und in tieferen Schichten anreichern.

Die Auswertung von Literaturquellen ergab, dass die **Urangehalte von Phosphoriten** zwischen ca. **20 bis 200 ppm** liegen. Aktivitäten außerhalb dieser Grenzen sind selten (untere Grenze bis zu 1 ppm, obere Grenze bis zu 4000 ppm). In /Baetslé, 1991/ und /IAEA, 2003/ werden 50 bis 300 ppm genannt, in /Winnacker und Kuchler, 1982/ 50 bis 200 ppm. Ein guter mittlerer Wert dürften ca. **100 ppm** sein, zumal viele Phosphorite aus Marokko und Israel in dieser Größenordnung liegen (Marokko ist Hauptimportland für die EU und Israel für die BRD – vgl. Kap. 13.3 und 14.2). Die **Thoriumgehalte** liegen zwischen ca. **3 bis 30 ppm**, untere Extremwerte liegen bei 1 ppm, obere Extremwerte bei 50 ppm. Ein guter mittlerer Wert sind **10 ppm**. Die den genannten Masseprozenten entsprechenden Aktivitäten sind für den Fall des radioaktiven Gleichgewichtes der Zerfallskette U-238 → Th-234 → Pa-234 → U-234 und für das natürliche Isotopenverhältnis $U-238/U-235 = 21,72$ (U_{nat}) in Tabelle 38 angegeben.

U [ppm]	U-238 [Bq/kg]	U-234 [Bq/kg]	U-235 [Bq/kg]	Th [ppm]	Th-232 [Bq/kg]
20	247	247	11	3	12
100	1235	1235	57	10	41
200	2469	2469	114	30	122

Tabelle 38: Typische Uran- und Thoriumkonzentrationen von Phosphorit in Masseprozent sowie die Umrechnung in Becquerel pro Kilogramm bei Vorliegen von U_{nat}

Die Aktivitätskonzentrationen von **Apatiten** schwanken noch stärker als die von Phosphoriten. Typische **Urangehalte** liegen zwischen ca. **3 und 100 ppm**. Die mittlere Größenordnung kann mit **10 ppm** charakterisiert werden. Die Thoriumgehalte schwanken zwischen **15 und 250 ppm** und liegen im Mittel bei ca. **100 ppm**. Abweichungen nach oben und unten sind laut Literaturangaben festgestellt worden. Die den genannten Masseprozenten entsprechenden Aktivitäten sind Tabelle 39 zu entnehmen.

U [ppm]	U-238 [Bq/kg]	U-234 [Bq/kg]	U-235 [Bq/kg]	Th [ppm]	Th-232 [Bq/kg]
3	37	37	2	15	61
10	123	123	6	100	406
100	1235	1235	57	250	1014

Tabelle 39: Typische Uran- und Thoriumkonzentrationen von Apatit in Masseprozent sowie die Umrechnung in Becquerel pro Kilogramm bei Vorliegen von U_{nat}

Es lässt sich berechnen, dass 1 Kilogramm Uran im natürlichen Isotopenverhältnis 12,347 MBq U-238 und 0,5685 MBq U-235 enthält. Bei einem Urangehalt von 100 ppm ist dies die Aktivität, die in 10 t Rohphosphat enthalten ist. Entsprechend ergeben sich für 1 kg Thorium 4,056 MBq.

Im Allgemeinen ist der radioaktive Gleichgewichtszustand innerhalb der Uran-Zerfallsreihe durch austretendes Radon nicht bemerkenswert gestört, da das Radon in der Apatit-Kristall-Struktur festgehalten wird. Durch die Gewinnungs- und Aufbereitungsprozesse (z. B. Zerkleinern, Waschen, Mahlen, Sieben, Trocknen) wird **Radon** emanieren und damit die **Geichgewichtssituation** der Zerfallskette in Richtung niedrigerer Gesamtaktivität verändern.

In den folgenden industriellen Prozessen (physikalische und chemische) zur Herstellung von Phosphat-Produkten, wie Phosphor, Phosphorsäure oder Düngephosphate, wird es zu weiteren Aufteilungen der Aktivitätsströme kommen. So können beispielsweise hohe Ra-226-Anteile in die **Rückstände** gehen.

Die meisten Literaturquellen geben nicht explizit an, inwieweit es sich bei den gemessenen Proben um **Roherz** (bergbaulich gewonnenes Phosphatgestein) oder um **aufbereitetes Erz (Konzentrat)** handelt. Im deutschen Sprachgebrauch wird für **Phosphat-Konzentrat** im Allgemeinen die Bezeichnung **Rohphosphat** verwendet (vgl. auch Kap. 3.1). Im Angelsächsischen wird *phosphate rock* allgemein für Roherz als auch für Konzentrat verwendet. Mit den Begriffen *raw phosphate*, *phosphate ore* und *raw ore* können ebenfalls Konzentrate bezeichnet werden. Da das Roherz (Fördererz) in der Regel nicht zum Verkauf gelangt (s. Kap. 3.1), ist a priori davon auszugehen, dass es sich bei nicht näher spezifizierten Literaturangaben um **Phosphat-Konzentrat** handelt. Dies kann durch vergleichsweise Literaturbetrachtungen bestätigt werden.

Inwieweit es sich bei den Angaben in der Literatur um **Apatit oder Phosphorit** handelt ist meist nicht spezifiziert. Falls konkrete Angaben vorlagen, wurden diese übernommen.

In Tabelle 40, Tabelle 41 und Tabelle 42 sind verschiedenen Literaturquellen entnommene massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten angegeben.

Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe/ K-40	
Apatit (Süd Afrika)	32^{Ra-226}	78	37^{K-40}	Van Deynse et al., 1997
Apatit	64^{Ra-226}	204	48^{K-40}	
Apatit (Kola) ¹	68^{U-238} 47^{Ra-226}	87^{Th-232}	170^{K-40}	Baetslé, 1991
Apatit (Kola)	64^{U-238} 38^{Ra-226}	115^{Ra-228}	.	NRI, 2002
Apatit	$60-1850^{U-238}$	$80-1000^{Th-232}$.	Schön, 1983
Apatit (Brasilien – Araxá) ⁵	1568^{U-238}	$392-2309^{Ra-228}$ $78-3848^{Ra-224}$.	Paschoa und Nóbrega, 1981

Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe/ K-40	
Apatit	800 (100-1200) ^{U-238}	280 (200-1000) ^{Th-232}	.	Wedepohl, 1978
Apatit (Norwegen)	30-200	20-100	50-200 ^{K-40}	Total Environment, 1985
Apatit	< 100 ^{U-238}	.	.	Lembrechts, 1997
Apatit (Russland)	30 ^{Ra-226} 25 ^{Pb-210} 30 ^{Po-210}	60 ^{Th-232}	100 ^{K-40}	UNSCEAR, 1982
Phosphorit (Russland)	390 ^{Ra-226} 380 ^{Pb-210} 480 ^{Po-210}	25 ^{Th-232}	230 ^{K-40}	
Flotationskonzentrat (Russland)	420 ^{Ra-226} 390 ^{Pb-210} 290 ^{Po-210}	20 ^{Th-232}	73 ^{K-40}	
Rohphosphat, gemahlen, BRD	670 ^{U-238} 480 ^{Ra-226}	25 ^{Th-232}	110 ^{K-40}	
Phosphorit (Norwegen)	800-2000 ^{U-238}	20-100 ^{Th-232}	50-200 ^{K-40}	Total Environment, 1985
Rohphosphat (Brasilien)	114 ^{U-238} 330 ^{Ra-226} 800 ^{Pb-210}	204 ^{Th-232} 350 ^{Ra-228}	.	Fernandes et al, 2002
Rohphosphat (Brasilien)	880 ^{U-238} 700 ^{Ra-226} 990 ^{Pb-210}	753 ^{Th-232} 1550 ^{Ra-228}	.	
Phosphorit (Brasilien)	165-1130 ^{U-238} 160-1120 ^{Ra-226}	270-300 ^{Th-232}	.	Mazilli et al., 1999
Phosphorit (Syrien)	830 ^{U-238} 820 ^{Ra-226}	.	.	
Phosphorit (Jordanien)	596 ^{Ra-226}	< 5	50 ^{K-40}	Van Deynse at al. _1, 1997
Phosphorit	1095 ^{Ra-226}	9	.	Van Deynse at al. _2, 1997
Konzentrat, Florida	1517 ^{U-238} 1554 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}	.	UNSCEAR, 1977
Erz, Nord-Florida	333 (185-481) ^{Ra-226}	.	.	Roessler, 1981
Erz, Zentral-Florida	1406 (666-3108) ^{Ra-226}	.	.	
Konzentrat, Nord-Florida	666 (592-777) ^{Ra-226}	.	.	
Konzentrat, Zentral-Florida	1369 (962-1887) ^{Ra-226}	.	.	
Phosphaterz	523 ^{U-238} 514 ^{Ra-226}	37 ^{Th-232}	19 ^{K-40}	Hussein, 1994
Phosphaterz	3700 ^{Ra-226}	.	.	Kobal et al., 1990
Phosphorit	< 2000 ^{U-238}	.	.	Lembrechts, 1997
Phosphorit	1517 ^{U-238} 1517 ^{U-234} 1554 ^{Ra-226} 1565 ^{Th-230}	16 ^{Th-232} 23 ^{Th-228}	70 ^{U-235} 74 ^{Th-227}	Schmidt et al., 1995
Phosphorit (Senegal)	705 ^{U-238} 745 ^{U-234} 1025 ^{Ra-226} 984 ^{Po-210}	< 2,5 ^{Ra-228}	< 30 ^{K-40}	Bolivar et al., 1996

Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe/ K-40	
Phosphorit (Marokko)	1005 ^{U-238} 1043 ^{U-234} 1310 ^{Ra-226} 1303 ^{Po-210}	16 ^{Ra-228}	< 36 ^{K-40}	Bolivar et al., 1996
Phosphorit (Togo)	1040 ^{U-238} 1069 ^{U-234} 1207 ^{Ra-226} 931 ^{Po-210}	71 ^{Ra-228}	< 35 ^{K-40}	
Phosphorit (Senegal)	705 ^{U-238} 1025 ^{Ra-226} 984 ^{Po-210}	.	.	Garcia-León et al., 1997
Phosphorit (Marokko)	1005 ^{U-238} 1310 ^{Ra-226} 1303 ^{Po-210}	.	.	
Phosphorit (Togo)	1040 ^{U-238} 1207 ^{Ra-226} 931 ^{Po-210}	.	.	
Phosphorit (Marokko) ²	1740 ^{U-238} 1702 ^{Ra-226}	33 ^{Th-232}	.	Leopold et al., 2002
Phosphorit (Marokko) ²	1530 ^{U-238} 1474 ^{Ra-226}	< 35	< 173 ^{K-40}	Baetslé, 1991
Phosphorit (Marokko) ¹	1633 ^{U-238} 1590 ^{Ra-226}	27 ^{Th-232}	105 ^{K-40}	
Phosphorit (Florida) ¹	1700 ^{U-238} 1900 ^{Ra-226}	38 ^{Th-232}	.	
Phosphorit (Idaho)	1850 ^{U-238} 1800 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}	.	
Phosphorit (Wyoming)	2300 ^{U-238} 2300 ^{Ra-226}	10 ^{Th-232}	.	
Phosphorit (Togo)	1300 ^{U-238} 1200 ^{Ra-226}	110 ^{Th-232}	< 100 ^{K-40}	
Phosphorit (Tunesien)	590 ^{U-238} 520 ^{Ra-226}	92 ^{Th-232}	.	
Phosphorit (Israel)	1500-1700 ^{U-238}	.	.	
Phosphorit (Jordanien)	1300-1850 ^{U-238}	.	.	
Phosphorit (Tansania) ³	5760 ^{Ra-226}	350 ^{Th-228} 497 ^{Ra-228}	280 ^{K-40}	
Phosphorit ⁴	1000	30	46 ^{Ac-Reihe}	Van der Heijde et al., 1988
Rohphosphat	984 (182-1800) ^{U-238} 1053 (112-1801) ^{Ra-226}	.	.	Papastefanou, 2002

¹ Mittelwert aus 3 Aktivitätsangaben

² Mittelwert aus 14 Aktivitätsangaben, U-238 berechnet; Originalangabe: 123 ppm U-238

³ Phosphatmine *Minjingu* östlich des *Manyara*-Sees mit Phosphorit-Vorkommen („Proterozoic“)

⁴ charakteristische Werte auf der Basis von Publikationen

5 in Araxá ist Apatit mit Pyrochlor (NaCaNb₂O₆F) vergesellschaftet

Tabelle 40: Massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten

Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]	
	U-Reihe	Th-Reihe
Algerien	1295 ^{U-238} 1147 ^{Ra-226}	56 ^{Th-232}
Marokko	1739 ^{U-238} 1702 ^{Ra-226}	33 ^{Th-232}
Marokko	1500-1700 ^{U-238} 1500-1700 ^{Ra-226}	20-30 ^{Th-232}
Tunesien	592 ^{U-238} 518 ^{Ra-226}	93 ^{Th-232}
Senegal (u. a. afrikanische Länder)	1332 ^{U-238} 1369 ^{Ra-226}	67 ^{Th-232}
Togo	1300 ^{U-238} 1200 ^{Ra-226}	110 ^{Th-232}
Ägypten	1517 ^{U-238} 1369 ^{Ra-226}	26 ^{Th-232}
Israel	1500-1700 ^{U-238}	.
Jordanien	1300-1850 ^{U-238}	.
Jordanien u. Türkei	592 ^{U-238} 925 ^{Ra-226}	.
USA (Oklahoma)	296 ^{U-238} 370 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}
USA (South Carolina)	4810 ^{U-238} 4810 ^{Ra-226}	78 ^{Th-232}
USA (North Carolina)	962 ^{U-238} 666 ^{Ra-226}	37 ^{Th-232}
USA (Arkansas)	370 ^{U-238} 407 ^{Ra-226}	52 ^{Th-232}
USA (Florida, "land pebble and soft phosphate")	1924 ^{U-238} 1998 ^{Ra-226}	59 ^{Th-232}
USA (Florida)	1300 ^{U-238} 1270 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}
USA (Nord-Florida, "pebble")	800 ^{U-238} 1000 ^{Ra-226}	.
USA (Zentral-Florida, "pebble")	1700 ^{U-238} 2100 ^{Ra-226}	.
USA (Zentral-Florida)	1500 ^{U-238} 1600 ^{Ra-226}	16 ^{Th-232}
USA (Idaho)	1850 ^{U-238} 1813 ^{Ra-226}	33 ^{Th-232}
USA (Montana)	1406 ^{U-238} 1517 ^{Ra-226}	26 ^{Th-232}
USA (Tennessee)	148 ^{U-238} 148 ^{Ra-226}	19 ^{Th-232}
USA (Utah)	1591 ^{U-238} 1850 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}
USA (Wyoming)	2257 ^{U-238} 2294 ^{Ra-226}	48 ^{Th-232}
Antillen	111 ^{U-238} 111 ^{Ra-226}	56 ^{Th-232}

Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]	
	U-Reihe	Th-Reihe
Brasilien (Apatit)	111 ^{U-238} 37 ^{Ra-226}	141 ^{Th-232}
Brasilien (Olinda)	3367 ^{U-238} 3552 ^{Ra-226}	163 ^{Th-232}
Peru	1665 ^{U-238} 1110 ^{Ra-226}	37 ^{Th-232}
Guatemala u. Mexiko	333 ^{U-238} 444 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}
Venezuela	888 ^{U-238} 999 ^{Ra-226}	48 ^{Th-232}
Chile u. Inseln v. Ecuador	37 ^{U-238} 37 ^{Ra-226}	26 ^{Th-232}
China	150 ^{U-238} 150 ^{Ra-226}	25 ^{Th-232}
Indien, China, Südostasien	148 ^{U-238} 148 ^{Ra-226}	26 ^{Th-232}
Seychellen (Guano)	259 ^{U-238} 148 ^{Ra-226}	7 ^{Th-232}
Weinachtsinseln	333 ^{U-238} 333 ^{Ra-226}	7 ^{Th-232}
Curacao	185 ^{U-238} 185 ^{Ra-226}	4 ^{Th-232}
Nauru	814 ^{U-238} 851 ^{Ra-226}	7 ^{Th-232}
Ozean-Insel (Banaba in Kiri-bati)	1221 ^{U-238} 1184 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}
Makatea (Insel, Französisch Polynesien)	1258 ^{U-238} 1184 ^{Ra-226}	19 ^{Th-232}
Australien	370 ^{U-238} 407 ^{Ra-226}	19 ^{Th-232}
Russland (Apatit)	74 ^{U-238} 74 ^{Ra-226}	93 ^{Th-232}
Russland (Kola-Apatit)	44-90 ^{U-238} 30-70 ^{Ra-226}	78-92 ^{Th-232}
Russland (Kola-Phosphorit)	390 ^{Ra-226}	25 ^{Th-232}
Polen u. Russland (Phosphorit)	629 ^{U-238} 555 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}
Spanien (u. a. westeuropäische Länder)	74 ^{U-238}	15 ^{Th-232}

Tabelle 41: Massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten /UNSCEAR, 1977/, /UNSCEAR, 1982/

Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]	
	U-Reihe	Th-Reihe
Russland	44-90 ^{U-238} 30-70 ^{Ra-226}	78-92 ^{Th-228}
USA	1184 ^{U-238} 1369 ^{Ra-226}	.
USA	259-3700 ^{U-238} 1540 ^{Ra-226}	3,7-22,2 ^{Th-228}
USA (Florida)	1500-1900 ^{U-238} 1800 ^{Ra-226}	16-59 ^{Th-228}
USA (Süd- und Zentralflorida)	847-1980 ^{U-238} 881-1980 ^{Ra-226}	
USA (Nord Florida)	241-981 ^{U-238} 229-884 ^{Ra-226}	
Idaho	1850 ^{U-238} 300 ^{Ra-226}	30 ^{Th-228}
Wyoming	2300 ^{U-238} 1200 ^{Ra-226}	10 ^{Th-228}
Brasilien	114-880 ^{U-238} 330-700 ^{Ra-226}	204-753 ^{Th-228} 350-1550 ^{Ra-228}
Chile	40 ^{U-238} 40 ^{Ra-226}	30 ^{Th-228}
Marokko	1500-1700 ^{U-238} 1500-1700 ^{Ra-226}	10-200 ^{Th-228}
Süd-Afrika	100-200 ^{U-238}	483-564 ^{Th-228} 300-500 ^{Ra-228}
Tansania	5000 ^{U-238} 5000 ^{Ra-226}	.
Australien	15-900 ^{U-238} 28-900 ^{Ra-226}	5-47 ^{Th-228}

für die in /IAEA, 2003/ enthaltenen Angaben Uran bzw. Thorium wurde U-238 bzw. Th228 angenommen

Tabelle 42: Massenbezogene Aktivitäten von Rohphosphaten /IAEA, 2003/

Sehr hohe Aktivitätswerte werden bei den Phosphaten aus Tansania erreicht.

In Tabelle 43 sind massenbezogene Aktivitäten von Kola-Apatit angegeben. Die Probe-
 nahme erfolgte durch den TÜV Süd.

Probe	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40
1	40	96	1,7	61
2	41	97	1,9	65
3	38	93	1,8	57
4	35	87	1,4	29

Tabelle 43: Aktivitäten von Kola-Apatit /TÜV Süddeutschland, 1998-2000/

In /Proffijn und De Clerck, 2003/ werden Rn-222-Aktivitätskonzentrationen in Roh-
 phosphat-Lagerhäusern von 15 – 85 Bq/m³ angegeben.

12.2 Rückstände der Phosphaterz-Aufbereitung

In Kapitel 3 sind die Verfahren der **Roherz-Aufbereitung** zur Herstellung von Konzentraten sowie die dabei anfallenden **Rückstände** beschrieben. In Tabelle 44 sowie Tabelle 45 sind massenbezogene **Aktivitäten und Aktivitätsverhältnisse von Roherzen, Konzentraten** sowie den **Rückständen** aus zwei Regionen in Florida angegeben.

Aufbereitungsrückstand	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]	Verhältnis Ra-226/U-238	Quelle
	U-Reihe		
Rohphosphat	1387 ^{U-238} 1398 ^{Ra-226}	.	Richard, 1976
Schlamm	1489 ^{U-238} 1508 ^{Ra-226}	.	
Flotationsabgänge (Sand-Tailings)	178 ^{U-238} 252 ^{Ra-226}	.	
Roherz (Matrix) 100 %	1425 (747-3086) ^{U-238} 1391 (670-3115) ^{Ra-226}	0,97 (0,82-1,06)	Roessler et al., 1979
Flotationsabgänge (Sand-Tailings) 40 %	174 (56-385) ^{U-238} 192 (63-451) ^{Ra-226}	1,11 (0,83-1,44)	
Grobkonzentrat (Pebble) 10 %	1695 (1332-2520) ^{U-238} 2124 (1647-3574) ^{Ra-226}	1,26 (1,03-1,43)	
Flotationskonzentrat (Rock Concentrate) 20 %	1180 (744-1843) ^{U-238} 1373 (962-1876) ^{Ra-226}	1,18 (0,97-1,42)	
Tonschlamm (Clays, Slimes) 30 % – alte Absetzflächen	1003 (592-1820) ^{U-238} 881 (466-1591) ^{Ra-226}	0,87 (0,72-1,02)	
Tonschlamm (Clays, Slimes) – von der Anlage	1924 ^{Ra-226}	.	
tonige Rückstände, Zentral-Florida	999 (481-1924) ^{Ra-226}	.	
sandige Rückstände, Zentral-Florida	185 (74-444) ^{Ra-226}	.	
sandige Rückstände, Nord-Florida	111 (74-111) ^{Ra-226}	.	
Nebenprodukt Kieselstein, Zentral-Flor.	2109 (1628-3589) ^{Ra-226}	.	
Nebenprodukt Kieselstein, Nord-Florida	962 ^{Ra-226}	.	
Konzentrat	1517 ^{U-238} 1554 ^{Ra-226}	.	Baetslé, 1991
Tonschlamm	1628 ^{U-238} 1665 ^{Ra-226}	.	
Flotationsabgänge	196 ^{U-238} 278 ^{Ra-226}	.	
Tailings ¹	4250 ^{Ra-226}	571 ^{Th-228} 576 ^{Ra-228}	Banzi et al., 2002
Absetzteiche (Wasser) [Bq/l] ²	< 0,01-0,03 ^{Ra-226}	.	Paschoa u. Nóbrega, 1981
Absetzteiche (Überlauf) [Bq/l] ²	0,01 ^{Ra-226}	.	
Absetzteiche (Bach) [Bq/l] ²	0,05 ^{Ra-226}	.	
Rückstände ²	3000 ^{Ra-226}	3000 ^{Ra-228}	Paschoa 1997

¹ korrespondierende Rohphosphat-Aktivitäten: Ra-226: 5760 Bq/kg; Th-228: 350 Bq/kg; Ra-228: 497 Bq/kg (vgl. Tabelle 40)

² Region Araxá in Brasilien (nördl. Rio de Janeiro) hier ist Apatit mit Pyrochlor (NaCaNb₂O₆F) vergesellschaftet

Tabelle 44: Aktivitäten von Rückständen der Phosphaterz-Aufbereitung (einschließlich Roherz) in Central-Florida

Das annähernde **radioaktive Gleichgewicht** zwischen U-238 und Ra-226 im Roherz verschiebt sich in den Konzentraten zugunsten von Radium. Die **Gleichgewichtsstörungen** nehmen nicht zu große Ausmaße an, da die Aufbereitungsprozesse physikalischer Natur sind.

Das in Zentral-Florida produzierte **Grobkonzentrat (Pebble)** zeigt deutlich höhere Aktivitätswerte als das Roherz, wohingegen das **Flotationskonzentrat** mit dem Roherz vergleichbar ist. Massive Aktivitätsabreicherungen sind in den **Flotationsabgängen** festzustellen.

Aufbereitungsrückstand	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]	Verhältnis Ra-226/U-238	Quelle
	U-Reihe		
Roherz (<i>Matrix</i>) 100 %	281 (167-422) ^{U-238} 318 (189-492) ^{Ra-226}	1,14 (1,00-1,24)	Roessler et al., 1979
Flotationsabgänge (<i>Sand-Tailings</i>) 40 %	63 (37-93) ^{U-238} 100 (74-122) ^{Ra-226}	1,80 (1,03-3,10)	
Grobkonzentrat (<i>Pebble</i>) 10 %	832 ^{U-238} 955 ^{Ra-226}	1,14	
Flotationskonzentrat (<i>Rock Concentrate</i>) 20 %	474 (389-518) ^{U-238} 648 (596-788) ^{Ra-226}	1,38 (1,25-1,53)	

Tabelle 45: Aktivitäten von Rückständen der Phosphaterz-Aufbereitung (einschließlich Roherz) in North-Florida

Das in Nord-Florida gewonnene **Roherz** hat um einen Faktor 4 bis 5 niedrigere Aktivitäten als das Roherz aus Zentral-Florida. Da jedoch in Nord-Florida die Aktivitäten der Aufbereitungsprodukte und Rückstände relativ zum Roherz höhere Aktivitätswerte zeigen, unterscheiden sich die **Konzentrate** beider Regionen nur noch um einen Faktor zwei. Offensichtlich werden die Differenzen durch Aktivitätsabweichungen im Tonschlamm ausgeglichen, bezüglich dessen jedoch für Nord-Florida keine Daten vorliegen.

In /Baetslé, 1991/ wird eine Menge von 38 m³ Wasser zur Aufbereitung von 1 t Erz für Florida angegeben. Abwasser aus der Schlamm-Entwässerung soll jedoch nur 0,037 Bq/l Ra-226 aufweisen (Einleitungsstelle des Abwassers in Oberflächenwasser). Demgegenüber werden 90 Bq Ra-226 pro t aufbereitetem Erz über den Luftpfad abgegeben.

Unmittelbar nach der Aufbereitung der Erze müssen die Rohphosphate für viele der nachfolgenden Einsätze getrocknet und gemahlen werden (vgl. Kapitel 6.2.2.2, Kapitel 9.1, Kapitel 9.2.1.1, Kapitel 9.2.2.1, Kapitel 9.2.3.1.3, Kapitel 9.2.3.2.4, Kapitel 9.2.3.3.1, Kapitel 9.3.2). Die folgende Tabelle 46 zeigt dabei auftretende Aktivitätsabgaben in die Atmosphäre.

Radionuklid	U-238	U-234	Th-230	Ra-226	Rn-222	Pb-210	Po-210
Aktivität [Bq/t]	200	200	200	200	1.500.000	200	200

Tabelle 46: In die Atmosphäre abgegebene Aktivität, bezogen auf den Einsatz von 1 Tonne Rohphosphat bei der Trocknung und Mahlung von Rohphosphaten /UNSCEAR, 1988/

12.3 Rückstände der Phosphor-Produktion

In Kapitel 4 wird die **Herstellung von Phosphor** beschrieben. Die dabei anfallenden **Nebenprodukte und Rückstände** werden benannt und ihre Entstehung, Verwendung und Beseitigung dargestellt.

Außer dem Rohphosphat selbst gibt es in den übrigen Ausgangs- und Zuschlagsstoffen keine nennenswerten Aktivitätskonzentrationen. Im **Koks** bleiben die nuklidbezogenen Aktivitätswerte unterhalb von 100 Bq/kg.

Während in der **Schlacke** die Radionuklide U-238 und Ra-226 sich in annäherndem **Gleichgewicht** befinden, ist die Aktivität von Th-230 und vor allem Pb-210/Po-210 relativ zum U-238 stark vermindert.

Ferrophosphor hat niedrige Ra-226 und Pb-210/Po-210-Aktivitäten aber signifikante U-238-Werte.

Die leicht flüchtigen Radionuklide, wie Rn-222 und Pb-210/Po-210 finden sich in hohen Konzentrationen in den **Stäuben** und im **Abgas**. Nach /Schmidt et al., 1995/ ist die Wirkung der Elektrostaubfilter auf Po-210 nicht hoch, so dass dieses Radionuklid den Prozess über das Abgas verlässt.

Vom eigentlichen Produkt, dem **Phosphor**, liegen uns keine Aktivitätsmesswerte vor. In /Roessler et al., 1979/ wird aus /Guimond, 1977/ zitiert, dass bei der elektrothermischen Phosphorerzeugung im Prinzip keine Radioaktivität im Phosphor enthalten ist.

Rückstand	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra-226/U-238	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
Phosphorofen-Schlacke ¹	2072 ^{Ra-226}	.	.	.	UNSCEAR, 1977
Phosphorofen-Schlacke	1300-2200 ^{Ra-226}	.	.	.	UNSCEAR, 1982
Phosphorofen-Schlacke	1000 ^{U-238}	.	.	.	Erkens, 1997
Phosphorofen-Schlacke	1100 ^{U-238} 1300-1500 ^{Ra-226} 740 ^{Th-230}	.	.	.	Baetslé, 1991
Phosphorofen-Schlacke	1000-2700 ^{U-238} 1000-2700 ^{Th-230}	.	.	.	Degrange et al., 1997
Filterstaub	50.000-500.000 ^{Pb-210} 50.000-500.000 ^{Po-210}	.	.	.	
P-Schlackenstein	53 (32 - 86) ^{Ra-226}	74 (65 - 82) ^{Th-232}	170 (58 - 220)		SAAS, 1990
Phosphorofen-Schlacke (Central-Florida) ²	2261 (1798-2623) ^{U-238} 2261 (1909-2442) ^{Ra-226}	.	.	1,0 (0,93-1,06)	Roessler et al., 1979
Ferrophosphor (Central-Florida) ²	1513 ^{U-238} 70 ^{Ra-226}	.	.	0,05	

Rückstand	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra-226/U-238	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
Koks	63 ^{U-238} 37 ^{Ra-226}	.	.	0,59	Roessler et al., 1979
Phosphorofen- Schlacke USA	2257 ^{U-238} 2257 ^{Ra-226}	.	.	.	IAEA, 2003
Phosphorofen- Schlacke USA	444-2027 ^{U-238} 407-1517 ^{Ra-226} 56 ^{Pb-210} 31 ^{Po-210}	9-41 ^{Th-232}	.	.	
Phosphorofen- Schlacke Europa	1000-1500 ^{U-238} 1000 ^{Ra-226}	.	.	.	
Ferrophosphor USA	1517 ^{U-238} 74 ^{Ra-226}	.	.	.	
Ferrophosphor USA	359-407 ^{U-238} 7-44 ^{Ra-226} 27-144 ^{Pb-210} 37 ^{Po-210}	3	.	.	
Koks	74 ^{U-238} 37 ^{Ra-226}	.	.	.	
Kalziniertes Staub	800.000 ^{Pb-210, Po-210}	.	.	.	
Filterstaub	1.000.000 ^{Pb-210}	.	.	.	Erkens, 1997
Kalziniertes Staub	800.000 ^{Pb-210}	.	.	.	
Filterstaub	48.000 ^{Pb-210, Po-210}	.	.	.	Baetslé, 1991
Abgas [Bq/t Rohphosphat]	1,2-1,5·10 ^{6Rn-222} 0,46·10 ^{6Po-210} 0,2·10 ^{6Pb-210}	.	.	.	
Abwasser [Bq/l]	0,32 (0,30-0,34) ^{Pb-210} 3,8 (3,7-3,8) ^{Po-210}	.	.	.	
Abwasser- Schwebstoffe	24 ^{Pb-210} 373 ^{Po-210}	.	.	.	Pennders et al., 1992

¹ Phosphorofenschlacke = Calciumsilikatschlacke (90 % CaSiO₃)

² zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 1180 Bq/kg; Ra-226: 1373 Bq/kg

Tabelle 47: Aktivitäten von Rückständen und Ausgangsstoffen der thermischen Phosphorherstellung

Tabelle 48 enthält Aktivitätsanteile von Rückständen bei der Phosphorproduktion einschließlich der Rohphosphat-Zubereitung (Stückigmachen durch Mahlen, Granulieren, Sintern).

Höhere Aktivitätsausträge als Zugänge werden u. a. mit Messabweichungen, Aktivitätsschwankungen im Rohphosphat, zusätzliche Aktivitätszuführungen durch Kies und Koks erklärt.

Radionuklid	Anteil [%]				Quelle
	Abgabe an Atmosphäre	Abgabe an Gewässer	Schlacke	Kalziniertes Staub	
U-238	.	.	93	.	IAEA, 2003 Baetslé, 1991
Ra-226	.	.	93	.	
Pb-210	8	4	4	95	Erkens, 1997
Po-210	98	20	2	11	

Tabelle 48: Aktivitätsanteile von Rückständen und Abgaben bei der thermischen Phosphorherstellung einschließlich der Rohphosphat-Zubereitung (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %; 549 GBq/a U-238)

In Tabelle 49 sind relative Änderungen der massenbezogene Aktivität von Rückständen bei der thermischen Phosphorherstellung angegeben. Der Wert für Ferrophosphor ist verglichen mit den Angaben aus Tabelle 47 relativ hoch.

Radionuklid	Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität [%]		
	Ferrophosphor	Calciumsilicat-Schlacke	Elementarphosphor
U-238	323	105	0,1
Ra-226	123	123	< NWG
Th-230	109	< NWG	< NWG

Tabelle 49: Relative Änderung der massenbezogene Aktivität von Rückständen bei der thermischen Phosphorherstellung, verglichen mit den eingesetzten Rohphosphaten (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), /Baetslé, 1991/

In /Schmidt et al., 1995/ wird eine **Radonexhalation** von 69 Bq/m²h für eine Ziegelwand aus Phosphorofenschlacke (2310 Bq/kg) angegeben (mit Hilfe von Berechnungsgrundlagen aus /Wicke, 1979/).

Aktivitätsabgaben über die Luft und das Wasser bei der Elementarphosphor-Produktion werden in /Pruppers et al., 1997/ angegeben. In den Niederlanden erreichten die Abgaben im Jahre 1992 folgende Werte: Ableitungen über die Luft: Rn-222: 563 GBq; Pb-210: 66 GBq; Po-210: 490 GBq, Ableitungen über das Wasser: Pb-210: 24 GBq; Po-210: 166 GBq.

Aktivitätsabgaben relativ zum Rohphosphateinsatz sind in Tabelle 50 angegeben.

Radionuklid	U-238	U-234	Th-230	Ra-226	Rn-222	Pb-210	Po-210
Aktivität [Bq/t]	100	100	100	100	1.200.000	59.000	290.000

Tabelle 50: In die Atmosphäre abgegebene Aktivität, bezogen auf den Einsatz von 1 Tonne Rohphosphat bei der thermischen Erzeugung von Elementar-Phosphor /UNSCEAR, 1988/

12.4 Aktivitäten von Nass-Phosphorsäure

Kapitel 6 erklärt und veranschaulicht die Prinzipien und Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure, welche nasschemisch erzeugt auch als **Nass-Phosphorsäure** bezeichnet wird. Als Aufschluss erfolgt in der Regel mit Schwefelsäure, kann aber auch mit Salzsäure durchgeführt werden (hauptsächlich USA).

In Tabelle 51 sind Aktivitäten und Aktivitätsverhältnisse von Phosphorsäure, die durch Schwefelsäureaufschluss gewonnen wurde, angegeben.

Die angegebenen Schwebstoffe der Säure wurden vor den Messungen abfiltriert. Sie bestehen aus sehr feinen Partikeln von unaufgeschlossenem Rohphosphat und Phosphatgips, welche nicht mit dem Phosphatgips abfiltriert wurden.

Produkt	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra-226/ U-238	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
Phosphorsäure (Florida)	22 ^{Ra-226}	.	.	.	UNSCEAR, 1977
Phosphorsäure	1200-1500 ^{U-238} 300 ^{Ra-226}	.	.	.	Baetslé, 1991
Phosphorsäure (5 % P ₂ O ₅) (Central-Florida) ¹	233 ^{U-238} 4 ^{Ra-226}	.	.	0,01	Roessler et al., 1979
Phosphorsäure (15 % P ₂ O ₅) (Central-Florida) ¹	633 ^{U-238} 7 ^{Ra-226}	.	.	0,01	
Phosphorsäure (30 % P ₂ O ₅) (Central-Florida) ¹	1110 ^{U-238} 15 ^{Ra-226}	.	.	0,01	
Phosphorsäure (40 % P ₂ O ₅) (North-Florida) ²	766 ^{U-238} 7 ^{Ra-226}	.	.	0,01	
Phosphorsäure (Rohphosphat aus Senegal) ³	620 ^{U-238} 149 ^{Ra-226} 35 ^{Po-210}	.	.	.	García-León et al., 1997
Phosphorsäure (Rohphosphat aus Marokko) ⁴	680 ^{U-238} 40 ^{Ra-226} 16 ^{Po-210}	.	.	.	
Phosphorsäure (40-55 % P ₂ O ₅) (Florida)	48 ^{Ra-226}	.	.	.	Schmidt et al., 1995
Phosphorsäure (Senegal)	620 ^{U-238} 638 ^{U-234} 6 ^{Ra-226} 35 ^{Po-210}	< 2,1 ^{Ra-228}	< 27	.	Bolivar et al., 1996
Phosphorsäure- Schwebstoffe (Senegal)	547 ^{U-238} 578 ^{U-234} 830 ^{Ra-226} 1048 ^{Po-210}	14 ^{Ra-228}	< 39	.	
Phosphorsäure (Marokko)	680 ^{U-238} 678 ^{U-234} < 1,2 ^{Ra-226} 16 ^{Po-210}	< 2,3 ^{Ra-228}	< 32	.	

Produkt	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra-226/ U-238	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
Phosphorsäure- Schwebstoffe (Marokko)	696 ^{U-238} 706 ^{U-234} 2460 ^{Ra-226} 1524 ^{Po-210}	43 ^{Ra-228}	< 36	.	Bolivar et al., 1996
Phosphorsäure	1314 (662-2260) ^{U-238} 677 (162-1294) ^{Ra-226}	.	42 (10- 152)	.	Papastefanou, 2002

- ¹ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 1180 Bq/kg; Ra-226: 1373 Bq/kg
 zugehörige Phosphatgipsaktivitäten: U-238: < 19 Bq/kg; Ra-226: 958 Bq/kg
² zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 474 Bq/kg; Ra-226: 648 Bq/kg
 zugehörige Phosphatgipsaktivitäten: U-238: < 19 Bq/kg; Ra-226: 500 Bq/kg
³ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 705 Bq/kg; Ra-226: 1025 Bq/kg; Po-210: 984 Bq/kg
 zugehörige Phosphatgipsaktivitäten: U-238: 16 Bq/kg; Ra-226: 518 Bq/kg; Po-210: 529 Bq/kg
⁴ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 1005 Bq/kg; Ra-226: 1310 Bq/kg; Po-210: 1303 Bq/kg
 zugehörige Phosphatgipsaktivitäten: U-238: 225 Bq/kg; Ra-226: 618 Bq/kg; Po-210: 779 Bq/kg

Tabelle 51: Aktivitäten von Nass-Phosphorsäure (H₃PO₄), welche mittels Schwefelsäureaufschluss erzeugt wurde

An den Aktivitätsverhältnissen sieht man, dass eine signifikante Störung des radioaktiven Gleichgewichtes vorliegt. Während das Uran sich in die Säure geht, folgt das Radium dem Calcium in den Gips (vgl. auch Kap. 12.5).

Tabelle 52 verdeutlicht den Aktivitätsunterschied von ungereinigter und gereinigter Phosphorsäure. Der Großteil der Aktivität verbleibt im Rückstand (Raffinat).

Produkt	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra-226/ U-238
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40	
Phosphorsäure ungereinigt ¹	650 ^{U-238} < 5 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}	25	.
Phosphorsäure gereinigt ¹	5 ^{U-238} < 5 ^{Ra-226}	< 5 ^{Th-232}	< 5	.
Raffinat ¹	2200 ^{U-238} < 5 ^{Ra-226}	80 ^{Th-232}	110	.

¹ als Rohphosphat-Einsatz wurde ein Gemisch aus Marokko-Phosphorit (1550^{U-238} Bq/kg) und Kola-Apatit (55^{U-238} Bq/kg) verwendet

Tabelle 52: Aktivitäten von gereinigter Nass-Phosphorsäure (H₃PO₄) und dem Reinigungsrückstand /Proffijn und De Clerck, 2003/

Aus den Angaben von Tabelle 53 werden die nuklidspezifischen Anreicherungen noch einmal verdeutlicht. Uran, aber auch Thorium, gehen zum Großteil in die Säure, wohingegen die Radiumanteile nur bei maximal 20 % liegen.

Radionuklid	Anteil [%]							
	IAEA, 2003	/Winnacker und Küchler, 1982/	Mazilli et al., 1999	Proffijn und De Clerck, 2003	Lembrechts, 1997 ¹	García-León et al., 1997 ²	García-León et al., 1997 ³	García-León et al., 1997 ⁴
U-238	86	90	90	80-90	70-90	86	74-98	41 ^M , 53 ^S
Th-232	70	.	.	70	.	70	.	.
Th-230	.	.	10-20
Ra-226	20	.	10-20	20	≈ 0	20	6-13	2 ^M , 9 ^S
Ra-228	20	20	.	.
Po-210	.	.	5	.	≈ 0	.	6-13	1 ^M ; 2 ^S
Pb-210	.	.	10-20	.	≈ 0	.	.	.

¹ aus Angaben in /Lembrechts, 1997/ bzgl. der Düngemittelerzeugung über Nass-Phosphorsäure, welche mittels Schwefelsäureaufschluss von Rohphosphaten gewonnen wurde, berechnet: „zwischen 70 – 90 % des ²³⁸U geht in den Dünger“ (Annahme für die Berechnung: Vernachlässigung von Aktivitätsabgaben bei der Düngemittelherstellung über Abluft), „fast alles ²²⁶Ra, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb geht in den Gips“

² in /García-León et al., 1997/ wird /Köster et al., 1992/ zitiert, Inhalt des Zitats konnte jedoch von uns in /Köster et al., 1992/ nicht gefunden werden

³ zitiert aus Angaben im Text von /García-León et al., 1997/

⁴ aus Messwerten der massenbezogenen Aktivität von Rohphosphat und zugehörigem Phosphatgips-Rückstand in /García-León et al., 1997, Table 1/ berechnet, unter der Annahme, dass aus dem Einstz von 1 kg Rohphosphat 0,6 kg Phosphorsäure (vgl. Kap. 11.3.3) entsteht; ^S = Rohphosphat aus Senegal; ^M = Rohphosphat aus Marokko

Tabelle 53: Aktivitätsanteile von Nass-Phosphorsäure - Herstellung durch Schwefelsäure-Aufschluss (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %)

12.5 Aktivitäten von Phosphatgips

In Kapitel 6, welches die **Herstellung von Phosphorsäure** zum Inhalt hat, wird ausgeführt, dass die im Rohphosphat vorhandene Ca²⁺-Ionen als **Calciumsulfat CaSO₄ · xH₂O (Phosphatgips)** ausgefällt werden und dieser in großen Mengen als Rückstand anfällt (3 t Rohphosphat ergeben ca. 5 t Gips).

Gemäß Kapitel 9.3.1.1 (vgl. vor allem Abbildung 21) fällt auch bei der Herstellung von **Superphosphat-Dünger** mittels Rohphosphataufschluss durch Schwefel- und Phosphorsäure **Phosphatgips** an. Dieser wird aber im allgemeinen nicht abgetrennt, sondern verbleibt **als Nebenbestandteil im Dünger**.

In Kapitel 9.2.1.2 ist die Herstellung von Komplexdüngern mittels **Nitrophosphatprozess** beschrieben. Das beim salpetersauren Rohphosphataufschluss anfallende Calcium wird mit Ammoniumsulfat und/oder Schwefelsäure oder Kaliumsulfat als **Calciumsulfat (Gips)** ausgefällt und anschließend abfiltriert. Mit diesem Verfahren kann auch das beim **Odda-Prozess** in Lösung verbliebene CaO abgetrennt werden. Eine **Gipsfällung** erfolgt ebenfalls beim **Chemico-Verfahren** und beim **Agri-Chemical-Forster-Wheeler-Verfahren**. (vgl. Kap. 9.2.3.2.3).

Inwieweit das beim **Schmelzaufschluss** bei Verwendung von Mg-Sulfaten als Aufschlussmittel in einer Salzsammelze anfallende **CaSO₄** abgetrennt wird, ist und nicht bekannt (vgl. Kap. 9.2.3.3.2).

In Tabelle 54 sind Aktivitäten von Phosphatgips angegeben.

Die Aktivität des Gipses vor seiner Deponierung muss nicht repräsentativ für die Aktivität der Deponie oder der Phosphatgips-Halde selbst sein, da Aktivität vom Pumpenwasser (vgl. Kapitel 6.3.2.1 und Tabelle 64) aufgenommen werden kann oder von der Deponie/Halde über Auslaugvorgänge freigesetzt wird.

