

The background of the slide is a dense, close-up photograph of numerous small, white, spherical fertilizer granules. The granules are uniform in size and color, creating a textured, repetitive pattern across the entire frame.

# **Bewertung von Kalkdüngemitteln**

von

**Jürgen Fleckenstein**

# Was sind Kalke?

In der Chemie sind Kalke eine  
Sammelbezeichnung für Ca-Verbindungen

- $\text{CaCO}_3$  (Kalkstein)
- $\text{CaO}$  (Branntkalk)
- $\text{Ca(OH)}_2$  (Löschkalk)

# Wo werden Kalke eingesetzt?

- **Baustoffindustrie inkl. Straßen- und Wegebau**
- **Eisenhüttenindustrie**
- **Nahrungsmittelindustrie**
  - Zuckerfabriken**
- **Trinkwasseraufbereitung**
- **Umweltschutz**
  - Chemikalienbindung**
- **Abwasserbehandlung**
  - Klärschlammkonditionierung**
- **Kraftwerke**
  - Rauchgasentschwefelung**
- **Landwirtschaft**
  - Bodenverbesserungsmittel**
  - Nährstofflieferant (Ca, Mg)**

## **Begriffsbestimmungen**

**Bindungsform: Carbonat, Hydroxid, Oxid**

**Neutralisationswert: Menge an CaO, die die gleiche Neutralisationsfähigkeit wie 100 kg des betreffenden Produktes hat.**

**Kohlensäurelöslichkeit: Prozentsatz des gelösten Produktes in einer mit CO<sub>2</sub>-gesättigten Lösung unter festgelegten Bedingungen.**

**Reaktivität: Zeitabhängige Umsetzung von Kalken unter definierten Bedingungen.**

## Methoden zur Bestimmung der Reaktivität von Kalken

Jahr	Autor	Einwaage (Siebfraktion)	Extraktionsmittel	Nachweis	Nachteile
1938	Balks/Wehrmann	10 g	0,2 N Na-oxalat	Rücktitration mit $\text{KMnO}_4$	Zerfallsbereitschaft der Kalke im Boden wird nicht bestimmt
1959	Shaw/Robinson	2,5 g	1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$	zeitabhängige $\text{NH}_3$ -Freisetzung	Reaktivität des Ausgangsmaterials, nicht aber des Düngers wird bestimmt
1979	Lenglen/Durier	200 mg (0,6-1 mm)	$\text{CO}_2$ -Wasser	Rücktitration	nur 1 Siebfraktion; minimale Probenmenge
1981 als französische Norm U44-001 etabliert					
1979	Hugenroth et al.	30 g (0.3 - 3% in Lsg)	$\text{CO}_2$ -Wasser	Ionenaustauscher: Rücktausch von Ca und Mg	Ergebnis stark abhängig von der Siebfraktion
1982	Grunwaldt	200 mg (0,1 - 0,2 mm)	Citratpuffer (pH 4)	zeitabhängige $\text{CO}_2$ -Entwicklung	definierte Siebfraktion; minimale Probenmenge
1984	Rietz/Sauerbeck	5 g	$\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ M HCL}$ (pH 2) plus Nachtitration (10 Min.)	kumulativer Säureverbrauch (5 g $\text{CaCO}_3 = 20 \text{ mL } 5 \text{ M HCL}$ )	Reaktivität bei pH2 entspricht nicht Bodenverhältnissen
<p>Vorteil: Verfahren ist unabhängig von Mahlfeinheit!</p> <p>VDLUFA Methode</p>					

## Reaktivität nach Rietz/Sauerbeck

Einwaage von 5 g Probe, 100 mL H<sub>2</sub>O im 250 mL Becherglas  
(Suspendierung mit Magnetrührer)

Einstellung auf pH 2,0 mit 5 M HCl mittels automatischem Titrator;  
Einhaltung der Acidität durch motorgesteuerte Nachtitration über  
10 Minuten.

Der kumulative Säureverbrauch wird als Funktion der  
Umsetzungsdauer dargestellt.