Herstellungsverfahren	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss)	282 ^{Ra-226}	38	.	66	Van Deynse et al., 1997
	223 ^{Ra-226}	53	.	5	
	53 ^{Ra-226}	183	.	55	
	161 ^{Ra-226}	127	.	76	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Rohphosphat aus Senegal) ¹	16 ^{U-238}	.	.	.	García-León et al., 1997
	518 ^{Ra-226}	.	.	.	
	529 ^{Po-210}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Rohphosphat aus Marokko) ²	225 ^{U-238}	.	.	.	Lembrechts, 1997
	618 ^{Ra-226}	.	.	.	
	779 ^{Po-210}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (ca. 1987)	> 1000 ^{Ra-226}	.	.	.	Lembrechts, 1997
Herst. von H ₃ PO ₄ (1993)	508 ^{Ra-226}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (1994)	579 ^{Ra-226}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Süd- u. Zentralflorida)	41-366 ^{U-238}	11 ^{Th-232}	.	.	IAEA, 2003
	507-1358 ^{Ra-226}				
	577-1853 ^{Pb-210}				
	437-1765 ^{Po-210}				
Herst. von H ₃ PO ₄ (Nordflorida)	22-451 ^{U-238}	.	.	.	IAEA, 2003
	270-599 ^{Ra-226}				
	348-551 ^{Pb-210}				
	355-566 ^{Po-210}				
Herst. von H ₃ PO ₄ (Florida)	960 ^{Ra-226}	.	.	.	IAEA, 2003
Herst. von H ₃ PO ₄ (Europa)	500 ^{U-238}	10 ^{Th-232}	.	.	
	15-1700 ^{Ra-226}				
	1300 ^{Pb-210} 900 ^{Po-210}				
Herst. von H ₃ PO ₄ (Süd-Afrika mit einheim. Rohphosphaten)	64-73 ^{U-238}	205- 284 ^{Th-232}	.	.	IAEA, 2003
	45-48 ^{Ra-226}				
	76-132 ^{Pb-210}				
Herst. von H ₃ PO ₄ (Süd-Afrika mit Rohphosphaten aus Togo)	17 ^{U-238}	61 ^{Th-232}	.	.	IAEA, 2003

Herstellungsverfahren	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Australien)	10-24 ^{U-238} 280-350 ^{Ra-226} 320-440 ^{Pb-210} 150-360 ^{Po-210}	4-7 ^{Th-232}	.	.	IAEA, 2003
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss) (Florida)	226 ^{U-238} 122 ^{Ra-226}	11 ^{Th-232}	.	.	UNSCEAR, 1977
Herst. von H ₃ PO ₄ (aus Apatit) (Deutschland)	56 ^{Ra-226}	< 19 ^{Th-232}	.	< 37	
Herst. von H ₃ PO ₄ (aus Phosphorit) (Deutschland)	592 ^{Ra-226}	< 15 ^{Th-232}	.	111	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Großbritannien)	130 ^{U-238} 777 ^{Ra-226}	< 19 ^{Th-232}	.	74	
Herst. von H ₃ PO ₄ (USA)	43 ^{U-238} 1480 ^{Ra-226}	7	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄	900 ^{Ra-226}	.	.	.	UNSCEAR, 1992
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss) (Florida)	228 ^{U-238} 1100-1600 ^{Ra-226} 480 ^{Th-230}	≤ 12 ^{Th-232}	.	.	Baetslé, 1991
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss) (Brasilien)	14000 ^{Ra-226}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss) (Europa)	220 ^{U-238} 850-1100 ^{Ra-226} 500 ^{Th-230}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄	1250 ^{Ra-226}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ ³	150 ^{U-238} 150 ^{U-234} 400 ^{Th-230} 800 ^{Ra-226} 250 ^{Pb-210} 800 ^{Po-210}	9 ^{Th-232} 24 ^{Ra-228} 9 ^{Th-228}	7 ^{U-235} 14 ^{Pa-231} 14 ^{Ac-227}	..	Van der Heijde et al., 1988
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss) (Central-Florida) ⁴	<19 (<15-<26) ^{U-238} 958 (781-1288) ^{Ra-226}	.	.	.	Roessler et al., 1979
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss) (North-Florida) ⁵	<19 (<15-<19) ^{U-238} 500 (477-548) ^{Ra-226}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Florida)	500 ^{U-238} 230 ^{U-234} 480 ^{Th-230} 3000 ^{Ra-226} 900 ^{Po-210} 1300 ^{Pb-210}	10 ^{Th-232} 50 ^{Th-228}	10 ^{U-235} 35 ^{Th-227}	.	Schmidt et al., 1995
Herst. von H ₃ PO ₄ (Senegal) ⁶	16 ^{U-238, U-234} 518 ^{Ra-226} 529 ^{Po-210}	4 ^{Ra-228}	< 31	.	Bolivar et al., 1996
Herst. von H ₃ PO ₄ (Marokko) ⁷	225 ^{U-238} 240 ^{U-234} 618 ^{Ra-226} 779 ^{Po-210}	5 ^{Ra-228}	< 33	.	

Herstellungsverfahren	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Herst. von H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄ -Aufschluss)	181 (150-211) ^{U-238} 380 (261-473) ^{Ra-226}			59 (26-92)	Papastefanou, 2002
Herst. von H ₃ PO ₄ (Phosphatgipshalde in Brasilien)	889 ^{Ra-226} 486 ^{Pb-210}	214 ^{Ra-228}	.	.	Silva et al., 2002
Herst. von H ₃ PO ₄ (Phosphatgipshalde in Brasilien)	402 ^{Ra-226} 168 ^{Pb-210}	240 ^{Ra-228}			
Herst. von H ₃ PO ₄ (Phosphatgips in Brasilien)	6-116 ^{U-238} 28-319 ^{Ra-226} 20-513 ^{Pb-210}	12-268 ^{Th-232} 20-513 ^{Ra-228}			Fernandes et al, 2002
Herst. von H ₃ PO ₄	900-1300 ^{Ra-226}	.	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄	518-1036 ^{Ra-226}	15-19 ^{Th-232}	.	.	Leopold et al., 2002
Herst. von H ₃ PO ₄	1000 ^{Ra-226}	.	.	.	Leopold, 2003
Herst. von H ₃ PO ₄ ⁸	50-160 ^{Ra-226}	120-190 ^{Th-232}			Proffijn und De Clerck, 2003
Phosphatgipsdeponie	740 ^{Ra-226}	.	.	.	OECD, 1979
Phosphatgipsdeponie	317 (32-945) ^{Ra-226}	65 (15-152) ^{Th-232}			University of Gent, 2003

¹ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 705 Bq/kg; Ra-226: 1025 Bq/kg; Po-210: 984 Bq/kg
 zugehörige Phosphorsäureaktivitäten: U-238: 620 Bq/kg; Ra-226: 149 Bq/kg; Po-210: 35 Bq/kg
² zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 1005 Bq/kg; Ra-226: 1310 Bq/kg; Po-210: 1303 Bq/kg
 zugehörige Phosphorsäureaktivitäten: U-238: 680 Bq/kg; Ra-226: 40 Bq/kg; Po-210: 16 Bq/kg
³ charakteristische Werte auf der Basis von Publikationen
⁴ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 1180 Bq/kg; Ra-226: 1373 Bq/kg
⁵ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 474 Bq/kg; Ra-226: 648 Bq/kg
⁶ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 705 Bq/kg; Ra-226: 1025 Bq/kg
⁷ zugehörige Rohphosphataktivitäten: U-238: 1005 Bq/kg; Ra-226: 1310 Bq/kg
⁸ als Rohphosphat-Einsatz wurde ein Gemisch aus Phosphorit und Apatit verwendet

Tabelle 54: Aktivitäten von Phosphatgips aus der Phosphorsäureherstellung

Durch die Reaktion mit Schwefelsäure fallen die Erdalkalien, also auch das Radium als Sulfate aus. Das Uran dagegen löst sich im sauren Milieu in Form von Uranylkomplexen und verbleibt daher in der Phosphorsäure.

Die Ra-226-Aktivitäten sind relativ hoch (RaSO₄ verhält sich ähnlich CaSO₄) und können oftmals mit denen in den jeweiligen Ausgangsstoffen, den Rohphosphaten, verglichen werden (vgl. länderspezifische Aktivitätsangaben von Rohphosphaten in Kap. 12.1), wohingegen die Uran-Aktivitäten im allgemeinen relativ niedrig sind.

Auch die dem Ra-226 folgenden Radionuklide Pb-210/Po-210 liegen etwa im gleichen Aktivitätsbereich wie das Ra-226 selbst.

Die Aktivität von Th-230 ist im allgemeinen niedriger als die des Ra-226, übertrifft jedoch die U-238-Aktivität.

Die Aktivität des Th-232 ist meist relativ niedrig, in Ausnahmefällen kann sie aber die Aktivitäten der Radionuklide der Uran-Reihe übersteigen. Bei diesen Ausnahmefällen (z. B. Südafrika in Tabelle 54) handelt es sich bei den zum Einsatz gebrachten Rohphosphaten wahrscheinlich um Apatit.

Die massenbezogene Aktivität von Phosphatgipsdeponien entnommenen Proben zeigt Tabelle 55.

Benutztes Rohphosphat	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40	
unbekannt	740 ^{Ra-226}	.	.	OECD, 1979
unbekannt	317 (32-945) ^{Ra-226}	65 (15-152) ^{Th-232}		University of Gent, 2003
Phosphorit	930-1000 ^{Ra-226}	< 25 ^{Th-232}	< 60	Proffijn und De Clerck, 2003
Phosphorit	840-960 ^{Ra-226}	< 10-25 ^{Th-232}	< 60	
Phosphorit	580-710 ^{Ra-226}	< 20-50 ^{Th-232}	< 60-140	
Phosphorit	420-930 ^{Ra-226}	< 15-20 ^{Th-232}	< 60-80	
Phosphorit	690-710 ^{Ra-226}	< 15 ^{Th-232}	< 60	
Phosphorit	45-600 ^{Ra-226}	< 20-40 ^{Th-232}	< 60-600	
Phosphorit/Apatit	55-380 ^{Ra-226}	40-430 ^{Th-232}	< 50-100	
Phosphorit/Apatit	30-880 ^{Ra-226}	10-150 ^{Th-232}	< 70	
Apatit	20-40 ^{Ra-226}	50-70 ^{Th-232}	30	

Tabelle 55: Aktivitäten von Phosphatgipsdeponien

In /Silva et al., 2002/ wird auf der Basis von „Leaching-Versuchen“ an Phosphatgipsproben, die Haldenoberflächen entnommen wurden, festgestellt, dass das **Auswaschungsvermögen** durch normale Umwelteinflüsse sehr niedrig ist und die Radionuklide in der Gitterstruktur des Gipses verbleiben. Die für die Radionuklide Ra-226, Ra-228, Pb-210 sowie Th und U ermittelten Aktivitätsanteile, die aus dem Gips herausgelöst werden, lagen unter 1,7 %.

In /Van Deynse et al., 1997/ werden in verschiedenen Produktionsräumen gemessene Rn-222-Aktivitätskonzentrationen angegeben (Firmen identisch mit Zeile 1 aus Tabelle 54): 10 – 216 Bq/m³. /Proffijn und De Clerck, 2003/ gibt Werte zwischen 15 u. 120 Bq/m³ und einen „hot spot“ von 220 Bq/m³ an.

Tabelle 56 enthält Angaben über angefallenen und **in einen Fluss geleiteten Phosphatgips** (Masse sowie Ra-226-Aktivitätsinventar) in zwei holländischen Düngemittelfabriken (nahe bei Rotterdam), in denen Phosphorsäure aus Rohphosphaten mittels Schwefelsäureaufschluss gewonnen wurde.

Herstellungsverfahren	Phosphatgipsanfall [t]	Ra-226 Aktivität [kBq]	Quelle
Herst. von H ₃ PO ₄ (ca. 1987)	max. 2.000.000	.	Lembrechts, 1997
Herst. von H ₃ PO ₄ (1993)	1.300.000	660.000	
Herst. von H ₃ PO ₄ (1994)	1.400.00	810.000	

Tabelle 56: Anfall von Phosphatgips in zwei holländischen Düngemittelfabriken (Herstellung von H₃PO₄ mittels H₂SO₄-Aufschluss)

Tabelle 57 enthält Aktivitätsanteile von Phosphatgips bei der Phosphorsäure-Herstellung durch Schwefelsäure-Aufschluss.

Radionuklid	Anteil [%]						
	IAEA, 2003	Proffijn und De Clerck, 2003	Degrange et al., 1997	Lembrechts, 1997	García-León et al., 1997 ²	García-León et al., 1997 ³	García-León et al., 1997 ⁴
U-238	14	10-20	.	10-30 ¹	14	2-26	3 ^S ; 34 ^M
Th-232	30	30	.	.	30	.	.
Th-230
Ra-226	80	80	80	≤ 100	80	87-94	71 ^M ; 76 ^S
Ra-228	80	.	.	.	80	.	.
Po-210	.	.	.	≤ 100	.	87-94	81 ^S ; 90 ^M
Pb-210	.	.	.	≤ 100	.	.	.

¹ aus Angaben in /Lembrechts, 1997/ bzgl. der Düngemittelerzeugung über Nass-Phosphorsäure, welche mittels Schwefelsäureaufschluss von Rohphosphaten gewonnen wurde, berechnet: „zwischen 70 – 90 % des U-238 geht in den Dünger“ (Annahme für die Berechnung: Vernachlässigung von Aktivitätsabgaben bei der H₃PO₄-Herstellung und bei der Düngemittelerzeugung über Abluft, Schlamm etc.)

² in /García-León et al., 1997/, wird /Köster et al., 1992/ zitiert, Inhalt des Zitats konnte jedoch von uns in /Köster et al., 1992/ nicht gefunden werden

³ zitiert aus Angaben im Text von /García-León et al., 1997/

⁴ aus Messwerten der massenbezogenen Aktivität von Rohphosphat und zugehörigem Phosphatgips-Rückstand in /García-León et al., 1997, Table 1/ berechnet, unter der Annahme, dass aus dem Einstz von 1 kg Rohphosphat 1,5 kg Phosphatgips (vgl. Kap. 11.3.3) anfällt; ^S = Rohphosphat aus Senegal; ^M = Rohphosphat aus Marokko

Tabelle 57: Aktivitätsanteile von Phosphatgips – Herstellung von Phosphorsäure durch Schwefelsäure-Aufschluss (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %)

Relative Änderungen der massenbezogenen Aktivität sind in Tabelle 58 aufgelistet.

Radionuklid	Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität [%]	
	Phosphatgips	Nass-Phosphorsäure
U-238	14	86
Ra-226	80	20
Th-230	30	70

Tabelle 58: Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität von Nass-Phosphorsäure und Phosphatgips, verglichen mit den eingesetzten Rohphosphaten (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), /Baetslé, 1991/

In /Lauer, 1981/ sind Radium-226-Aktivitäten von **Wasserproben, Fischen und Sedimenten** angegeben, welche im Bereich der *Unterweser*, nördlich von Bremen bis Bremerhaven, entnommen wurden. Im nördlichen Teil des untersuchten Flussabschnittes, bei *Nordenham*, wurde mit Kühlwasser aufgeschlammter **Phosphatgips** aus der Nass-

Phosphorsäureproduktion (H₂SO₄-Aufschluss) **in den Fluss eingeleitet**. In Tabelle 59: sind die Aktivitäts-Messergebnisse der entnommenen Proben dargestellt.

Probe	Ra-226-Aktivität
Flusswasser, gesamter Flussabschnitt, Mittelwert 1977 - 80 [mBq/l]	10
Flusswasser, in der Nähe der Einleitungsstelle, Mittelwert 1977 - 80 [mBq/l]	40
Flusswasser, mittlerer Teil des Flussabschnittes, Maximum an einem Tag, 1978 [mBq/l]	56
Fischfleisch, gesamter Flussabschnitt, Mittelwert 1977 - 80 [mBq/kg]	18
Gesamtfisch, gesamter Flussabschnitt, Mittelwert 1977 - 79 [mBq/kg]	80
Flusssediment, gesamter Flussabschnitt, Mittelwert 1978 - 80 [Bq/kg] - Trockensubstanz	50
Flusswasser, in der Nähe der Einleitungsstelle, Mittelwert 1978 - 80 [Bq/kg] - Trockensubstanz	85

Tabelle 59: Ra-226-Konzentrationen im Fluss (Wasser, Fisch Sediment) in der Umgebung einer Phosphatgipseinleitung /Lauer, 1981/

Verglichen mit Referenzwerten (Ober- und Unterelbe) ergeben sich beim Wasser um ca. einen Faktor zwei, beim Sediment um ca. einen Faktor 10 erhöhte Werte. Beim Fisch wurde kein Unterschied ermittelt.

In /Gans et al., 1984/ wird auf die in /Lauer, 1981/ untersuchte Phosphatgipsableitung Bezug genommen. Es wird eine Ra-226-Ableitung von 70 GBq/a bei einer Ra-226-Konzentration von 7,4 Bq/l angegeben.

Weitere Umweltaktivitätswerte im Umfeld von Phosphatgips-Deponien sind in Tabelle 60 aufgelistet.

Probe	Aktivität [Bq/kg]		Quelle
	U-Reihe	Ac-Reihe	
Wasser [mBq/l]	187 ^{Ra-226} 61,3 ^{Pb-210}	.	García-León et al., 1997
Sedimente [mBq/g]	489,5 ^{Ra-226} 272 ^{Pb-210}	.	
Suspensionen [mBq/l]	600 ^{Ra-226}	.	
Sumpf-Sedimente [mBq/g]	255 ^{Pb-210} 226 ^{Po-210}	.	
Sumpf-Pflanze [mBq/g]	15 ^{Po-210}	.	
Sumpf-Pflanze [mBq/g]	21 ^{Po-210}	.	
Wasser [mBq/l]	66,8 ^{Ra-226} 18,7 ^{Pb-210}	.	
Sedimente [Bq/kg]	79,2 ^{Ra-226} 87,5 ^{Pb-210}	.	
Schwabstoffe [mBq/l]	153 ^{Ra-226}	.	
Sumpf-Sedimente [mBq/g]	153 ^{Ra-226}	.	
Wasser (Nord-See) [mBq/l]	1,5 ^{Ra-226} 1 ^{Pb-210} 1 ^{Po-210}	0,001 ^{Pa-231}	Van der Heijde et al., 1988

Probe	Aktivität [Bq/kg]		Quelle
	U-Reihe	Ac-Reihe	
Sedimente (Nord-See)	20 ^{Ra-226} 20 ^{Pb-210} 20 ^{Po-210}	1 ^{Pa-231}	Van der Heijde et al., 1988
Fisch	0,8 ^{Po-210}		
Krustentiere	20 ^{Po-210}		
Schalentiere	30 ^{Po-210}		
Fluss [Bq/kg] ¹	max. 280 ^{Ra-226}	.	Lembrechts, 1997
Mülldeponie [Bq/kg] ¹	max. 120 ^{Ra-226}	.	
Gezeitenzone ¹	2,8 ^{Ra-226} 2,5 ^{Po-210}	.	Baetslé, 1991
Schwebstoffe	1000 108 ^{Ra-226} 258 ^{Ra-226}	.	Köster et al., 1992
Flussgrund-Sedimente	150	.	
Hafenbecken-Sedimente	600 ^{Ra-226} 1000 ^{Pb-210} 800 ^{Po-210}	.	
Muscheln und Shrimps	1-5 ^{Pb-210} 90-350 ^{Po-210}	.	
Radonemanation ² [Bq/m ² s]	0,7 – 1,1	.	Schmidt et al., 1995
Lösungen aus einer Deponie [Bq/l]	16 ^{U-238} 0,1 ^{Ra-226} 337 ^{Rn-222} 18 ^{Pb-210} 0,4 ^{Po-210}	.	Burnett, 2002
Grundwasser in Deponieumgebung [Bq/l]	0,005 ^{U-238} 0,1 ^{Ra-226} 77 ^{Rn-222} 0,02 ^{Pb-210} 00,02 ^{Po-210}	.	

¹ zusätzlich zum natürlichen Untergrund; ² korrespondierende Phosphatgips-Aktivität: 700 – 1000 Bq/kg Ra-226

Tabelle 60: Aktivitäten im Umfeld von Phosphatgips-Deponien sowie in Gewässern, in welche Phosphatgips eingeleitet wurde sowie von Proben, die diesen Gewässern entnommen wurden

Neben der Deponierung oder Gewässerableitung ist Phosphatgips früher auch weiterverarbeitet worden, vor allem in der Bauindustrie. Tabelle 62 zeigt entsprechende Beispiele.

In Tabelle 61 sind Rn-222-Exhalationsraten von Phosphatgips-Produkten angegeben.

Produkt	Exhalationsrate für Rn-222 [Bq/h·m ²]	Quelle
Chemiegips	0,37 - 24	Keller et al. 1983
Chemiegips (633 Bq/kg Ra-226)	40	Wicke, 1979
Chemiegips	18,4	Folkerts et al., 1984

Tabelle 61: Rn-222-Exhalationsraten von Phosphatgips-Produkten

In /Van Deynse at al._2, 1997/ werden in verschiedenen Produktionsräumen der Verarbeitung von Phosphatgips gemessene Rn-222-Aktivitätskonzentrationen angegeben (Firma identisch mit Zeilen 1 – 3 aus Tabelle 62): 23 – 53 Bq/m³.

Ausgangsstoff/Produkt	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Phosphatgips-Produkt	182 ^{Ra-226}	125 ^{Th-232}	.	< 50	Van Deynse at al._2, 1997
Ausgangsstoff (Phosphatgips)	242 ^{Ra-226}	185 ^{Th-232}	.	< 50	
Ausgangsstoff (Phosphatgips)	267 ^{Ra-226}	192 ^{Th-232}	.	< 50	
Ausgangsstoff (Phosphatgips)	208 ^{Ra-226}	121 ^{Th-232}	.	< 50	
Gipskarton	4-700 ^{Ra-226}	1-53 ^{Th-232}	.	25-120	IAEA, 2003
Gipsprodukte	400-600 ^{Ra-226}	.	.	.	Baetslé, 1991

Tabelle 62: Aktivitäten von Ausgangsstoffen und Produkten in der phosphatgipsverarbeitenden Industrie

12.6 Aktivitäten von weiteren Rückständen bei der Nass-Phosphorsäure-Produktion

Die höchsten Ra-Aktivitäten bei der Phosphorsäureherstellung und -Lagerung werden in **Verkrustungen und Ablagerungen** von Tanks, Rohrleitungen und anderen Anlagenteilen gefunden. **Radium** in Form von **RaSO₄** folgt bevorzugt dem Calcium, bildet mit diesem wahrscheinlich Komplexe und fällt dann aus /Roessler et al., 1979/. Wie aus Tabelle 63 ersichtlich, können aber auch die Uran- und Thoriumaktivitäten beträchtlich sein.

In /Baetslé, 1991/ wird ausgeführt, dass die höchsten Aktivitätswerte mit dem Barium-Gehalt verbunden sind und in Verkrustungen erreicht werden, die mit dem letzten Schritt der Gipsabtrennung gebildet werden (bei Vorhandensein von **Ra-Ba-CaSO₄**). Kleine Ba(Ra)SO₄-Partikel durchdringen die Filtertücher und lagern sich an Rohr-Wandungen ab. So lange die Ba(Ra)SO₄-Kristalle chemisch unverändert bleiben, ist die Radonemanation relativ gering.

In /IAEA, 2003/ wird angemerkt, dass die Mengenströme dieser Teile im Vergleich zum anfallenden Phosphatgips sehr viel geringer ausfallen, aber auf der anderen Seite die massenbezogene Aktivität bis zu einem Faktor 1000 höher sein kann.

Herstellungsverfahren	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Verhältnis Ra/U	
Herst. von H ₃ PO ₄ (USA)	333.000 ^{Ra-226*}	.	.	IAEA, 2003
Herst. von H ₃ PO ₄ (Brasilien)	52-132 ^{U-238} 52-889 ^{Ra-226} 45-186 ^{Pb-210}	24-189 ^{Th-232}	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Europa)	370.000-3.700.000 ^{Ra-226}	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Süd-Afrika mit einheim. Rohphosphaten)	66-3510 ^{U-238} 70-4470 ^{Ra-226}	918-11.000 ^{Th-232}	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Süd-Afrika mit Rohphosphaten aus Togo)	129.000-139.000 ^{Ra-226}	470- 2730 ^{Th-232}	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Australien)	3-3900 ^{Ra-226} 30-1300 ^{Pb-210} 5-112 ^{Po-210}	.	.	
Herst. von H ₃ PO ₄ (Tank Scales - Central Florida)	1040 ^{U-238} 14.238 ^{Ra-226}	.	13,69	Roessler et al., 1979
Herst. von H ₃ PO ₄ (Tank Ablagerung - Central Florida)	<26 (<15-<37) ^{U-238} 2753 (2390-3112) ^{Ra-226}	.	>127 (>84- >170)	
Herst. von H ₃ PO ₄ (250 – 300 kg Ablagerungen)	370.000-3.700.000 ^{Ra-226} max. 10 ⁹	.	.	Baetslé, 1991
Herst. von Tierfutterphosphaten mittels HCl-Aufschluss ¹	1240 ^{U-238} 1700 ^{Ra-226}	< 8 ^{Th-232}	< 74	University of Gent, 2003
	4000 ^{U-238} 6250 ^{Ra-226}	61 ^{Th-232}	< 120	
	< 170 ^{U-238**} 34 ^{Ra-226**}	67	32	

* an anderer Stelle werden in /IAEA, 2003/ 33.300 Bq/kg genannt

** „conversiontank“

¹ der Prozess wird in der Literatur nicht explizit genannt, kann aber im Zusammenhang mit anderen Veröffentlichungen aus der Angabe der herstellenden Firma geschlussfolgert werden

Tabelle 63: Aktivitäten von Verkrustungen (Scales) und Ablagerungen an Rohrleitungen, Tanks und anderen Anlagenteilen bei der Nass-Phosphorsäure-Produktion

In /IAEA, 2003/ werden auch ausgewechselte **Filtertücher** zur Abtrennung des Phosphatgipses von der Nassphosphorsäure zu den radiologischen Abfall-Strömen hinzuge-rechnet.

Aktivitätswerte von **Wasser**, welches zum **Pumpen** des Phosphatgipses verwendet wird (vgl. Kapitel 6.3.2.1), werden in /Bolivar et al., 1996/ angegeben. Die Wässer, die im Anschluss an das Pumpen meist versickern oder abfließen und dann in Grund- oder Oberflächenwasser eindringen, tragen feinste Phosphatgips-Schwebstoffteilchen, welche nicht auf der Deponie abgeschieden werden. Es wurden an diesen Wässern niedrige pH-Werte (1,6 – 2) gemessen /Bolivar et al., 1996/, was eine vermehrte Aufnahme von Phosphatgips-Radionukliden ermöglicht. Entsprechende Messwerte zeigt Tabelle 64.

In /Papastefanou, 2002/ wird eine Emissionsrate für Freisetzungen in die Atmosphäre bezüglich U-238 und Ra-226 von $6 \cdot 10^{-5}$ bezogen auf die eingesetzte Rohphosphataktivität

angegeben (Bsp.: der Einsatz von 1 t Rohphosphat mit 1000 Bq/kg U-238/Ra-226 würde jeweils 60 Bq an U-238 und Ra-226 in die Atmosphäre freisetzen.

Probe	Aktivität		Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	
Abwasser unbehandelt [Bq/l]	15,7 ^{U-238} 2,3 ^{Ra-226} 3,15 ^{Th-230}	< 0,1 ^{Th-232}	Baetslé, 1991
Abwasser behandelt [Bq/l]	0,010-0,62 ^{U-238} 0,017-0,17 ^{Ra-226} 0,005-0,03 ^{Th-230}	.	
Abgas [Bq/t Rohphosphat]	1,2-1,5·10 ^{6Rn-222} 130 ^{Po-210} 130 ^{Pb-210}	.	
Filtertücher [Bq/kg]	3000 ^{Gesamtaktivität}	.	
Abwasser (Kühlbecken) [Bq/kg]	0,0008-0,1 ^{U-238} 0,004-8,2 ^{Ra-226}	.	
Wasser zum Pumpen des Gipses, Suspension [Bq/l]	0,26 ^{U-238} 0,30 ^{U-234} 11,33 ^{Po-210}	.	Bolivar et al., 1996
Wasser zum Pumpen des Gipses, Lösung [Bq/l]	41,0 ^{U-238} 41,4 ^{U-234} 0,85 ^{Ra-226} 8,7 ^{Po-210}	.	
Wasser zum Pumpen des Gipses, Schwebstoffe	331 ^{U-238} 374 ^{U-234} 14660 ^{Po-210}	.	
Abwasser (unverdünnt) [Bq/kg]	274 (260-291) ^{Pb-210} 251 (240-260) ^{Po-210}		Pennders et al., 1992

Tabelle 64: Aktivitätswerte von Abwasser, Prozesswasser, Abgas und Filtertüchern bei der Nass-Phosphorsäure-Produktion

Aktivitätsabgaben über die Luft und das Wasser bei der Phosphorsäure-Produktion werden in /Pruppers et al., 1997/ angegeben. In den Niederlanden erreichten die Abgaben im Jahre 1990 folgende Werte: Ableitungen über die Luft: Rn-222: 1859 GBq; Pb-210: 0,23 GBq; Po-210: 0,29 GBq, Ableitungen über das Wasser: Pb-210: 1784 GBq; Po-210: 1835 GBq.

Gasförmige und flüssige Ableitungen bei der Herstellung von Nass-Phosphorsäure sowie der Uran-Rückgewinnung werden in Tabelle 65 angegeben. Aktivitätsabgaben über unaufbereitetes Prozesswasser erreichen besonders für U-238 hohe Werte.

Art der Ableitung	Aktivitätsabgaben [MBq]			
	U-238	Th-230	Ra-226	Th-232
gasförmige Ableitungen				
Säureproduktion, Fa. A	9,2	8,7	6,8	.
Säureproduktion, Fa. B	1300	1200	540	.
Uran-Rückgewinnung	350	wenig	wenig	wenig
flüssige Ableitungen				
unaufbereitetes Prozesswasser, Fa. 1, Feld 1	39000	2600	3000	170
unaufbereitetes Prozesswasser, Fa. 1, Feld 2	15000	3700	2000	120
unaufbereitetes Prozesswasser, Fa. 2	68000	15000	3200	230
unaufbereitetes Prozesswasser, Fa. 3	24000	320	2000	150
Wasserabgabe nach Aufbereitung, Fa. 1, Feld 1	20	20	170	1,5
Wasserabgabe nach Aufbereitung, Fa. 1, Feld 2	620	30	70	4
Wasserabgabe nach Aufbereitung, Fa. 2	12	5	17	.
Wasserabgabe nach Aufbereitung, Fa. 3	10	.	94	.

Tabelle 65: Aktivitätsabgaben über die Luft und das Wasser bei der Herstellung von Nass-Phosphorsäure sowie der Urangewinnung, jeweils für eine jährliche Rohphosphatverarbeitung von 10⁶ t /UNSCEAR, 1982/

Eine Mengen- und Aktivitätsverteilung von Rückständen aus der Nass-Phosphorsäure-Herstellung wird in Tabelle 66 gezeigt.

Material	Menge pro Jahr	Ra-226-Aktivität [GBq/a]	Aktivitätsanteil [%]	Ra-226 [Bq/kg]	Quelle
Phosphatgips	8.250.000 t	7922	98,9	960	Schmidt et al., 1995
Verkrustungen (Scales)	2500 t	83,2	1,0	33.300	
Filtertücher	1170 St.	6,7	0,083	.	
Rohre/Anlagenteile	20 t	0,67	0,0083	33.300	
Filter-Pfannen	3 St.	0,044	0,0006	.	

Tabelle 66: Mengen- und Aktivitätsverteilung von Rückständen aus der Nass-Phosphorsäure-Herstellung (Florida), jährliche Produktion von 1,7 Mio. t P₂O₅

Der Radionukliddurchsatz eines Phosphaterz-Säure-Reaktors wird in Tabelle 67 angegeben.

Aktivitäts/Stoff-Menge	Stoffstrom
5,25 kg Uran	meist im H ₃ PO ₄ -Stoffstrom
437 MBq Alpha-Aktivität	verteilt zwischen Feststoffen und Lösungen
62,5 MBq Rn-222	Abgabe über Ventilation

Tabelle 67: Radionukliddurchsatz eines Phosphaterz-Säure-Reaktors mit einer Kapazität von 1000 t/Tag /Baetslé, 1991/

12.7 Aktivitäten von Produkten und Rückständen bei der Herstellung von Calciumphosphaten und Phosphorsäure mittels Salzsäureaufschluss

In / Baetslé, 1991/ wird ausgeführt, dass beim Rohphosphataufschluss mit HCl nahezu die gesamte Aktivität der Ausgangsstoffe in den Rückstands-Stofffluss übergeht und die Produkte (technische Phosphate, Düngephosphate) nahezu aktivitätsfrei sind.

Während das mit dem Calciumchlorid (CaCl_2) verbundene $^{226}\text{RaCl}_2$ sich hauptsächlich im Abwasser und dessen Aufbereitungsschlämme befindet, geht das Uran in das Produkt (als UO_2HPO_4) und in den CaF_2 -haltigen Schlamm. Ein Teil des Radiums tritt als $^{226}\text{RaF}_2$ auch in den Schlamm über. Der Hauptanteil des Pb-210 ist als $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ korrespondierend) im Schlamm gebunden.

In Tabelle 68 sind Aktivitäten verschiedener Rückstände aus der Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), Calciumhydrogenphosphat CaHPO_4 und Nass-Phosphorsäure angegeben.

Rückstand	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
festes Abfallprodukt ¹	7320 ^{Ra-226}	51	.	< 50	Van Deynse at al. 2, 1997
schwermetallhaltige Aufbereitungsschlämme von CaCl_2 -haltigem Abwasser	2000-4000 ^{Ra-226}	.	.	.	IAEA, 2003
aufbereitetes CaCl_2 -haltiges Abwasser [Bq/l] ³	20 ^{Ra-226} 5 ^{Ra-226} 2 ^{Ra-226}	.	.	.	University of Gent, 2003
aufbereitetes CaCl_2 -haltiges Abwasser [Bq/l]	20 ^{Ra-226}	.	.	.	Baetslé, 1991
Calciumfluorid (CaF_2) (Fluorphosphat-Ablagerungen)	3600-6000 ^{U-238}	.	.	.	
Abgas [Bq/t Rohphosphat]	1,2-1,5·10 ^{6Rn-222} 130 ^{Po-210} 130 ^{Pb-210}	.	.	.	Gräfvert und Holm, 2002
Calciumchlorid (CaCl_2) ² 82 %	< 0,01 ^{U-238} < 0,01 ^{U-234} < 0,01 ^{Th-230} 825 ^{Ra-226} 70 ^{Pb-210}	.	.	.	
Calciumchlorid (CaCl_2) ² 78 %	< 0,01 ^{U-238} < 0,01 ^{U-234} < 0,01 ^{Th-230} 493 ^{Ra-226} 51 ^{Pb-210}	.	.	.	

Rückstand	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Calciumchlorid (CaCl ₂) ² 36 %	< 0,01 ^{U-238} < 0,01 ^{U-234} < 0,01 ^{Th-230} 316 ^{Ra-226} 20 ^{Pb-210}	.	.	.	Gräfvvert und Holm, 2002
Calciumchlorid (CaCl ₂) ² 34 %	< 0,01 ^{U-238} < 0,01 ^{U-234} < 0,01 ^{Th-230} 280 ^{Ra-226} 10 ^{Pb-210}	.	.	.	
Calciumchlorid (CaCl ₂) ² Lösung 15 %	< 0,01 ^{U-238} < 0,01 ^{U-234} < 0,01 ^{Th-230} 138 ^{Ra-226} 100 ^{Pb-210}	.	.	.	
Calciumchlorid (CaCl ₂ · 6H ₂ O) ² 50 %	< 0,01 ^{U-238} < 0,01 ^{U-234} < 0,01 ^{Th-230} 21 ^{Ra-226} < 5 ^{Pb-210}	.	.	.	
Schlamm 1 ²	178 ^{U-238} 170 ^{U-234} 409 ^{Th-230} 139 ^{Ra-226} 100 ^{Pb-210}	.	.	.	
Schlamm 2 ²	8 ^{U-238} 8 ^{U-234} 12 ^{Th-230} 78 ^{Ra-226} 3480 ^{Pb-210}	.	.	.	
Aktiv-Kohle ²	10 ^{U-238} 10 ^{U-234} 4 ^{Th-230} 147 ^{Ra-226} 31.000 ^{Rn-222} 114 ^{Pb-210}	.	.	.	
Deponie	3000-4000 ^{Ra-226}	.	.	.	/Proffijn und De Clerck, 2003/
	3000-4000 ^{Ra-226}	.	.	.	
	2500-4000 ^{Ra-226}	.	.	.	
	3500-10000 ^{Ra-226}	.	.	.	

¹ aus Van Deynse et al., 1997 geht nur hervor, dass es sich um ein festes Abfallprodukt bei der Tierfutter-Herstellung mittels Rohphosphataufschluss mit HCl handelt, das dieser Rückstand in der Nähe des Betriebes gelagert wird und wegen seines hohen Radioaktivitätsgehaltes nicht weiter recycelt werden kann.

² zugehörige Aktivität des eingesetzten Rohphosphats: U-238: 832 Bq/kg; U-234: 830 Bq/kg; Th-230: 816 Bq/kg; Ra-226: 855 Bq/kg; Pb-210: 843 Bq/kg; Po-210: 820 Bq/kg; zugehörige Aktivität des hergestellten Dicalciumphosphats (DCP): U-238: 954 Bq/kg; U-234: 1012 Bq/kg; Th-230: 10 Bq/kg; Ra-226: 15 Bq/kg; Pb-210: 169 Bq/kg; Po-210: 350 Bq/kg

³ die Angaben beziehen sich auf die Jahre 1990, 1994 und 1998

Tabelle 68: Rückstände bei der Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat (Ca(H₂PO₄)₂), Calciumhydrogenphosphat CaHPO₄ und Nass-Phosphorsäure

Für die in Tabelle 68 aufgeführten Deponien werden in /Proffijn und De Clerck, 2003/ Rn-222-Aktivitätskonzentrationen von 30 - 200 Bq/m³ angegeben.

In /Paridaens und Vanmarcke, 2002/ werden für eine **Nass-Phosphorsäure** produzierende Firma (mittels **HCL-Aufschluss**) **Ra-226**-Abgaben an die Umwelt bis ca. 250 GBq pro Jahr angegeben. Die Ra-226 Konzentrationen des Abwassers lagen bei 20 Bq/l und konnten durch Dekontaminationsmaßnahmen auf ca. 3 Bq/l gesenkt werden. Einem Fluss entnommene Feststoffproben hatten Ra-226-Aktivitäten von 2800 – 3800 Bq/kg.

In /IAEA, 2003/ wird erwähnt, dass bei der **Phosphorsäure-Herstellung mittels Salzsäure** das gesamte Ra-226 der Rohphosphate sich im CaF₂- und CaCl₂-haltigen Abwasser (Schlamm) wiederfindet. Die chemische Verbindung ist ²²⁶RaCl₂. Im Abwasser (Einleitungsstelle in Oberflächengewässer) finden sich Konzentrationen von ca. 20 Bq/l Ra-226 /Baetslé, 1991/.

In /Van Deynse et al., 1997/ werden in verschiedenen Produktionsräumen gemessene **Rn-222-Aktivitätskonzentrationen** angegeben (Firma identisch mit Zeile 1 aus Tabelle 68): 35 – 269 Bq/m³. /Proffijn und De Clerck, 2003/ gibt Werte zwischen 20 u. 50 Bq/m³ und einen „hot spot“ von 220 Bq/m³ an. Im Filtergebäude, in welchem CaF₂-Schlamm bearbeitet wird, wurden Konzentrationen bis zu 1075 Bq/m³ gemessen.

Aus der täglichen Verarbeitung von 1000 Tonnen Erz ergeben sich bei der Herstellung von Calciumdihydrogenphosphat (Ca(H₂PO₄)₂) über den Rohphosphataufschluss mit Salzsäure (HCl) gemäß /Fernandes et al, 2002/ 4,44 · 10¹¹ Bq Ra-226 pro Jahr.

Tabelle 69 enthält Aktivitätsanteile von Dicalciumphosphat und von Rückständen bei dessen Herstellung..

Radionuklid	Anteil [%]				
	U-238	Ra-226	Th-230	Pb-210	Po-210
DCP	67	1	1	18	29
Schlamm (CaF ₂)	33	22	99	71	.
Abwasser (CaCl ₂)	0	77	0	11	.

Tabelle 69: Aktivitätsanteile von Dicalciumphosphat DCP (Calciumhydrogenphosphat CaHPO₄) und von Rückständen bei dessen Herstellung (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), berechnet nach Angaben aus /Gräfvort und Holm, 2002/

Tabelle 70 zeigt Aktivitäten von Umweltproben im Zusammenhang mit Calciumchlorid (CaCl₂) Einleitungen in Gewässer.

Probe	Aktivität [Bq/kg]	Quelle
Bodenproben rechtes Ufer ¹	786 (9-3700) ^{Ra-226}	University of Gent, 2003
Bodenproben linkes Ufer ¹	1328 (20-8600) ^{Ra-226}	

¹ jährliche Einleitung von 253.000 t CaCl₂ (www. Bond Beter Leefmilieu Perscentrum Archief Persbericht 17-9-2003 Tessenderlo Chemie moet vuil verleden opkuisen)

Tabelle 70: Aktivitäten im Umfeld von Gewässern, in welche Calciumchlorid (CaCl₂) aus dem HCl-Aufschluss eingeleitet wurde

12.8 Aktivitäten von Phosphaten (phosphorsauren Salzen)

Informationen zu den einzelnen Phosphaten sind in den obigen Kapiteln enthalten. **Natriumtripolyphosphat** wird aus Phosphorsäure (H_3PO_4) hergestellt und in Waschmitteln verwendet (vgl. Kapitel 2.3.2). **Calciumhydrogenphosphat** für Zahnpasta kann unter Zusatz von Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) ebenfalls aus Phosphorsäure hergestellt werden oder es wird für den Einsatz in Futtermitteln über das Zwischenprodukt **Calciumdihydrogenphosphat** ($Ca(H_2PO_4)_2$) mittels Salzsäureaufschluss aus Rohphosphaten erzeugt (vgl. Tabelle 21, 8.3). Es findet sich auch als Nebenbestandteil im Superphosphat (Tabelle 27).

Tabelle 71 enthält massenbezogene Aktivitäten von verschiedenen Phosphaten.

Produkt	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Natriumtripolyphosphat	35^{Ra-226}		.	.	Kobal et al., 1990
Dicalciumphosphat DCP (Calciumhydrogenphosphat $CaHPO_4$)*	740^{Ra-226}	$< 37^{Th-232}$.	.	Baetslé, 1991
Dicalciumphosphat DCP (Calciumhydrogenphosphat $CaHPO_4$)*	954^{U-238} 1012^{U-234} 10^{Th-230} 15^{Ra-226} 169^{Pb-210} 350^{Po-210}	.	.	.	Gräfvvert und Holm, 2002

* für Tierfutter

Tabelle 71: Aktivitäten von Phosphaten (phosphorsauren Salzen)

12.9 Aktivitäten von Tierfutter-Phosphaten

Aus Rohphosphaten werden auch Tierfutterzusätze hergestellt. Tabelle 72 zeigt die entsprechenden massenbezogenen Aktivitäten.

Produkt	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Tierfutter-Phosphat	1450 ^{U-238} 20 ^{Ra-226}	< 9 ^{Th-232}	.	< 37	University of Gent, 2003
	1400 ^{U-238} 18 ^{Ra-226}	< 8 ^{Th-232}	.	< 39	
	960 ^{U-238} 13 ^{Ra-226}	< 9 ^{Th-232}	.	60	
	1830 ^{U-238} 13 ^{Ra-226}	< 9 ^{Th-232}	.	65	
Tierfutter-Bestandteil ¹	390 ^{U-238} < 8 ^{Ra-226}	< 9 ^{Th-232}	.	202	
	350 ^{U-238} < 7 ^{Ra-226}	< 10 ^{Th-232}	.	246	
Tierfutter-Phosphat	1210 ^{U-238} 18 ^{Ra-226}	.	86 ^{U-235}	.	Proffijn und De Clerck, 2003
	1210 ^{U-238} 10 ^{Ra-226}	.	51 ^{U-235}	.	
	1570 ^{U-238} 14 ^{Ra-226}	.	65 ^{U-235}	.	
	2060 ^{U-238} 16 ^{Ra-226}	.	99 ^{U-235}	.	
	2470 ^{U-238} 10 ^{Ra-226}	.	129 ^{U-235}	.	
	2600 ^{U-238} 14 ^{Ra-226}	.	138 ^{U-235}	.	
	2300 ^{U-238} 10 ^{Ra-226}	.	95 ^{U-235}	.	
	1600 ^{U-238} 9 ^{Ra-226}	.	67 ^{U-235}	.	
	2500 ^{U-238} 7 ^{Ra-226}	.	124 ^{U-235}	.	
Tierfutter-Bestandteil ¹	300 ^{U-238} < 5 ^{Ra-226}	.	20 ^{U-235}	200	
	320 ^{U-238} < 5 ^{Ra-226}	.	22 ^{U-235}	280	
Nahrungs-Ergänzung ¹	22 ^{U-238} 10 ^{Ra-226}	.	15 ^{U-235}	70	
	16 ^{U-238} 14 ^{Ra-226}	.	25 ^{U-235}	95	

¹ Die Tierfutter-Phosphate werden mit anderen Nahrungs-Ergänzungen (z. B. Vitamine), die nicht Produkte der Phosphat-Industrie sind, gemischt. Dieser Tierfutter-Bestandteil wird dann zu ca. 5 % dem Endprodukt beigegeben.

Tabelle 72: Aktivitäten von Tierfutter-Phosphaten

12.10 Aktivitäten von Produkten der Bauindustrie, in welchen Rückstände der Phosphatindustrie verarbeitet wurden

Tabelle 73 zeigt Beispiele von Produkten der Bauindustrie, in welchen Phosphatindustrie-Rückstände verarbeitet wurden und gibt massenbezogene Aktivitäten sowie Emanationskoeffizienten dieser Produkte an.