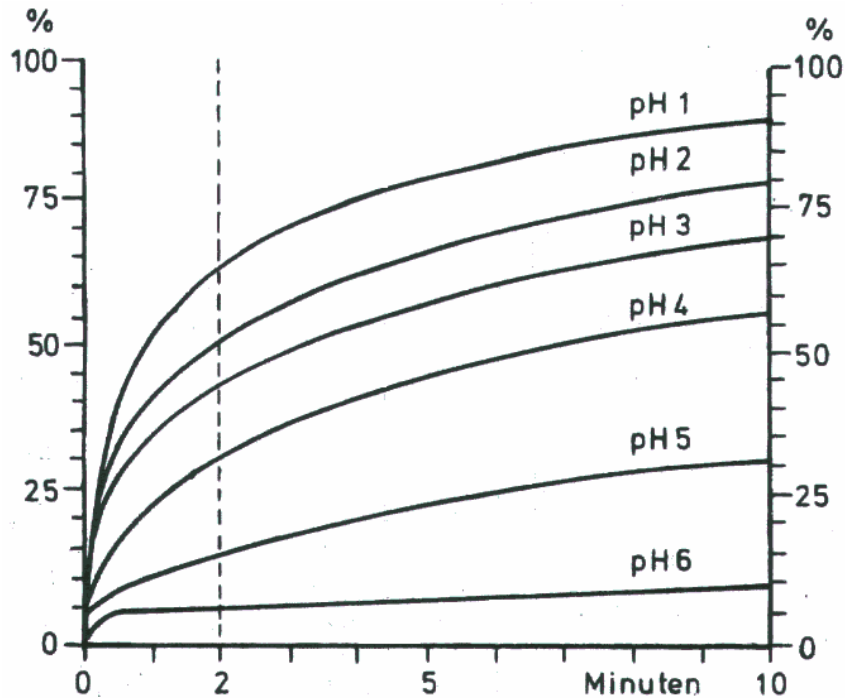
Ist-Verbrauch bei den Proben im Verhältnis zum ermittelten  
Kalkgehalt in % = Reaktiver Kalk.

< 20% reaktionsträger Kalk

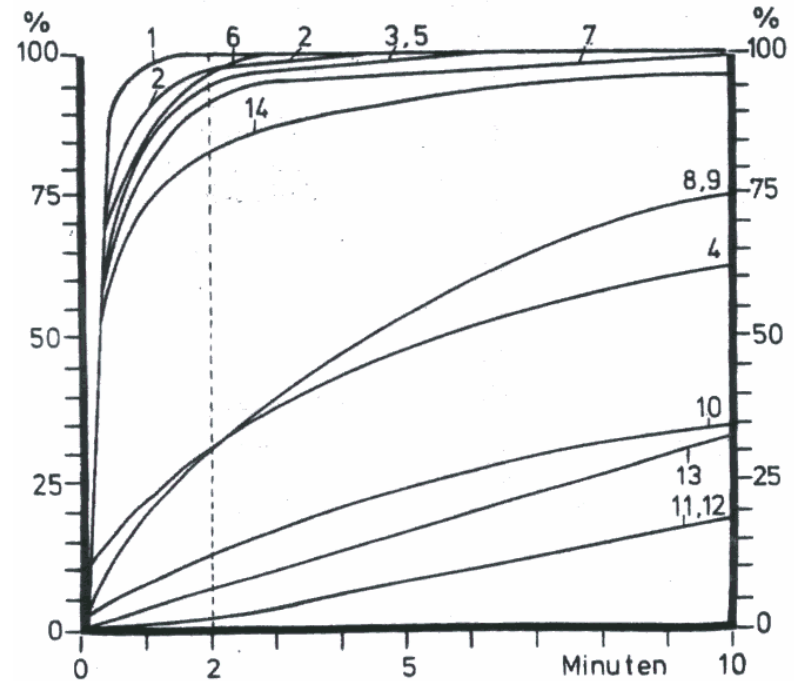
> 75% schnell umsetzbarer Kalk.

Vorteil: Mahlfeinheit als Bewertungskriterium nicht mehr  
erforderlich.

Verfahren als VDLUFA-Methode zur Reaktivitätsbestimmung  
von Kohlensäuren Düngekalken etabliert und in der Deutschen  
Düngemittelverordnung festgeschrieben.