Produkt	Ra-226 [Bq/kg]	Emanations-Koeffizient	Quelle
Minerale Dämmwolle	60-160 ^{Ra-226}	$2 - 4 \cdot 10^{-3}$	Baetslé, 1991
Betonblöcke mit Phosphatschlacke	60-130 ^{Ra-226}	$0,069 - 1,7 \cdot 10^{-2}$	
Calciumsilikatschlacke	1300-2150 ^{Ra-226}	$0,64 - 2,3 \cdot 10^{-3}$	

Tabelle 73: Aktivitäten von Produkten der Bauindustrie, in welchen Rückstände der Phosphatindustrie verarbeitet wurden

12.11 Aktivitäten von Phosphatdüngemitteln

Der steigende Anteil an eingesetzter Nassphosphorsäure beim Rohphosphataufschluss zur Erzeugung von Single-, Double- und Triple-Superphosphat, spiegelt sich auch bei den Aktivitäten wider. Triple-Superphosphat besitzt bzgl. der Uran-Aktivität den höchsten Anreicherungsgrad, verglichen mit den zum Einsatz gebrachten Rohphosphaten. Wegen der RaSO₄-Ausfällung und der damit zugleich verbundenen niedrigeren Ra-226-Aktivitäten in der Phosphorsäure, sind die Ra-226-Aktivitäten in den Phosphatdüngern im allgemeinen niedriger als die U-238-Aktivitäten.

Radiologisch betrachtet (Aktivitätsaustrag auf die gedüngten Felder, Umgang mit Düngemitteln) sind die Aktivitätsunterschiede im Dünger nicht von übergeordneter Bedeutung, da die Dünger mit niedriger Aktivität auch niedrigere P₂O₅-Gehalte aufweisen und somit sich bei diesen die eingesetzte Menge erhöht.

Tabelle 74 zeigt massenbezogene Aktivitäten verschiedener Phosphatdünger.

Düngemittel	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra/U	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
Thomasphosphat (Deutschland)	$< 37^{U-238}$ 7^{Ra-226}	3^{Th-232}	< 3	.	UNSCEAR, 1977
Superphosphat (Deutschland)	518^{U-238} 522^{Ra-226}	15^{Th-232}	137	1,01	
Triple-Superphosphat (Deutschland)	803^{U-238} 233^{Ra-226}	44^{Th-232}	52	0,29	

Düngemittel	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra/U	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
PK-Dünger (Deutschland)	407 ^{U-238} 370 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}	5920	0,91	UNSCEAR, 1977
NP-Dünger (Deutschland)	925 ^{U-238} 315 ^{Ra-226}	30 ^{Th-232}	41	0,34	
NPK-Dünger (Deutschland)	444 ^{U-238} 266 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}	5180	0,60	
Superphosphat (Russland)	115 ^{Ra-226} 296 ^{Pb-210} 152 ^{Po-210}	44 ^{Th-232}	118	.	
Superphosphat (USA)	925 ^{Ra-226}	.	.	.	
Triple-Superphosphat (USA)	2109 ^{U-238} 777 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}	.	0,37	
NPK-Dünger (Russland)	7 ^{Ra-226} 15 ^{Pb-210} 19 ^{Po-210}	54 ^{Th-232}	1221	.	
Ammoniumphosphat (Russland)	100 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}	.	.	
Superphosphat (Belgien)	1100 ^{U-238} 910 ^{Ra-226}	< 25 ^{Th-232}	< 180	0,83	UNSCEAR, 1982
Superphosphat (USA)	740 ^{U-238} 670 ^{Th-230} 790 ^{Ra-226}	< 20 ^{Th-232}	.	1,07	
Triple-Superphosphat (USA)	2100 ^{U-238} 1800 ^{Th-230} 780 ^{Ra-226}	48 ^{Th-232}	.	0,37	
Monoammonium- Phosphat (NH ₄ H ₂ PO ₄) MAP (USA)	2000 ^{U-238} 20 ^{Ra-226} 1800 ^{Th-230}	63 ^{Th-232}	.	0,01	
Diammonium-Phos- phat ((NH ₄) ₂ HPO ₄) DAP (USA)	2300 ^{U-238} 2400 ^{Th-230} 210 ^{Ra-226}	15 ^{Th-232}	.	0,09	
Nitroammoni- umphosphat (Russland)	15 ^{Pb-210} 15 ^{Po-210}	30 ^{Th-232}	.	.	
Nitrophosphat (Russland)	850 ^{Ra-226} 870 ^{Pb-210} 920 ^{Po-210}	10 ^{Th-232}	.	.	
NPK-Dünger (Belgien)	470 ^{U-238} 210 ^{Ra-226}	< 15 ^{Th-232}	5900	0,45	
NP-Dünger (aus ODDA-Prozess) ¹	130 ^{U-238}	20 ^{Th-232}	.	.	Proffijn und De Clerck, 2003
NPK-Dünger (aus ODDA-Prozess) ¹	135 ^{U-238}	15 ^{Th-232}	.	.	
NP-Dünger (aus ODDA-Prozess) ¹	35 ^{U-238}	< 10 ^{Th-232}	.	.	
Single-Superphosphat	840-1080 ^{U-238} 700-960 ^{Ra-226} 670 ^{Th-230}	15-44 ^{Th-232}	.	.	Baetslé, 1991

Düngemittel	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			Verhältnis Ra/U	Quelle
	U-Reihe	Th-Reihe	K-40		
Triple-Superphosphaat	1800-2160 ^{U-238} 700-800 ^{Ra-226} 1735 ^{Th-230}	44-48 ^{Th-232}		.	Baetslé, 1991
PK-Dünger	410 ^{U-238} 370 ^{Ra-226}	< 15 ^{Th-232}		0,90	
NP-Dünger	920 ^{U-238} 310 ^{Ra-226}	< 30 ^{Th-232}		0,34	
NPK-Dünger	440-470 ^{U-238} 210-270 ^{Ra-226}	< 15 ^{Th-232}		.	
Triple-Superphosphaat (Central Florida)	2091 (1484-2690) ^{U-238} 729 (562-1184) ^{Ra-226}	.		0,36 (0,26-0,65)	Roessler et al., 1979
Triple-Superphosphaat (North Florida)	962 ^{U-238} 433 ^{Ra-226}	.		0,45	
MAP u. DAP (Central Florida)	2597 (1702-3027) ^{U-238} 152 (52-448) ^{Ra-226}	.		0,06 (0,02-0,15)	
DAP (North Florida)	936 ^{U-238} 19 ^{Ra-226}	.		0,02	
Phosphatdünger	473 ^{U-238} 301 ^{Ra-226}	24 ^{Th-232}	3	0,64	Hussein, 1994
Phosphatdünger	330-2300 ^{U-238}	.	.	.	Leopold et al., 2002

¹ als Rohphosphat-Einsatz diente ein Gemisch aus Marokko-Phosphorit (1200^{Ra-226} Bq/kg) und Kola-Apatit (30^{Ra-226} Bq/kg)

Tabelle 74: Aktivitäten von Phosphatdüngemitteln sowie das Ra-226/U-238 Verhältnis

In Tabelle 75 werden nur zu Düngemitteln aus Deutschland massenbezogene Aktivitäten angegeben.

Düngemittel	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Verhältnis Ra/U
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
P-Dünger					
Triple-Superphosphat	2616 ^{U-238} 1632 ^{Th-230} 625 ^{Ra-226} 908 ^{Pb-210}	40 ^{Ra-228} 14 ^{Th-228}	132 ^{U-235}	27	0,38
Triple-Superphosphat	3034 ^{U-238} 3538 ^{U-234} 3138 ^{Th-230} 1152 ^{Ra-226} 902 ^{Pb-210}	9 ^{Ra-228} 8 ^{Th-228}	105 ^{U-235} 107 ^{Pa-231} 43 ^{Ac-227}	.	0,38
PK-Dünger					
Phosphatkali 0+15+20	506 ^{U-238} 297 ^{Th-230} 310 ^{Ra-226} 503 ^{Pb-210}	9 ^{Ra-228} 10 ^{Th-228}	30 ^{U-235}	5483	0,61
Phosphatkali 0+15+20	698 ^{U-238} 1180 ^{U-234} 622 ^{Th-230} 409 ^{Ra-226} 516 ^{Pb-210}	18 ^{Ra-228} 14 ^{Th-228}	24 ^{U-235} 23 ^{Ac-227}	.	0,59

Düngemittel	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]				Verhältnis Ra/U
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40	
Phosphatkali 0+12+24	532 ^{U-238} 289 ^{Th-230} 365 ^{Ra-226} 568 ^{Pb-210}	< 6 ^{Ra-228} 8 ^{Th-228}	32 ^{U-235}	6164	0,67
Thomaskali 0+12+18	165 ^{U-238} 614 ^{Th-230} < 3 ^{Ra-226} 43 ^{Pb-210}	16 ^{Ra-228} 8 ^{Th-228}	20 ^{U-235}	3480	.
NPK-Dünger					
Nitrophoska 12+12+17	517 ^{U-238} 385 ^{Th-230} 377 ^{Ra-226} 536 ^{Pb-210}	10 ^{Ra-228} 8 ^{Th-228}	35 ^{U-235}	4056	.
Nitrophoska 24+8+8	283 ^{U-238} 247 ^{Th-230} 165 ^{Ra-226} 310 ^{Pb-210}	9 ^{Ra-228} 10 ^{Th-228}	13 ^{U-235}	2063	0,94
NPK 15+15+15	612 ^{U-238} 565 ^{Th-230} 164 ^{Ra-226} 327 ^{Pb-210}	20 ^{Ra-228} 24 ^{Th-228}	34 ^{U-235}	3993	0,27
NPK 15+15+15	604 ^{U-238} 823 ^{Th-230} 225 ^{Ra-226} 320 ^{Pb-210}	8 ^{Ra-228} 17 ^{Th-228}	22 ^{U-235} 19 ^{Pa-231} 23 ^{Ac-227}	.	0,37
NPK 13+13+21	311 ^{U-238} 250 ^{Th-230} 182 ^{Ra-226} 313 ^{Pb-210}	10 ^{Ra-228} 8 ^{Th-228}	17 ^{U-235}	4195	0,59
K-Dünger					
Kornkali 0+0+40	34 ^{U-238} < 187 ^{Th-230} < 5 ^{Ra-226} < 20 ^{Pb-210}	< 9 ^{Ra-228} < 9 ^{Th-228}	8 ^{U-235}	9628	< 0,15

Tabelle 75: Aktivitäten von Phosphatdüngemitteln aus Deutschland und zum Vergleich ein reiner Kali-Dünger (Kornkali 0+0+40) /Reichert et al., 1993/

Aus den obigen Tabellen lassen sich folgende allgemeine Tendenzen ablesen:

Der Aktivitätsinhalt der Rohphosphate wird über den Herstellungsprozess vorwiegend an die Düngemittel weitergegeben. Aktivitätsausträge finden über die Rückstände statt (vor allem Ra-226 über den Phosphatgips). Somit wird der **Urangehalt der Dünger** von ihren Phosphatanteilen und von den Aktivitätsinventaren der verwendeten Rohphosphate bestimmt. Bei gleichem Phosphatgehalt weisen deshalb Dünger aus sedimentären Phosphoriten höhere Uran-Aktivitäten auf als Dünger aus aktivitätsarmen Apatiten oder als solche, die als Phosphatkomponente Thomasphosphat (zum Beispiel Thomaskali) enthalten.

Da bei der Herstellung von **Triple-Superphosphat** das Rohphosphat mit Nass-Phosphorsäure aufgeschlossen wird, enthält das Endprodukt im Allgemeinen einen höheren Phosphat-Anteil. Der hohe Uran-Gehalt der verwendeten Nass-Phosphorsäure führt somit zu den bekannten hohen massenbezogenen Uran-Aktivitäten von Triple-Superphosphat.

Die Ra-226-Aktivität erreicht bei den Triple-Superphosphat-Düngern etwa ein Drittel der U-238-Aktivität. Bei den anderen Düngern lässt sich keine genauer spezifizierbare Größe für das radioaktive **Ungleichgewicht** innerhalb der **Uran-Reihe** angeben.

Gegenüber den hohen Aktivitäten von Radionukliden der Uran-Reihe weisen die Phosphatdünger einen relativ geringen Aktivitätsgehalt bezüglich der Radionuklide der **Thorium-Reihe** auf. 50 Bq/kg werden in der Regel für Th-232, Ra-228 und Th-228 nicht überschritten.

Die Aktivität von **K-40** korreliert mit dem Kali-Gehalt des Düngers.

Aktivitäten verschiedener Stoffe und Produkte bei der Superphosphat-Herstellung zeigt Tabelle 76.

Düngemittel	massenbezogene Aktivität [Bq/kg]			
	U-Reihe	Th-Reihe	Ac-Reihe	K-40
Rohphosphat	537 ^{Ra-226} 591 ^{Pb-214} 620 ^{Bi-214}	225 ^{Ac-228} 273 ^{Bi-212}	-	882
Kalkstein	118 ^{Ra-226} 124 ^{Pb-214} 162 ^{Bi-214}	120 ^{Ac-228} 192 ^{Bi-212}	-	523
Schwefel	672 ^{Ra-226} 660 ^{Pb-214} 686 ^{Bi-214}	112 ^{Ac-228} 151 ^{Bi-212}	54 ^{U-235}	446
Superphosphat	713 ^{Ra-226} 672 ^{Pb-214} 659 ^{Bi-214}	150 ^{Ac-228} 247 ^{Bi-212}	31 ^{U-235}	664

Tabelle 76: Aktivitäten von Superphosphat und von Ausgangsstoffen zur Düngemittelerzeugung /El-Bahi et al., 2004/

Tabelle 77 zeigt Aktivitätsanteile von Düngemitteln.

Radionuklid	Anteil [%]	
	IAEA, 2003	Lembrechts, 1997
U-238	70 ¹	70-90
Th-232	70 ¹	.

¹ weitere Angabe: Anreicherung auf ca. 150 % (gemeint ist sicherlich massenbezogene Aktivität des Düngers im Vergleich zum Rohphosphat – Anm. des Autors)

Tabelle 77: Düngemittel-Aktivitätsanteile bei der Herstellung über Nass-Phosphorsäure (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %)

Die relative Änderung der massenbezogene Aktivität von Düngemitteln gegenüber den eingesetzten Rohphosphaten zeigt Tabelle 78.

Radionuklid	Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität [%]		
	DAP	Superphosphat	Triple-Superphosphat
U-238	154	154	141
Ra-226	13	60	50
Th-230	159	45	117

Tabelle 78: Relative Änderung der massenbezogenen Aktivität von Düngemitteln, die über Nass-Phosphorsäure hergestellt wurden, verglichen mit den eingesetzten Rohphosphaten (Bezug: Rohphosphat jeweils 100 %), /Baetslé, 1991/

Die Verteilung der Aktivität in verschiedenen Phosphatdüngern sowie im Ausgangsstoff Rohphosphat und dem Rückstand Phosphatgips zeigt Tabelle 79.

Rohstoff/Produkt/Rückstand	Masse [Mio. t]		Aktivität [TBq]			
	brutto	P ₂ O ₅	Ra-226	U-238	Th-230	Th-232
Rohphosphat für Düngerproduktion	25,6	8,0	40	39	40	0,4
Single-Superphosphat	3,1	0,6	2,4	2,3	2,1	0,07
Triple-Superphosphat	3,4	1,6	2,6	7,0	5,9	0,04
Ammonium-Phosphate	5,3	2,4	1,1	13	13	0,07
Phosphorsäure	10,0	3,1	0,37	9,4	10	1,1
Andere Dünger	2,0	0,3	-	-	-	-
Phosphatgips	25,2	-	31	5,7	12	0,3

Tabelle 79: Verteilung der Aktivität von in den USA produzierten Phosphatdüngern sowie dem zugehörigen Rohphosphat und Phosphatgips-Rückstand /Baetslé, 1991/

In /Gans et al., 1984/ werden folgende Ra-226-Ableitungen eines Düngemittelwerkes in Deutschland angegeben: 0,03 – 1,5 GBq/a bei einer Ra-226-Konzentration von 0,04 – 0,26 Bq/l.

Aktivitäten von Düngephosphaten bezogen auf ihren P₂O₅-Gehalt sind in Tabelle 80 zu sehen.

Land	Aktivität [Bq/kg P ₂ O ₅]
Finnland	1700 ^{U-238} 480 ^{Ra-226}
Deutschland (alte Länder)	2600 ^{U-238} 1300 ^{Ra-226}
USA	9200 ^{U-238} 1300 ^{Ra-226}
Russland	930 ^{Ra-226}

Tabelle 80: Durchschnittliche Aktivität in Phosphatdüngemitteln pro kg P₂O₅ /UNSCEAR, 1988/

Relative Aktivitätsabgaben in die Atmosphäre zeigt Tabelle 81.

Radionuklid	U-238	U-234	Th-230	Ra-226	Pb-210	Po-210
Aktivität [Bq/t]	250	250	250	40	100	100

Tabelle 81: In die Atmosphäre abgegebene Aktivität, bezogen auf den Einsatz von 1 Tonne Rohphosphat bei der Düngemittel-Erzeugung im Nassverfahren /UNSCEAR, 1988/

Die in Tabelle 81 genannten Emissionswerte beinhalten nicht die Trocknung und Mahlung der Rohphosphate. Letztere sind in Tabelle 46 erfasst. Die niedrigeren Aktivitätsabgaben ab dem Radionuklid Ra-226 beruhen gemäß /UNSCEAR, 1988/ auf der Nuklid-Abtrennung beim Rohphosphataufschluss (gemeint ist sicherlich die H_3PO_4 -Erzeugung) und gehen in den Phosphatgips.

12.12 Aktivitäten von Rückständen bei der Düngemittelherstellung

Es können hohe Aktivitätsanteile in Rückständen erwartet werden, falls eine Abtrennung dieser Rückstände erfolgt und somit nicht das gesamte Aktivitätsinventar in den Dünger übergeht. Nach /Schmidt et al., 1995/ sind beispielsweise hohe Uran- und Radiumaktivitätskonzentrationen in **Calciumoxid** (CaO) erwartbar, welches beim **Nitrophosphatprozess** als Rückstand anfallen kann (vgl. Kap. 9.3.6).

12.13 Aktivitäten durch Düngemittleinsatz

Da die meisten Düngemittel durch Neutralisation von H_3PO_4 oder durch Aufschluss mit H_3PO_4 hergestellt werden, ist deren Aktivitätsgehalt quasi der **Quellterm** für die radiologischen Auswirkungen des Phosphateinsatzes in der Landwirtschaft.

Ein auf landwirtschaftliche (oder auch gärtnerische und hausgärtnerische) Flächen ausgebrachter Phosphatdünger (und dessen Aktivität) wird vom **Boden** aufgenommen und wird teilweise in die **Pflanzen** überführt. Schließlich gelangt ein Teil in das **Grundwasser**.

In Tabelle 82 ist der landwirtschaftliche Phosphatdüngemittel-Verbrauch für Deutschland angegeben. In den Industriestaaten Europas liegt der mittlere Verbrauch bei 37,5 kg/ha (landwirtschaftliche Flächen) bzw. 60,4 kg/ha (permanente Kulturen) /Baetslé, 1991/.

Jahr	Verbrauch [kg P ₂ O ₅ / ha]		
	landwirtschaftl. Flächen	permanente Kulturen	Pro Kopf
1974-76	67,9	112	13,7
1980	74,1	121,5	14,9
1982	61,7	100,6	12,2
1984	61,7	100,0	12,1

Tabelle 82: Verbrauch an Phosphatdüngern in Deutschland /Baetslé, 1991/

	landwirtschaftl. Flächen	permanente Kulturen
Jährlich ausgebrachte U-238-Aktivität [Bq/ha]	45.000 – 56.000	72.000 - 90.0000
Jährlich ausgebrachte U-238-Aktivität [Bq/m ²]	4,5 – 5,6	7,2 – 9,0
Bodenfeuchte-U-238-Konzentration [Bq/l]	0,1	0,15
Regen-Sickerwasser-U-238-Konzentration [Bq/l]	0,01 – 0,036	
Pflanzen-U-238-Aktivität [mBq/kg]	0,001 – 0,1	
Jährlich ausgebrachte Ra-226-Aktivität [Bq/ha]	11.250	18.000
Pflanzen-Ra-226-Aktivität [Bq/ha]	265	424
Pflanzen-Ra-226-Aktivität [mBq/kg]	1 – 2	

Tabelle 83: Einige Kenndaten zu den radiologischen Auswirkungen des Phosphatdüngemittleinsatzes in der Landwirtschaft /Baetslé, 1991/

In /Baetslé, 1991/ wird ausgeführt, dass die radiologischen Auswirkungen des Düngemittleinsatzes in der Landwirtschaft vernachlässigbar sind und dass experimentell keine Unterschiede in der massenbezogenen Aktivität zwischen langfristig gedüngten und ungedüngten Flächen bestehen.

In /IAEA, 2003/ wird ausgeführt: der Einsatz von 14 kg/ha Düngephosphate führt zu einer 0,25 %igen Erhöhung der Ra-226 Aktivität, 54 kg/ha führen zu einer 0,96 %igen Erhöhung der Ra-226 Aktivität in den obersten 20 cm des Erdbodens. In Mais (Blätter und Körner), Weizen (Körner und Halm) und Soja (Blätter und Bohnen) wird keine Erhöhung der Aktivitätskonzentration festgestellt.

13 WELTPRODUKTION, WELTHANDEL UND WELTVERBRAUCH AN ROHPHOSPHATEN

13.1 Produktion

Die **Rohphosphat-Weltförderung** der letzten hundert Jahre wurde bereits einleitend in Kapitel 2.1 diskutiert und in Abbildung 2 grafisch dargestellt. Die USA erwiesen sich in allen Zeitperioden als das Land mit der höchsten Förderung. Einen Vergleich der in der jüngeren Geschichte vier bedeutendsten Förderländer USA, China, Marokko und Russland zeigt Abbildung 27. Sie hatten im Jahre 1999 einen Anteil von 72 % an der Weltproduktion (USA: 28,1 %, China: 21,1 %, Marokko und Westsahara: 15,1 %, Russland: 7,7 % /FAO, 2004/.

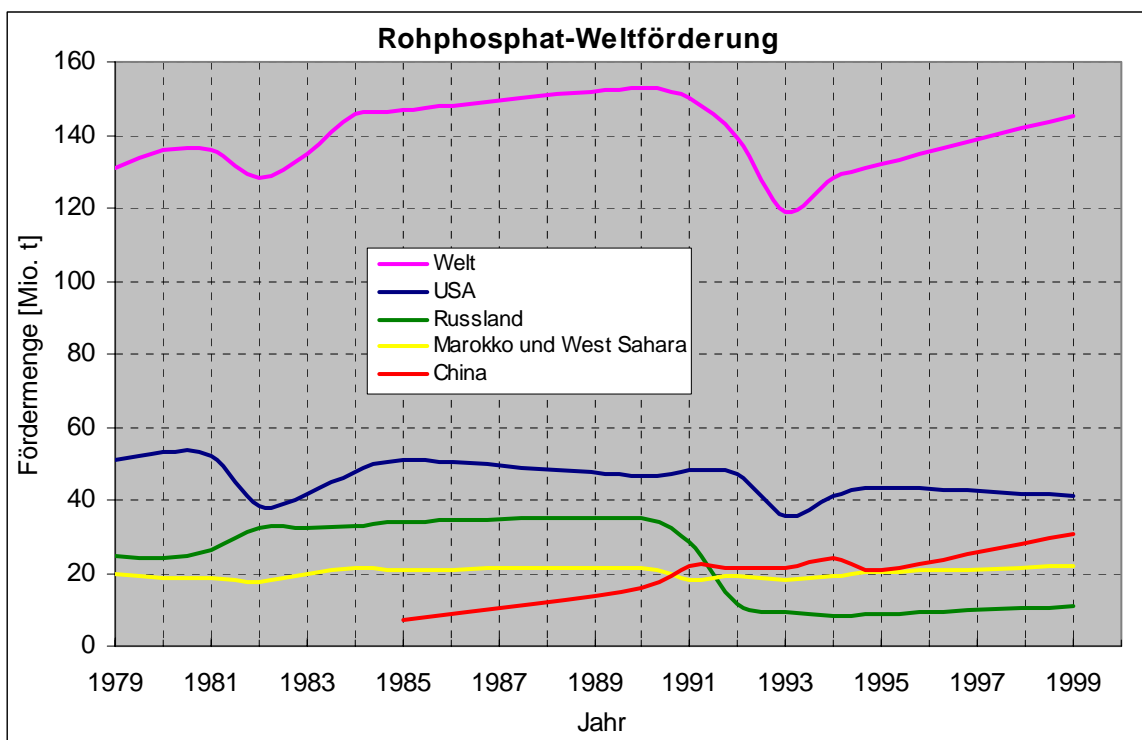


Abbildung 27: Förderung von Rohphosphaten in den vier wichtigsten Förderländern sowie gesamte Weltproduktion nach /Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/, /FAO, 2004/

Der geschätzte **P₂O₅-Inhalt der Jahresweltförderung** im betrachteten Zeitraum von 1979 bis 1999 liegt bei ca. 35 Mio. t / Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/. Der Produktionsrückgang zu Beginn der 90er Jahre wird mit der Verringerung von landwirtschaftlichen

Flächen in den Industrieländern begründet, der danach durch einen Mehrverbrauch anderer Länder aufgefangen wurde. Ab 1993 ist wieder ein Anstieg zu verzeichnen. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dieser Trend aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung fortsetzen wird.

Die Produktion von **Thomasschlacke oder -mehl** liegt weltweit unter 0,5 %.

Weiterführende Angaben zur Förderung von Rohphosphaten (und darüber hinaus zu Phosphat-Handel sowie zu Produktion und Konsumtion von Phosphat-Düngern) sind in /Wagner et al., 1999/, /FAO, 2004/ und im „FAO Statistical Yearbook“ sowie „Fertilizer Yearbook“ der United Nations enthalten. So werden z. B. in /Wagner et al., 1999/ die Produktionsdaten aus den Jahren 1985 sowie 1990 bis 1995 für 47 Erzeugerländer angegeben. Entsprechende Daten über die Länder der Europäischen Union enthält die „EUROSTAT data bank“.

13.2 Export

Die derzeit wichtigsten **Rohphosphat-Lieferländer** sind Marokko, Jordanien, USA, Israel, Togo, Tunesien, Südafrika, Syrien, Russland, Senegal, China. In Abbildung 28 sind für einige dieser Länder **Exportmengen**, soweit verfügbar, angegeben. Danach haben Marokko, Jordanien und die USA zusammen einen Anteil von ca. 58 % des Weltexports.

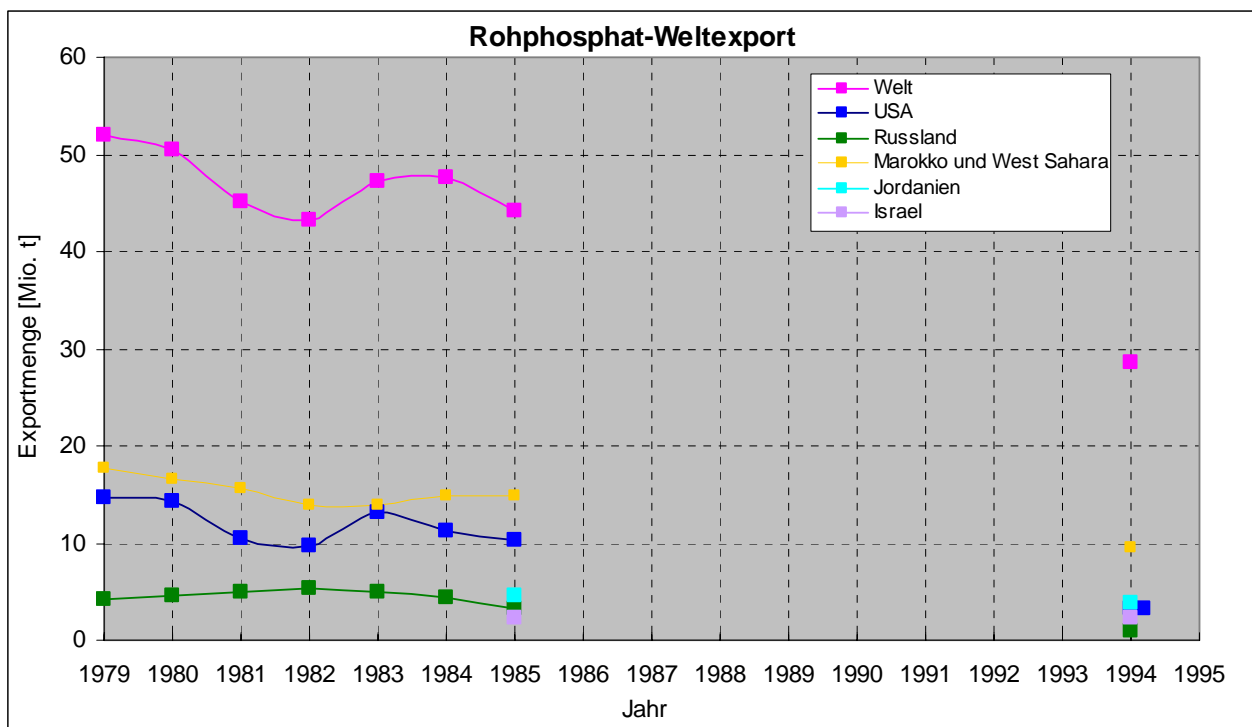


Abbildung 28: Export von Rohphosphaten wichtiger Exportländer sowie gesamter Weltexport nach /Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/

Es wird ersichtlich, dass der **Weltexport** rückläufig ist: von ca. 30 % der Weltproduktion im Jahre 1985 auf ca. 22 % im Jahre 1994 (vgl. hierzu auch Abbildung 27). Dieser Trend wird sich aufgrund der Erzeugung höherwertiger Phosphat-Produkte im Erzeugerland fortsetzen (gut zu erkennen an Marokko).

13.3 Import

Der größte Anteil (ca. 2/3) des weltweit ausgeführten Rohphosphats wird nach Europa importiert. In Abbildung 29 sind die entsprechenden **Importmengen** für die Länder der Europäischen Union und der übrigen europäischen Staaten angegeben. Für die EU-Länder ist außerdem verzeichnet, welche Anteile aus den einzelnen Herkunftsländern importiert wurden.

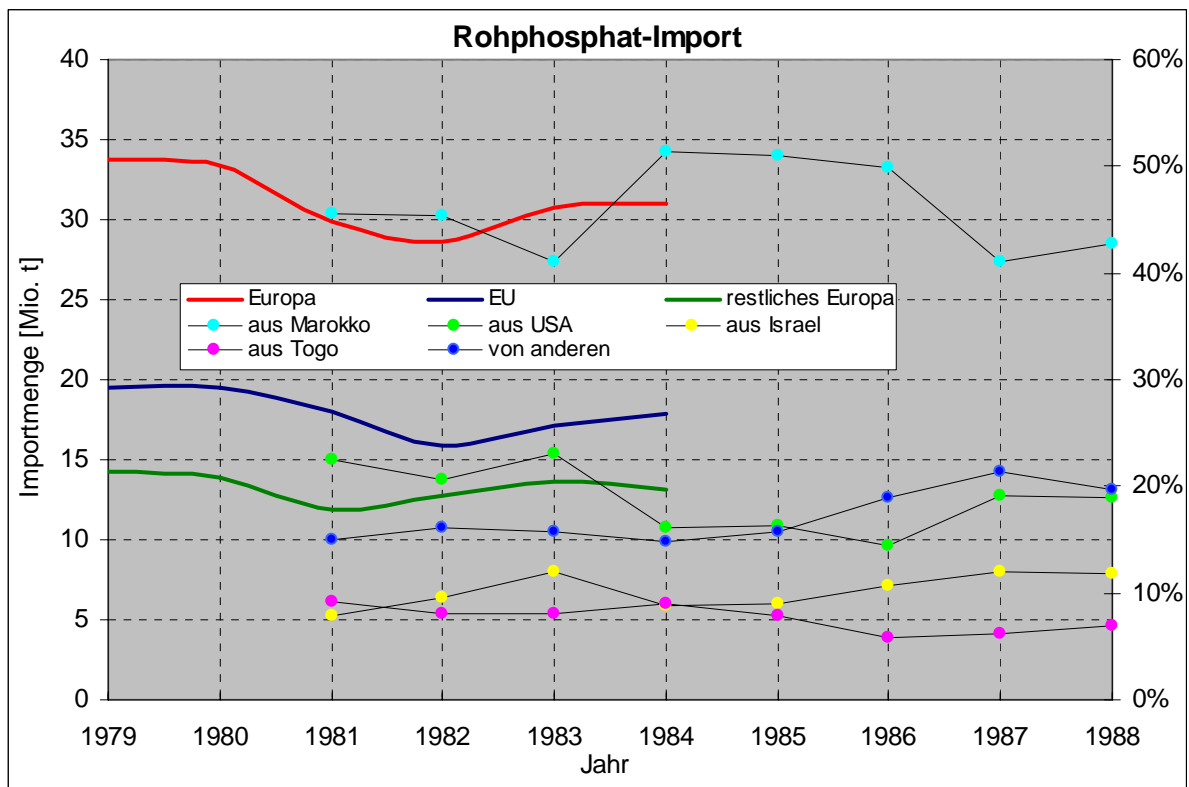


Abbildung 29: Import von Rohphosphaten nach Europa sowie prozentuale Import-Anteile nach Herkunftsländern für die EU nach /Baetslé, 1991/

Marokko erweist sich als das mit Abstand wichtigste **Importland** für die Staaten der EU, gefolgt von den USA, Israel und Togo. In einigen Jahren erreichte der Importanteil aus Marokko nahezu 50 %.

13.4 Verbrauch

Der größte Teil des gewonnenen und zu Konzentrat (Rohphosphat) verarbeiteten Roherzes wird weiterverarbeitet. Nur ein geringer Anteil kommt nach Trocknung und Mahlung als Dünger auf den Feldern zum **direkten Einsatz**.

Weltweit wichtigstes **Basisprodukt**, überwiegend zur Düngerherstellung, ist die **Phosphorsäure**. Weit weniger werden Superphosphat-Dünger durch nasschemischen Aufschluss der Rohphosphate mit Schwefelsäure oder Nitrophosphate durch Salpetersäureaufschluss erzeugt.

Nur etwa 2 % der Rohphosphate werden über die thermische Reduktion zu **Elementarphosphor** weiterverarbeitet. Die USA sind der weltgrößte Produzent. Die Weltproduktion an elementarem Phosphor ist im Zeitverlauf in Abbildung 7 dargestellt.

In /Lawatschek, 1990/ wird für das Jahr 1987 folgende Verbrauchsstruktur angegeben: 85 % Düngemittelindustrie und jeweils 5 % Reinigungsmittel-, Futtermittel- und sonstige Industrie. In Abbildung 30 ist der **Weltverbrauch an Rohphosphat** einzelner Bereiche für das Jahr 1995 dargestellt. Danach werden 90 % des Phosphats zur **Düngung** eingesetzt, entweder direkt oder durch Kunstdünger, die von der chemischen Industrie erzeugt werden. **Viehfutter- und Nahrungsmittelzusätze, Waschmittel und spezielle industrielle Anwendungen** verbrauchen 8 % des gefördert Phosphats, die **Elementarphosphor-Erzeugung**, wie bereits erwähnt, nur 2 %.

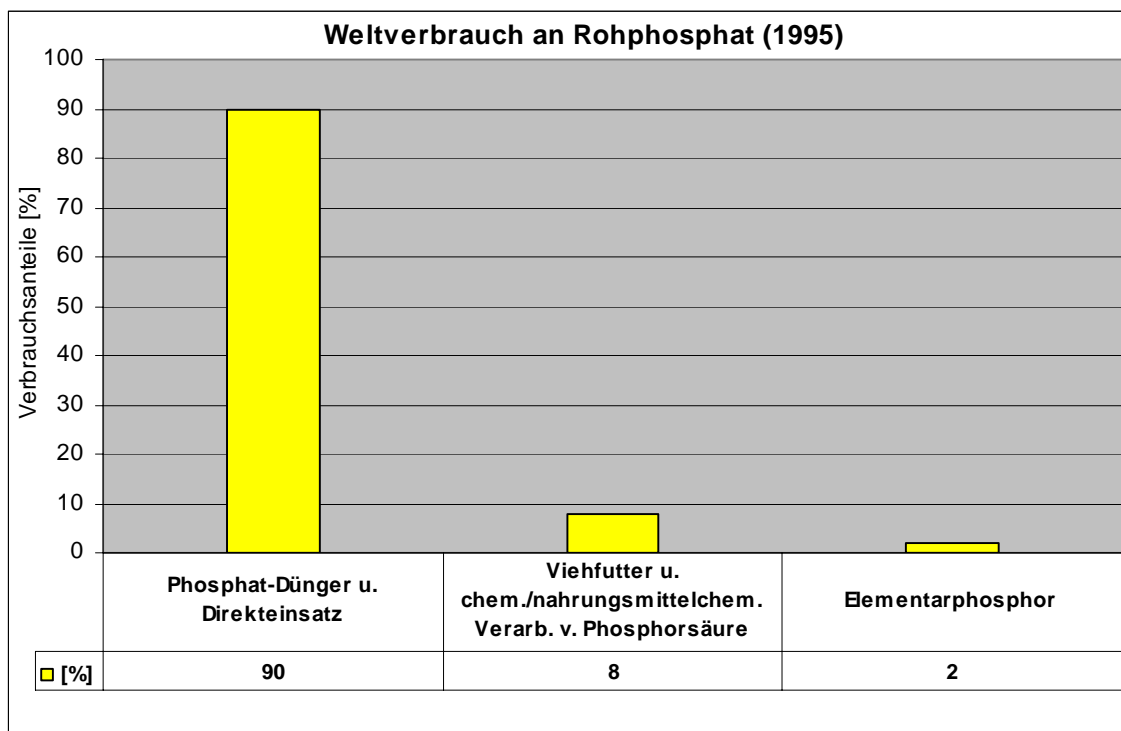


Abbildung 30: Weltverbrauch an Rohphosphat einzelner Bereiche in Prozent nach /Wagner et al., 1999/

14 PRODUKTIONS-, HANDELS- UND VERBRAUCHSSTRUKTUR DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND AN PHOSPHATHALTIGEN GRUNDSTOFFEN UND PRODUKTEN

14.1 Produktionsstruktur

In der Bundesrepublik Deutschland wird kein **Phosphat** bergbaulich gewonnen. Der Phosphoritabbau an Lahn und Dill erfolgte lange vor der Gründung der Bundesrepublik Deutschland (vor ca. 100 Jahren – s. Kap. 15).

Die Weltproduktion an **Düngephosphaten** ist in Abbildung 17 zu sehen. Abbildung 31 zeigt die **Produktion** in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum von 1981 bis 1984.

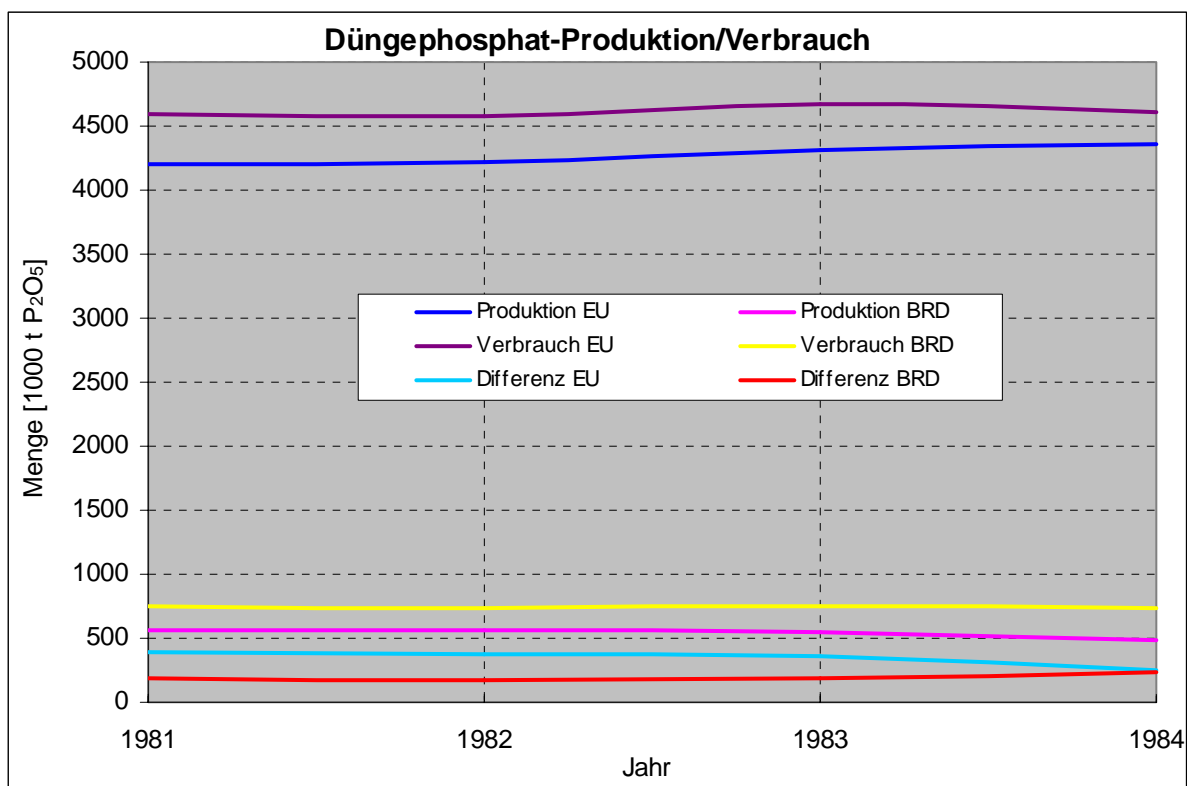


Abbildung 31: *Produktion und Verbrauch an phosphathaltigen Düngemitteln sowie deren Differenz in der BRD (alte Länder) und zum Vergleich in der EU nach /Baetslé, 1991/*

Gleichsam ist der Verbrauch dargestellt. Bei Vernachlässigung des Exportes stellt die Differenz aus beiden den notwendigen Import dar. Zum Vergleich ist diese Bilanz auch für

die Europäische Union angegeben. Auch hier zeigt sich, dass die Produktion unterhalb des Bedarfs liegt und somit die Differenz durch einen Düngemittel-Import ausgeglichen werden muss.

In Abbildung 32 ist die Düngerproduktion nach einzelnen Düngerarten aufgeschlüsselt. Dabei ist die primäre Erzeugung der Einnährstoffdünger angegeben, d. h. auch die Produktionsmengen, die später zu Mehrnährstoffdüngern weiterverarbeitet werden. Die vorletzte Säule gibt die Produktionsmenge der Einnährstoffdünger an, welche als Finalprodukte auch als Einnährstoffdünger eingesetzt werden. Ein Vergleich mit den Mehrnährstoffdüngern (hier als Komplexdünger – letzte Säule) zeigt den um einen Faktor drei höheren Verbrauch dieser. Die Gesamtproduktion des Düngejahres 1977/78 (Summe der beiden letzten Säulen) beträgt demnach 485.000 t P₂O₅.

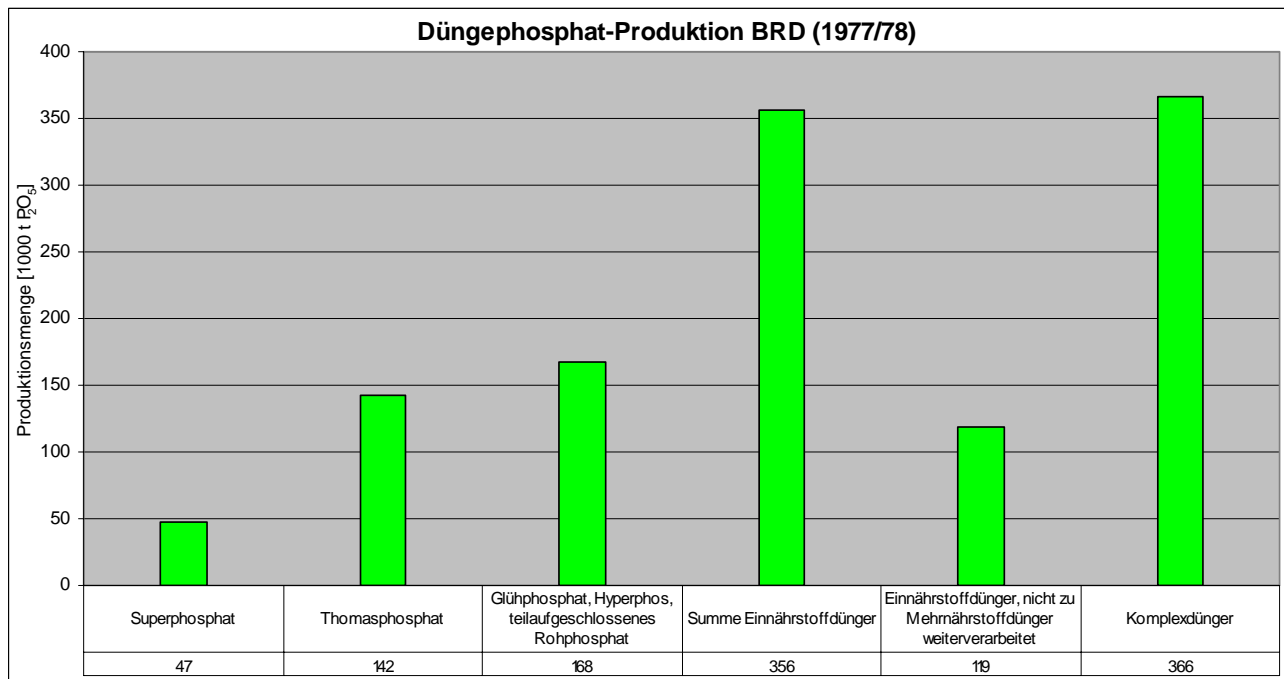


Abbildung 32: Produktion an phosphathaltigen Düngemitteln in der BRD 1977/78 (alte Länder) nach /Ullmann, 1979/

Innerhalb der Phosphatindustrie der Bundesrepublik Deutschland nimmt neben den Düngephosphaten die Produktion und Verarbeitung von Phosphorsäure eine zentrale Position ein. Die Phosphorsäure-Weltproduktion ist in Abbildung 9 angegeben. Abbildung 33 zeigt die Produktion in der Bundesrepublik Deutschland.

Auffällig ist der drastische Produktionsrückgang ab 1990. Da beim Import kein Anstieg zu verzeichnen ist (vgl. Abbildung 34) und der Export eine Größenordnung niedriger ist, lässt sich die sinkende Produktion nur mit einer Abnahme des Bedarfs erklären. In Abbildung 40 ist dargestellt, wie der Verbrauch an Düngephosphaten (dem Hauptverbrauchsbereich) abnimmt.

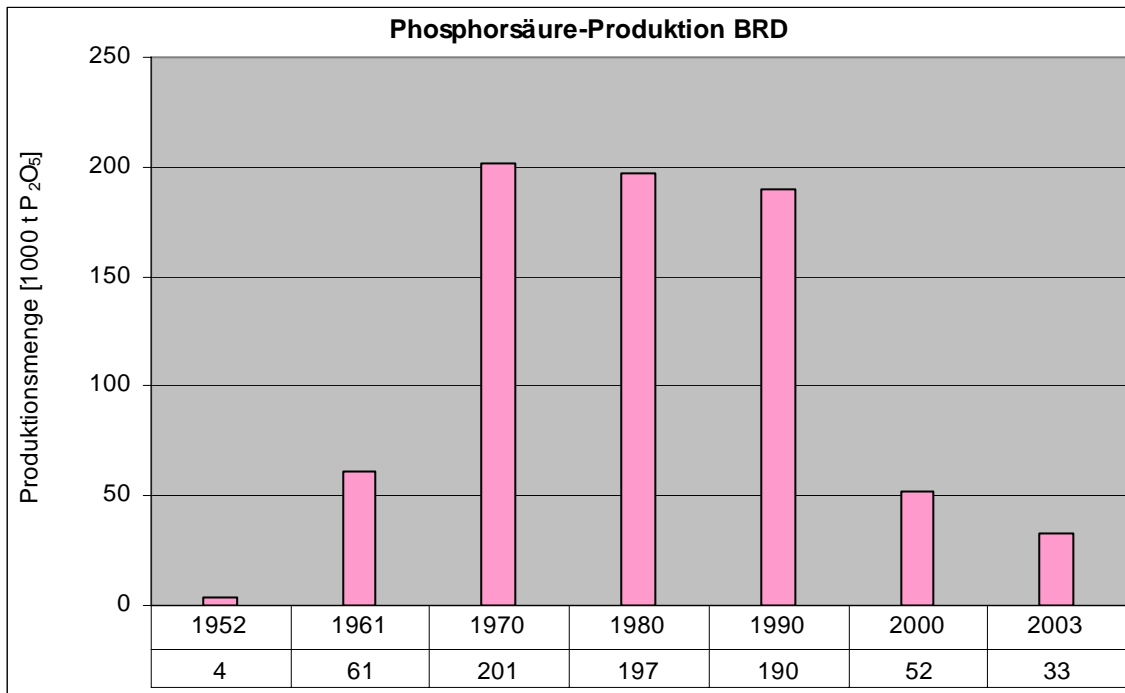


Abbildung 33: Produktion an Phosphorsäure in der BRD (vor 1990 nur alte Länder) nach /StaLaBayern/; Bruttoangaben vor 1995 wurden mit einem P₂O₅-Anteil von 58 % in t P₂O₅ umgerechnet

Über die Produktion von Elementarphosphor liegen uns aufgrund der geringen Anzahl der produzierenden Betriebe keine statistisch erfassten Angaben vor.

14.2 Importstruktur

Da keine landeseigene Rohphosphaterzeugung vorhanden ist (vgl. Kap. 14.1), wird der gesamte Phosphatbedarf durch **Importe** gedeckt. **Hauptimportgüter** sind Rohphosphat als Grundstoff sowie die Zwischen- und Endprodukte Phosphorsäure und phosphathaltige Düngemittel (P-Einnährstoffdünger, NP-, PK-, NPK-Mehrnährstoffdünger). Aus den importierten Rohphosphaten werden ebenfalls primär Phosphorsäure und Düngemittel produziert, aus der importierten Phosphorsäure primär Düngemittel.

In Abbildung 34 sind die **Importmengen** dieser Güter für den Zeitraum der Existenz der Bundesrepublik Deutschland dargestellt. Bei den Düngemitteln wurden nur die reinen Phosphatdünger (P-Dünger) erfasst.

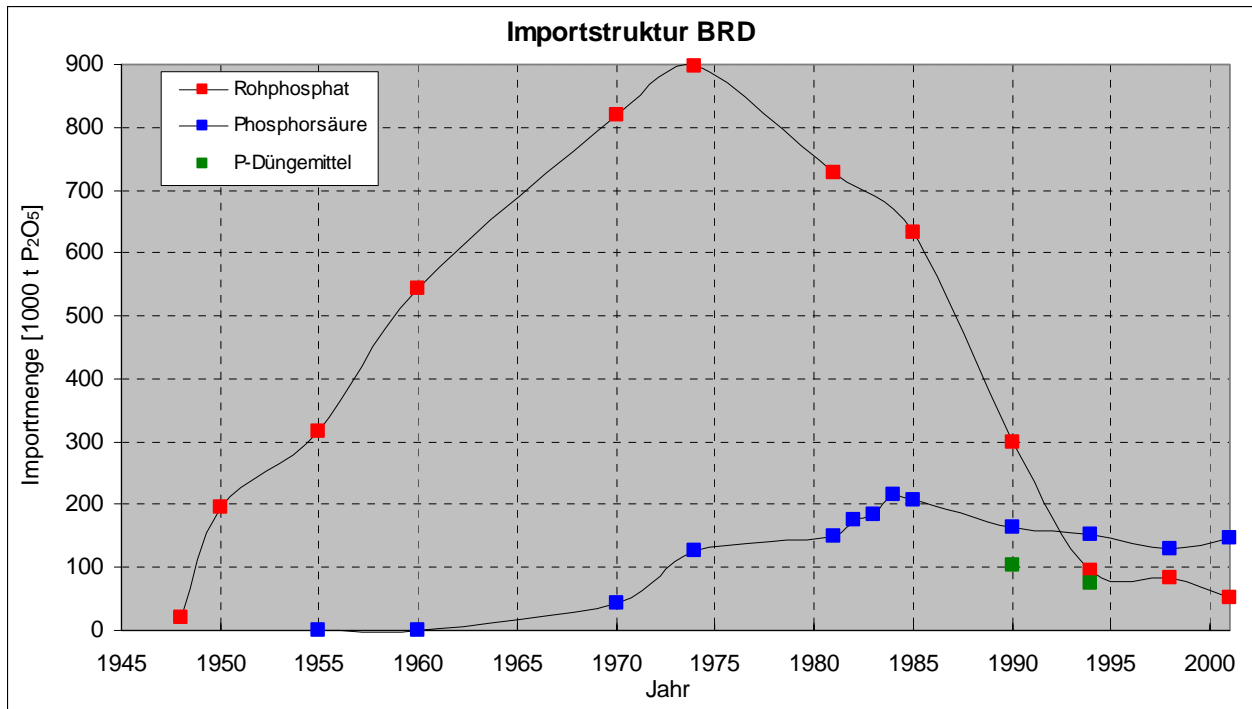


Abbildung 34: Importstruktur der Bundesrepublik Deutschland an P₂O₅-haltigen Grundstoffen und Produkten (Rohphosphate, Phosphorsäure, P-Einnährstoffdünger) nach /Baetslé, 1991/, /Wagner et al., 1999/, /StaLaBayern/

Der **P₂O₅-Anteil** der Rohphosphate liegt bei ca. einem Drittel, so dass beispielsweise die importierte Bruttomasse an Rohphosphat für 1990 902.915 t und für 2000 140.251 t beträgt.

Die für die **Rohphosphat-Einfuhr** fünf wichtigsten **Importländer**, welche ca. 98 % der Rohphosphateinfuhr abdecken, und die zugehörigen importierten Mengen sind in Abbildung 35 aufgeführt.

Danach werden die größten Rohphosphatmengen aus Israel, gefolgt von den USA und Marokko, eingeführt. Tabelle 84 zeigt die prozentualen Anteile im Einzelnen.

Importland	USA	Russland	Algerien	Israel	Marokko
prozentualer Anteil	26,09%	6,26%	7,08%	44,51%	14,02%

Tabelle 84: Anteil der fünf wichtigsten Lieferländer am Rohphosphat-Importaufkommen der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1994 nach /Wagner et al., 1999/

Insgesamt betrug der Rohphosphatimport im Jahre 1994 302.000 t brutto, was bei einem mittleren P₂O₅-Inhalt von 33 % ca. 100.000 t P₂O₅ entspricht (vgl. Abbildung 34).

Die **P₂O₅-Inhalte** variieren zwischen 32 % (USA) und 38,5 % (Russland).

In Abbildung 36 ist der Import von Elementar-Phosphor in die BRD dargestellt, welcher sich von 1970 – 2000 auf einem nahezu konstanten Niveau befand (Abnahme 2001).

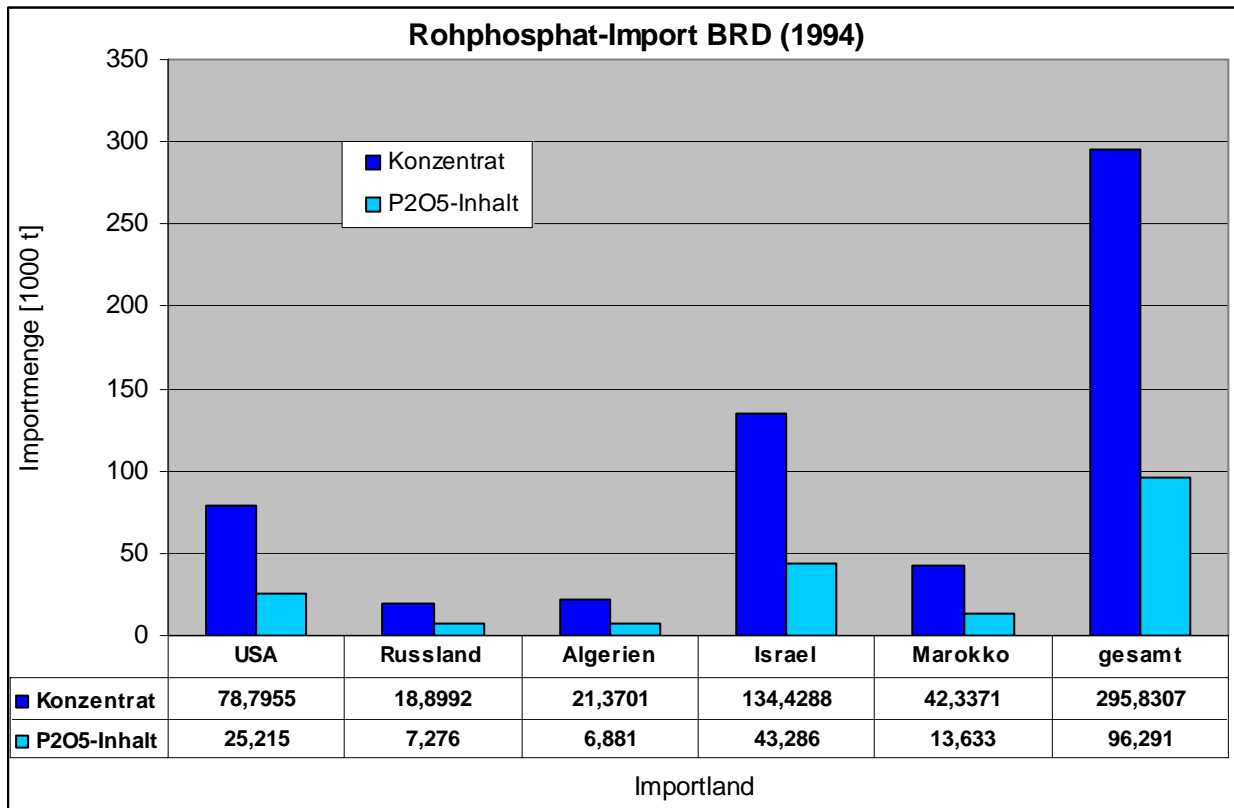


Abbildung 35: Import an Rohphosphat in die Bundesrepublik Deutschland nach Lieferländern nach /Wagner et al., 1999/

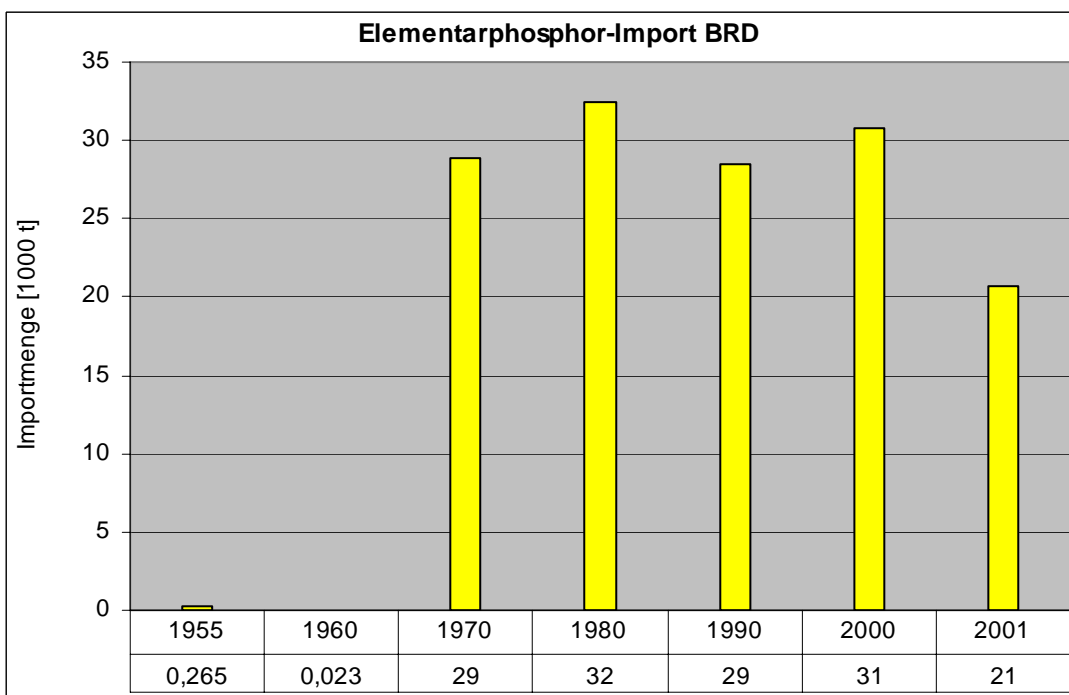


Abbildung 36: Import an Elementarphosphor in die Bundesrepublik Deutschland (vor 1990 nur alte Länder; 1970 u. 1980 incl. Selen) nach /StaLaBayern/

14.3 Exportstruktur

Vom importierten **Rohphosphat** wurde stets ein kleiner Anteil (meist weit unter 1 %), vor allem in gemahlenem Zustand wieder **exportiert**.

Die deutsche **Ausfuhr an Phosphorsäure** ist in Abbildung 37 zu sehen. Da in verschiedenen Zeitabschnitten Phosphorsäure zusammen mit anderen Stoffen in den Statistiken erfasst wurde, konnte die Grafik nicht für Phosphorsäure allein erstellt werden. Sieht man von dieser Tatsache ab, so ergibt sich ein anfängliches Ansteigen der Ausfuhrmengen mit einem Exportmaximum in den 80er und 90er Jahren des vorigen Jh. Ab dem Jahr 2000 zeigt sich eine Verringerung des Phosphorsäure-Exportes.

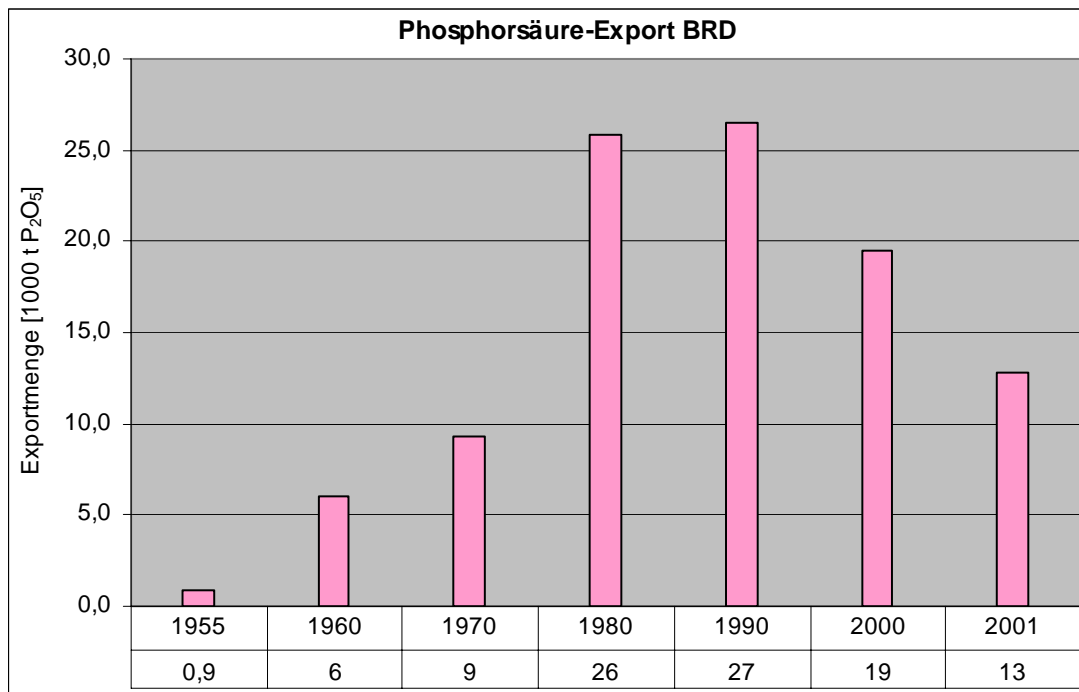


Abbildung 37: *Export an Phosphorsäure aus der Bundesrepublik Deutschland (vor 1990 nur alte Länder; 1955, 1960, 1970 incl. Phosphorsäureanhydrit, 1980 incl. Phosphoranhydrit, 1990 incl. Diphosphorpentaoxid) nach /StaLaBayern/*

Abbildung 38 zeigt die deutsche **Ausfuhr** an **Elementarphosphor**. Auch hier zeigt sich ein rascher Anstieg in den Anfangsjahren bis zum Jahre 1970. Daraufhin sinken die Ausfuhr wieder.

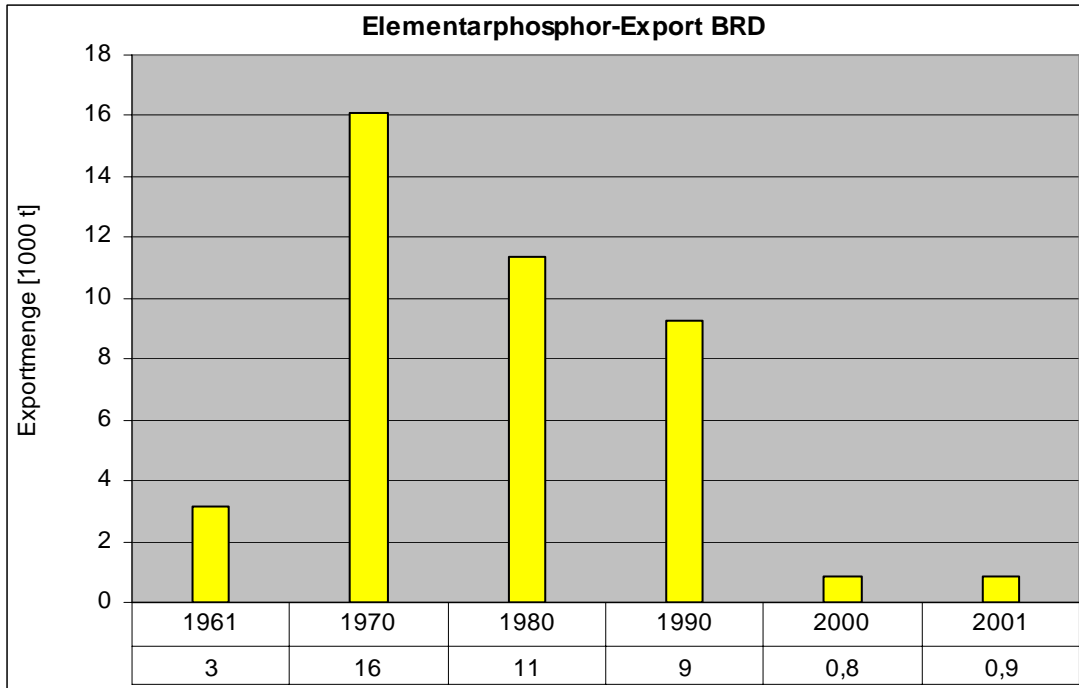


Abbildung 38: *Export an Elementarphosphor aus der Bundesrepublik Deutschland (vor 1990 nur alte Länder; 1961, 1970 u. 1980 incl. Selen) nach /StaLaBayern/*

14.4 Verbrauchsstruktur

Der **Phosphatbedarf** der Bundesrepublik Deutschland wird allein durch **Import** gedeckt, primär durch Rohphosphate, Phosphorsäure und phosphathaltige Dünger (s. Kap. 14.2).

In Abbildung 39 sind die prozentualen Anteile dieser Importgüter am **Phosphatverbrauch** der Bundesrepublik Deutschland dargestellt. Die fehlenden Anteile (1990: 7 %; 1994: 22 %) werden hauptsächlich durch Komplexdünger aus den Nährstoffkomponenten NPK (s. Kap. 9.1) gedeckt.

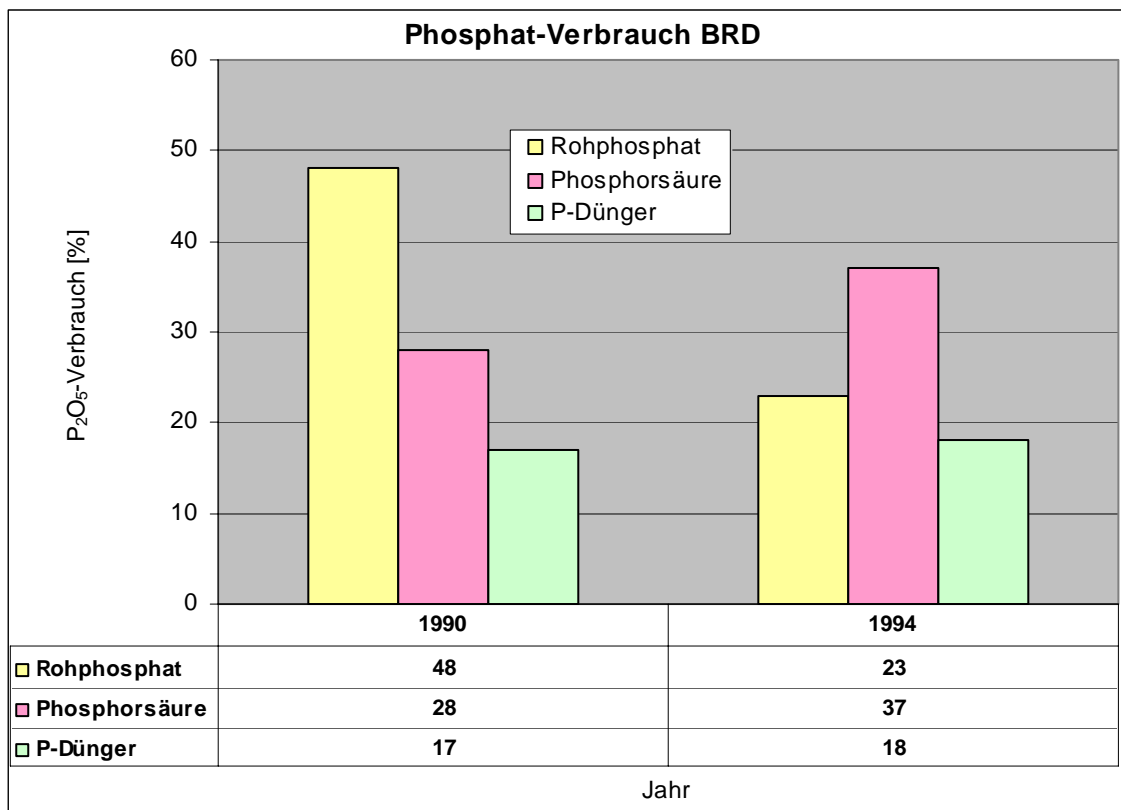


Abbildung 39: *Anteile (%) von importierten phosphathaltigen Stoffen am Phosphatverbrauch der Bundesrepublik Deutschland nach /Wagner et al., 1999/*

Während 1990 noch die importierten Rohphosphate dominierten, nahm 1994 bereits die Phosphorsäure den 1. Platz ein.

Die Tendenz des Rückgangs der **Nettoeinfuhren an Rohphosphaten** und damit der Verbrauchsanteile setzte sich über das Jahr 1994 weiter fort (vgl. Abbildung 34). Der Phosphatbedarf wird zunehmend durch importierte Phosphorsäure und fertige Düngemittel gedeckt. Die von der Düngemittelindustrie angenommene völlige Einstellung der Rohphosphat-Importe ist bisher nicht eingetreten.

Obwohl die Verbrauchsanteile der importierten **P-Dünger** von 1990 bis 1994 einigermaßen konstant blieben, nahmen die absoluten Einfuhren um ca. 25 % ab (von 104.000 t auf 75.000 t P_2O_5 - vgl. hierzu auch Abbildung 34).

Der Düngephosphat-Verbrauch nahm ab Ende der siebziger Jahre des vorigen Jh. insgesamt stark ab. Dies ist aus Tabelle 23 ersichtlich. Da in dieser Tabelle auch eine zum Verständnis anderer Zusammenhänge beitragende Aufschlüsselung auf verschiedene Düngertypen vorhanden ist, wurde der Inhalt aus Tabelle 23 in Abbildung 40 zur besseren Anschaulichkeit grafisch dargestellt. Der jeweils absolute Verbrauch ist aus dem Gesamtverbrauch und den angegebenen Verbrauchsanteilen ermittelbar.

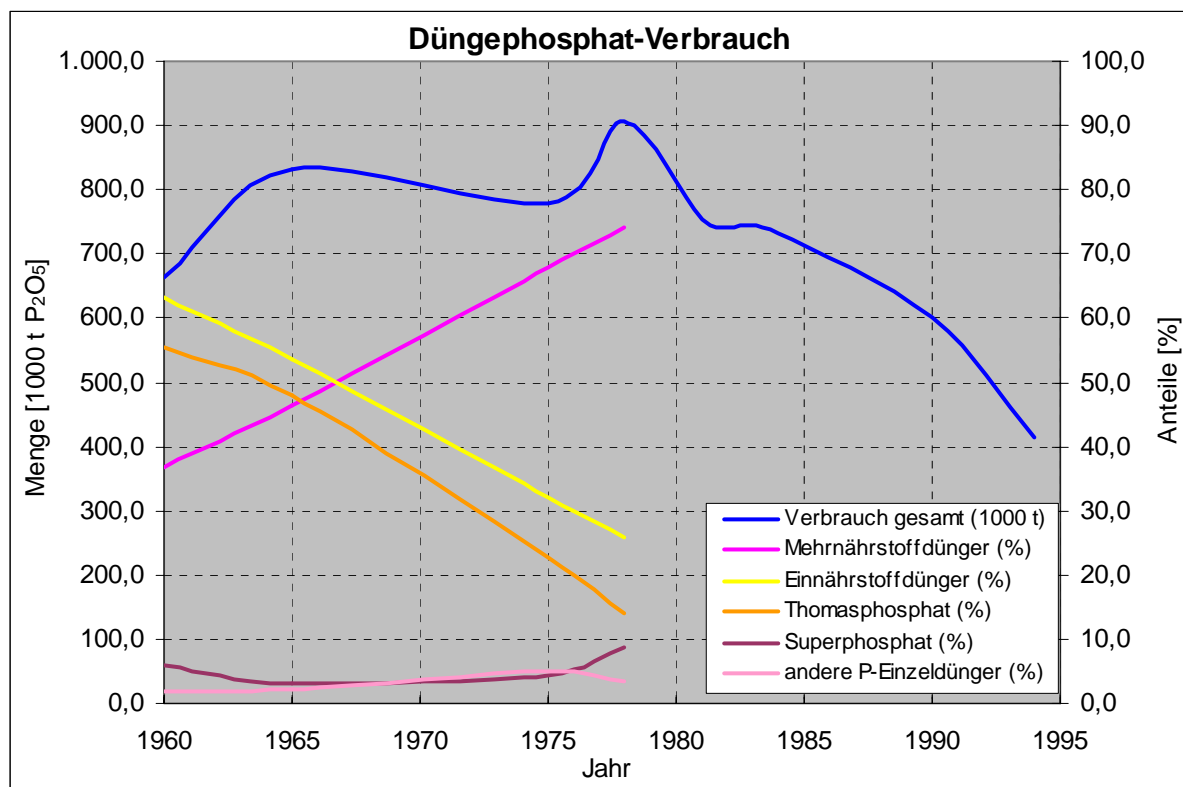


Abbildung 40: Verbrauch phosphathaltiger Düngemittel in der Landwirtschaft der BRD (vor 1990 nur alte Länder) nach /Winnacker und Küchler, 1982/, /Wagner et al., 1999/, /Baetslé, 1991/

Der starke **Rückgang des Phosphat-Gesamtverbrauchs** ist auf eine Brachlegung landwirtschaftlicher Flächen aber auch auf die Verringerung des spezifischen Verbrauchs zurückzuführen.

Deutlich zu erkennen ist die Tendenz zum verstärkten Einsatz von **Mehrnährstoffdüngern**, wie z. B. den NPK-Komplexdüngern, gegenüber den **P-Einnährstoffdüngern** (starke Abnahme des **Thomasphosphat**-Einsatzes). Die **Superphosphate** bewegen sich relativ konstant in einem Anteilsbereich von < 10 %.

In Kapitel 9.1 sind für das Düngjahr 1977/78 aus einer anderen Quelle (/Ullmann, 1979/) 644.400 t P_2O_5 an **Mehrnährstoffdünger-Verbrauch** angegeben (die Zahl deckt sich gut mit den Daten aus Abbildung 40) sowie Angaben zu einzelnen Düngerarten enthalten. Daraus leiten sich folgende Anteile am Mehrnährstoffdünger-Verbrauch ab: PK-Dünger: 35,2 %, NP-Dünger: 17,5 %, NPK-Dünger: 47,4 %.

Nach /Wagner et al., 1999/ lag der **Gesamt-Phosphatverbrauch** Deutschlands **in der Landwirtschaft** bei ca. 600.000 t P_2O_5 im Erntejahr 1989/1990 und bei 415.000 t P_2O_5 im Erntejahr 1993/94 (vgl. Tabelle 23 bzw. Abbildung 40), entsprechend einem pro-Kopf-Verbrauch von 5,1 kg.

Vergleicht man die Verbrauchsanteile aus Abbildung 39 und die Importmengen aus Abbildung 34 mit den obigen Zahlen des gesamten landwirtschaftlichen Phosphatverbrauchs aus den Erntejahren 1989/1990 und 1993/94, so ergibt sich, dass ca. 90 % des **Rohphosphatverbrauches** in der **Landwirtschaft** liegen, d. h. auf die Felder ausgebracht werden. Diese Zahl deckt sich mit den Angaben des Weltverbrauchs aus Abbildung 30. Sie ist aber nur eine Zirka-Angabe, da der Export vernachlässigt wurde und unklar ist, inwieweit Klärschlamm und Thomasphosphat in den Angaben zum gesamten landwirtschaftlichen Phosphatverbrauch berücksichtigt worden sind (der **Thomasphosphat-Verbrauch** ist gemäß Abbildung 40 stark rückläufig; der in Deutschland anfallende **Klärschlamm** enthält im Mittel 2 bis 6 % P_2O_5 und wird derzeit zu etwa 30 % in der Landwirtschaft wieder verwendet /Wagner et al., 1999/).

15 GEWINNUNG VON ROHPHOSPHATEN IN DEUTSCHLAND

In **Deutschland** wurde in einem begrenzten Zeitraum (ca. **1865 – 1927**) Phosphorit abgebaut und auch vor Ort aufbereitet (vornehmlich Waschen und Sortieren).

15.1 Standorte

Als abbauwürdige Phosphatvorkommen sind in erster Linie die **Phosphorit-Vorkommen** im Gebiet der beiden Flüsse **Lahn und Dill** im Regierungsbezirk Mittelhessen bekannt (Zusammenfluss der beiden Flüsse bei Wetzlar). Die Phosphat-Komponente der so genannten **Lahn-Phosphorite** wird von einem Karbonat-Fluor-Apatit (Francolith) gebildet.

Nachdem im Jahre **1864** die **erste Phosphorit-Lagerstätte** bei *Staffel* (westl. von Limburg) entdeckt worden war, begann ab ca. 1865 die vermehrte bergmännische Gewinnung in verschiedenen Kleintagebauen. **Mitte der 80er Jahre** wurden in mehr als 50 Betrieben bis zu **50.000 t Rohphosphat** jährlich gewonnen. Mitte der 90er Jahre des 19. Jh. kam der Abbau aufgrund schwieriger Förderbedingungen und Lieferungen aus dem Ausland zum Erliegen. Der *Verein der Dünger-Fabriken* und andere Firmen nahmen dann 1916 den Phosphorit-Abbau wieder auf, der durch die *Kriegsphosphatgesellschaft* einheitlich geregelt werden sollte (Ende 1916 Erlass der *Bundesratsverordnung betr. dem Phosphoritbergbau*).

1917 wurde die *Deutsche Phosphatgewinnungsgesellschaft mbH* mit Sitz in *Limburg/Lahn* gegründet. Im Herbst 1921 wurde die Liquidation selbiger bekannt gegeben.

Anfänglich wurde der abgebaute **Phosphorit als Dünger** eingesetzt. Wegen hoher Eisenoxid- und Tonerde-Gehalte eignen sich die *Lahn-Phosphorite* nicht für die Superphosphatfabrikation /Die deutsche Industrie, 1913/. Ab 1916 wurde deshalb damit begonnen, den abgebauten **Phosphorit nach Bitterfeld** an das Griesheim'sche Werk zu liefern. Ab 1917 wurde beispielsweise die Gesamtproduktion der *Deutsche Phosphatgewinnungsgesellschaft mbH* ins Werk *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*¹⁵ gebracht.

¹⁵ 1898 vereinigen sich die "Chemische Fabrik Elektron Aktiengesellschaft" in Griesheim (südl. von Frankfurt), die 1894 eine Anlage in Bitterfeld errichten ließ, und die "Chemikalienfabrik Mainthal" zur "Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron". 1909 kam die weltbekannte Magnesiumlegierung „Elektron“ auf den Markt

Tabelle 85 enthält **Phosphorit-Abbauorte** im Lagerstättenrevier an Lahn und Dill.

Abbauorte	Zeitraum der Förderung
Staffel	ca. 1865 - ca. 1870/80; 1917 -
Mudershausen	1870 - ca. 1885**, 1917 - 1921
Wickenstück (bei Mudershausen)*	1917 - 1921
Maiblumenlay (bei Mudershausen)*	1917 - 1919
Fichtenfeld*	1917 - 1921
Wolfsberg bei Allendorf*	1917 - 1918
Grube Bergmann (Katzenelnbogen)*	1917 - 1920
Hohlenfelder Eck*	1917 - 1919
Katzenelnbogen*	1917 - 1920 (1921)***
Weilburg	ca. 1916/17
Freienfels	1917 -
Kubach	1917 -
Edelsberg	1917 -
Dehrn	1917 -
Raum Katzenelnbogen (insges. 9 Fundorte)	1917 - 1927

* zur „Deutschen Phosphatgewinnungsgesellschaft mbH“ gehörig

**Betreiber: Heinrich Albert aus Biebrich

*** in /Phosphoritabbau, 2004/ werden an verschiedenen Textstellen zum einen 1920 als auch 1921 als Stilllegungsjahre genannt

Tabelle 85: Standorte des Phosphoritabbaus in Deutschland, Lahn-Dill-Gebiet /Phosphoritabbau, 2004/

Abbildung 41 zeigt neben weiteren Standorten die genauere Lage einiger der in Tabelle 85 aufgeführten Abbauorte.

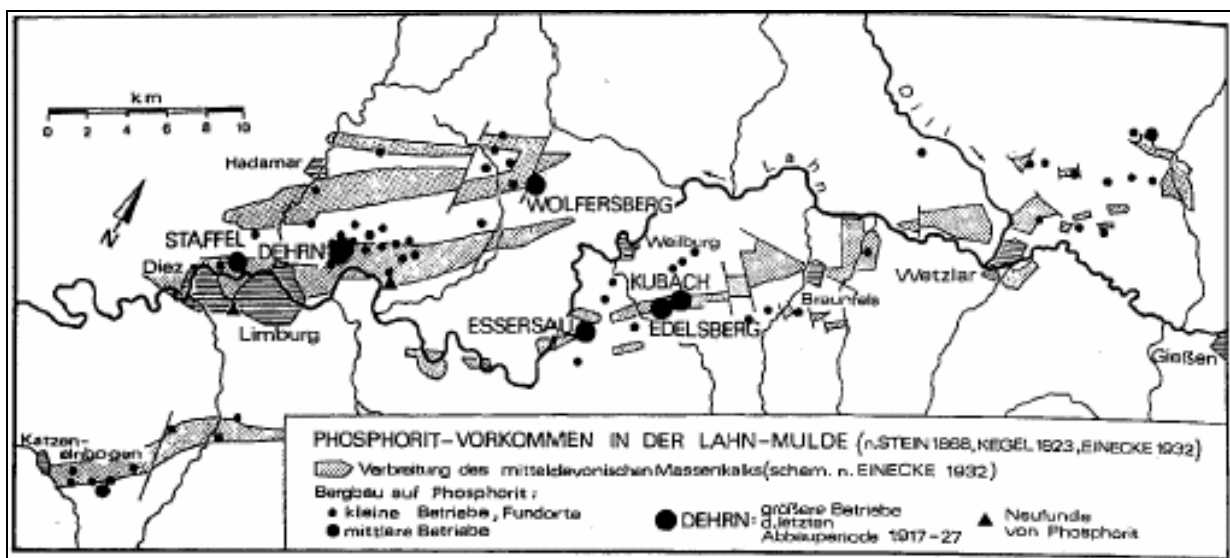


Abbildung 41: Fund- und Abbauorte von Phosphorit im Lahn-Dill-Gebiet /Germann et al., 1981/

Wie man anhand von Abbildung 41 sieht, waren an der Dill die Fundorte weit weniger häufig als an der Lahn.

15.2 Mengenaufkommen

Nach /Germann et al., 1981/ wurden im Lahn-Dill-Gebiet mindestens **750.000 t Rohphosphat** abgebaut (Zeitintegral über die Kurve von Abbildung 42).

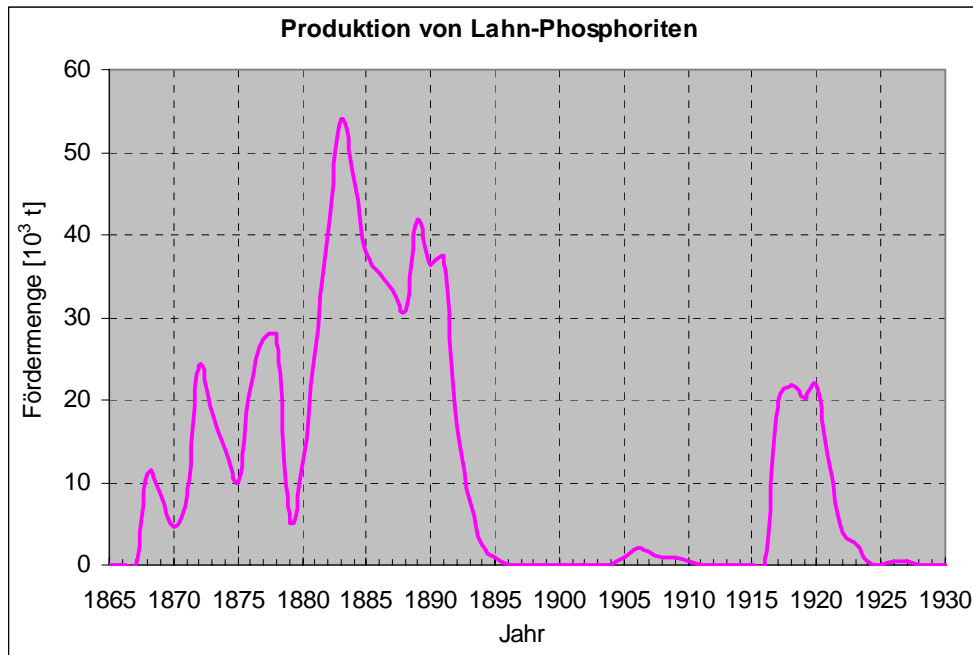


Abbildung 42: Phosphoritförderung an Lahn und Dill nach /Germann et al., 1981/

Tabelle 86 enthält Fördermengen einzelner Gruben nach /Phosphoritabbau, 2004/. Diese Angaben liegen knapp unterhalb der Fördermengen von Abbildung 42. Da die *Deutsche Phosphatgewinnungsgesellschaft mbH* wohl die Fördermajorität innehatte, scheinen die Angaben in beiden Zitatstellen in guter Übereinstimmung zu sein.

Grube	Förderjahr	Phosphorit-Förderung [t]
Mudershausen	1917 – 21	10541
Gruben der <i>Deutschen Phosphatgewinnungsgesellschaft mbH</i> *	1917	18098
	1918	20207
	1919	19141
	1920	20762
	1921	13623

* die Zugehörigkeit der Förderzahlen zur *Deutschen Phosphatgewinnungsgesellschaft mbH* wird im Text /Phosphoritabbau, 2004/ nicht explizit genannt, sie wurde vielmehr aus dem Gesamtzusammenhang geschlossen

Tabelle 86: Phosphorit-Fördermengen von Gruben im Lahn-Dill-Gebiet /Phosphoritabbau, 2004/

In /BArch, R 31.02, 6263 u. 6191/ wurden Produktionszahlen für **1936** u. **1937** gefunden: **17 t** (Raum Dresden) u. **2286 t**. Für 1938 sowie 1940 bis 1943 sind in weiteren Archivalien null t ausgewiesen /BArch, R 31.02, 10024; 10052 R24/52; 10054 R24/52; 10027 R24/47/.

16 VERARBEITUNG VON ROHPHOSPHATEN IN DEUTSCHLAND

16.1 Methodik der Datenerfassung

16.1.1 Datenquellen

Die Erfassung **statistischer Daten** über die **Erzeugung, Handel und Verarbeitung von Rohphosphaten in Deutschland** erfolgte in erster Linie anhand von Primärliteratur, vor allem aus Datenblättern und - in geringerem Umfang - aus herausgegebenen Druckschriftenreihen der staatlichen statistischen Ämter. Ergänzt wurden diese Datenquellen durch Angaben aus der wirtschaftlichen und chemisch-historischen Fachliteratur (dies vor allem bei Produktion, Verbrauch und Handel mit Phosphatdüngern). Folgende Quellen wurden primär herangezogen:

- bis 1900: Kaiserliches Statistisches Amt
- 1900 – 1945: Statistisches Reichsamt
- 1945 – 1989 (BRD): Statistisches Bundesamt
- 1945 – 1989 (DDR): Staatliche Zentralverwaltung für Statistik
- 1989 – dato Statistisches Bundesamt

Für die Bundesrepublik Deutschland erfolgten die Recherchen zum größten Teil im *Bayerischen Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung* in München, ergänzt durch Aufträge an das *Statistische Bundesamt*, Wiesbaden. Recherchen für die Zeit vor 1945 sowie die DDR erfolgten ausnahmslos in den *Abteilungen Deutsches Reich und DDR* im *Bundesarchiv* in Berlin.

Das *Bundesarchiv* wurde 1952 in Koblenz gegründet. 1990 erfolgte die Vereinigung mit den *zentralen Archiven der DDR*. In der Liegenschaft *Berlin-Lichterfelde*, Finckensteinalle 63 (1873 als Kadettenanstalt gegründet, 1933 Einzug der „Leibstandarde SS Adolf Hitler, 1945 – 1994 amerikansches Kasernengelände), wurden im Zeitraum von 1994 bis 1998 u. a. die Bestände *Deutsches Reich und DDR* untergebracht sowie eine wissenschaftliche Spezialbibliothek errichtet.

16.1.2 Die amtliche Statistik in Deutschland

Als eigenständiger und institutionalisierter Bereich entwickelte sich die **Statistik in Deutschland** in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Es entstanden *Statistische Büros* und *Landesämter* (die größten 1805 in Preußen, 1820 in Württemberg, 1831 in Sachsen, 1833 in Bayern).

Eine **amtliche gesamtdeutsche Statistik** entwickelte sich erstmalig im *Deutschen Zollverein*, dessen Zentralbüro ab 1834 die Abrechnung gemeinschaftlicher Zolleinnahmen zu bearbeiten hatte. Über den Einsatz einer „Kommission zur weiteren Ausbildung der Statistik des Zollvereins“ wurde 1872 in Berlin durch Reichskanzler Bismarck das „**Kaiserliche Statistische Amt**“ gegründet. Durch Erlass vom 30. November 1918 erfolgte die Umbenennung in **Statistisches Reichsamt**. Zu keiner Zeit war es unabhängig, sondern unterstand von 1872 – 1879 dem Reichskanzleramt, von 1879 – 1917 dem Reichsamt des Innern und von 1917 – 1945 dem Reichswirtschaftsministerium.

Die Berliner Dienstgebäude befanden sich anfänglich im Neuen Packhof 5, seit Herbst 1872 in der Unterwasserstraße, ab 1876 am Lützowufer 6 – 8, 1925 – 1934 außerdem am Kurfürstendamm 193 – 194, seit 1935 im ehemaligen Karstadt-Verwaltungsbau in der Neuen Königsstraße 27-37 und von 1944 – 1945 in der Klosterstraße 80 – 85. Ab 1943 kamen 11 Außenstellen im gesamten Reichsgebiet hinzu. Zu Beginn des zweiten Weltkrieges hatte sich das Personal des Amtes gegenüber 1914 mehr als versechsfacht: ca. 5000 Personen, darunter 200 Wissenschaftler.

Die **Aufgaben** blieben bis 1945 im Wesentlichen unverändert:

1. Sammeln, Prüfen, Bearbeiten und ggf. Veröffentlichen von Material auf Basis von Gesetzen oder Anordnung des Reichskanzlers
2. Aufstellen statistischer Nachweise und gutachtliche Berichterstattung

1934 wurde mit der Auflösung des *Preußischen Statistischen Landesamtes* das ausgewogene Verhältnis zwischen Reichs- und Landesstatistik gestört. Dennoch bestand weiterhin eine Zersplitterung der Aktivitäten, die sich in einer unkoordinierten Vielzahl statistischer Erhebungen äußerte.

Die **Verwaltungsstruktur** des Statistischen Reichsamtes blieb im Grunde bis zum Ende seines Bestehens im April 1945 bestehen, auch wenn es einiges an Umorganisation gab. 1929 gab es beispielsweise insgesamt acht Abteilungen mit durchschnittlich 10 Sachgebieten (Abteilung II: *Handels- und Verkehrsstatistik*; Abteilung VIII: *Allgemeine Wirtschaftsstatistik*. Im April 1938 kam es zur Verselbständigung der *Abteilung VII Industrielle Produktionsstatistik* als *Reichsamt für wehrwirtschaftliche Planung*. Am 1. April 1940 erfolgte die Rückgliederung (jetzt Abteilung VIII). Unter den zentralen Sachgebieten, welche dem Präsidenten unmittelbar unterstellt waren, hat die *Statistische Leitstelle für die Lenkungsbereiche* (errichtet am 10.09.1943) bezüglich der Rohphosphat-Verarbeitung zu Elementar-

Phosphor Bedeutung, denn vom *Statistischen Zentralreferat im Lenkungsbereich Chemie* die relevante Daten erhoben wurden.

Größere Auswirkungen auf die Arbeit des Amtes hatten die **Kriegsverhältnisse**. So gab es Prioritätsverschiebungen mit Bevorzugung volkswirtschaftlicher Kräftebilanzen, Schaffung neuer Aufgabenfelder (z. B. Statistik der Luftkriegsschäden) und Vernachlässigung der Außenhandelsstatistik. Während des Krieges blieben die Statistiken meist unveröffentlicht.

Wie jedes statistisches Amt publizierte auch das Statistische Reichsamt seine statistischen Erhebungen, insofern sie für die Öffentlichkeit bestimmt waren. Es gab umfassende Druckschriftenreihen und eine Fülle von Einzelschriften. Zu den wesentlichen **Publikationsreihen** zählten: „Statistik des Deutschen Reiches“, „Vierteljahreshefte zur Statistik des Deutschen Reiches“, Monatliche Nachweise über den Außenhandel Deutschlands (ab 1939 „Der Außenhandel Deutschlands“).

Zu erwähnen ist noch, dass das Arbeitsgebiet des Statistischen Reichsamtes nicht die gesamte Reichsstatistik umfasste. Manche Bereiche wurden von anderen Fachgebieten bearbeitet (Reichsamt des Innern, Auswärtiges Amt, Reichspostministerium, Reichseisenbahnamt, Reichsverkehrsministerium, Reichsgesundheitsamt, Reichspatentamt, Deutsche Reichsbank, Biologische Reichsanstalt u. a.)

International nahm die deutsche Statistik einen führenden Platz ein. Auf den *Internationalen Statistischen Kongressen* und im *Internationalen Statistischen Institut* (gegr. 1885) war Deutschland ständig in Wort und Schrift vertreten .

Nach Ende des Zweiten Weltkriegs im Jahr 1945 entstand 1946 in Hamburg ein **Statistisches Amt** der britischen Besatzungszone. In der amerikanischen Zone wurden im Einklang mit den Prinzipien des staatlichen Aufbaus statistische Landesämter errichtet, deren Arbeiten von einem Statistischen Ausschuss beim Länderrat der amerikanischen Besatzungszone in Stuttgart koordiniert wurden. Mit dem Zusammenschluss der britischen und amerikanischen Besatzungszonen wurde das **Statistische Amt des Vereinigten Wirtschaftsgebietes** errichtet (1948), aus dem nach der Gründung der Bundesrepublik Deutschland (1949) das **Statistische Bundesamt** hervorging.

Anfang der fünfziger Jahre konnte die amtliche Statistik an das fachliche und technische Know-how der Vorkriegszeit anknüpfen.

Für das Gebiet der späteren **DDR** wurde 1945 die **Deutsche Zentralverwaltung für Statistik** in der Sowjetischen Besatzungszone (**Statistisches Zentralamt**) gegründet. Parallel dazu wurden statistische Landesämter und statistische Kreisämter aufgebaut. In den Jahren 1950 und 1952 erfolgte – u. a. infolge der Gebietsreform (Auflösung der Länder und Bildung von 15 Bezirken) – die Zentralisierung der amtlichen Statistik der ehemaligen DDR. Die Unterstellung aller statistischen Ämter unter die Leitung des Statistischen Zentralamtes führte zu einer Vereinheitlichung der Methoden und Verfahren. Diese zentralisti-

sche Organisation bestand aus dem Statistischen Zentralamt in Berlin-Ost sowie 15 Bezirks- und 223 Kreisämtern. Sie wurde bis zum Beitritt der DDR zur Bundesrepublik Deutschland am 3. Oktober 1990 im Wesentlichen beibehalten. Der Umfang der veröffentlichten statistischen Ergebnisse entsprach bei weitem nicht dem im früheren Bundesgebiet.

Mit der deutschen Vereinigung am 3. Oktober 1990 galten auch in den neuen Ländern und in Berlin-Ost unmittelbar die Statistikgesetze der Bundesrepublik Deutschland. Bereits seit Januar 1991 werden alle Statistiken in den neuen Ländern und Berlin-Ost nach den Konzepten und Methoden der Bundesstatistik durchgeführt. Ein Teil der Beschäftigten des Statistischen Amtes der ehemaligen DDR wurde zur Wahrnehmung von Bundesaufgaben dem Statistischen Bundesamt zugeordnet. Alle anderen Beschäftigten wurden gemäß Einigungsvertrag in das Gemeinsame Statistische Amt der neuen Bundesländer (GeStAL) übernommen. Dieses Amt übernahm bis Ende 1991, das heißt bis zur Einrichtung funktionsfähiger statistischer Ämter in den fünf neuen Bundesländern, die Aufgaben der Länder.

Heute bestehen in der Bundesrepublik Deutschland das **Statistische Bundesamt**, **16 statistische Ämter der Länder** und rund **100 selbständige statistische Ämter** in Städten und kommunalen Dienststellen. Sie bearbeiten den größten Teil der Bundes-, Landes- und Städtestatistik /BArch, R 24, 1975/, /BArch, R 24, 1982/, /StaBa, 2004/, /Roeske, 1978/, /Roeske, 1985/.

16.1.3 Die Überlieferung der Dokumente

In der Berliner Zentrale des Statistischen Reichsamtes waren infolge eines Bombentreffers am 19.05.1944 schwere **Verluste an Dokumenten** zu verzeichnen. Bei der Sprengung des Gebäudes 1945 gingen die Zentralregistratur vollständig und von den 200.000 Bde. der Bibliothek ca. 10 % verloren. Verluste gab es infolge der Kriegswirren auch in den Außenstellen. In der sowjetischen Besatzungszone wurde zudem vieles nachträglich vernichtet.

Erhalten geblieben sind Teile der Bestände der Abt. V (Finanz- und Steuerstatistik), Abt. VI (Allg. Wirtschaftsstatistik), Abt. VII (Landwirtschafts-, Forst- und Fischereistatistik), Abt. VIII (Industrielle Produktionsstatistik). Von den Akten der übrigen Abteilungen sind nur geringe Bestände vorhanden geblieben.

Ohne der Überlieferungsgeschichte an dieser Stelle im einzelnen nachzugehen (manche Bestände wechselten auch aufgrund von Aktionen einzelner Personen die Besatzungszonen, so z. B. Akten aus Weimar und Dargun über Schwerin nach Hamburg) gelangten schließlich viele der den Krieg überdauernden Akten ins *Zentrale Staatsarchiv der DDR* in Potsdam und in das *Bundesarchiv* in Koblenz. Beide Bestände wurden 1990 wie in Kap. 16.1.1 beschrieben im **Bundesarchiv** vereinigt (der Umzug von Potsdam u. Coswig in das jetzige Areal in *Berlin-Lichterfelde* erfolgte 1994).

16.1.4 Auswertung aufgefundener Archivalien

Die Kenntnisse über die **Grundstruktur der amtlichen Statistik** in Deutschland (vgl. Kap. 16.1.2) waren Voraussetzung für die Recherchearbeiten im *Bundesarchiv*. So waren beispielsweise für die Quellen-Suche die Abteilungsstrukturen des Statistischen Reichsamtes von Bedeutung. Gleiche Vorlagen und Erfassungsstrukturen zwischen der Industriellen Produktionsstatistik (Abt. VIII) des *Statistischen Reichsamtes* und des *Reichsamtes für wehrwirtschaftliche Planung, Referat Chem. Industrie* erklären sich durch die Zuständigkeitsänderungen in der Zeit von 1938 und 1945.

Relativ breit überliefert sind in den archivalischen Quellen statistische Angaben zur Rüstungs- und Kriegswirtschaft (wehrwirtschaftliche Planung, Rohstoffbedarf und –versorgung). Zum Thema **Rohphosphate** waren damit die Jahre zwischen 1936 bis 1945 relativ gut abgedeckt. Daten zu den Jahren vorher konnten durch Einsichtnahme in Publikationsreihen (vor allem „Statistik des Deutschen Reiches“) ermittelt werden.

Zu einem großen Teil wurden auch bisher **noch nicht aufbereitete Datenbestände**, d. h. von einzelnen Betrieben ausgefüllte Fragebogen („Produktionserhebung in der gewerblichen Wirtschaft“) über Beschäftigungsstand, Produktionsmengen, Rohstoffbedarf usw. zur Erstellung der industriellen Produktionsstatistik von uns **eingesehen und ausgewertet**. Diese Akten waren nach Industriezweigen geordnet (Ch 11: „Fragebogen über die Industrie des Phosphors, Herstellung von Phosphor, Phosphorsäure und ihren Salzen sowie Phosphatdüngemitteln“).

Bezüglich der „**Industrie des Phosphors**“ (CH 11) wurden alle verfügbaren Unterlagen beschafft und eingesehen. Die Nummerierung der einzelnen Fragebögen lässt erkennen, dass die diesbezüglichen Archivalien bei weitem nicht vollständig erhalten sind. Ein Aktenbestand war zwar entsprechend den Aufzeichnungen im „Findbuch“ vorhanden, aber im Archiv nicht auffindbar.

In etliche Akten erfolgte eine generelle Einsichtnahme zum ersten Mal, darunter auch handgeschriebene Manuskripte und Bögen.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Aussagen in den amtlichen Statistiken nicht zwangsläufig die **Realität** abbilden. Gerade die Produktionsstatistik basiert auf Informationen aus den einzelnen Betrieben. Jeder Unternehmer konnte unter dem Vorwand des „Geschäftsgeheimnisses“ trotz staatlich verordneter Auskunftspflicht entscheidende Angaben für sich behalten. Zwar entstanden in den meisten Großbetrieben und Banken volkswirtschaftliche und statistische Abteilungen, aber dennoch muss mit einer gewissen Lückenhaftigkeit und Unvollständigkeit gerechnet werden.

In der Zeit von 1933 bis 1945 sind durch eine massive Ausweitung der statistischen Tätigkeiten viele neue Dienststellen entstanden, die eine Unzahl statistischer Erhebungen („Sintflut statistischer Fragebogen“) durchführten. Diese Erhebungen waren nicht immer

miteinander koordiniert und es gab methodisch-technische Mängel. Dem sollte 1939 durch Schaffung eines Statistischen Zentralausschusses begegnet werden.

Meist stimmen Daten aus **unterschiedlichen Quellen** überein. Ausnahmen zeigten jedoch auch unterschiedliche Zahlenwerte zum selben Gegenstand. In solchen Fällen wurde durch Vergleich mit anderen Jahren bzw. mit weiterem Zahlenmaterial des betreffenden Jahres die am plausibelsten scheinende Variante übernommen.

Eine Bereinigung des Zahlenmaterials, die die Daten auf das **Gebiet der heutigen Bundesrepublik** Deutschland bezieht, wurde nicht durchgeführt, zumal sich dieses in der Bilanz über den Gesamtzeitraum bis 2005 nicht relevant niederschlagen würde. Während der beiden Weltkriege veränderte sich die Reichsgrenze ständig. Eroberte Gebiete und Besatzungsareale (z. B. Protektorat Böhmen und Mähren) wurden in die Bilanzen mit einbezogen. Falls eine Datenbereinigung ohne größeren Aufwand möglich war, wurde diese vorgenommen.

Aufgrund der Fülle des vorhandenen Datenmaterials und der Tatsache, dass die gefundenen Quellen für die gestellte Aufgabe hinreichend waren, wurden in die Recherche nur Archivalien des *Statistischen Reichsamtes* einbezogen. Andere evtl. relevante Bestände, wie R 3101: Reichswirtschaftsministerium, R 1501: Reichsamt des Innern (nach Sachgruppen geordnet) – Bandreihe: Nachrichten für Handel und Industrie, R3: Reichsministerium für Rüstung und Kriegsproduktion, Zeitschriftensammlung (u. a. Weimaer Republik), wurden nicht ausgewertet.

Die folgenden Abbildungen sollen anhand von Beispielen die Informationen und Aussagen des obigen Textes illustrieren und verständlicher machen. Es handelt sich in Abbildung 43 bis Abbildung 46 um das Beispiel von 4 Seiten eines 29 Seiten umfassenden „Fragebogens über die Industrie des Phosphors“, ausgefüllt von der I. G. Farbenindustrie, Betriebsort *Piesteritz*.

In Abbildung 47 ist ein handgeschriebener Erfassungsbogen aus dem Reichsamt für wehrwirtschaftliche Planung, Referat chemische Industrie zu sehen. Aufgeschrieben sind die Gewinnung, Einfuhr, Vorräte, Verbrauch von Rohphosphaten. Der Begriff „Rohphosphate effektiv“ drückt aus, dass es sich um Bruttoangaben handelt, d. h., sich die angegebenen Mengen nicht auf den P_2O_5 -Gehalt beziehen.

In Abbildung 48 ist das Titelblatt eines Sondernachweis zur Publikations-Reihe “Der Außenhandel Deutschlands” (vgl. Kap. 16.1.2) von 1944 zu sehen. In diesem Nachweis finden sich die letzten Angaben zu Rohphosphat-Importen aus der Zeit vor 1945.

Abbildung 49 zeigt eine graphische Darstellung des Statistischen Reichsamtes über Rohphosphatverbrauch, Bestände und Einfuhrüberschuss von 1939 bis 1943.

In Abbildung 50 ist die Einfuhr von Rohphosphaten für die Jahre 1901 bis 1905 auf einem Blatt der Publikationsreihe “Statistik des Deutschen Reiches” zu sehen.

Behr, Piesteritz/Elbe

Statistisches Reichsamt
Abteilung VII
Industrielle Produktionsstatistik

Nr. 4

Ch 11

Produktionserhebung
in der gewerblichen Wirtschaft
für das Kalenderjahr 1936

Fragebogen über die Industrie des Phosphors
Herstellung von Phosphor, Phosphorsäure und ihren Salzen
sowie Phosphatdüngemitteln

Die Produktionserhebungen erfolgen ausschließlich zu volkswirtschaftlichen Zwecken. Die Antworten der einzelnen Betriebe werden auf das strengste geheimgehalten. Veröffentlicht werden nur zusammengefasste Ergebnisse, aus denen keinerlei Rückschlüsse auf die Verhältnisse des einzelnen Betriebes gezogen werden können und gegen deren Veröffentlichung auch sonst keine Bedenken bestehen. Zur Ausfüllung des Fragebogens sind Sie auf Grund der Verordnung über Auskunftspflicht vom 13. Juli 1923 (Reichsgesetzbl. I S. 723 ff.) verpflichtet.

An das
Statistische Reichsamt
Abteilung VII
Berlin 62
Klosterstraße 80/85

27.4.37.
30.4.
10.5

Hiermit wird der Fragebogen zurückgeschickt.
Ich — Wir — versichere(n), den Fragebogen nach bestem Wissen und Gewissen beantwortet zu haben.
Der Fragebogen wurde nicht ausgefüllt*):
a) weil der Betrieb im ganzen Jahre 1936 stillgelegt hat;
b) weil nicht der durch diesen Fragebogen erfasste Produktionszweig (Industrie des Phosphors), sondern
betrieben wird.

Oppau, den *15. April* 1937.
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
(Unterstützt)
M. Winkler

*) Nichtzutreffendes durchstreichen!

EM

KOPIE AUS DEM BUNDESARCHIV

Abbildung 43: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors (CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Titelseite

D. Wie groß war die Zahl der Ende Juni 1936 beschäftigten männlichen Personen in folgenden Altersklassen?*)

R.S.	unter 18 Jahren	18 bis unter 35 Jahren	35 bis unter 45 Jahren	45 Jahre und darüber	Zusammen
1. Männliche technische Angestellte (einschl. Meister, Werkmeister und Laboranten)	1010	-	13	11	37 38
2. a) Männliche gelernte Arbeiter)	1021	5	60	20	122
b) Männliche angeleitete Arbeiter)	1022	2	24	8	48

Handwritten: Gesamt 180
 44.500 +
 40.798 = 9,7%
 43.600 + 24.700 = 68.300
 900 + 1000 = 1900
 44.500 + 200 = 44.700

Superphosphatfabrik, Phosphorsäure- und Phosphorbetrieb
 Rohstoffverbrauch*)

II. Wieviel — auch von eigenen (nicht durch diesen Fragebogen erfassten) Betrieben oder Betriebsabteilungen — bezogene Ausgangsstoffe sowie Chemikalien sind im Jahre 1936 in Ihrem Phosphat- oder Phosphorbetrieb auf die unter Frage V und VI anzugebenden Erzeugnisse verarbeitet worden?

BR.	R.S.	Menge	mit einem Inhalt an Tricalciumphosphat	Wert*) in R.M.
A. Rohphosphate (zum Aufschluss oder zur Vermahlung):				
a) inländischer Herkunft:				
2043	2001	17 t	9 t	370
b) ausländischer Herkunft*)				
2043	2002	132 237 t	97 077 t	3 406 980
und zwar aus:				
		244	97 081 t	12.440 t Pelleten
	2010			
	2011			
	2012			
	2013			
	2014			
	2015	3 429 t	2 294 t	73 380
	2016			
	2017	128 808 t	94 778 t	3 333 600
	2018	87 250 t	67 978 t	2 095 600
	2019			
	2020	129 532 t	95 105 t	3 342 956

Handwritten: 25744
 79.402 t
 17.526 t
 7.876 t = 9,7%
 6180
 2676
 737%
 258,09/4
 66,8%
 73,4%
 70,8%
 43.600 t
 Von der Gesamtmenge Rohphosphaten wurden nicht auf Düngemittel, sondern auf Phosphor, Phosphorsäure und ihre Salze verarbeitet?

Erläuterungen:

- Zu Frage I D: Verwaltungspersonal, kaufmännische Angestellte, ungelernete Arbeiter und Gehilfen bleiben hier unberücksichtigt. Bei der Aufteilung nach Altersklassen ist das Lebensjahr zugrunde zu legen, das am 31. März 1936 vollendet war.
- Zu Frage I D 2a: Unter gelernten Arbeitern (Facharbeitern, Industriehilfsarbeitern) sind solche Arbeiter zu verstehen, die in einer 3- oder 4jährigen Lehrzeit planmäßig in Werkstatt und Schule für ein bestimmtes, in sich abgeschlossenes Arbeitsgebiet ausgebildet und damit fähig sind, Arbeiten ihres Berufes selbständig und sachgemäß nach Muster wie auch nach Zeichnung auszuführen. Dazu gehören auch Vorarbeiter und Facharbeiter, Einrichter, Kontrollanten u. a. m., soweit sie nicht Werkmeister sind oder meistersähnliche Stellungen bekleiden.
- Zu Frage I D 2b: Zu den angeleiteten Arbeitern gehören hochqualifizierte, besonders zuverlässige Betriebsratsmitglieder, auf selbständigen, wichtigen Arbeitsstellen oder mit besonderen Funktionen oder in gehobener Stellung, die diese Fähigkeiten in einer Anlernzeit von mindestens 3 Monaten erworben haben.

Zu Frage II:

- Es sind diejenigen Stoffe und Mengen anzugeben, die Sie im Jahre 1936 tatsächlich verbraucht (verarbeitet) haben — einzeln ob die Verarbeitung für eigene Rechnung oder für fremde Rechnung in Lohn stattgefunden hat —, nicht aber diejenigen Mengen, die im Erhebungs-jahr bezogen, aber nicht verarbeitet worden sind. Rohstoffe, die für eine andere in Lohnauftrag arbeitende Firma eingekauft wurden, sind nicht von der einkaufenden Firma, sondern nur von dem verarbeitenden Betrieb anzugeben. Den Mengenangaben ist stets das reine Warengewicht zugrunde zu legen, sofern nicht der Reingehalt zusätzlich gefragt wird. Das Gewicht der Umhüllungen ist stets abzuziehen.
- Die Werte sind nach den tatsächlichen Einkaufspreisen frei Wert (einstf. erfassten Stoffe und bezahlter Verpackung, abzgl. Rabatt) zu berechnen. Für die aus eigenen Werken bezogenen oder in Lohn verarbeiteten Mengen ist der Marktpreis zugrunde zu legen. Sofern dieser in Ausnahmefällen nicht zu ermitteln ist, ist der Werterrechnungspreis anzugeben. In diesen Fällen ist eine besondere Kennzeichnung erforderlich. Falls die Werte der in Lohn verarbeiteten Stoffe nicht bekannt sind, sind sie von der Firma, in deren Auftrag die Verarbeitung vorgenommen wird, zu erfragen und vom Lohnverarbeiter einzuführen.
- Waren, die nach der Einfuhr im Inland bereits einer Ver- oder Verarbeitung erfassten haben, gelten nicht als vom Ausland bezogen.

- 4 -

KOPIE AUS DEM BUNDESARCHIV

Abbildung 45: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors(CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Seite 4, Rohstoffverbrauch aus inländischer und ausländischer (USA und Rußland) Herkunft

Bsp.	RZ.	Insgesamt		davon an das Ausland oder an Ausfuhrhändler	
		Menge	Wert in R.M. ¹²⁾	Menge	Wert in R.M. ¹²⁾
7. Diamorphosphat:					
a) zu technischen Zwecken	4028	2 703 645 kg	736.608	1 081 000 kg	293 547
b) zur Herstellung von Voll- düngern	4029	3 120 245 kg	850.146	2 280 000 kg	619 136
8. Calciumphosphate:					
a) zu technischen Zwecken	4030	kg		kg	
b) zur Herstellung von Voll- düngern	4031	kg		kg	
9. Natriumpropyrophosphat	4032	kg		kg	
10. Hypophosphite	4033	kg		kg	
11. Andere Phosphate (Meta- phosphate u. ä.) insgesamt	4034	kg		kg	
D. Phosphor und andere bisher nicht genannte anorganische Phosphorverbindungen:					
1. Phosphor elementar:					
a) gelb	8172 4041	139 550 kg	206 534	— kg	—
b) rot	8169 4042	— kg	—	— kg	—
2. Phosphortrioxyd	4043	1.327 kg	1045	— kg	—
3. Phosphorpentoxyd	4044	2.065 kg	3.886	50 kg	94
4. Phosphorochlorid	4045	— kg	—	— kg	—
5. Phosphortrichlorid	4046	— kg	—	— kg	—
6. Phosphorpentachlorid	4047	— kg	—	— kg	—
7. Phosphorbromide	4048	— kg	—	— kg	—
8. Phosphorsulfide	4049	— kg	—	— kg	—
9. Phosphide	4050	— kg	—	— kg	—
10. Ferrumphosphor	4051	3 132 640 kg	540 255	1 629 432 kg	256 147
11. Sonstige anorganische Pho- sphorverbindungen	4052	— kg	—	— kg	—
E. Sonstige Erzeugnisse und Nebenprodukte:					
1. Kieselfluorwasserstoffsäure, ber. auf H ₂ SiF ₆	4061	— kg	—	— kg	—
2. Kieselfluornatrium	4062	239 473 kg	—	— kg	—
3. Kohlenoxyd	4063	— kg	140 670	— kg	—
4. Sonstige insgesamt	4064	— kg	—	— kg	—
F. Gesamtwert. (VIIA—E)	4100	—	16.453.656	—	1 380 716

2. Auftragsbearbeitung 2.23.4. gelb!

Erläuterung:
¹²⁾ siehe Seite 13.

— 15 —

KOPIE AUS DEM BUNDESARCHIV

Abbildung 46: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Statistisches Reichsamt, Abteilung VII, Industrielle Produktionsstatistik: Fragebogen über die Industrie des Phosphors(CH 11), Nr. 4 aus dem Jahre 1936, I. G. Farbenindustrie, Werk Piesteritz, Seite 15

Reichsamt für wehrowirtschaftliche Planung Referat: Chemische Industrie		<u>Rohphosphate</u> effektiv		Bl. Nr. 442 Jahr 1937	
		t	t	t	t
<u>Gewinnung:</u>			2.286,	<u>Verbrauch:</u>	
				Herst. v. Superphosphat	462.200 ¹⁾
				Mischschl. v. Rohphosphat	
				elektrolytisch	157.300 ¹⁾
				naß	43.560 ¹⁾ / 194.862 ¹⁾
				Herst. v. Rheinischphosphat	84.199 ¹⁾
				Herst. v. Nitrophosphate i. d.	147.390 ¹⁾
				Hochofenindustrie	168.702 ¹⁾ / 1.059.303 ¹⁾
<u>Einfuhr:</u>			1.000.910,	<u>Abfuhr:</u>	
T. St. v. Amerika		308.764,			
Franz. Kolonien		208.475,			
Algerien		150.459,			
Tunisien		125.785,			
K. d. F. West-Rep.		82.855,			
Schweiz		70.428,			
Frankreich		27.094,			
Kont. Amerika		18.609,			
Ägypten		8.277,			
<u>Vorräte am Jahresanfang:</u>		494.300 ²⁾		<u>Vorräte am Jahresende:</u>	
- Vorräte am Jahresende			466.000 ²⁾	466.000 ²⁾	
<u>Vorratentnahme:</u>			28.300,		
Saldo:			25.807,		
			<u>1.057.303</u>		
				<u>1.057.303</u>	

Kopie aus dem Bundesarchiv

1) Mittg. d. Syndikats
 2) " " Überwachungsstelle

G. H. f. Schlichte 10/37
 G. H. f. f. 28.1.37

Abbildung 47: Archivalie aus dem Bundesarchiv, Reichsamt für wehrowirtschaftliche Planung, Referat chemische Industrie: handgeschriebener Erfassungsbogen aus dem Jahre 1937, Rohphosphate effektiv, Blatt-Nr. 442, Gewinnung, Einfuhr, Vorräte, Verbrauch

Tabelle I. Spezialhandel im Jahre 1905
Spezialhandel. Einfuhr

Nr.	Warengruppe Warengattung	1905		1904		1903		1902		1901		1900		
		Einfuhrwert M.	dz	1000 M.	dz	1000 M.	dz	1000 M.	dz	1000 M.	dz	1000 M.	dz	1000 M.
	feine Eisenwaren	f. l. dz												
256	Gehworen (6 e 3 a)	245	7 530	1 843	6 680	908	8 492	1 163	6 610	992	6 648	984	6 477	972
257	Gebohle, vernickelt oder mit Bleimanteln, Kupferlingen (6 e 3 a)	155	50	8	35	5	26	4	47	7	5	18	23	4
258	Spieleguss aus Eisen (6 e 3 a)	140	7	1	24	3	10	1	7	1	18	2	18	3
259a	Maren aus schmiedbarem Eisen (6 e 3 a)	200	19 615	3 928	16 615	3 738	15 135	3 386	15 328	3 571	16 196	3 856	15 029	3 682
259b	Mahmaschinen ohne Gestell und Teile davon (6 e 3 a)	245	21 715	5 320	23 192	5 682	17 036	4 174	14 999	3 449	10 273	3 743	19 554	4 568
259c1	Jahrräder aus schmiedbarem Eisen ohne Verb. mit Antriebsmaschinen; eiserne Jahrradteile außer Antriebsmaschinen und Teilen von solchen (6 e 3 a)	450	2 816	1 266	2 211	977	2 152	984	2 291	1 170	2 500	1 519	3 847	3 272
259c2	Motorjahrräder (6 e 3 a)	900	645	581	709	638	492	443	166	166	42	50		
259d	Messerwaren und Schneidwerkzeuge, feine, außer chirurgischen Instrumen- ten (6 e 3 a)	900	1 031	928	881	793	839	755	889	356	950	318	996	349
259e	Schreib- und Rechenmaschinen (6 e 3 a)	1 200	1 586	1 903	1 641	2 051	1 340	1 675	1 159	1 333	966	1 111	641	2 244
260	Spieleguss aus schmiedbarem Eisen (6 e 3 a)	140	813	44	258	36	179	25	199	28	183	26	178	25
261	Gewehre für Kriegszwecke (6 e 3 a)	904	28	25	61	62	23	32	54	76	897	1 256	120	168
262	Jagd- u. Luftpistolen; Gewehrteile (6 e 3 a)	1 005	1 893	1 903	1 548	1 615	1 354	1 489	1 449	1 594	1 329	1 528	1 682	1 682
263	Näh-, Stich-, Stopfnadeln, Nähmaschinen- nadeln (6 e 3 a)	5 868	115	617	99	560	113	531	90	180	106	217	118	243
264	Schreibfedern aus unedlen Metallen (6 e 3 a)	900	1 186	1 067	1 428	1 281	1 296	1 166	1 132	1 019	1 113	1 057	1 136	1 079
265a	Uhrwerke, außer zu Turm- und Taschen- uhren, aus unedlen Metallen (6 e 3 a)	1 075	112	121	181	194	100	110	84	101	60	42	74	52
265b	Uhrfurnituren aus unedlen Metallen (6 e 3 a)	3 316	354	1 174	393	1 219	324	1 502	274	1 286	316	1 609	310	2 084
7. Erden, Erze, edle Metalle, Asbest und Altschwamm		102 080 177 602 735 985 666 39 738 27 879 14 632 53 367 67 315 55 506 35 566 75 712 85 8 498 522 76 288 921 50 654												
266	Abraummasse (nicht zoll- oder steuer- pflichtig), (Kalkbinder, Kalkit, Sphä- erit etc.) (7 a)	175	459	1	572	1	3 880	7	3 070	5	1 548	3	1 297	3
267a	Albion, Albschwamm (7 a)	36	78 302	2 319	52 512	1 785	56 273	1 724	34 150	1 332	55 000	2 145	68 500	2 398
267b	Albschwamm, Albschwammmasse (7 a)	52	1 155	60	4 440	222	1 209	60	22	1	144	9	564	31
268	Albschwamm, ungerichtet (7 a)	4	391 368	1 565	278 494	1 114	223 158	893	266 980	1 068	241 128	965	293 831	1 175
269	Albschwamm (7 a)	15	32 897	486	29 998	450	26 996	404	20 696	310	23 357	350	21 543	323
270	Zement: hydraulische Zuschläge (7 a)	1,20	1 100	1	241	0	473	1	704	1	3 994	5	20 143	34
271	— Roman, Portland-Zement, hydrau- lischer Kalk (7 a)	2,29	1 480 076	3 391	601 643	1 345	498 229	1 107	519 473	1 260	868 628	2 669	772 883	2 788
272	Erde, Merzel, Kies, ungefeibter Sand, Schlamm (7 a)	0,46	3 208 390	1 484	3 034 187	1 393	2 494 754	1 108	3 052 349	1 229	2 646 864	1 096	3 860 276	1 551
273	Torbenerden, natürliche (7 a)	9,50	114 730	1 090	104 940	997	98 877	989	77 189	772	94 031	940	121 068	1 211
274	Flussspat (7 a)	3	762	2	163	0	572	2	311	1	5 140	15	934	3
275	Gips (7 a)	2,76	112 472	312	95 497	253	88 276	191	81 768	188	76 228	199	75 711	231
276	Graphit, ungerichtet (7 a)	17,09	261 430	4 467	235 326	3 296	209 531	3 094	193 919	2 982	173 742	2 680	224 947	3 821
277	Zufuhrererde (7 a)	8	2 487	20	2 150	17	3 303	26	2 349	19	2 082	17	2 404	19
278	Kalk, natürlicher kohlensaurer, erdiger; Kalk, natürlicher (7 a)	1,40	3 969 234	5 557	3 668 989	5 137	3 302 438	4 623	2 931 506	4 102	2 616 592	3 663	2 723 241	4 085
279	Kalk, natürlicher phosphorsaurer (Phos- phat) (7 a)	5,5	010 480	25 052	5 086 336	23 397	4 610 922	21 210	4 300 425	19 782	3 511 554	16 153	3 201 380	14 726

1) Zu Nr. 259 c 1.

Jahr	Einfuhrwert M.	dz
1905	2 508	7
1904	1 920	13
1903	2 109	10
1902	3 210	1
1901	1 284	7
1900	2 157	7
1900	9 909	2 438

Zu weiteren sind in den Jahren 1900/1905 Jahrradteile besonders angeführt unter
 Nr. 453 a, 459 b und 553 a. Hierunter sind Jahrradteile enthalten in Nr. 248, 249, 254 c,
 256, 450, 455, 457, 520 b, 522 b, 526 und 550 b:

Jahr	Einfuhrwert M.	dz
1905	1116	38
1904	855	29
1903	341	11
1902	55	2
1901	55	2

KOPIE AUS DEM BUNDESARCHIV

Abbildung 50: Publikationsreihe "Statistik des Deutschen Reiches", Band 173, Spezialhandel im Jahre 1905, Einfuhr in dz, unter Nr. 279 ist die Einfuhr von Rohphosphaten ("Kalk, natürlicher phosphorsaurer (Phosphat)" für die Jahre 1901 bis 1905 verzeichnet

16.2 Import von Rohphosphaten

Wie bereits in vorherigen Kapiteln erwähnt, ist in Deutschland für die Bereitstellung von Rohphosphaten, im Gesamtzeitraum betrachtet, der **Import** ausschlaggebend.

In der Grafik von Abbildung 51 sind alle im Rahmen des vorliegenden Projektes erfassten **Rohphosphat-Importdaten** dargestellt. Der Erfassungszeitraum reicht von **1885 bis 2004**.

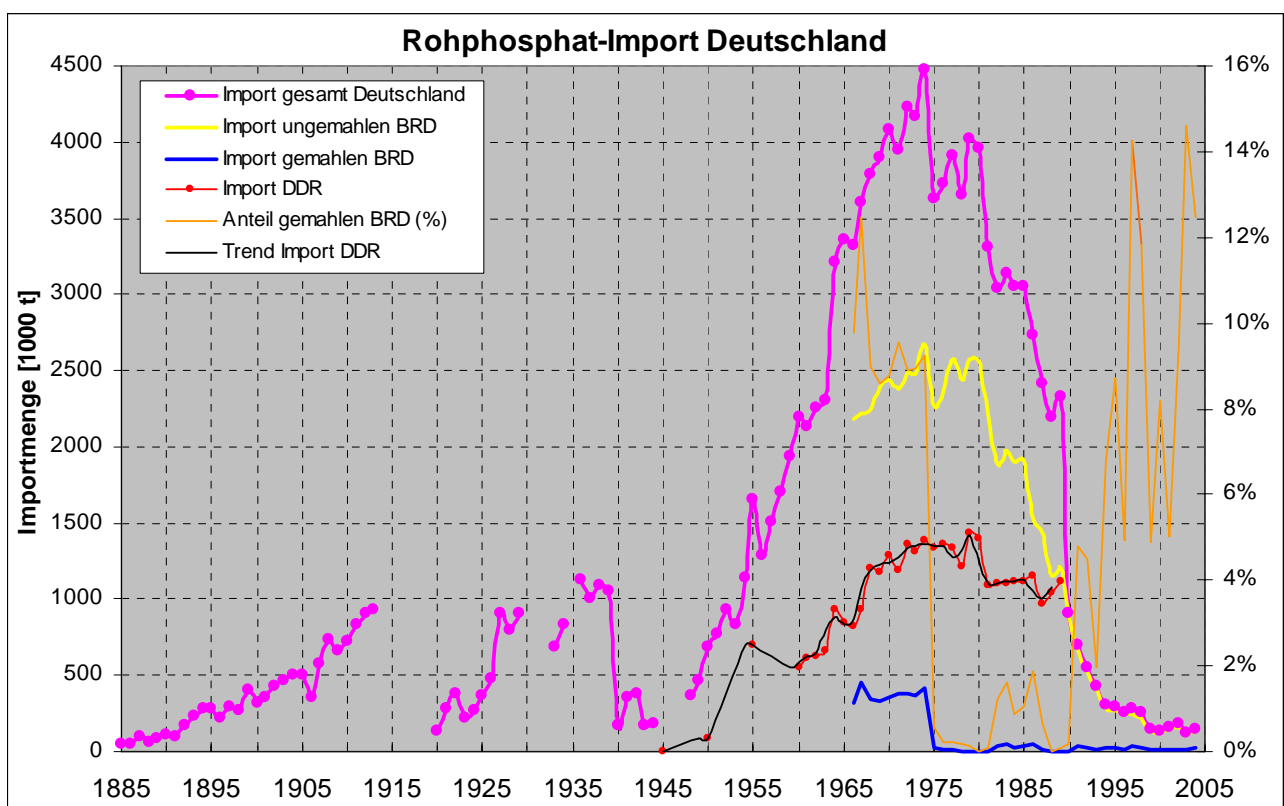


Abbildung 51: Import an Rohphosphat nach Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2004 nach /StaDR/, /StaLaBayern/, /StaJbDDR/, /StaJbIndustrieDDR/, /BArch, R 31.02, 6040, 6263, 6191, 6267, 10054, 10023, 10024, 10027 R24/47, 10052 R24/52, 10054 R24/54/

Es ist nicht eindeutig ersichtlich, inwieweit sämtliche importierten Rohphosphate in den Statistiken erfasst sind und inwieweit in verschiedenen Erfassungsperioden der Inhalt der Stoffgruppen-Kategorien in den Warenverzeichnissen eine Änderung erfahren hat. Auf jeden Fall hat in verschiedenen Erfassungsperioden die Beschreibung der Stoffgruppen-Kategorien gewechselt, z. B. „Rohphosphate“, „Mineralphosphate“, „Phosphorsaurer Kalk“, „Natürliche Kalziumphosphate“, „natürlicher phosphorsaurer Kalk (z. B. Phosphorit, Apatit, Koprolith, Navassit, Sombrierit, Islandguano)“, „Natürliche Kalziumphosphate, natürliche Kalziumaluminiumphosphate, Apatit und Phosphatkreide“. Eine sprunghafte Änderung der importierten Mengen, die mit der Änderung der Stoffgruppenbeschreibung einhergehen könnte, ist anhand der Daten nicht belegbar.

Für einige Zeiträume vor 1936 sind keine Zahlen vorhanden. Die durchgeführten Datenerhebungen erbrachten für diese Zeiträume keine lückenlose Erfassung.

Ab 1966 ist in der amtlichen Statistik eine Unterteilung in „gemahlen“ und „ungemahlen“ vorhanden. Der gemahlene Anteil ist in Abbildung 51 prozentual ausgewiesen. Er schwankt zwischen 0,01 und 14,6 %.

Import-Daten aus der **DDR** lagen uns nicht durchgehend vor, da Rohphosphate nicht in allen Jahren ausgewiesen wurden. Deshalb wurde eine Interpolation vorgenommen und für Zeiträume, in denen Daten fehlten, die Interpolationswerte zur Berechnung des Gesamtimportes herangezogen.

In den Statistiken der DDR wurde der Begriff „Rohphosphat und Apatitkonzentrat“ sowie später der Begriff „Phosphathaltige Rohstoffe“ gebraucht. Die Angaben erfolgten in 1000 t P_2O_5 . Aus /Lüdigg, 1990/ und /LbTCH, 1988/ geht hervor, dass es sich bei den DDR-Importen hauptsächlich um *Kola-Apatit* aus der damaligen UdSSR handelte, denn ein wirtschaftliches Grundprinzip der DDR bestand in der Minimierung von so genannten NSW-Importen (Nichtsozialistisches Wirtschaftsgebiet). Die P_2O_5 -Angaben wurden deshalb mit einem angenommenen P_2O_5 -Gehalt von 38 % in t Rohphosphat umgerechnet (P_2O_5 -Gehalte von Kola-Apatit liegen bei 35 bis 42 % - vgl. Kapitel 2.1).

Da Kola-Apatit aus Russland relativ niedrige Aktivitätsgehalte aufweist (vgl. Tabelle 40, Tabelle 41, Tabelle 42) wurden die DDR-Importe in Abbildung 51 mit einer separaten Kurve dargestellt.

Ein Vergleich des Mengenaufkommens aus der Produktionsgrafik von Abbildung 42 mit der Importgrafik von Abbildung 51 lässt erkennen, dass nach 1895 die **Eigenproduktion** an Rohphosphaten nur eine **untergeordnete Rolle** gespielt haben kann.

Die früheste erfasste Jahreszahl ist **1885** mit **54.084 t** importiertem Rohphosphat. In den Jahren vorher dürften die Importmengen nicht wesentlich höher gelegen haben, **vor 1885** wahrscheinlich noch geringer bzw. **gegen Null** gehend. Dies kann aus den Produktionszahlen dieser Jahre nach Abbildung 42 und der historischen Aussage, dass ausländische Lieferungen erst ab Mitte der 90er Jahre des 19. Jh. eine bedeutende Rolle spielten (vgl. Kap. 15.1), abgeleitet werden.

Der starke Abfall des Rohphosphatimportes ist ab 1980 in erster Linie auf eine Absenkung des Düngemittel-Verbrauches in der Landwirtschaft zurückzuführen (vgl. Kapitel 14.4). In der DDR kam zusätzlich eine rückläufige Bereitschaft der UdSSR zur Lieferung von Kola-Apatit hinzu /Lüdigg, 1990/.

Bildet man die Summe aller in Abbildung 51 **erfassten Importdaten**, so ergeben sich **140.061.739 t importierte Rohphosphate**. Interpoliert man die Kurve aus Abbildung 51 gemäß Abbildung 52 und bildet dann die **Summe der importierte Rohphosphate über den Zeitraum von 1885 bis 2005** (d. h. für alle Jahre dieses Zeitraums) so ergibt sich ein

Wert von **147.694.739 t**. Dies ist die aus unseren Recherchen abgeleitete Gesamtimportmenge nach Deutschland. Der Import vor 1885 kann aus den oben genannten Überlegungen heraus vernachlässigt werden.

Der **deutsche Rohphosphat-Import** von **ca. 150 Mio. t** ist sicherlich eine untere Grenze, da erfahrungsgemäß die amtliche Datenerfassung nicht alle Firmen berücksichtigt.

Bei der Berechnung des Integrals unterhalb der Interpolations-Linie wurde bei Zeiträumen, in denen exakte Daten vorlagen, diese erfasst.

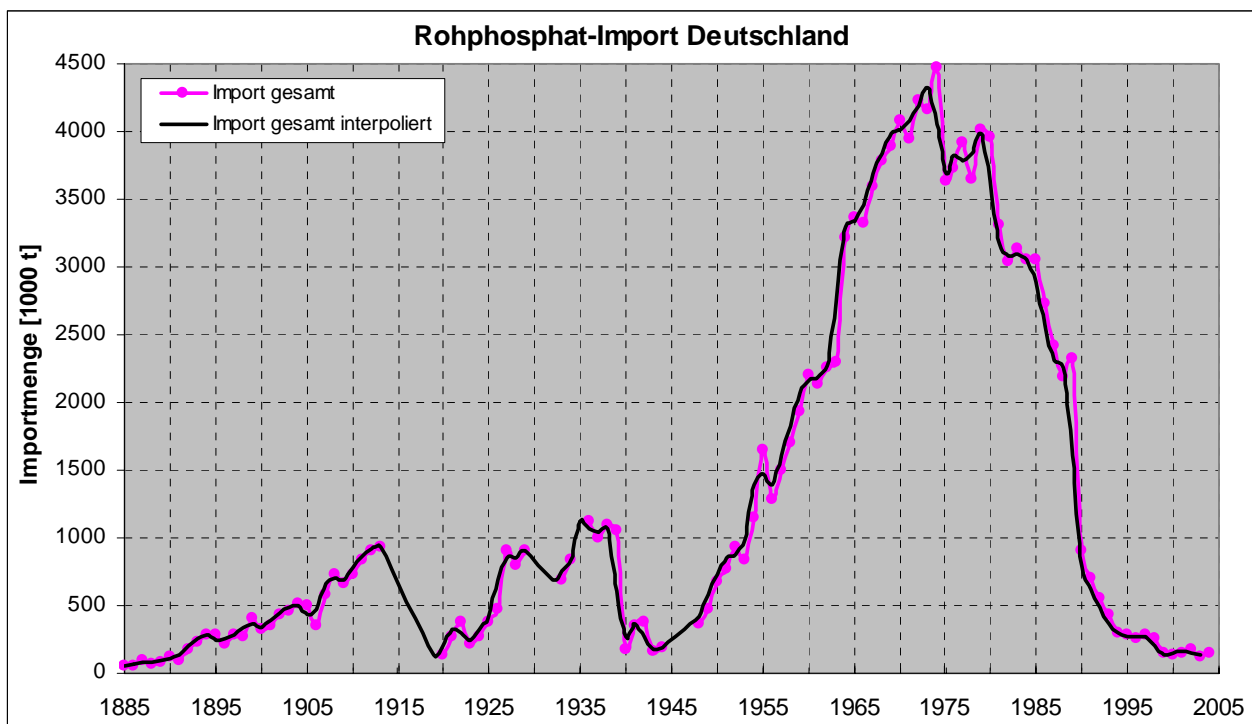


Abbildung 52: Import an Rohphosphat nach Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2005 (Interpolation der Kurve aus Abbildung 51)

Die in den Datenbeständen der Archivalien vor 1945 ausgewiesenen Zahlen beziehen sich jeweils auf das *Deutsche Reich* in seinen damaligen aktuellen Grenzen, die sich vor allem ab 1938 ständig veränderten. Eine Datenbereinigung dahingehend, dass jeweils nur die Firmen in den Statistiken erfasst werden, welche sich auf dem Gebiet des heutigen Deutschlands befinden, wurde nicht vorgenommen. Dies wäre zwar bei Jahrgängen möglich gewesen, für welche zusätzliche regionale Informationen vorlagen, aber nicht durchgehend. Deshalb wurde, anders als beim Steinkohle-Bergbau (vgl. Teil 3a), auf eine entsprechende Datenbereinigung verzichtet, zumal die Rohphosphat-Importe vor 1945 deutlich niedriger waren als in der Nachkriegszeit, und somit sich eine Datenbereinigung in der Gesamtbilanz nicht als wesentlich erwiesen hätte.

Die statistischen Erhebungen enthalten teilweise auch Aufschlüsselungen nach den einzelnen **Herkunftsländern**. Als Beispiele solcher detaillierter Datenerfassungen werden die

Jahre 1933, 1936 und 1956 und 1995 dargestellt (Abbildung 56, Abbildung 57, Abbildung 59, Abbildung 62). Die Rohphosphat-Herkunft ist relevant für Aktivitätsabschätzungen, da die Aktivität der verschiedenen Lagerstätten variiert (vgl. Kap. 12.1).

In Abbildung 53 sind die deutschen Rohphosphat-Importe nach Bezugsländern für das Jahr **1895** dargestellt.

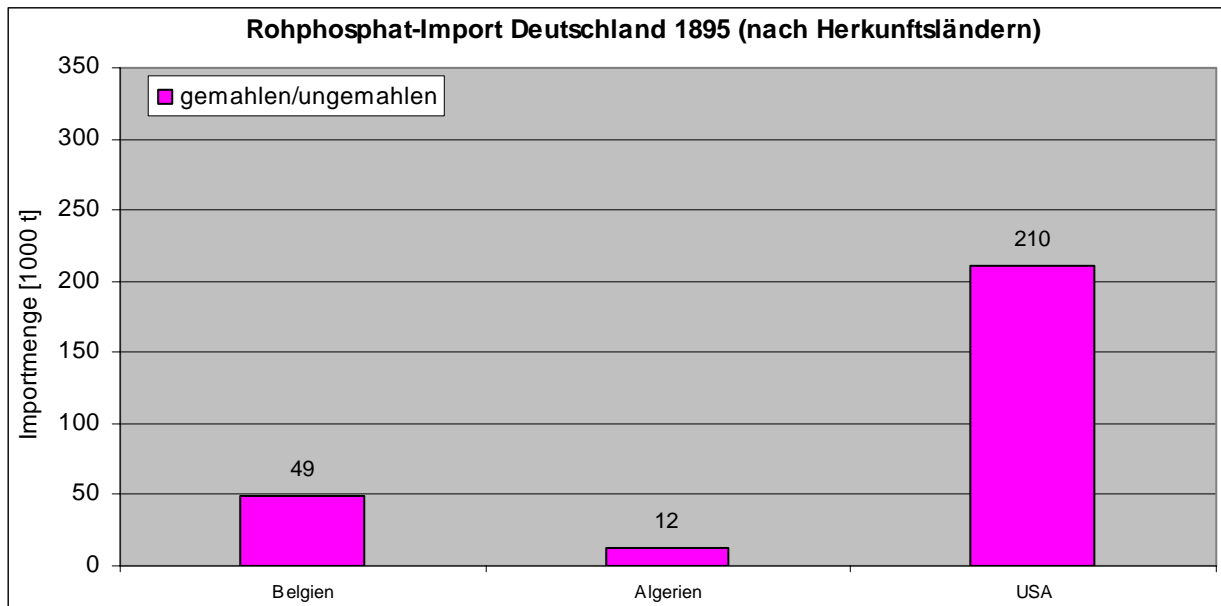


Abbildung 53: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1895 nach Herkunftsländern (Summe: 272.166 t) nach /StaDR/

Insgesamt wurden gemäß Abbildung 51 278.046 t Rohphosphat importiert. Die Differenz von 5.880 t zur länderbezogenen Summe von 272.266 t nach Abbildung 53 ist gering und betrifft wahrscheinlich Importe aus in Abbildung 53 nicht erfassten Ländern.

77,2 % des eingeführten Rohphosphates kamen damals allein aus den **USA**, gefolgt von Belgien mit 18,0 % und Nordafrika (Algerien) mit 4,4 %.

In Abbildung 54 sind die Importe 17 Jahre später, aus dem Jahre **1912**, nach Herkunftsländern dargestellt. Jetzt tragen schon deutlich mehr Länder zum Importaufkommen bei.

Die Summe dieser Importe beträgt 901.391 t. Nach Abbildung 51 wurden im Jahre 1912 902.844 t importiert, das sind lediglich 1.453 t mehr als nach Abbildung 56. Somit sind in alle wichtigen Importe nach ihrer Herkunft erfasst.

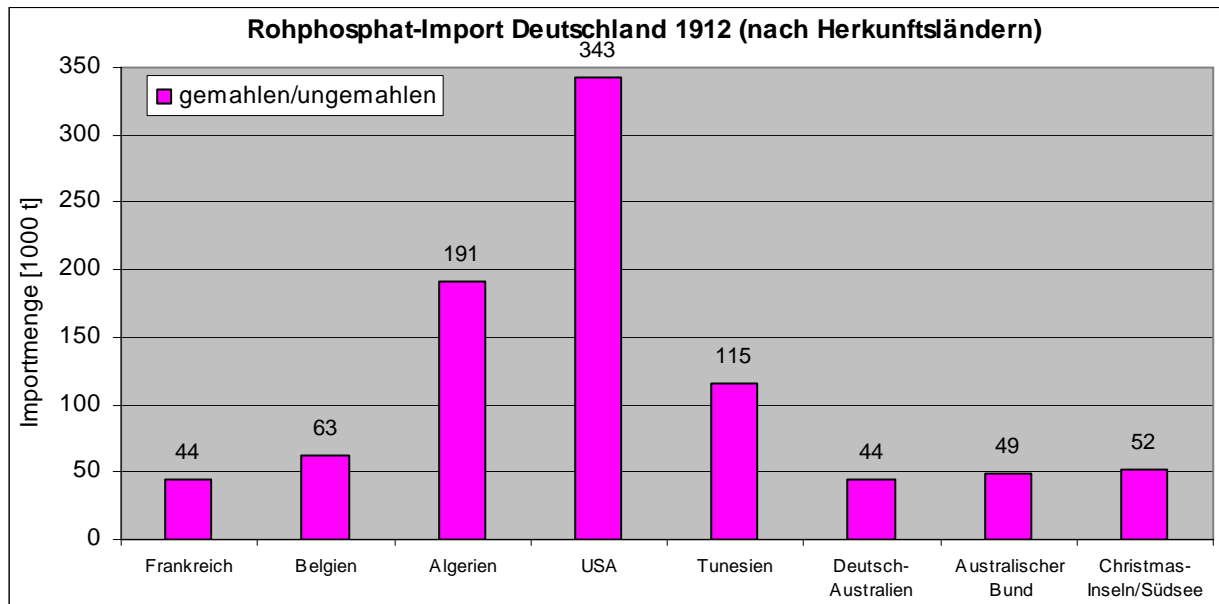


Abbildung 54: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1912 nach Herkunftsländern (Summe: 901.391 t) nach /BArch, R 31.02, 21286/

Die Anzahl der Bezugsländer hat sich mit 11 Ländern gegenüber 8 Ländern 1912 wiederum erhöht. Mit 343.000 t erlangten die **USA** als führendes Bezugsland einen **Importanteil** von **38,1 %**, gefolgt von Algerien (21,2 %), Tunesien (12,8 %), Belgien (7,0 %), Weihnachtsinseln/Südsee (5,8 %), Australischer Bund (5,4 %) und Frankreich und Deutsch-Australien (jeweils 4,9 %). Nordafrika insgesamt kommt damit auf einen Anteil von gut einem Drittel und Europa, repräsentiert durch Belgien und Frankreich, erreicht 12 %.

Abbildung 55 zeigt die bezugslandbezogene Rohphosphat-Importstruktur für das Jahr **1929**.

Die USA, mit einem Anteil von 36,6 %, wurden von **Marokko** mit insgesamt **40,7 %** von der Spitzenposition verdrängt. Dabei ist anzumerken, dass Marokko in der länderbezogenen Auswertung der Vorjahre (1895 in Abbildung 53 und 1912 in Abbildung 54 noch nicht als Bezugsland vorkommt. Die USA folgen mit 36,6 %. Mit einem algerischen Anteil von 15,8 % deckt Nordafrika deutlich mehr als 50 % der Importe ab. Aus Tunesien, das 1912 noch Platz 3 belegte, kamen 1929 keine Rohphosphate nach Deutschland. Die folgenden Länder haben geringe Anteile: übriges Amerika (2,2 %), Frankreich (2,0 %), Belgien/Luxemburg (0,9 %), Ägypten (0,8 %), Niederländ. Indien (0,7 %), Niederlande (0,2 %), Belgisch Kongo (0,1 %).

Die Abweichung der Rohphosphat-Importe nach Abbildung 55 (905.591 t) und Abbildung 52 (909.574 t) beträgt nur 3.983 t, das sind 0,4%.

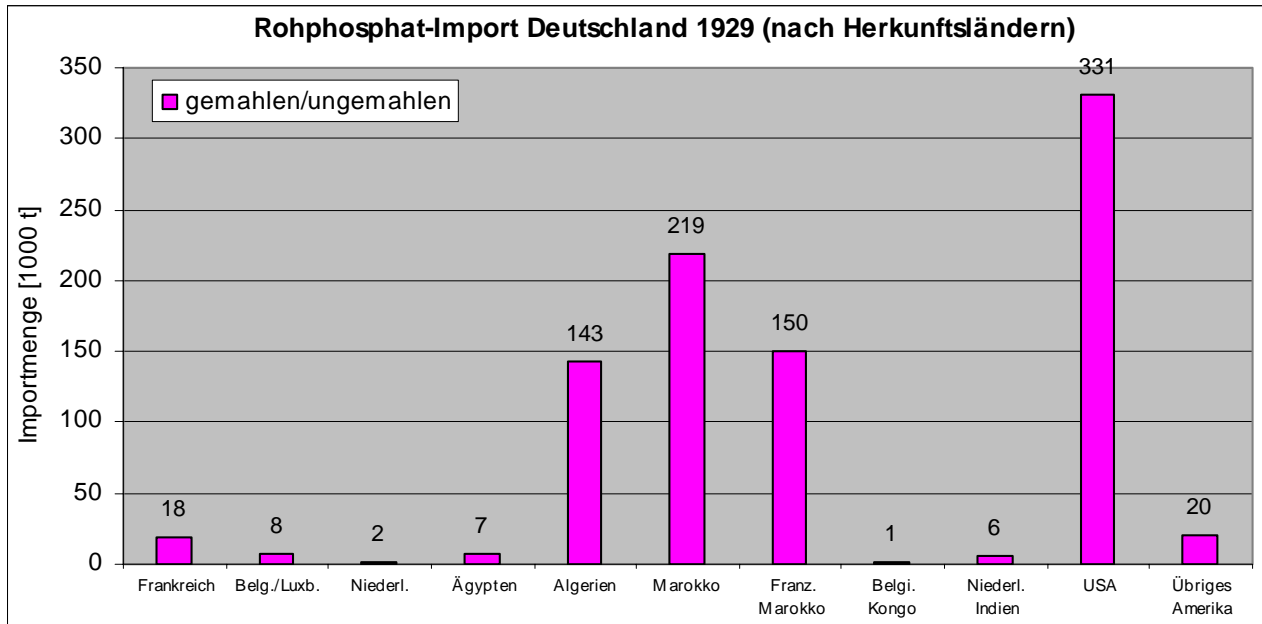


Abbildung 55: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1929 nach Herkunftsländern (Summe: 905.591 t) nach /StaDR/

In Abbildung 56 werden für das Jahr 1933 die Rohphosphat-Importe nach Ländern dargestellt.

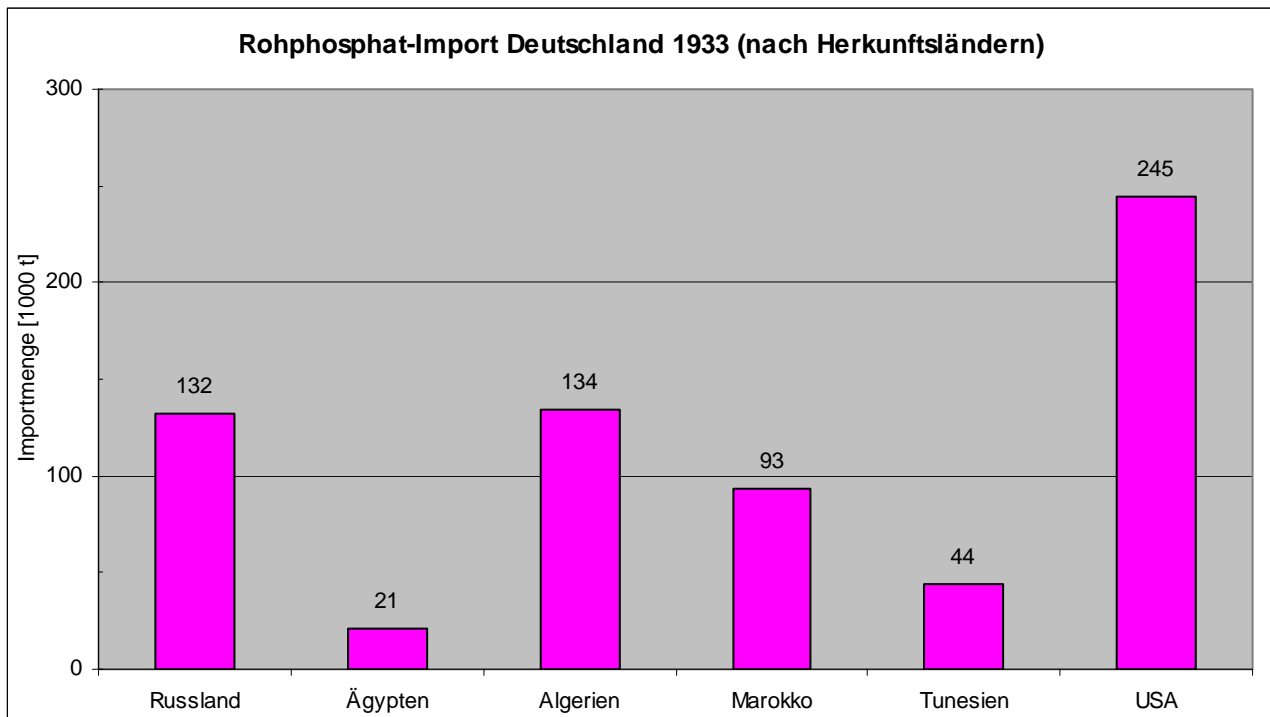


Abbildung 56: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1933 nach Herkunftsländern (Summe: 669.555 t) nach /BArch, R 31.02, 6267/

Die Summe dieser Importe beträgt 669.555 t. Gemäß Abbildung 51 wurden im Jahre 1933 688.228 t importiert, das sind 18.673 t mehr als nach Abbildung 56. Wahrscheinlich wurden in /BArch, R 31.02, 6267/ mit 6 Ländern nicht alle Herkunftsländer erfasst (drei Jahre später, 1936, waren es 11 Länder, aus denen Rohphosphate bezogen wurden, vgl. Abbildung 57)

Mit 245.000 t erlangten die **USA 36,6 % Importanteil** und waren damit führendes Bezugsland, gefolgt von Algerien (20,1 %), Russland (19,7 %), Marokko (14,0 %), Tunesien (6,6 %) und Ägypten (3,2 %).

Abbildung 57 zeigt die Importe aus den einzelnen Ländern im Jahre **1936**.

Summiert man die Importe aus allen Herkunftsländern gemäß Abbildung 57 so ergeben sich 684.416 t. Diese ist exakt die Importzahl, welche in /BArch, R 31.02, 6191/ ausgewiesen ist. Für die Erstellung der Grafik in Abbildung 51 wurde sich jedoch für die Importzahl 1.125.153 t entschieden, da sich diese Zahl gleich in zwei zuverlässigen Originalquellen fand /BArch, R 31.02, 6228/ und /BArch, R 31.02, 6268/ und bei Betrachtung des Einfuhr-Gesamtverlaufes plausibler erscheint.

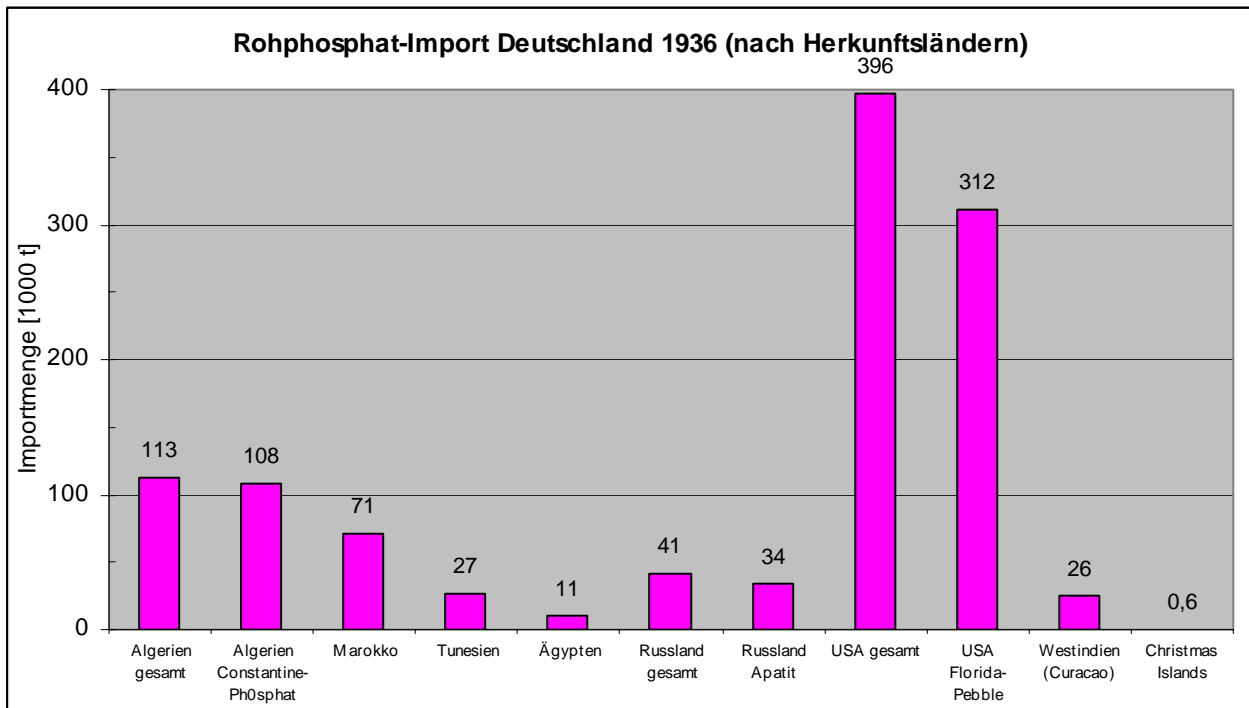


Abbildung 57: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1936 nach Herkunftsländern (Summe: 684.416 t) nach /BArch, R 31.02, 6191/

Wie bereits 1933 lagen mit **57,9 % Importanteil** (45,5 % allein Florida-Pebble) die Rohphosphate aus den **USA** an der Spitze der deutschen Einfuhren, gefolgt von Algerien (16,5 %), Marokko (10,3 %), Russland (6,0 %), Tunesien (3,9 %), Westindien (3,7 %),

Ägypten (1,6 %) und den Weihnachtsinseln (0,1 %). Der Anteil von aktivitätsarmem Apetit aus Russland betrug 4,9 %.

Da für das Folgejahr 1937 wieder eine gute Übereinstimmung zwischen Gesamtimport nach Abbildung 51 (1.000.910 t) und Import nach einzelnen Bezugsländern vorliegt (1.000.776 t), wurde auch die länderbezogene Importstruktur von **1937** dargestellt (Abbildung 58).

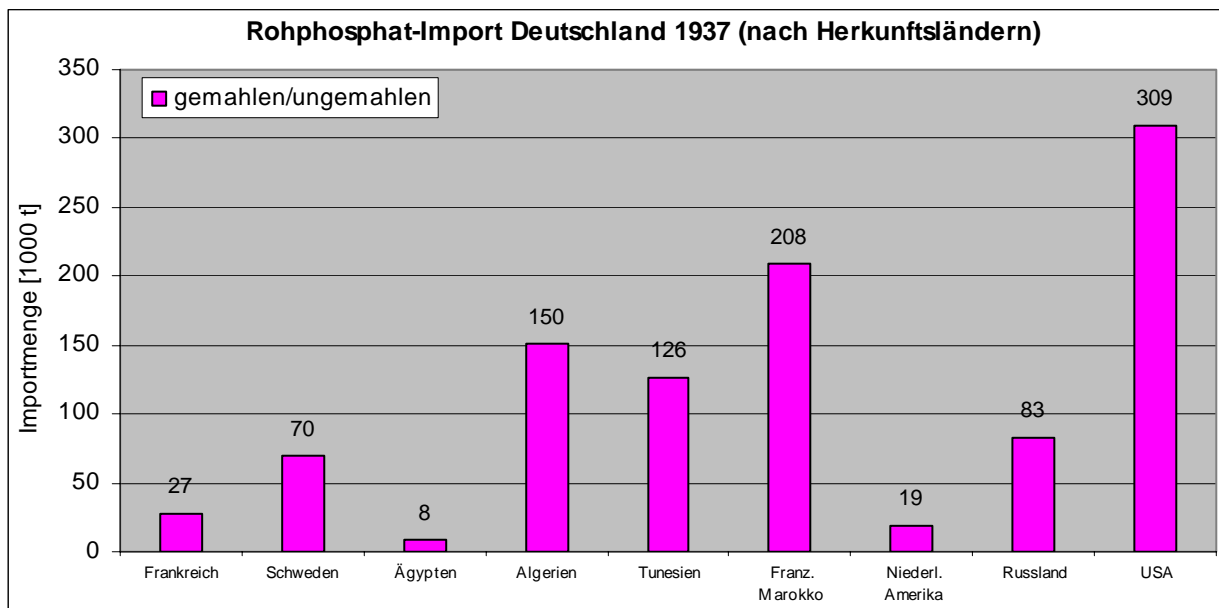


Abbildung 58: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1937 nach Herkunftsländern (Summe: 1.000.776 t) nach /BArch, R 31.02, 6229/

Diese Importstruktur hat sich zum Vorjahr 1936 (Abbildung 57) wie folgt gewandelt: **USA (30,9 %)**, Marokko (20,8 %), Algerien (15,0 %), Tunesien (12,6 %), Russland (8,3 %), Schweden (7,0 %), Frankreich (2,7 %), Niederl. Amerika (1,9 %), Ägypten (0,8 %). Der Anteil der USA hat sich nahezu halbiert. Nordafrika, jetzt mit Marokko an der Spitze, stellt fast die Hälfte des Importaufkommens. Der Anteil von Russland blieb fast unverändert. Neu hinzugekommen sind europäische Länder (Schweden und Frankreich) mit ca. 10 % Importanteil. Dieses Beispiel verdeutlicht, wie sich innerhalb von kurzen Zeiträumen, die Bezugsquellen für den nationalen Import wandeln können.

In Abbildung 59 ist die Rohphosphat-Einfuhr aus den einzelnen Ländern für den Nachkriegs-Import der alten Länder aus dem Import-Jahr **1956** zu sehen. Die Summe der Importe von 903.977 t stimmt exakt mit dem in Abbildung 51 ausgewiesenen Import für das Jahr 1956 (alte Länder) überein.

Dominiert wird im Jahr 1956 der Import durch **Marokko** mit einem Anteil von **55,3 %**, gefolgt von den USA (19,7 %), Algerien (8,7 %), Russland (7,9 %), Tunesien (7,7 %), Senegal (0,6 %) und Belgien (0,01 %).

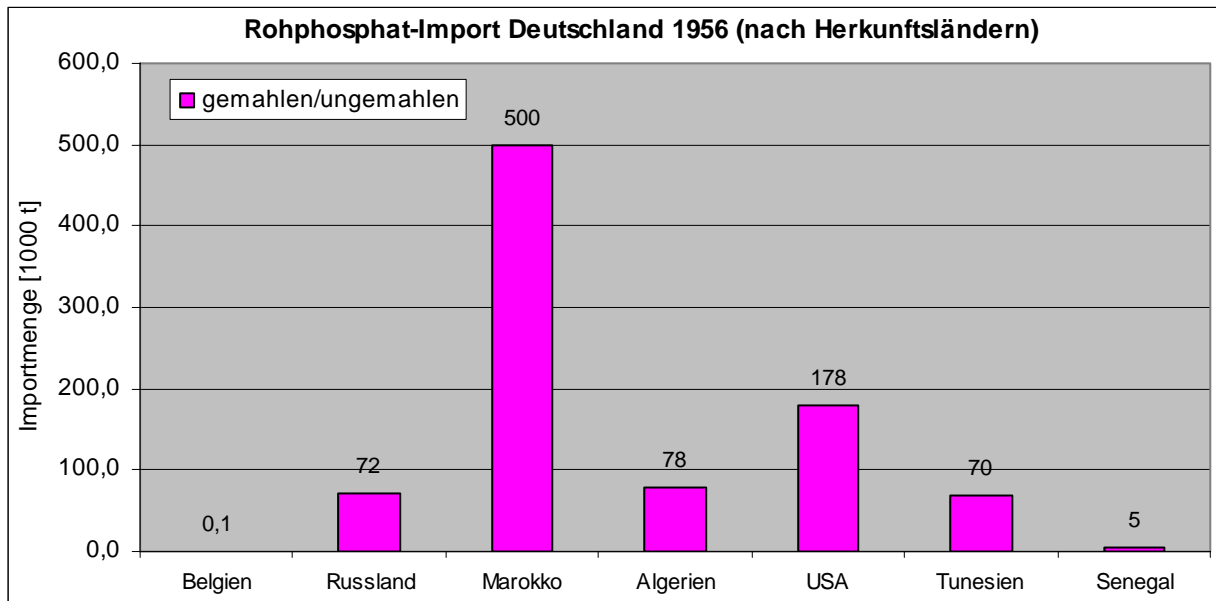


Abbildung 59: Deutscher Rohphosphat-Import (alte Länder) für das Jahr 1956 nach Herkunftsländern (Summe: 903.977 t) nach /StaLaBayern/

Im Zeitraum von **1948 bis 1965** sind im statistischen Bundesamt für die alten Länder nur 26 % des Gesamtimportes nach Ländern erfasst. Die Auswertung dieser Daten ergab für diesen Zeitraum folgende Länderanteile (jeweils in Prozent): Schweiz (0,005), Frankreich (0,004), Belgien (0,015), Niederlande (0,002), Norwegen (0,008), Russland (2,451), Ägypten (0,083), Marokko (12,348), Algerien (1,265), Tunesien (2,069), Vereinigte Arabische Emirate (0,016), Senegal (0,460), Togo (0,104), USA (7,124), Israel (0,039).

Mit der Reihenfolge **Marokko, USA, Russland, Tunesien, Algerien, Senegal** spiegelt diese Datenerfassung in etwa das Bild der exakten Länderauswertung von 1956 nach Abbildung 59 wieder (für 1956 wurden 100 % der Importe nach Herkunftsländern erfasst).

Abbildung 60 zeigt die Importstruktur des Jahres **1973** (alte Länder). Zu Beginn bis Mitte der siebziger Jahre des 20. Jh. wurden die höchsten Rohphosphat-Importwerte erreicht (vgl. Abbildung 51).

Die Zahlenangaben aus Abbildung 60 und Abbildung 51 (Import alte Länder) stimmen exakt überein.

Die Anzahl von 12 Bezugsländer ist beträchtlich und hat sich gegenüber 1956 deutlich gesteigert. **45,9 %** der Importe (Rohphosphat gemahlen + ungemahlen) werden von den **USA** bestritten, so dass diese die nordafrikanischen Länder von ihrer Spitzenposition verdrängt. Bemerkenswert ist der russische Anteil mit 32,6 % am Importaufkommen. Die übrigen Länder ordnen sich wie folgt ein: Marokko (13,6 %), Togo (3,0 %), Tunesien (2,8 %), Senegal (0,9 %), Span. Sahara (0,7 %), Curacao (0,3 %), Spanien (0,2 %), Niederlande (0,1 %), Israel (0,04 %), Rest EG (0,01 %).

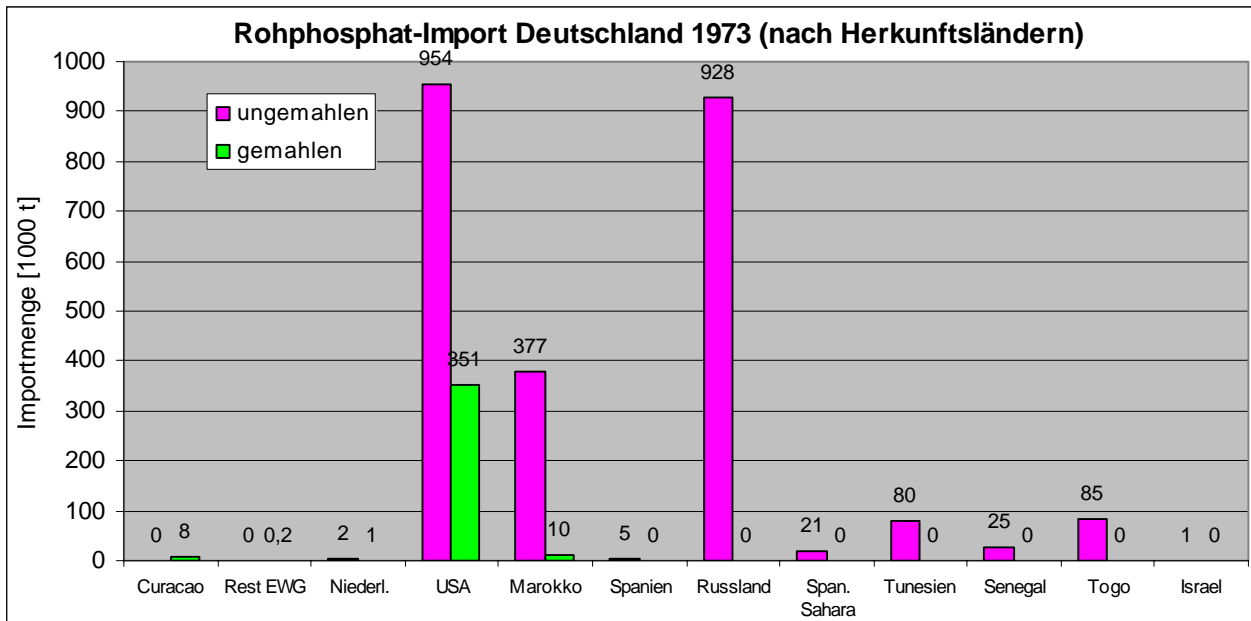


Abbildung 60: Deutscher Rohphosphat-Import (alte Länder) für das Jahr 1973 nach Herkunftsländern (Summe: 2.849.091 t) nach /StaLaBayern/

In Abbildung 61 ist der Rohphosphat-Import der alten Länder für 1981 zu sehen.

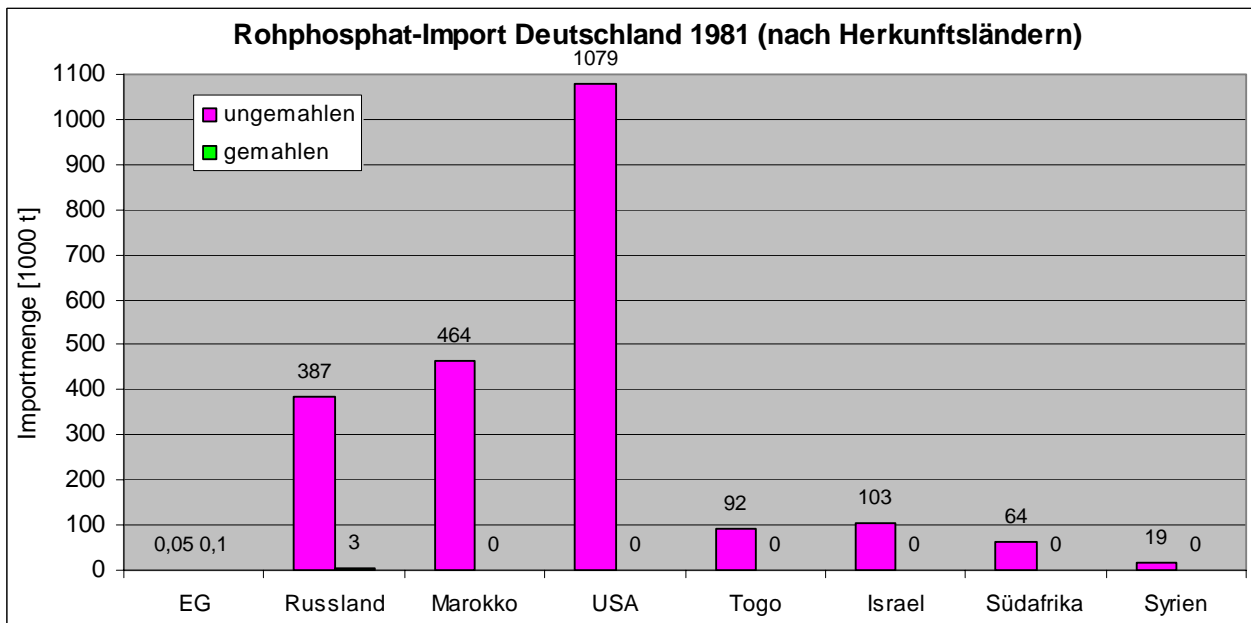


Abbildung 61: Deutscher Rohphosphat-Import (alte Länder) für das Jahr 1981 nach Herkunftsländern (Summe: 2.210.347 t) nach /StaLaBayern/

Auch hier ist die Importzahl von 2.210.347 t mit der aus Abbildung 51 (Import alte Länder) in Übereinstimmung. Die **USA** führen mit **48,8 %** wiederum die Länderreihenfolge an. Russland (17,6 %) wird gegenüber 1973 vom zweiten Platz durch Marokko ver-

drängt (21,0 %). Israel ist erstmals als Herkunftsland vertreten (4,7 %). Es folgen Togo (4,2 %), Südafrika (2,9 %), Syrien (0,9 %) und die EG (0,01 %).

Abbildung 62 zeigt die Rohphosphat-Einfuhr nach Ländern für das Import-Jahr **1995**. Die Summe der Importe von 263.672 t an ungemahlene und 24866 t an gemahlene Rohphosphaten ist geringfügig um 71 t und 266 t kleiner als der in Abbildung 51 ausgewiesene Import für das Jahr 1995. D. h., die statistische Erfassung nach Herkunftsländern in diesem Jahr ist aussagekräftig.

Dominiert wird im Jahr 1995 der Import bei den ungemahlene Phosphaten durch **Israel** mit einem Anteil von **43,8 %**, gefolgt von den USA (27,5 %), Russland (14,4 %), Algerien (9,7 %), Marokko (3,0 %) und Belgien (1,6 %). Bei den gemahlene Rohphosphaten, die 1995 einen Anteil von ca. 9 % hatten, lautet die Reihenfolge: Russland (89,7 %), Frankreich (5,9 %), Niederlande (4,4 %).

Von **1966 bis 2001** wurden im statistischen Bundesamt nur 19 % des Gesamtimportes nach Ländern erfasst. Die Auswertung dieser Daten ergab für diesen Zeitraum folgende Länderanteile (jeweils in Prozent): Schweden (0,001), Frankreich (0,003), Belgien (0,156), Niederlande (0,050), Island (0,001), Spanien (0,017), Norwegen (0,0002), Polen (0,003), Russland (2,319), Span. Sahara (0,018), Marokko (2,697), Algerien (0,439), Tunesien (0,018), Senegal (0,257), Togo (0,294), Süd Afrika (1,279), USA (7,792), Kanada (0,001), Israel (3,478), Syrien (0,431), Jordanien (0,010), China (0,0002).

Etwas verändert als für das Jahr 1995 (Abbildung 62) lautet die Reihenfolge **USA, Israel, Marokko, Russland, Süd Afrika, Algerien, Syrien**.

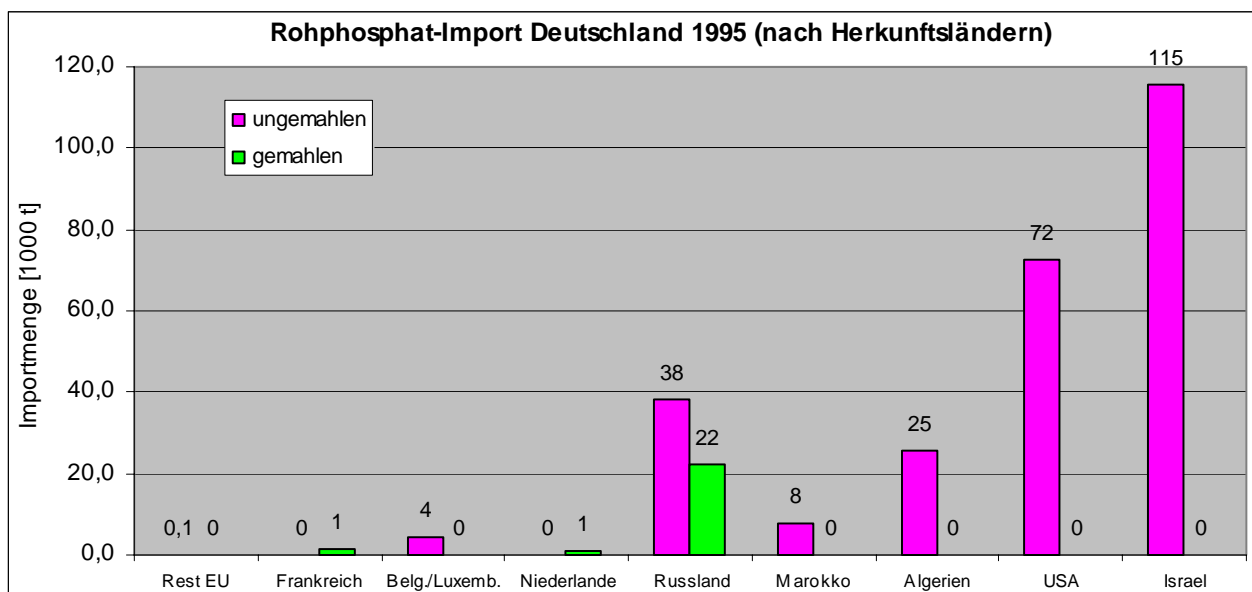


Abbildung 62: Deutscher Rohphosphat-Import für das Jahr 1995 nach Herkunftsländern (Summe: ungemahlen: 263744,6 t, gemahlen: 24866,4 t) nach /StaLaBayern/

16.3 Export von Rohphosphaten

Obwohl sämtliche in Deutschland benötigten Rohphosphate importiert werden, weisen die diversen Handelsstatistiken einen, wenn auch sehr geringen, **Export** aus.

In der Grafik von Abbildung 63 sind alle im Rahmen des vorliegenden Projektes erfassten **Rohphosphat-Exportdaten** dargestellt. Der Erfassungszeitraum reicht von **1885 bis 2004**.

Bezüglich der Datenerfassung gilt das bereits in Kapitel 16.2 Gesagte.

Auch beim Export ist ab 1966 eine Unterteilung in „gemahlen“ und „ungemahlen“ vorhanden. Der gemahlene Anteil ist beim Export deutlich höher als beim Import, meist liegt er beim Export über dem ungemahlene Anteil. In den Jahren 1988 – 1990 liegt sogar die absolut exportierte Menge an gemahlene Rohphosphaten über deren importierten Menge. Dies legt den Schluss nahe, dass importiertes Rohphosphat in Deutschland gemahlen und dann in diesem Zustand exportiert wurde.

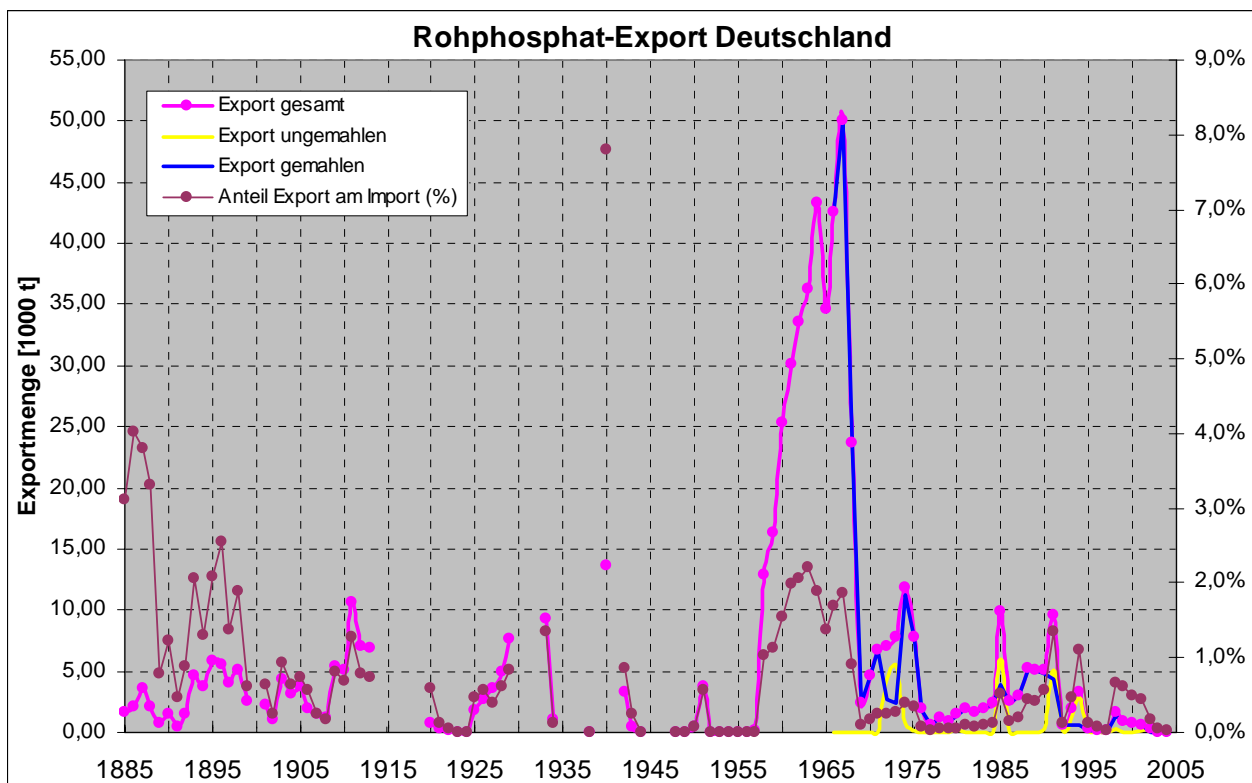


Abbildung 63: Export an Rohphosphat aus Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2004 nach /StaDR/, /StaLaBayern/, /BArch, R 31.02, 6040, 6263, 6191, 6267, 10054, 10023, 10024,10027 R24/47, 10052 R24/52, 10054 R24/54, Statistik des Dt. Reiches Bd 181, 251, 270, 317/

Der Anteil des exportierten Rohphosphates am importierten Rohphosphat im Gesamtbe- trachtungszeitraum von 1885 bis 2004 ist stets kleiner als 1,4 % (vgl. Abbildung 63).

Die Summe aller in Abbildung 63 erfassten **Exportwerte** beträgt **615.085 t**. Die Interpolation der Kurve aus Abbildung 63 gemäß dem Vorgehen in Kapitel 16.2 ist in Abbildung 64 zu sehen. Das Integral liefert **683.585 t exportierte Rohphosphate über den Zeitraum von 1885 bis 2005**. Dies ist die aus unseren Recherchen abgeleitete deutsche Gesamtexportmenge bei Vernachlässigung des Exportes vor 1885 und eines (sehr unwahrscheinlichen) DDR-Exportes. Der **Gesamtexport** erreicht damit **0,46 % des Gesamtimportes** (147.694.739 t gemäß Kapitel 16.2).

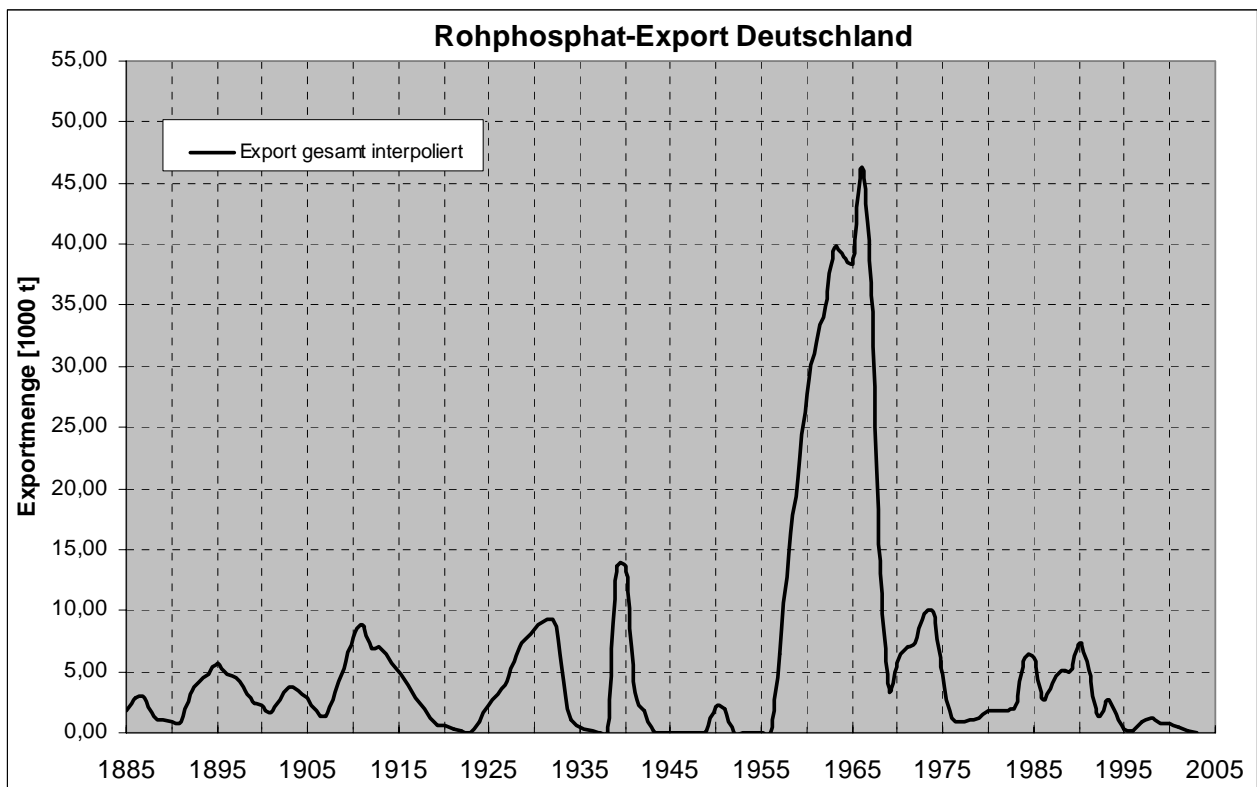


Abbildung 64: Export von Rohphosphat aus Deutschland im Zeitraum von 1885 bis 2005 (Interpolation der Kurve aus Abbildung 63)

16.4 Verbrauch von Rohphosphaten

Der Verbrauch an Rohphosphaten in Deutschland wird in erster Linie durch den Import bestimmt. Dies wird noch einmal in Abbildung 65 verdeutlicht.

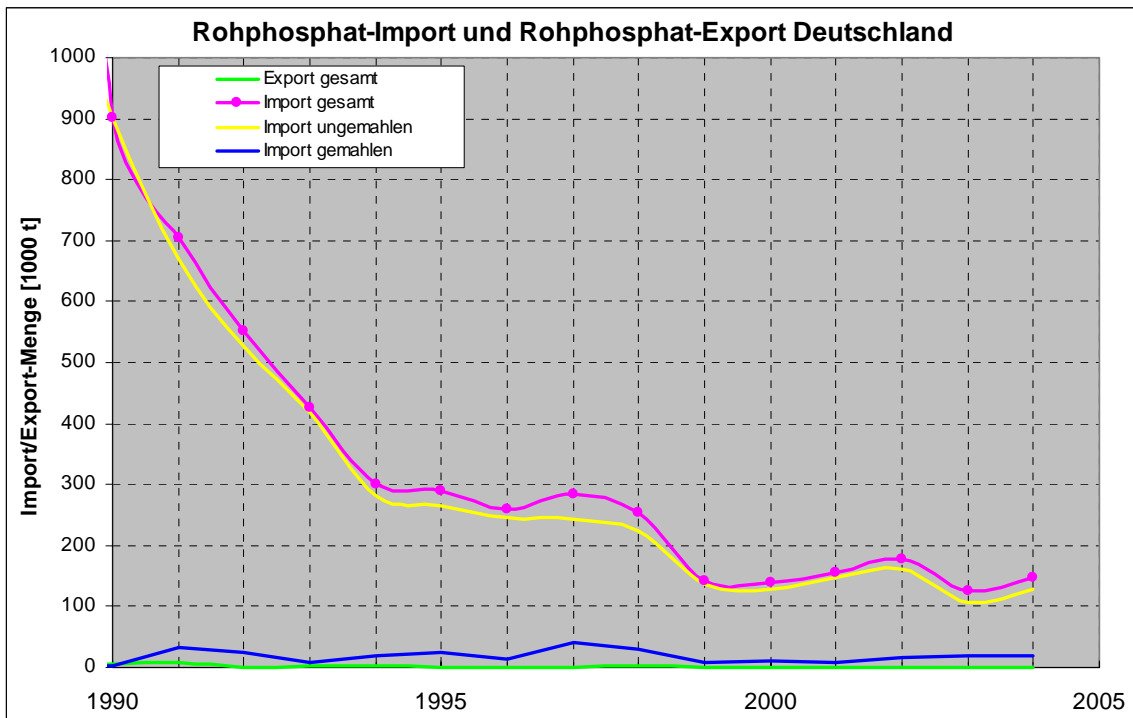


Abbildung 65: Vergleich von Import und Export von Rohphosphat im Zeitraum von 1990 bis 2004

Zur genauen Ermittlung des **Verbrauchs** ist zum Import (Abbildung 51) die Inlandproduktion hinzuzurechnen (Abbildung 42) und diese Zahl um den Export (Abbildung 64) zu vermindern. Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt Abbildung 66. Für die Erstellung dieser Grafik wurden die Import- und Exportzahlen vor 1885 approximiert.

Das Integral unter der Kurve aus Abbildung 66 ergibt **148.211.047 t an Rohphosphatverbrauch in Deutschland im Zeitraum von 1865 bis 2005**. Diese Zahl weicht aufgrund der geringen Eigenproduktion und des geringen Exports nur wenig vom in Kapitel 16.2 ermittelten Import ab (147.694.739 t ab dem Jahr 1885).

Vor 1865 gab es wohl kaum einen bedeutsamen Verbrauch, was auch dadurch unterstrichen wird, dass im Jahre **1873 nur 3 Superphosphat Fabriken** auf deutschem Territorium existierten (vgl. Kapitel 16.8.1).

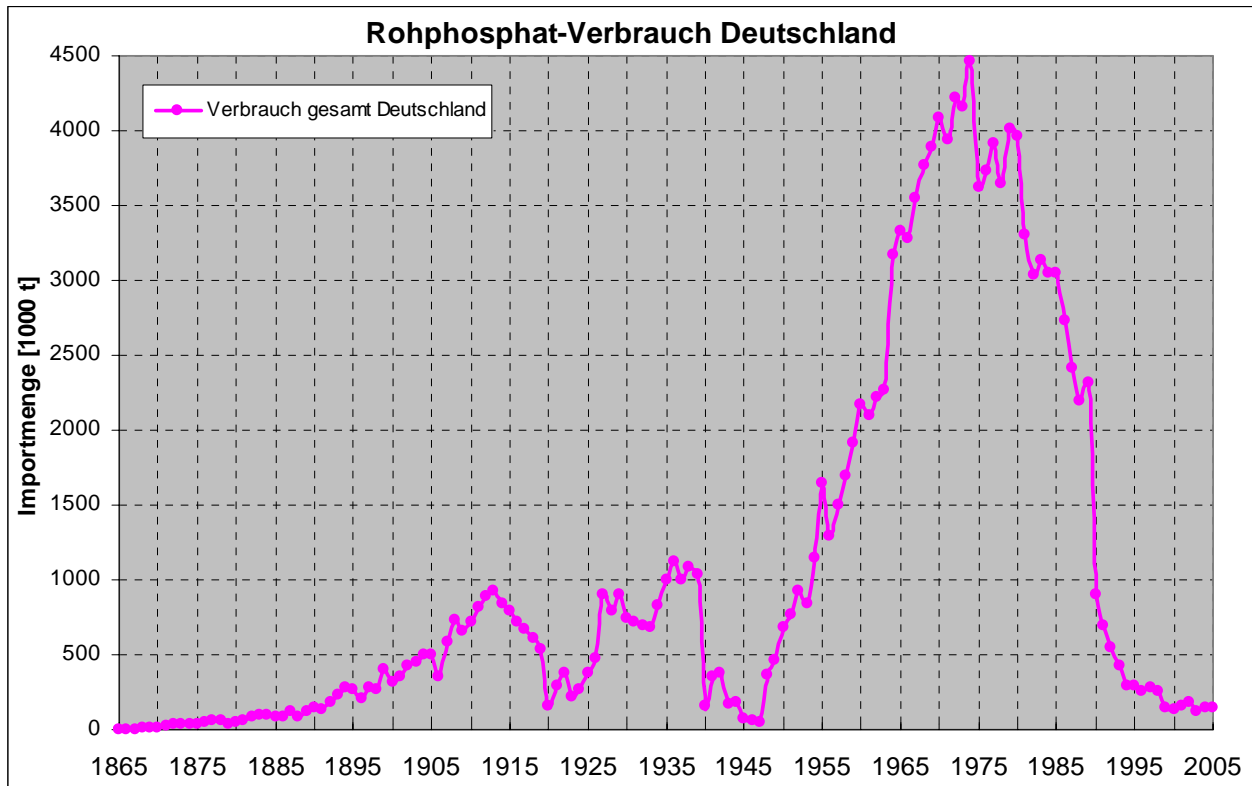


Abbildung 66: Verbrauch von Rohphosphat in Deutschland im Zeitraum von 1865 bis 2005 (berechnet aus Import (Abbildung 51), Inlandproduktion (Abbildung 42) und Export (Abbildung 63))

In verschiedenen Archivalien konnten auch direkt angegebene **Verbrauchszahlen** gefunden werden. Ein Beispiel zeigt Tabelle 87. Die auf völlig andere Weise zustande gekommenen Zahlen sind in recht guter Übereinstimmung. Der enorme Abfall ab dem Jahre 1913 hängt mit der kriegsbedingten Abtrennung Deutschlands von den Rohstoffmärkten zusammen, welche nach Beendigung des 1. Weltkrieges im Jahre 1918 erst allmählich überwunden werden konnte.

Verbrauchsjahr	Rohphosphat-Verbrauch [1000 t]
1913	1.025
1920	125
1921	316
1922	287
1923	273
1924	314
1925	467
1926	415

Tabelle 87: Verbrauch an Rohphosphat in Deutschland /BArch, R 31.02, 2645/

In Abbildung 67, Abbildung 68, Abbildung 69 ist der Rohphosphat-Einsatz für diverse Verwendungsarten in verschiedenen Jahren angegeben. Man erkennt die anteilige Abnah-

me von Superphosphat zugunsten der Elementarphosphor-Produktion, der besonders in den Kriegsjahren eine hohe Bedeutung zukam.

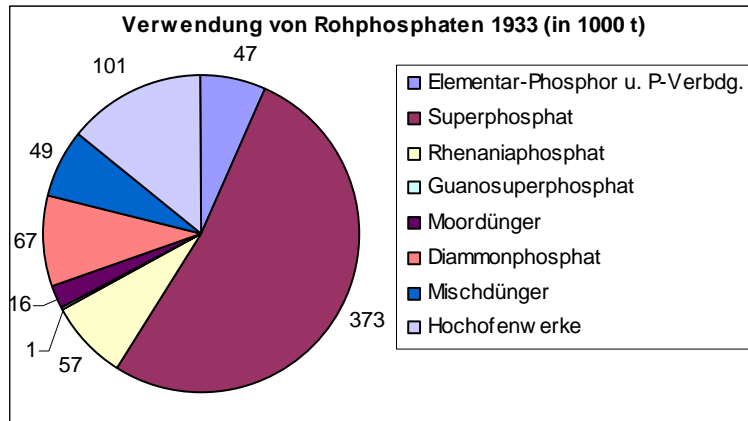


Abbildung 67: Rohphosphat-Verbrauch 1933 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6227/

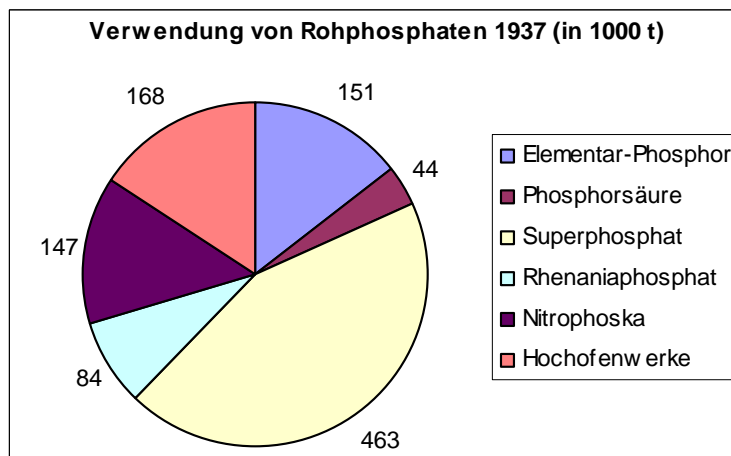


Abbildung 68: Rohphosphat-Verbrauch 1937 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6229/

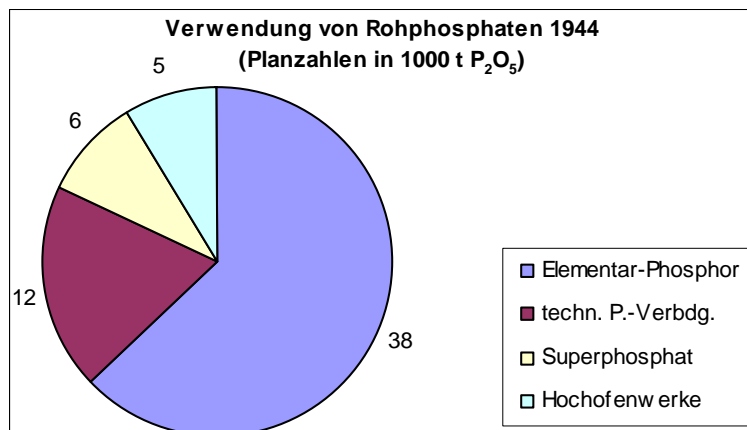


Abbildung 69: Rohphosphat-Verbrauch 1944 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6282/

16.5 Aktivitätsinventar der verbrauchten Rohphosphate

Mit Hilfe der Erfassung des Rohphosphat-Importes nach Herkunftsländern (Kapitel 16.2) und den länderspezifischen Angaben zur Aktivität der Rohphosphate (Kapitel 12.1), wäre eine recht genaue Schätzung des in für Deutschland verarbeiteten Aktivitätsinventars möglich. An dieser Stelle soll das **Aktivitätsinventar** mit den in Abbildung 22 angegebenen typischen mittleren massenbezogenen Aktivitäten für Rohphosphate (jeweils 1.500 Bq/kg für U-238 und Ra-226) auf Basis der in Kapitel 16.4 ermittelten **148.211.047 t Rohphosphatverbrauch in Deutschland im Zeitraum von 1865 bis 2005** abgeschätzt werden. Das Ergebnis zeigt Tabelle 88.

Aktivitätsinventar pro Radionuklid [MBq]	
U-238	Ra-226
222.316.571	222.316.571

Tabelle 88: Aktivitätsinventar der in Deutschland im Zeitraum von 1865 bis 2005 verarbeiteten Rohphosphate

16.6 Phosphor-Produktion

16.6.1 Standorte

Zu Beginn des 20. Jh. gehörte Deutschland zu den führenden Phosphorproduzenten der Welt (vgl. Kapitel 4.1). Am Standort **Bitterfeld** wurde von 1900 an, am Standort **Piesteritz** an der Elbe von 1927 an produziert. Zwar wurden die Phosphoröfen 1946 demontiert, die Phosphorproduktion ging aber in neu aufgebauten Anlagen weiter, in **Bitterfeld** spätestens 1949¹⁶, in **Piesteritz** ab 1951.

Am 24.12.1915 wurde im soeben errichteten „Reichsstickstoffwerk Piesteritz“ der erste Karbid produziert. Ab 1920 trug das Werk die Firmenbezeichnung „Mitteldeutsche Stickstoffwerke AG“ und wurde 1927 in „Bayerische Stickstoffwerke AG Werk Piesteritz“ umbenannt. Der Konzernleitungssitz war Berlin. Während des 1. Weltkrieges kamen zur *Bayerischen Stickstoffwerke AG* das Werk *Waldshut/Baden*, die *Lonza-GmbH* (Basel) und die

¹⁶ Für das Jahr 1949 sind für Piesteritz Phosphorlieferungen aus Bitterfeld zur thermischen Phosphorsäureproduktion ausgewiesen. In der Ausgabe „Wer liefert Was“ von 1948 ist noch keine Bezugsmöglichkeit für Phosphor genannt; in der Ausgabe von 1950 ist das „Elektrochemische Kombinat Bitterfeld“ als Phosphorlieferant angegeben.

beiden 1915 errichteten *Reichsstickstoffwerke* in *Piesteritz* und Königshütte (Chlorzów, Polen) hinzu. Nach dem 2. Weltkrieg ging das Werk in DDR-Besitz über und trug den Namen „*Düngemittelkombinat VEB Stickstoffwerk Piesteritz*“, welches ab 1979 Teil und Sitz des *VEB Kombinat Agrochemie Piesteritz* war. Ursprünglich zur Produktion kriegswichtiger Stickstoffsalze errichtet, dominierte bereits 1927 die Herstellung von **Elementarphosphor aus importierten Rohphosphaten**.

Nach dem Krieg wurde auf dem Territorium der damaligen Bundesrepublik Deutschland in *Knapsack/Hürth* mit der Errichtung großer Phosphoröfen roter Elementarphosphor hergestellt. Der erste Ofen mit einer Leistung von 10 MW wurde am 26. Januar 1953 in Betrieb genommen. Im Werk *Knapsack* wurde Anfang der Neunziger Jahre die Phosphorproduktion beendet.

Thermphos International ist als einziger Hersteller von **elementarem Phosphor** gegenwärtig in Europa präsent. Zu *Thermphos* gehören auch Werke im Industriepark *Hoechst* in Frankfurt (jetzt Produktion von Phosphorchloriden) und in *Knapsack/Hürth* (jetzt Produktion von Phosphorpentasulfid).

16.6.2 Mengenaufkommen

Für den Anfall an Rückständen ist die inländische **Erzeugung von Elementarphosphor** aus Rohphosphaten relevant.

Für die im Kreis Wittenberg (Sachsen) gelegenen *Bayerischen Stickstoffwerke AG Werk Piesteritz* sind uns die in Tabelle 89 angegebenen Produktionszahlen für die Phosphor-Erzeugung bekannt geworden.

Produktionsjahr	Produktion Phosphor [t]	Quelle
1936	17440	/BArch, R 31.02, 3972/
1939	18424	/Gawenus, 1971/
1940	10046	/Gawenus, 1971/
1941	16110	/Gawenus, 1971/
1942	15923	/Gawenus, 1971/
1943	13553	/Gawenus, 1971/
1944	14295	/Gawenus, 1971/
1945	3052	/Gawenus, 1971/

Tabelle 89: Jährliche Erzeugung von Phosphor in den „Bayerischen Stickstoffwerken AG Werk Piesteritz“ in den Jahren 1936, 1939 bis 1945

Gemäß /BArch, R 31.02, 3972/ beschäftigte das Werk Ende 1936 512 Personen. Es wurde in diesem Jahr **132.237 t Rohphosphat ausländischer und 17 t inländischer Herkunft** verarbeitet. Daraus wurden **17.440 t elementarer Phosphor** erzeugt, von welchem **17.301 t zu Phosphor-Oxiden** weiterverarbeitet wurden, sowie **39.366 t Phosphorsäure**

(nach dem I.G.-Verfahren), von welcher **3.225 t zu phosphorsauren Salzen** weiterverarbeitet worden sind. Diese Daten und auch die entsprechenden Angaben vom Produktionsstandort *Bitterfeld* enthält Tabelle 90 sowie Tabelle 95.

Nr. Fa.	Firma	Betriebsort	Straße	Land/Provinz	Kreis
26 I	I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft	Bitterfeld	Äußere Zörbigerstr.	Sachsen	Bitterfeld
4	I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft	Piesteritz	k.A.	Sachsen	Wittenberg
Beschäftigte Ende Dezember 1936	Einsatz Rohphosphat inländische Herkunft [t]	Einsatz Rohphosphat ausländische Herkunft [t]	Erzeugung Phosphor elementar [t]	davon auf Phosphor-Oxide weiterverarbeitet [t]	davon auf andere P-Verbindungen weiterverarbeitet [t]
287	-	10.433	1.605	383	599
512	17	132.237*	17.440	17.301	-

* davon 3429 t aus Russland, 128.808 t aus den USA (davon 87.250 t Florida-Pebble)

Tabelle 90: Produktionsangaben zu den beiden deutschen Vorkriegs-Standorten der Elementarphosphor-Erzeugung Bitterfeld und Piesteritz, Bezugsjahr 1936 /BArch, R 31.02, 3972/

Zur Abgabe an eigene Betriebe oder Betriebsabteilungen wurden in *Piesteritz* 139,550 t Phosphor gelb und 2,063 t Phosphorpentoxid produziert /BArch, R 31.02, 3972/.

/BArch, R 31.02, 3972/ enthält auch die Angabe, dass 1936 in *Piesteritz* **3.132,649 t Ferrophosphor** mit einem P-Gehalt von 385 t produziert wurden. Diese Zahl passt gut zu den recherchierten Verhältniszahlen zwischen Rohstoff, Produkt und Rückstand (vgl. z. B. Abbildung 24). Ebenso plausibel ist das Zahlenverhältnis zwischen Rohphosphateinsatz und Elementarphosphorerzeugung. Hingegen scheint eine (mit Bleistift) eingetragene Zahl von **27.000 t Phosphorschlacke** (Bezugsjahr 1933) als um nahezu einen Faktor 5 zu niedrig.

Für den Standort *Piesteritz* sind aus dem Datenbestand von /BArch, R 31.02, 3972/ einige Original-Seiten in Abbildung 43, Abbildung 44, Abbildung 45 und Abbildung 46 abgebildet.

In /BArch, R 31.02, 6191/ ist das „Reichsergebnis“ für 1936 angegeben. Die Zahlen sind mit der Summe *Bitterfeld* und *Piesteritz* aus Tabelle 90 identisch. Damit wird noch einmal untermauert, dass *Bitterfeld* und *Piesteritz* die alleinigen Vorkriegsstandorte für die Elementarphosphor-Produktion darstellen.

In Abbildung 70 und Abbildung 71 sind Verbrauchszahlen für Elementarphosphor, differenziert nach einzelnen Verwendungsrichtungen, für die Jahre 1933 und 1944 angegeben. Die Weiterverarbeitung zu thermischer Phosphorsäure ist nicht erfasst.

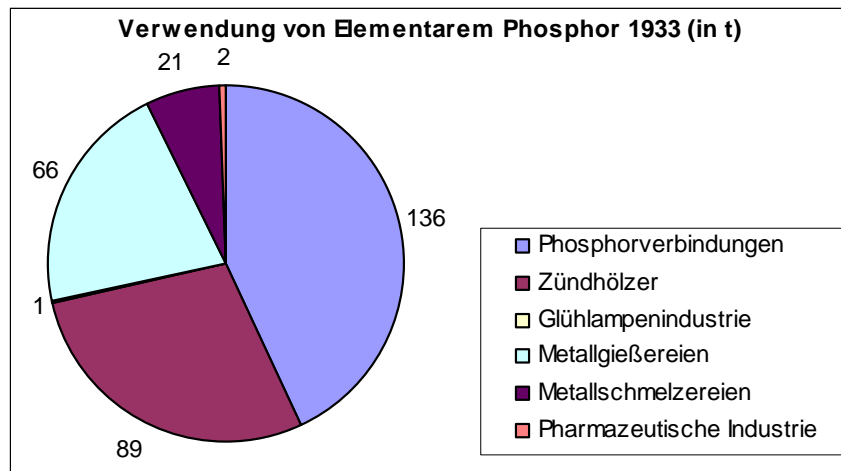


Abbildung 70: Elementarphosphor-Verbrauch 1933 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6267, 3317, 6227/

Die kriegswirtschaftliche Bedeutung des Phosphors wird anhand der beiden Abbildungen deutlich. Sind 1933 rein zivile Anwendungen ausgewiesen, so reduziert sich der zivile Sektor 1944 auf ca. ein Drittel.

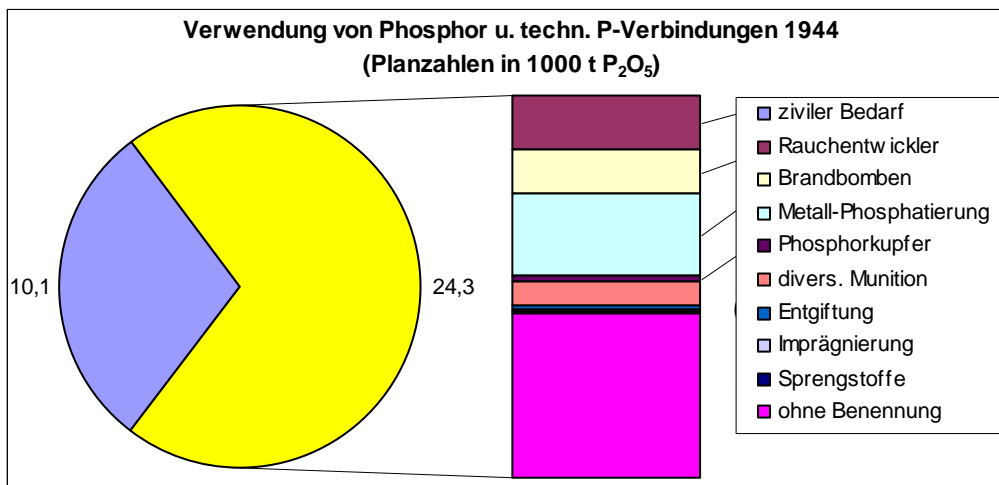


Abbildung 71: Elementarphosphor-Verbrauch 1944 nach Verwendungsrichtungen /BArch, R 31.02, 6282/

Für den Zeitraum vor 1945 konnten in den Beständen des Bundesarchives Produktionszahlen für einige wenige Produktionsjahre ermittelt werden. Für die Zeit nach 1945 liegen keine Zahlen zur Phosphor-Produktion vor, weder in den Veröffentlichungen des Statistischen Bundesamtes (Geheimhaltung, da nur eine produzierende Firma) noch in den wirtschaftsstatistischen Quellen der ehemaligen DDR.

Die Grafik in Abbildung 72 wurde aus dem vorhandenen Datenmaterial zur Phosphorproduktion sowie durch Abschätzungen der Produktion aus vorhandenen Angaben zur Leistung der Phosphoröfen erstellt. Sie stellt eine grobe Schätzung dar.

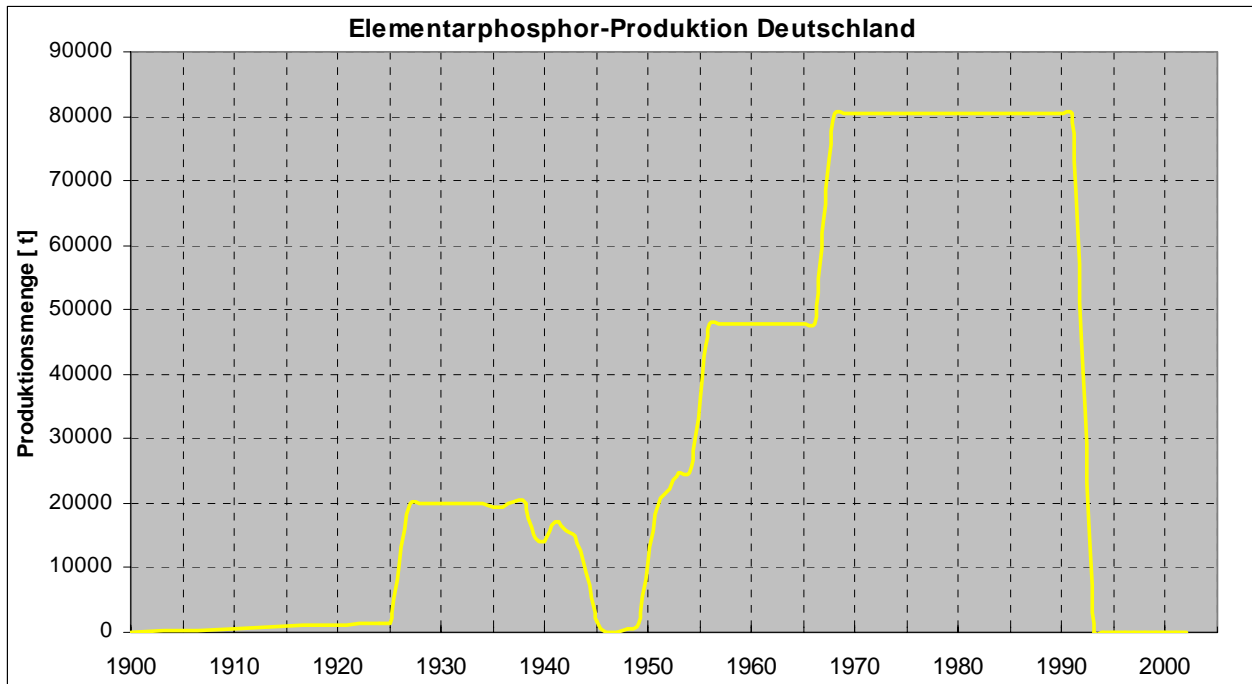


Abbildung 72: Verlauf der Produktion von Elementarphosphor in Deutschland, abgeschätzt nach Produktionsangaben (/BArch, R 31.02, 6273, 3972, 6267, 6227, 3317/, /Gawenus, 1971/) sowie Angaben zur Phosphorofen-Leistung (Kapitel 4.1)

Die jeweilige Sprünge in Abbildung 72 markieren die Inbetriebnahme neuer Ofenkapazitäten. Das Integral unter der Kurve ergibt ca. **3 Mio. t** an produziertem **Phosphor**.

16.6.3 Rückstandsanfall und Aktivitätsaufkommen

In Tabelle 91 sind die angefallenen Rückstandsmengen angegeben, die aus den in Kapitel 16.6.2 ermittelten ca. **3 Mio. t** an durch thermischen Rohphosphataufschluss erzeugtem Phosphor berechnet wurden. Die Berechnung der Rückstandsmengen erfolgte auf Basis der relativen Massenangaben aus Abbildung 24.

Calciumsilikat-Schlacke [Mio. t]	Ferrophosphor [Mio. t]	Elektrofilterstaub [Mio. t]	Abwasser [Mrd. m ³]	Abgas [Mrd. m ³]
22,6	0,5	0,2	0,1	7,4

Tabelle 91: Angefallene Rückstandsmengen aus der Phosphorproduktion durch thermischen Rohphosphataufschluss in Deutschland im Zeitraum von 1900 bis 2005

Tabelle 92 enthält das Aktivitätsinventar der berechneten und in Tabelle 91 angegebenen Rückstände. Die Aktivitätsberechnung basiert auf den in Abbildung 22 angegebenen typischen mittleren massenbezogenen Aktivitäten für Schlacke, Ferrophosphor und Filterstaub sowie den in Tabelle 47 und Tabelle 50 angegebenen Aktivitäten für Abgas (gemit-

telt: Pb-210: 130.000 Bq/t Rohphosphat, Po-210: 400.000 Bq/t Rohphosphat) und Abwasser (Pb-210: 0,3 Bq/l; Po-210: 4 Bq/l).

Rückstand	Aktivitätsinventar pro Radionuklid [MBq]			
	U-238	Ra-226	Pb-210	Po-210
Calciumsilikat-Schlacke	31.649.274	36.170.599	.	.
Ferrophosphor	706.457	32.968	.	.
Elektrofilterstaub	.	.	70.645.702	70.645.702
Abgas	.	.	3.061.314	9.419.427
Abwasser	.	.	42.387	565.166

Tabelle 92: *Aktivitätsinventar der in Deutschland im Zeitraum von 1900 bis 2005 angefallenen Rückstände aus dem elektrothermischen Aufschluss von Rohphosphaten zur Produktion von elementarem Phosphor*

16.7 Phosphorsäure-Produktion

16.7.1 Standorte

Als Standorte für die Phosphorsäure-Produktion vor und während des 2. Weltkrieges konnten wir im Rahmen unserer historischen Recherchen ermitteln:

- *Chemische Fabrik Budenheim AG, Mainz*
- *Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, Mainz-Amöneburg*
- *I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Piesteritz*
- *Chemische Fabrik Wülfel Just & Dittmar, Hannover-Wülfel*
- *Chemische Werke Schönebeck AG, Schönebeck (Elbe, Sachsen-Anhalt)*

Für die beiden letztgenannten Firmen liegt uns lediglich ein Nachweis zur Phosphorsäureproduktion für das Jahr 1942 vor. In den von uns eingesehenen Unterlagen /BArch, R 31.02, 3972/ wird nicht nach nasser und thermischer Phosphorsäure unterschieden. Es ist davon auszugehen, dass es sich an den beiden Standorten in *Mainz* um nasschemische und in *Piesteritz* um thermische Herstellung handelt (letzteres kann aus dem Rohphosphateinsatz geschlossen werden, vgl. Tabelle 90).

Für die Nachkriegszeit werden in Tabelle 93 zwei Standorte angegeben.

Firma	Lokalität	Kapazität [t P ₂ O ₅]	Endprodukt
Hulls	Embsen	35.000	Nitrophosphate
Hoechst	Knapsack	75.000	Dicalciumphosphat

Tabelle 93: *Standorte in Deutschland mit Phosphorsäureproduktion /Baetslé, 1991/*

Gegenwärtig wird Nassphosphorsäure noch in **Ladenburg** bei der **BK Giulini GmbH** (1997 Vereinigung der BK Ladenburg und Giulini Chemie) in verschiedenen Qualitäten (weiß, grün) produziert. Nassphosphorsäure und gereinigte nasse Phosphorsäure wird auch in **Budenheim** bei der Firma **Chemische Fabrik Budenheim KG** hergestellt. Die **Clariant International AG (Chemiepark Knapsack)** stellt Poly-Phosphorsäure aus gelbem Phosphor her. Diese Firmen verarbeiten höchstwahrscheinlich keine Rohphosphate. Die Säuren können auch aus Phosphor oder eingekaufter Nassphosphorsäure produziert werden.

16.7.2 Mengenaufkommen

Für die **Bayerischen Stickstoffwerke AG Werk Piesteritz** sind Produktionszahlen für die Phosphorsäure-Erzeugung in Tabelle 94 angegeben.

Produktionsjahr	Produktion Phosphorsäure [t P ₂ O ₅]	Quelle
1936	39366	/BArch, R 31.02, 3972/
1939	37980	/Gawenus, 1971/
1940	20454	/Gawenus, 1971/
1941	29587	/Gawenus, 1971/
1942	27412	/Gawenus, 1971/
1943	14341	/Gawenus, 1971/
1944	9944	/Gawenus, 1971/
1945	2244	/Gawenus, 1971/

Tabelle 94: Jährliche Erzeugung von Phosphorsäure in den „Bayerischen Stickstoffwerken AG Werk Piesteritz“ in den Jahren 1936, 1939 bis 1945

Nr. Fa.	Firma	Betriebsort	Straße	Land/Provinz	Kreis	
51	Chemische Fabrik Budenheim AG	Mainz	Hindenburgplatz 4	Hessen	Mainz	
52 II	Chemische Werke vorm. H. & E. Albert	Mainz-Amöneburg	Biebricherstr. 1	Hessen	Mainz	
4	I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft	Piesteritz	k.A.	Sachsen	Wittenberg	
Beschäftigte Ende Dez. 1936	Einsatz Rohphosphat [t]		Erzeugung [t P ₂ O ₅]			
	inländische Herkunft	ausländische Herkunft	Phosphorsäure	davon im Betrieb auf phosphorsaurer Salze weiterverarbeitet	Dinatriumphosphat, ber. auf wasserfrei	davon im Betrieb auf andere Phosphate weiterverarbeitet
344	-	21.381	7.038	6.978	9.513	4.185
115	-	7.131	2.203	2.110	2.284	1.311
512	17*	132.237*	39.366	3.225	-	-

* whrschl. primär zur Phosphorproduktion eingesetzt, danach Weiterverarbeitung zu thermischer Phosphorsäure

Tabelle 95: Produktionsangaben zu deutschen Vorkriegs-Standorten der Phosphorsäure-Erzeugung, Bezugsjahr 1936 /BArch, R 31.02, 3972/

Von anderen deutschen Vorkriegs-Standorten sind für das Bezugsjahr 1936 detaillierte Angaben verfügbar (Tabelle 95).

Zur Abgabe an eigene Betriebe oder Betriebsabteilungen wurden in *Piesteritz* 92,700 t Monoammonphosphat und 2.703,643 t Diammonphosphat für technische Zwecke sowie 3.080,317 t Diammonphosphat für Düngezwecke produziert /BArch, R 31.02, 3972/.

In /BArch, R 31.02, 6191/ ist das „Reichsergebnis“ für **1936** angegeben. Dieses liegt mit **51.336 t** an erzeugter **Phosphorsäure** geringfügig über der Summe aus Tabelle 95 von 48.607 t. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es zuzüglich zu den in Tabelle 95 genannten noch weitere Erzeuger von Phosphorsäure in Deutschland gab (der Datenbestand aus /BArch, R 31.02, 3972/ ist allem Anschein nach nicht vollständig erhalten geblieben).

Zur Vervollständigung sei noch erwähnt, dass im Datenbestand von /BArch, R 31.02, 3972/ die Fa. *Chemische Fabrik Joh. A. Brenckiser G.m.b.H.* aus *Ludwigshafen a. Rhein* aufgeführt ist, die 1936 aus 2698,510 t Phosphorsäure (mit 52/58 % P_2O_5) 5.311 t Dinatriumphosphat (ber. auf wasserfrei) mit einem P_2O_5 -Inhalt von 3.965 t produzierte. Rohphosphate wurden nicht eingesetzt.

In Abbildung 73 ist der Verlauf der Produktion von Phosphorsäure in Deutschland ab dem Jahre 1936 dargestellt. Produktionszahlen vor dem Jahre 1936 lagen uns nicht vor, auch keine Daten aus der DDR.

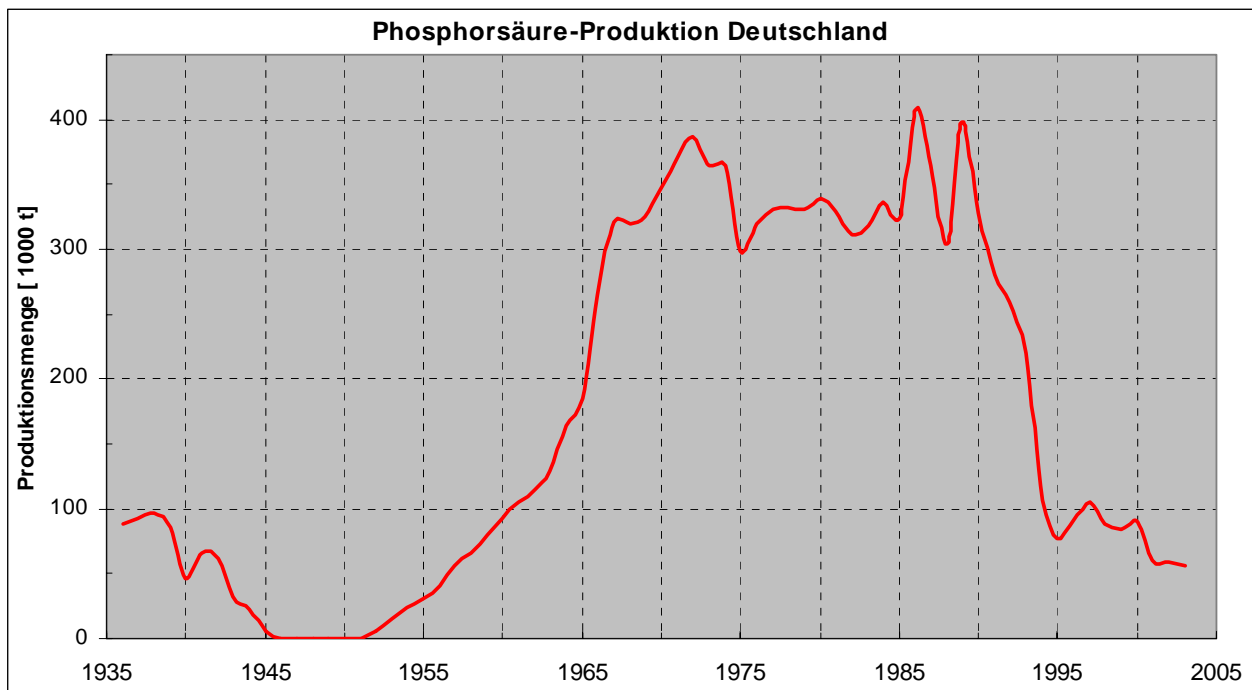


Abbildung 73: Verlauf der Produktion von Phosphorsäure in Deutschland ab dem Jahre 1936, abgeschätzt nach Produktionsangaben (/StaLaBayern/, /BArch, R 31.02, 6273, 6191, 6229/)

Die großtechnische Produktion von Nassphosphorsäure setzte um das Jahr 1920 ein. Eine Trennung in Nassphosphorsäure und thermischer Phosphorsäure wurde in Abbildung 73 nicht vorgenommen. Aufgrund verbesserter Reinigungstechnologien nahm der Anteil an thermischer Säure ständig ab (vgl. Abbildung 9).

Das Integral unter der Kurve ergibt ca. **11,7 Mio. t** an produzierter **Phosphorsäure**.

16.7.3 Rückstandsanfall und Aktivitätsaufkommen

Obwohl die Abschätzung der ca. **11,7 Mio. t** produzierte **Phosphorsäure** aus Kapitel 16.7.2 einige Unsicherheiten aufweist, sollen auf Basis dieser Zahl der Rückstandsanfall und das Aktivitätsaufkommen berechnet werden.

In Tabelle 96 sind die berechneten Rückstandsmengen angegeben. Die Berechnung der Rückstandsmengen erfolgte auf Basis der relativen Massenangaben aus Abbildung 25.

Phosphatgips [Mio. t]	Abwasser [Mrd. m ³]
34	1,2

Tabelle 96: Angefallene Rückstandsmengen aus der Phosphorsäureproduktion in Deutschland im Zeitraum von 1936 bis 2005

Tabelle 97 enthält das Aktivitätsinventar der berechneten und in Tabelle 96 angegebenen Rückstände. Die Aktivitätsberechnung basiert auf den in Abbildung 22 angegebenen typischen mittleren massenbezogenen Aktivitäten für Phosphatgips sowie den in Tabelle 64 angegebenen Aktivitäten für unbehandeltes Abwasser (U-238: 16 Bq/l; Ra-226: 2 Bq/l).

Rückstand	Aktivitätsinventar pro Radionuklid [MBq]	
	U-238	Ra-226
Phosphatgips	6.837.961	27.351.844
Abwasser	18.687.595	2.335.949

Tabelle 97: Aktivitätsinventar der in Deutschland im Zeitraum von 1936 bis 2005 angefallenen Rückstände aus der Produktion von Phosphorsäure

16.8 Düngephosphat-Produktion

In den Anfangszeiten der Industrialisierung war der Bedarf an Chemikalien aller Art noch sehr gering und die chemische Großindustrie beschränkte sich auf einige Produkte der anorganischen Chemie, wie Kochsalz, Schwefelsäure, Natriumsulfat, Salzsäure, Chlor, Chlorkalk, Soda, Ätznatron und die aus den Rückständen der Sodafabrikation (Leblanc-Sodaprozess) gewonnenen Stoffe. Die chemische Industrie entwickelte sich zuerst in Eng-

land und seit ca. 1850 auch in Deutschland, wo es besonders seit Aufkommen des Ammoniaksodaprozesses einen rasanten Aufstieg gab. Durch die Aufnahme neuer Fabrikationszweige, wie der Verarbeitung von Kalisalzen, der Gewinnung von Salpetersäure und schwefelsaurem Ammoniak sowie organischer Zweige der chemischen Technik wurde die Chemieindustrie immer mehr erweitert. In diese Aufzählungsreihe ist auf jeden Fall die **Herstellung von Superphosphat aus Rohphosphaten** mit aufzunehmen.

16.8.1 Standorte

Seit im Jahre **1840** Justus von Liebig die Theorie über die Notwendigkeit der Zuführung mineralischer Düngekomponenten für den Ackerboden begründete, begann die Entwicklung der Kunstdüngerindustrien, unter denen zuerst die **Superphosphatindustrie** bedeutsam wurde. Knochen und Guano aus Peru wurden bald durch die Mineralphosphate als Rohstoff abgelöst.

Die **Superphosphatfabriken** waren über ganz Deutschland verbreitet. In /Die deutsche Industrie, 1913/ wird berichtet, dass es im Jahre 1873 3 Superphosphat-Fabriken gab. Zwanzig Jahre später, 1893, zählte man bereits 88 Fabriken. Aufgrund von Konzentrationen war eine Abnahme zu verzeichnen, so dass es im Jahre 1912 noch 76 Fabriken waren. In /Welsch, 1981/ werden ca. 90 Fabriken für das Jahr 1913 angegeben, in /BArch, R 31.02, 2645/ 73 Fabriken.

Im Rahmen der historischen Recherche konnten für das Jahr 1928 folgende Standorte der Superphosphat-Industrie ermittelt werden (Tabelle 98). Da die Zahl der Superphosphatfabriken für 1928 mit ca. 40 beziffert wird, scheint Tabelle 98 vollständig zu sein.

Nr.	Name des Betriebes	Ort des Betriebes	Bemerkung
1	Phosphat-Gesellschaft mbH	Hamburg	G. d. U.: Rohphosphat-Einfuhr
2	Aktiengesellschaft der Chemischen Produktionsfabrik Pommernsdorf-Milch	Stettin	
3	Breslauer Chemische Fabrik A. G. vorm. Oskar Heymann	Oswitz	Scheidemandel- und Fahlberg-Listkonzern
4	Carl Koethen GmbH.	Greifenberg i. Schl.	
5	Ceres, Aktiengesellschaft für chemische Produkte	Ratibor	Scheidemandel Konzern
6	Chemische Düngerfabrik	Rendsburg	
7	Chemische Fabrik Draschwitz-Reuden, Weise & Co.	Reuden Kr. Zeitz	
8	Chemische Fabriken Oker und Braunschweig	Oker a. Harz	
9	Chemische Fabrik Kalk GmbH.	Köln a. Rh.	
10	Chemische Düngerfabrik b. Melle, Karl Unbefunde & Co.	Bakum Kr. Melle	
11	Chemische Werke vorm. H. & E. Albert Aktiengesellschaft	Amöneburg-Biebrich	

Nr.	Name des Betriebes	Ort des Betriebes	Bemerkung
12	Chemische Werke vorm. P. Römer & Co. A. G.	Nienburg-Saale	Konzern Pommernsdorf-Milch
13	Chemisches Werk München, Dr. Ostermeier & Co. Komm. Ges.	München-Moosach	
14	Conradsdorfer Superphosphat-Fabrik Maurice Halphen	Conradsdorf	
15	Dietsch, Kellner & Co., Commanditgesellschaft	Griesheim a. Main	
16	Düngerfabrik Michel & Co. GmbH.	Mannheim	Konzern Kali-Chemit A. G. (Firma 1929 gelöscht)
17	G. T. Duve Sohn, Chemische Werke	Osterwieck a. Harz	
18	Georg Carl Zimmer m. b. H.	Amöneburg	(keine Fabrikation)
19	Georg von Giesche's Erben, Superphosphatwerk	Breslau	
20	Julius Grosse Komm. Ges.	Oschersleben/Bode	
21	Guano-Werke Aktiengesellschaft (vorm. Ohlendorff'sche und Merk'sche Werke)	Hamburg	
22	H. Hellemann	Elverdissen Kr. Herford	
23	Herrmann & Koch	Nieder-Ingelheim (Hessen)	(keine Fabrikation)
24	Kali-Chemie A. G.	Berlin	
25	J. G. Klamroth	Halberstadt	
26	Jos. Loosen, Superphosphatfabrik	Schlebusch-Manfort	(Rhpr.)
27	G. A. Meyer & Riemann Chemische Werke A. G.	Hannover-Linden	Konzern der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff AG., chemische Fabriken, Berlin
28	Mitteldeutsche Superphosphatwerke G.m.b.H.	Rehnsdorf b. Zeitz	Konzern Fahlberg-List
29	G. Neukranz, A. G. für chemische Produkte	Salzwedel i.S.	Konzern der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff AG., chemische Fabriken, Berlin
30	Neusulzaer Salinensozietät	Bad Sulza i. Th.	
31	Phosphatfabrik Hoyer mann GmbH.	Hannover	
32	Gebrüder Reese	Bodenwerder a. Weser	
33	Rohkrämer & Co. Komm. Ges.	Holzminden	
34	Schmidt & Stade, Chemische Fabrik	Frankenstein i. Schl.	
35	Schott & Co.	Nieder-Olm b. Mainz	(keine Fabrikation)
36	G. Schuy Nachf. A.G.	Nürnberg-Doos	
37	F. B. Silbermann	Augsburg	
38	Silesia, Verein chemischer Fabriken in Laasan		Rütgerswerke-Konzern
39	Stassfurter chemische Fabrik vorm. Vorster A& Grüneberg S. G.	Stassfurt	
40	H. Stodiek & Co. Act. Ges.	Bielfeld	
41	Stolberger Düngerfabrik vorm.a. Schippau & Co. GmbH.	Stolberg (Rhld)	
42	Superphosphatfabrik Nordenham A. G.	Nordenham	
43	Union, Fabrik chemischer Produkte	Stettin	
44	Verein chemischer Fabriken in Zeitz i. Liqu	Zeitz	

Tabelle 98: Standorte der Superphosphat-Industrie in Deutschland im Jahre 1928 /BArch, R 31.02, 2645/

In „Verein der deutschen Düngerfabrikanten“ /BArch, R 31.02, 3972/ sind „Produktionsstätten der Mitglieder des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten im Jahre 1930“ mit Angaben über die Firmenbezeichnung, den Sitz der Firma, die Produktionsorte der Firma, die Art der Produktion, das Gründungsjahr der Firma und die bisherigen Besitzer aufgeführt. Es sind insgesamt 51 Firmen genannt, die im Zeitraum von 1823 bis 1926 gegründet wurden. Die **61 Standorte der Superphosphat-Fabriken** sind in Tabelle 99 angegeben. Einige der Standorte liegen in Gebieten, welche heute nicht mehr zu Deutschland gehören.

Nr.	Produktionsort	Nr.	Produktionsort	Nr.	Produktionsort
1	Pommersdorf bei Stettin	22	Conradsdorf	42	Cöthen i. Anh.
2	Oranienburg bei Berlin	23	Griesheim a. M.	43	Salzwedel
3	Damkrug	24	Schönberg i. V.	44	Bad Sulza
4	Lichtenberg	25	Osterwieck a. Harz	45	Nienburg a. d. Weser
5	Lüneburg	26	Breslau-Schwoitsch	46	Holzminden
6	Schierstein	27	Oschersleben	47	Magdeburg-Südost
7	Tangermünde	28	Krefeld-Linn	48	Frankenstein i. Schles.
8	Ottendorf a. d. Untereibe	29	Dänischburg bei Lübeck	49	Niederolm bei Mainz
9	Wippendorf	30	Harburg a. d. Elbe	50	Nürnberg-Doos
10	Oswitz bei Breslau	31	Vienenburg a. Harz	51	Augsburg
11	Brzezie bei Rabitor	32	Brake i. Westf.	52	Offingen
12	Rendsburg	33	Werther i. Westf.	53	Saalrau i. Schl.
13	Reuden	34	Hönningen a. Rhein	54	Staßfurt-Leopoldshall
14	Köln-Kalk	35	Brunsbüttelkoog in Holstein	55	Oldenburg
15	Danzig-Schellmühl			56	Stolzenhagen-Kratzwick bei Stettin
16	Oker a. Harz	36	Nienburg a. d. Weser	57	Grabow bei Stettin
17	Danzig Kaiserhafen	37	Brechelshof i. Schles.	58	Heiligensee a. d. Havel
18	Bakum b. Melle	38	Greiffenberg i. Schl.	59	Memel-Klaipeda
19	München-Mosach	39	Schlebusch-Manfort	60	Amöneburg
20	Amöneburg	40	Hannover-Linden	61	Mannheim
21	Nienburg a. d. Saale	41	Dodendorf bei Magdeburg		

Tabelle 99: Standorte der Superphosphat-Industrie in Deutschland 1930 /BArch, R 31.02, 23236/

Auch in den frühen Jahren der Industrialisierung wechselten die Firmenbezeichnungen häufig. Bsp. in Abbildung 74: 1883 unter Übernahme von *Ohlendorff & Co.* gegründet, firmierte die *Anglo-Continentale Guano-Werke AG* 1927 durch



Abbildung 74:

Aktie der Superphosphatfabrik Nordenham von 1908 und der „Anglo-Continentalen (vormals Ohlendorff’schen) Guano-Werke AG“ von 1883

Übernahme der *Merck’schen Guano- u. Phosphat-Werke AG* in *Guano Werke AG* (vormals *Ohlendorff’sche und Merck’sche Werke*); und fusionierte 1956 mit der *Superphosphatfabrik Nordenham* zur *Guano Werke AG*.

Nr. Fa.	Firma	Betriebsort	Straße	Land/Provinz	Kreis	Beschäftigte Ende Dez.
69	AG der Chemischen Produktions-Fabriken Pommerensdorf-Milch	Oranienburg	Mühlenstr. 23/4	Brandenburg	Niederbarnim	108
70	AG der Chemischen Produktions-Fabriken Pommerensdorf-Milch	Pommerensdorf	Schwarzer Damm 13	Pommern	Randow	116
65	Chemische Düngefabrik Rendsburg	Rendsburg	Neue Kielerlandstr. 73	Scleswig-Holstein	Rendsburg	103
20	Chemische Fabrik Dreschwitz-Reuden Weise % Co	Draschwitz	Schwarzauerstr. 1	Sachsen	Zeitz	61
44	Chemische Fabrik Kalk GmbH	Köln-Kalk	Kalker Hauptstr. 13	Rheinprovinz	Köln	119
52 I	Chemische Werke vorm. H. & E. Albert	Mainz-Amöneburg	Biebricherstr. 124	Hessen	Mainz	95
48	Fahlberg-List Aktiengesellschaft Chemische Fabriken	Köthen	Prosigerkerkreisstr. 1	Anhalt	Köthen	62
49	Fahlberg-List Aktiengesellschaft Chemische Fabriken	Magdeburg Südost	Alt Salbke 60/63	Sachsen	Magdeburg	115
18	Georg von Giesche's Erben Superphosphatwerk Breslau	Breslau	An der Guentherbrücke	Schlesien	Breslau	70
29	Guano-Werke AG (vormals Ohlen-dorff'sche und Merck'sche Werke)	Lübeck-Dänischburg	Schäferkamp 19/25	Lübeck	Lübeck	74
31	Guano-Werke AG (vormals Ohlen-dorff'sche und Merck'sche Werke)	Harburg-Wilhelmsburg I	1. Hafenstr. 17	Hannover	Harburg-Wilhelmsburg	69
32	Guano-Werke AG (vormals Ohlen-dorff'sche und Merck'sche Werke)	Krefeld-Linn	Ohlen-dorffstr. 39	Rheinprovinz	Krefeld-Nerdingen	90
8	Kali-Chemie Aktiengesellschaft	Hönningen	k.A.	Rheinprovinz	Neuried	72
28	Carl Koethen GmbH	Schosdorf	Löwenberger Chaussee	Nieder-Schlesien	Löwenberg	55
37	H.A. Meyer&Riemann Chemische Werke Aktiengesellschaft	Salzwedel	Gardele-generstr. 60	Sachsen	Salzwedel	79
71	"UNION" FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE	Randow	k.A.	Pommern	Stolzenhagen-Kratzwick	188
60	Superphosphatfabrik Nordenham Aktiengesellschaft	Nordenham	k.A.	Oldenburg		65
66 I	Silesia, Verein chemischer Fabriken	Schweidnitz	k.A.	Schweidnitz	Niederschlesien	114
14	H. Stodiek & Co. Aktiengesellschaft	Löhne	k.A.	Herford	Westfalen	131
34	Guano-Werke AG (vormals Ohlen-dorff'sche und Merck'sche Werke)	Vienenburg	Kirchweg 13	Hannover	Goslar	57
6	Kali-Chemie Aktiengesellschaft	Brunsbüt-telkoog	k.A.	Schleswig-Holstein	Süder-Dithmarschen	301

Tabelle 100: Standorte der Superphosphat-Industrie (Fa. Nr. 6 Glühphosphat Rhenania) in Deutschland im Jahre 1936 /BArch, R 31.02, 3972/

Für das Jahr 1936 sind mit /BArch, R 31.02, 3972/ aufschlussreiche Datensammlungen überliefert, von denen einige Angaben in Tabelle 100 und Tabelle 104 aufgenommen wurden.

In den damaligen *Mitteldeutschen Stickstoffwerken Piesteritz* wurden 1927 mit Inbetriebnahme der Phosphoröfen auch Bedingungen für die Herstellung von Phosphatdüngemitteln geschaffen. Die *Fa. Fahlberg-List*, später *VEB Fahlberg-List* in *Rehnsdorf bei Zeitz* hatte 1928 ihren Produktionsbeginn. In den *Leuna-Werken* wurde der Dünger „*Leunaphos*“ hergestellt.

Für die Nachkriegszeit werden für die alten Länder in /Baetslé, 1991/ **7 Werke** mit einer Kapazität von 95.000 t für die Produktion von **Single-Superphosphat** genannt (ohne nähere Standortangaben). Für die Triple-Superphosphat- und die Komplexdünger-Produktion sind die Standorte in Tabelle 101 und Tabelle 102 angegeben.

Firma	Standort	Kapazität [t P ₂ O ₅]
Guano-Werke	Nordenham	4.000

Tabelle 101: Standorte in Deutschland für Triple-Superphosphat-Produktion /Baetslé, 1991/

Firma	Standort	Kapazität [t P ₂ O ₅]	Endprodukt
B.A.S.F.	Ludwigshafen	1.000.000	Nitrophosphate
Guanowerke	Krefeld	198.000	Nitrophosphate
Guanowerke	Krefeld	250.000	Nitrophosphate
Giulini	Ludwigshafen	200.000	PK
Stodiek	Lohne	140.000	NPK

Tabelle 102: Standorte in Deutschland für Komplexdünger-Produktion (NP, NPK) /Baetslé, 1991/

In /UBA, 2001/ werden die in Tabelle 103 genannten deutsche Standorte und Kapazitäten angegeben

Unternehmen	Produktionsstandort	Anlagenkapazität
BASF AG	Ludwigshafen	1.100.000 t/a (NPK: 650.000 t/a, Ammonsulfatsalpeter: 450.000 t/a)
Compo GmbH & Co. KG	Krefeld	260.000 t/a

Tabelle 103: Standorte in Deutschland für Phosphat-Dünger-Produktion /UBA, 2001/

In den neuen Bundesländern waren die Phosphatdünger-Hauptproduzenten das *VEB Stickstoffwerk Piesteritz*, der *VEB Fahlberg-List* in *Rehnsdorf bei Zeitz* und die *Leuna-Werke in Leuna bei Merseburg*. (1916 als Zweigwerk der *BASF* zur Ammoniakproduktion erbaut; Produktionsaufnahme 1920 als *Ammoniakwerk Merseburg GmbH*; ab 1951 *Leuna Werke „Walter Ulbricht“*, ab 1967 *Kombinat Leuna-Werke*, ab 1990 *Leuna-Werke AG*, ab 1994 *Leuna-Werke GmbH*). Als weiterer Standort ist das *Phosphat-Düngemittelwerk Steudnitz* (ASP-Fabrik Steudnitz) zu nennen.

Heutige Phosphat-Düngemittel-Produzenten mit deutschen Produktionsstandorten sind die *Fa. Amsterdam Fertilizers Deutschland OHG Handelsgesellschaft mbH (Amfert)*,

Giulinistraße 2, in 67065 **Ludwigshafen** (früher *BK Giulini*; Produktion von Novaphos 23 (+0Mg+8S), Granular Simple Super Phosphate (GSSP) 18 (0MgO 11 S)) und die **Compo GmbH & Co. KG** (Gildenstraße 38, 48157 Münster; gegründet 1956 als *Holländisch-Deutsche Düngemittel-Gesellschaft Sprenger & Todenhagen KG*) mit dem Produktionsstandort in **Krefeld**.

16.8.2 Mengenaufkommen

Tabelle 104 enthält Angaben zur Produktion von Superphosphat im Jahr 1936 für die in Tabelle 100 aufgeführten Standorte.

Nr. Fa.	Einsatz Rohphosphat [t]		Produktion [t]	
	inländische Herkunft	ausländische Herkunft	Superphosphat	P ₂ O ₅ Inhalt
69	-	18586	34240	6211
70	-	22076	37807	6848
65	-	16236	28724	4420
20	-	7774	15011	2440
44	-	31516	56022	10171
52 I	-	17072	30211	5154
48	-	13339	23951	4240
49	-	18279	32172	5579
18	-	11294	20983	3687
29	-	11023	19315	3332
31	-	12866	23552	4030
32	-	19322	34353	5756
8	-	18273	32919	5541
28	-	9387	17436	3005
37	-	19761	36517	6459
71	-	32535	59406	10395
60	-	19424	12392	2048
66 I	-	12548	21054	3806
14	-	16580	28032	4931
34	-	7012	12301	2106
6	-	73279	92528*	23284

* Glühphosphat Rhenania (vgl. Kapitel 9.2.1.3)

Tabelle 104: Produktionsangaben zu deutschen Vorkriegs-Standorten (s. Tabelle 100) der Superphosphat-Industrie, Bezugsjahr 1936 /BArch, R 31.02, 3972/

Als Reichsergebnis ist in /BArch, R 31.02, 6191/ für die Erzeugung von Superphosphat ein höherer Wert ausgewiesen (Tabelle 105), als sich durch Summenbildung aus Tabelle 104 ergibt, da /BArch, R 31.02, 3972/ nicht vollständig erhalten überliefert wurde und damit nicht alle Firmen erfasst werden konnten.

Tabelle 105, Tabelle 106 und Tabelle 107 enthalten weitere Angaben zur Erzeugung, Verbrauch, Export und Import von Superphosphat in verschiedenen Jahren.

Art des Phosphat-Düngers	Produzierte Menge [t]
Superphosphat	750.335
Guanosuperphosphat /aufgeschlossener Guano)	177
Knochenmehlsuperphosphat	52
Rhenaniaphosphat	92528
Rohphosphat, fein gemahlen	14.995
Knochenmehl	81
Ledermehl	5192
Kunsthornmehl	106

Tabelle 105: Produktion von Düngephosphaten in Deutschland 1936 /BArch, R 31.02, 6191/

Art des Phosphat-Düngers	Menge [t]
Superphosphat Verbrauch	1.400.000
Knochenmehl Verbrauch	90.000
Superphosphat Import	62.400
Superphosphat Export	271.000*
Thomasschlacke Import	373.000**
Thomasschlacke Export	663.000***

* davon 100.000 t nach Russland, 65.000 t nach Österreich-Ungarn, 30.000 t Dänemark

** davon 265.000 t aus Belgien, 100.000 t aus Frankreich

*** davon nach: Österreich-Ungarn: 199.000 t, Russland: 119.000 t, Holland: 151.000 t, Italien: 71.000 t, Schweiz: 49.000 t

Tabelle 106: Angaben zu Verbrauch, Export und Import von Phosphatdüngemitteln in Deutschland im Jahre 1912 /Die deutsche Industrie, 1913/

Jahr	Einfuhr [t]	Ausfuhr [t]	Erzeugung [t]	Verbrauch [t]
1913	.	.	1.800.000	1.615.000
1923	10.000	18.000	.	.
1924	18.000	22.000	.	.
1925	29.000	45.000	.	.
1926	62.000	80.000	.	643.000
1927	89.000	80.000	.	.
1928	114.000	96.000	645.000	.

Tabelle 107: Angaben zu Erzeugung, Verbrauch, Export und Import von Superphosphat in Deutschland in den Jahren 1913-1928

Der starke **Verbrauchsrückgang an Superphosphat** ab dem Jahre 1913 ist in erster Linie eine Folge des Abgeschnittenseins Deutschlands von der Rohstoffzufuhr mit Ausbruch des 1. Weltkrieges. Die Unmöglichkeit, während des Krieges und auch kurz nachher, die überseeischen Phosphat-Rohstoffe in ausreichender Menge zu beschaffen, veranlasste die deutschen Landwirte zur vermehrten Düngung mit aus heimischen Rohstoffen herstellbaren Stickstoff- und Kalidüngemitteln, auf die sie sich dann auch noch später einstellten. Außerdem wurde vermehrt Thomasmehl als phosphattragende Komponente eingesetzt. Das Verhältnis Superphosphat/Thomasmehl veränderte sich von 1 : 1 vor dem Kriege auf 1 : 3 im Jahre 1928. Verschiedene Theorien zu Bodenübersäuerung durch Phosphatdünger

oder zur Mobilisierung von Phosphatreserven im Boden durch Stickstoffdünger trugen weiter zu den sinkenden Verbrauchszahlen der Superphosphate bei.

Abbildung 75 zeigt Daten zur Düngephosphat-Produktion aus der Zeit nach dem 2. Weltkrieg.

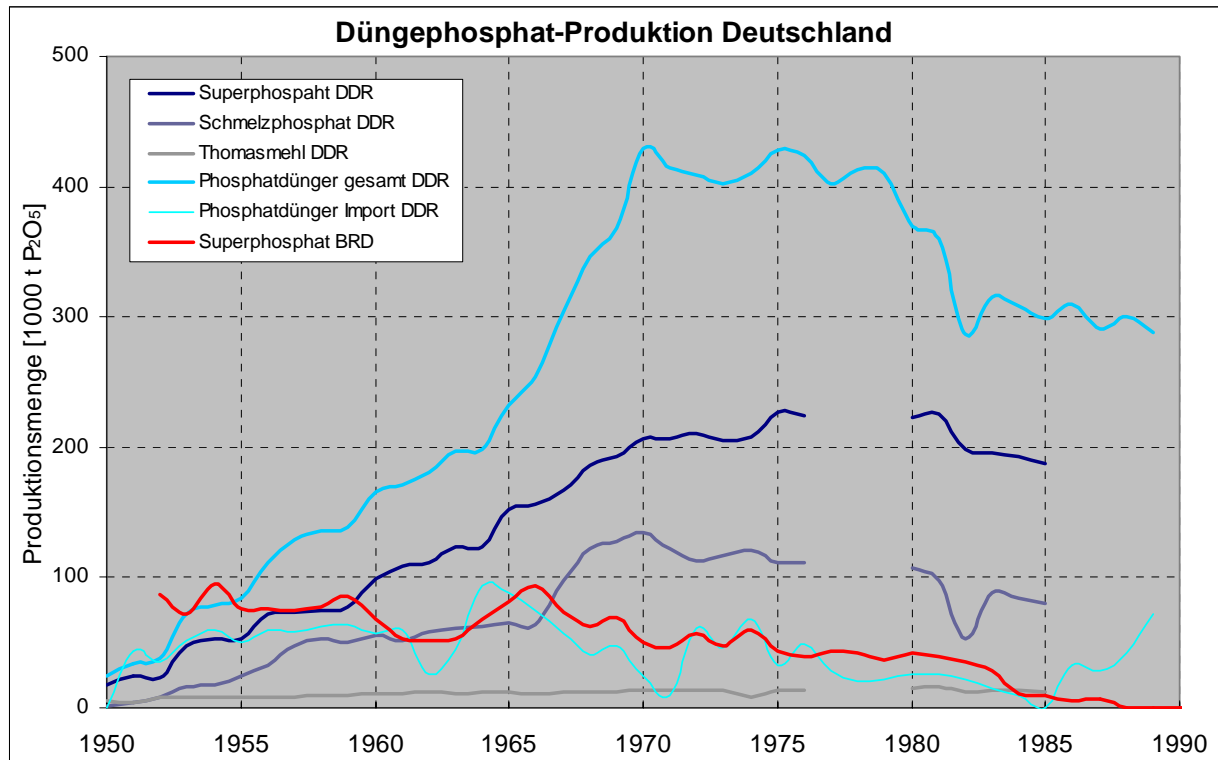


Abbildung 75: Produktion von Düngephosphaten in Deutschland / StaLaBayern/, /StaJbDDR/

Zusammen mit den Angaben zu Produktion und Verbrauch von Phosphatdüngern in den Kapiteln 14.1 und 14.4 liegen mit dem Zahlenmaterial in den obigen Tabellen Daten aus verschiedenen historischen Zeiträumen vor, die zusammengenommen eine gut fundierte Basis für weitergehende Betrachtungen darstellen. Auf eine zeitlich durchgehende Erfassung von Produktion, Export, Import und Verbrauch von Düngephosphaten soll aus zwei Gründen im Rahmen des vorliegenden Projektes verzichtet werden. Zum einen liegt uns aufgrund der Komplexität des Gegenstandes (viele Arten von Düngemitteln, viele Hersteller, wechselnde Technologien im zu betrachtenden historischen Zeitraum, wechselnder Verbrauch nach Qualität und Quantität) eine Fülle von auszuwertenden Daten vor. Zum anderen ist der Phosphat-Düngemittel-Sektor für strahlenschutzrelevante Aussagen weniger von der Rückstandsseite von Belang, als vielmehr vom Umgang mit den Düngern durch den Landwirt und von der Akkumulation von Radionukliden im Boden bei landwirtschaftlicher und gärtnerischer Anwendung.

17 ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN ERGEBNISSE

Das Mineral fast aller abbauwürdiger Phosphatlagerstätten ist der magmatische **Apatit** (z. B. kristallisiert als Fluorapatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Er kommt in magmatogenen Phosphatlagern primär und in sedimentären Phosphatlagern (**Phosphorite**) in amorpher, verunreinigter Form sekundär vor. Ca. 90 % der Lagerstätten sind sedimentärer Entstehung. Vorrangig in den Phosphoriten beträgt die Aktivität von U-238 und seinen Folgenukliden durchschnittlich **1.200 Bq/kg**.

Beim **thermischen Aufschluss** der Rohphosphate entstehen als radiologisch relevante Rückstände vor allem Schlacke (1.400 Bq/kg U-238; 1.600 Bq/kg Ra-226), Ferrophosphor (1.500 Bq/kg U-238; 70 Bq/kg Ra-226) und Filterstaub (10.000 Bq/kg Pb-210/Po-210).

Beim **nasschemischen Aufschluss** der Rohphosphate entstehen als radiologisch relevante Rückstände vor allem Phosphatgips (200 Bq/kg U-238; 8.00 Bq/kg Ra-226), Calciumfluorid-Schlamm (200 Bq/kg U-238; 150 Bq/kg Ra-226), Calciumchlorid (500 Bq/kg Ra-226) und Inkrustierungen (1.000 Bq/kg U-238; 500.000 Bq/kg Ra-226).

Die aktivitätsreichen Stoffe, die bei der **Düngemittel- und Futtermittelherstellung** anfallen, verbleiben in der Regel als Nebenbestandteil im Produkt. Da die Düngemittelproduzenten die für einige Düngemittelarten benötigte Phosphorsäure zum Teil selbst herstellen, ist auch an Düngemittelindustrie-Standorten mit **Phosphatgipsablagerungen** zu rechnen.

Die im Rahmen einer historischen Recherche für Deutschland ermittelte **Rohphosphat-Verbrauch über den Zeitraum von 1865 bis 2005 beträgt ca. 150 Mio. t**. Dies entspricht in etwa einem **Aktivitätsinventar von ca. 222 Mio. MBq** pro Radionuklid der Uran-Zerfallsreihe.

Die in Deutschland von der Chemieindustrie im betrachteten historischen Zeitraum vom Produktionsbeginn bis heute erzeugte Menge an elementarem **Phosphor** wurde grob zu ca. **3 Mio. t** abgeschätzt. Daraus resultieren ca. **22,6 Mio. t Calciumsilikat-Schlacke**, **0,5 Mio. t Ferrophosphor**, **0,2 Mio. t Elektrofilterstaub**, **0,1 Mrd. m³ Abwasser** und **7,4 Mrd. m³ Abgas**. Allein der **Aktivitätsinhalt der Schlacke** beträgt ca. **32 Mio. MBq U-238** und ca. **36 Mio. MBq Ra-226**.

Die Produktion an **Phosphorsäure** wurde zu ca. **12 Mio. t** abgeschätzt. Dies hatte ca. **1,2 Mrd. m³ Abwasser** sowie einen **Phosphatgipsanfall** von ca. **34 Mio. t** zur Folge, der ein **Aktivitätsinventar** von ca. **7 Mio. MBq U-238** und **27 Mio. MBq Ra-226** aufweist.

Ein **Rohphosphatabbau in Deutschland** erfolgte lediglich in einem begrenzten Zeitabschnitt von ca. 1860 bis 1925. In dieser Zeit wurde ca. **1 Mio. t Phosphorit** gewonnen.

18 LITERATUR

- Baetslé, 1991:** Baetslé, L. H., Study of the radionuclides contained in wastes produced by the phosphate industry and their impact on the environment, Rep. EUR 13262, Commission of the European Communities, ISBN 92-826-0525-6, ECSC-EEC-EAEC, Brussels, Luxembourg, 1991
- Banzi et al., 2002:** Banzi, F. P., Msaki, P., Makundi, I. N., A Survey of Background Radiation Dose Rates and Radioactivity in Tanzania, Health Physics, Volume 82, Number 1, January 2002
- BArch, R 31.02, xxxx:** Bundesarchiv, Bestandssignatur: R 31.02, Aktenband: xxxx
- Bolivar et al., 1996:** Bolivar, J. P., García-Tenorio, R., García-León, M., On the Fractionation of Natural Radioactivity in the Production of Phosphoric Acid by the Wet Acid Method, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 214 (2), 77-88, 1996
- Burnett, 2002:** Burnett, W. C., Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, IAEA-TECDOC-1271, February 2002
- Degrange et al., 1997:** Degrange, J-P., Penfold, J. S. S., Mobbs, S. F., Development of a Methodology for Assessing Occupational Exposure at Workplaces where Materials are Processed which Contain Enhanced Levels of Natural Radionuclides, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Die deutsche Industrie, 1913:** Festgabe zum 25jährigen Regierung-Jubiläum seiner Majestät des Kaisers und Königs Wilhelm II., dargebracht von Industriellen Deutschlands, 3 Bände, (Nebent.: Die deutsche Industrie 1888 bis 1913), Berlin: Weiss, 1913
- El-Bahi et al., 2004:** El-Bahi, S. M., Walley El-Dine, N., El-Shershaby, A., Sroor, A., Elemental Analysis of Egyptian Phosphate Fertilizer Components, Health Physics Volume 86, Number 3, 2004
- Erkens, 1997:** Erkens, W. H. H., Electrothermal phosphorus production, radioactivity in the environment and workplace, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- FAO, 2004:** Use of phosphate rocks for sustainable agriculture, FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 2004, ISBN 92-5-105030-9

-
- Fernandes et al., 2002:** Fernandes, H. M., Pires do Rio, M. A., Veiga, L. H. S., Amaral, E. C. S., Overview of the technological enhancement of natural radiation in the Brazilian non-uranium mining industry, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, IAEA-TECDOC-1271, February 2002
- Folkerts et al., 1984/:** Folkerts, K. H., Keller, G., Muth, H., An Experimental Study on Diffusion and Exhalation of ^{222}Rn and ^{220}Rn from Building Materials, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 9 No.1 p. 27 - 34 (1984)
- Gans et al., 1984:** Gans, I., Fusban, H. U., Milde, K., Weller, E., Wollenhaupt, H., Technologically Enhanced Radiation Exposure of Population due to Radium 226 in Waste Water, 6th International Congress of the International Protection Association, Berlin (West), May 7-12, 1984
- García-León et al., 1997:** García-León, M., Abril, J. M., Bolívar, J. P., García-Orellana, I., García-Tenorio, R., Martínez-Aguirre, A., Períñez, R., Radioactive Environmental Impact During the Phosphoric Acid Production, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Gawenus, 1971:** Die Ausbeutung ausländischer Arbeitskräfte unter besonderer Berücksichtigung deportierter Sowjetbürger durch die deutschen Monopolisten, vorwiegend dargestellt am Beispiel der Bayerischen Stickstoffwerke AG Werk Piesteritz und der Gummi-Werke „Elbe“ AG Piesteritz von 1939bis 1945, Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt der Philosophischen Fakultät beim Wissenschaftlichen Rat der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg von Fritz Gawenus, geb. am 8.1.1919, Halle (Saale) 1971
- Germann et al., 1981:** Germann, K., Pagel, J.-M., Parekh, P. P., Eigenschaften und Entstehung der „Lahn-Phosphorite“, Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Band 132, S. 305-323, Hannover 1981
- Gräfvert und Holm, 2002:** Gräfvert, T., Holm, E., Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, IAEA-TECDOC-1271, February 2002
- Guimond, 1977:** Guimond, R. J., Radiation and the Phosphate Industry – An Overview, in: Proc. Health Physics Society 10th Midyear Topical Symp., Natural Radioactivity in Man's Environment, October 1976 (Troy, NY: Rensselaer Polytechnic Institute)
- Hussein, 1994:** Hussein, E. M., Radioactivity of Phosphate Ore, Superphosphate and Phosphogypsum in Abu-Zaabal Phosphate Plant, Egypt, Health Physics, September 1994, Volume 67, Number 3

-
- IAEA, 2003:** Extend of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation, Technical Reports Series No. 419, IAEA, Vienna, 2003
- Keller et al., 1983:** Keller, G., Muth, H., Der Einfluß der natürlichen Radioaktivität der Baustoffe auf die Strahlenexposition der Bevölkerung, Bauphysik, Jahrgang 5, Heft 2, Berlin, 1983
- Kobal et al., 1990:** Kobal, I., Brajnik, D., Kaluza, F., Vengust, M., Radionuclides in Effluent from Coal Mines, a Coal-fired Power Plant, and a Phosphat Processing Plant in Zasavje, Slovenia (Yugoslavia), Health Physics Vol. 58, No. 1 (January), pp. 81 - 85, 1990
- Köster et al., 1992:** Köster, H. W., Marwitz, P. A., Berger, G. W., Weers A. W. van, Hagel, P., Nieuwenhuize, ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{226}Ra in Aquatic Ecosystems and Polders, Anthropogenic Sources, Distribution and Enhanced Radiation Doses in the Netherlands, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 45 1/4 pp 715-719 (1992)
- Lauer, 1981:** Lauer, R., Erhebungsmessungen von Ra-226 an der Unterweser in der Umgebung eines Emittenten, Isotopenlaboratorium der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg, in: Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, München 1981, Hrsg. Der Bundesminister des Innern, pp. 429-438
- Lawatscheck, 1991:** Lawatscheck, J. Mengen- und Wertbetrachtung der 50 wichtigsten mineralischen Rohstoffe der Welt, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 1991
- LbTCH, 1988:** Lehrbuch der Technischen Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988, ISBN 3-342-00281-6
- Lembrechts, 1997:** Lembrechts, J., Emissions of radionuclides by the Dutch phosphate industry. A review of the 'fluctuations' in the estimated risks, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Leopold et al., 2002:** Leopold, K., Peters, B., Weiß, D., Wiegand, J., EU-project TENORMHARM, Contract-No. FIGM-CT-2001-00174, "New approach to assessment and reduction of health risk and environmental impact originating from TENORM according to requirements of EU directive 96/26", Deliverable No. 1: German national report to levels and inventory of TENORM, Universität Essen, GRS, Berlin, Entwurf, Stand: 31.08.2002

-
- Leopold, 2003:** Leopold, K., EU-project TENORMHARM, Contract-No. FIGM-CT-2001-00174, “New approach to assessment and reduction of health risk and environmental impact originating from TENORM according to requirements of EU directive 96/26”, Deliverable No. 5: Compilation and ranking of exposure to workers and members of the public by type of industry, Participant No 7: University of Essen, Germany, Entwurf, Stand: 31.08.2003
- Lüdigg, 1990:** Lüdigg, R., Zu einigen Problemen der Strukturentwicklung der Chemischen Industrie und der Entwicklung der Produktion von Stickstoff- und Phosphatdüngemitteln – zwei Diskussionspapiere, Institut für angewandte Wirtschaftsforschung (IAW), Forschungsreihe, Berlin, November 1990
- Mazilli et al., 1999:** Mazilli, B., Natural Radioactivity of Phosphate Rock and Associated Phosphogypsum in Brazil, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, Book of Abstracts
- Metzner, 1955:** Metzner, Alfons, Die Chemische Industrie der Welt, Band I: Europa, 671 S., Band 2: Übersee, 464 S., ECON-Verlag, Düsseldorf, 1. Aufl. 1955
- NRI, 2002:** National Research Institute Rez (NRI), EU-project TENORMHARM, Contract-No. FIGM-CT-2001-00174, “New approach to assessment and reduction of health risk and environmental impact originating from TENORM according to requirements of EU directive 96/26”, Deliverable No. 1: Czech national report to levels and inventory of TENORM, NRI, Entwurf, Stand: September 2002
- OECD, 1979:** Exposure to Radiation from the Natural Radioactivity in Building Materials, Report by a Group of Experts of the OECD Nuclear Energy Agency (NEA), May 1979
- Papastefanou, 2002:** Papastefanou, C., Radiological impact from atmospheric releases of ^{238}U and ^{226}Ra from phosphate rock processing plants, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, IAEA-TECDOC-1271, February 2002
- Paridaens und Vanmarcke, 2002:** Paridaens J., Vanmarcke H., Radium contamination of the Laak river banks as a consequence of phosphate industry in Belgium, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, IAEA-TECDOC-1271, February 2002

-
- Paschoa und Nóbrega, 1981:** Paschoa, A. S., Nóbrega, A., W., Non-Nuclear Mining with Radiological Implications in Araxa, in: International Conference, Radiation Hazards in Mining, Control, Measurement and Medical Aspects, October 4-9, 1981, Colorado School of Mines, Golden, CO (USA), edited by Manuel Gomez, published by Society of Mining Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, NY, 1981
- Paschoa 1997:** Paschoa, A. S., NORM and the Brazilian NON-Nuclear Industries, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Pennders et al., 1992:** Pennders, R. M. J., Köster H. W., Lembrechts J. F., Characteristics of ^{210}Po and ^{210}Pb in Effluents from Phosphate-Producing Industries: a First Orientation, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 25 No. ¼ pp. 737-740, 1992
- Phosphoritabbau, 2004:** Phosphoritabbau im heimischen Lahnggebiet einschl. Grube Zollhaus, [www. Was gehörte zum Grubengelände.htm](http://www.Was.gehörte.zum.Grubengelände.htm)
- Proffijn und De Clerck, 2003:** EU-project TENORMHARM, Contract-No. FIGM-CT-2001-00174, "New approach to assessment and reduction of health risk and environmental impact originating from TENORM according to requirements of EU directive 96/26", Deliverable No. 2: 2.1. Radiation Risk Assessment Methods, Participant No 6: University of Gent, Belgium, Entwurf, Stand: 30.10.03
- Pruppers et al., 1997:** Pruppers M. J. M., Blaauboer, R. O., Janssen, M. P. M., van Tuinen, S. T., Stoop, P., Leenhouts, H. P., Radiological Risks of Non-Nuclear Industries in the Netherlands, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Reichelt et al., 1993:** Reichelt, A.; Lehmann, K.-H. Anthropogene Stoffe und Produkte mit natürlichen Radionukliden, Teil 2: Untersuchungen zur Strahlenexposition beim beruflichen Umgang, Studie des TÜV Bayern Sachsen im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, München, November 1993;
- Richard, 1976:** Richard, J. G., Radiation and the Phosphate Industry - an Overview, in: Tenth Midyear Topical Symposium of the Health Physics Society, October 11-13, 1976, Holiday Inn, Saratoga Springs, New York, Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York 12181
- Roeske, 1978:** Roeske, U., Die amtliche Statistik des Deutschen Reiches 1872 bis 1939, Historische Entwicklung, Organisationsstruktur, Veröffentlichungen, Jb. f. Wirtschaftsgeschichte 1978/IV

-
- Roeske, 1985:** Roeske, U., Das amtliche Quellenwerk der deutschen Reichsstatistik, Jb. f. Wirtschaftsgeschichte 1985/I
- Roessler et al., 1979:** Roessler, C. E., Smith, Z. A., Bolch, W. E., Prince, R. J. Uranium and Radium-226 in Florida Phosphate Materials, Health Phys. Vol. 37, pp. 269-277
- Roessler, 1981:** Roessler, C. E., Occupational Radiation Exposure in Florida Phosphate Mining, in: International Conference, Radiation Hazards in Mining, Control, Measurement and Medical Aspects, October 4-9, 1981, Colorado School of Mines, Golden, CO (USA), edited by Manuel Gomez, published by Society of Mining Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, NY, 1981
- SAAS, 1990:** Umweltradioaktivität, Jahresbericht 1989, Report des Staatlichen Amtes für Atomsicherheit und Strahlenschutz der DDR, SAAS-389, 1990
- Schmidt et al., 1995:** Schmidt, G., Küppers, C., Robinson, P. Handling of radium and uranium contaminated waste piles and other wastes from phosphate ore processing, European Commission, nuclear science and technology, EUR 15448 EN, 1995
- Schön, 1983:** Schön, J., Petrophysik, Enke-Verlag, Stuttgart, 1983
- Silva et al., 2002:** Silva, N. C., De Nadai Fernandes, E. A., Cipriani, M., Taddei, M. H. T., Leaching assessment of radioactive and non-radioactive elements from Brazilian phosphogypsum, Technologically enhanced natural radiation (TENR II), Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12 – 17 September 1999, IAEA-TECDOC-1271, February 2002
- StaDR:** Druckschriftenreihe „Statistik des Deutschen Reiches“, verschiedene Jahrgänge
- StaJbDDR:** Statistisches Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik, verschiedene Jahrgänge
- StaJbIndustrieDDR:** Statistisches Jahrbuch der Industrie der Deutschen Demokratischen Republik, Ministerat der Deutschen Demokratischen Republik, Staatliche Zentralverwaltung für Statistik, Abteilung Berichtswesen Industrie und Außenhandel, Vertrauliche Verschlussache, verschiedene Jahrgänge
- StaLaBayern:** Bayerischen Landesamtes für Statistik und Datenverarbeitung, München
- StaBa, 2004:** Statistisches Bundesamt Deutschland, 2004, <http://www.destatis.de/>
- Total Environment, 1985:** The Science of the Total Environment 45 (1985)
- TU Clausthal, 2004:** Geosammlung der Technische Universität Clausthal, 2004, <http://geomuseum.tu-clausthal.de>

-
- Ullmann, 1979:** Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel, 4. Auflage, 1979
- Uni Paderborn, 2004:** Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn, Prof. Dr. Volker Schubert, 2004 <http://ac16.uni-paderborn.de>
- UBA, 2001:** Umweltbundesamt, German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals NPK – Dünger, Endbericht, Juni 2001
- University of Gent, 2003:** EU-project TENORMHARM, Contract-No. FIGM-CT-2001-00174, “New approach to assessment and reduction of health risk and environmental impact originating from TENORM according to requirements of EU directive 96/26”, Deliverable No. 6: 1.4. Analysis of information by materials/residues and by type of industry, Participant No 6: University of Gent, Belgium, Entwurf, Stand: 30.10.03
- UNSCEAR, 1977:** United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Sources and Effects of Ionizing Radiation, UNSCEAR Report, New York, 1977
- UNSCEAR, 1982:** United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Ionizing Radiation Sources and Biological Effects, 1982 Report to the General Assembly, with annexes, UN, New York, 1982
- UNSCEAR, 1988:** United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1988 Report to the General Assembly, with annexes, UN, New York, 1988
- Van der Heijde et al., 1988:** van der Heijde, H. B., Klijn, P.-J., Passchier, W. F., Radiological Impacts of the Disposal of Phosphogypsum, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 24 No. 1/4 pp 419-423, 1988
- Van Deynse et al., 1997_1:** Van Deynse, A., Proffijn, A., Buysse, J., Cauwels, P., Meesen, G., Evaluation of the Health Hazards of Radon Exposure Incurred in the Phosphate Industry and by the Application of Gypsum Products in the Building Industry, Proceedings, European Conference on Protection against Radon at Home and at Work, Praha, June 2-6, 1997
- Van Deynse et al., 1997_2:** Van Deynse, A., Proffijn, A., Buysse, J., Radon Research among Plaster Workers and in the Phosphate Industry, Proceedings, International symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Vandenhove, 2002:** Vandenhove, H., European sites contaminated by residues from the ore-extracting and –processing industries, Proceedings of the 5th International Conference on High Levels of Natural Radiation and Radon Areas: Radiation Dose and Health Effects, Held in Munich, Germany on September 4 to 7, 2000, Elsevier, International Congress Series 1225 (2002) 307-315

-
- Wagner et al., 1999:** Wagner, H., Atmaca, T., Neumann, W., Thormann, A., Stoffmen-
genflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstof-
fe, Teilstudie Phosphat, Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe H, Heft SH 5,
Herausgegeben von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den
Staatlichen Geologischen Diensten in der Bundesrepublik Deutschland, Hannover
1999
- Wedepohl, 1978:** Wedepohl, K. H., Handbook of Geochemistry, Springer Verlag, 1978
- Welbergen und Codée, 1997:** Welbergen, J., Codée, H.D.K., Radioactive Waste from the
Non-Nuclear Industry Developments at Covra in the Netherlands, Proceedings, Inter-
national symposium on radiological problems with natural radioactivity in the Non-
Nuclear Industry, Amsterdam, September, 08-10, 1997
- Welsch, 1981:** Welsch, F., Geschichte der chemischen Industrie, 261 S., Deutscher Verlag
der Wissenschaften, Berlin, 1981
- Wicke, 1979:** Wicke, A., Untersuchungen zur Frage der natürlichen Radioaktivität der
Luft in Wohn- und Aufenthaltsräumen – Grundlagen zur Abschätzung der Strahlen-
exposition durch Inhalation von Radon- und Thoron-Zerfallsprodukten - Dissertation,
Universität Gießen, 1979
- Winnacker und Küchler, 1982:** Winnacker · Küchler, Chemische Technologie, 4. Aufla-
ge, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1982