Reaktionskurven eines feinen Kreidekalks bei verschiedenen pH-Werten



Reaktionskurven unterschiedlicher Kalke bei pH 2,0

Rietz und Sauerbeck (1985)

## Kohlensäurelöslichkeit von Kalken

In feinst vermahlener Probe erfolgt vorab die  $\text{CaCO}_3$ -Bestimmung volumetrisch in einer Gasbürette über Freisetzung mit Salzsäure.

Mahlfeinheit: 80 % des Produktes < 0,315 mm

Einwaagemenge wird bezogen auf 200 mg  $\text{CaCO}_3$  in der Probe.

Kohlensäurelösung:  $\text{CO}_2$  wird durch 500 mL  $\text{H}_2\text{O}$  in einer 1 L Flasche bei einer Temperatur von 14° C hindurchgeleitet. Unter diesen Bedingungen sind 1,6 g  $\text{CO}_2$  in 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Überprüfung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und HCl-Titration.

Extraktion: Nach Probezugabe wird verschlossene Flasche 2 Stunden bei 20° C rotierend (35-40 U/min) geschüttelt.

200 mL von der filtrierten Lösung werden mit 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  titriert.

Berechnung: 1 mL 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 5 mg  $\text{CaCO}_3$   
Löslichkeit % = 6,25 \* Verbrauch in mL



## Kohlensäure-Löslichkeit von Kalken in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit in % (nach Landwirtschaftliches Institut Marne, Frankreich)

Fraktion (mm)	CaCO <sub>3</sub> +MgCO <sub>3</sub> (%)	<0,08	0,08-0,16	0,16-0,315	0,315-1,0	1,0-5,0
hart	92-99	13-76	7-43	5-28	4-24	3-15
mittelhart	91-99	58-83	34-54	20-43	10-30	~ 6
weich	78-98	67-87	35-83	29-78	19-67	14-50

Bei hochgradiger Zerkleinerung wächst bei harten Kalken die Kohlensäurelöslichkeit extrem an.

**Die Beschreibung der Düngemittel bezieht sich in der Düngemittelverordnung vom 4.8.1999 [BGBl I S.1758] und in der neuen Vorlage des BMVEL und BMU für den Bundesrat [Drucksache 790/02 vom 17.10.02] auf:**

- **Typbezeichnung**
- **Mindestgehalt**
- **Typbestimmende Bestandteile; Nährstoffformen und Nährstofflöslichkeiten**
- **Bewertung; weitere Erfordernisse**
- **Zusammensetzung; Art der Herstellung**
- **besondere Bestimmungen**

## Düngemittelverordnung 4.8.1999 Bundesratvorlage 17.10.02 [BGBl I S.1758])

### 4 Kalk- und Mg-Dünger

### 1.7 Vorgaben für Kalkdünger

- 1 Kohlensäurer Kalk  
Kohlensäurer Kalke mit  
Zusatz Mg, Phosphat; K, S
- 2 Branntkalk 65% CaO  
Mg-Branntkalk  
Stückerkalk
- 3 Löschkalk  
Mischerkalk
- 4 Hüttenkalk 30%  
Hüttenkalke mit P, Rohphosphat, Kali  
Konverterkalk  
Konverterkalke mit Phosphat
- 5 Geflügelkotkalk  
Kali Branntkalk  
Rückstandkalk  
Carbokalk 45% CaCO<sub>3</sub>
- 6 Magnesiumgesteinsmehl 20 % MgO

#### Kohlensäure Kalke

#### Branntkalk

#### Mischerkalk

#### Hüttenkalk

#### Konverterkalk

#### Kalkdünger aus ... [Bezeichnung nach Anlage 2 Tabelle 10]

**Ausgangsstoffe für den Düngemitteltyp „Kalkdünger“ sowie für Bodenhilfsstoffe, Kultursubstrate oder Pflanzenhilfsmittel**  
(DüMV 17.10.02, Bundesrat, Drucksache 790/02)

- aus der Gewinnung der Verarbeitung von Kalkstein oder Dolomit**
- aus der Herstellung von Stickstoffdüngern**
- aus der Herstellung von Atemkalk**
- aus der Verarbeitung von Zuckerrüben**
- aus der Verwertung von Eierschalen**
- aus der Aufbereitung von Trink- und Brauchwasser**
- aus der Phosphatfällung in Klarablaufwasser**
- aus der Verbrennung von Braunkohle**
- aus der Entschwefelung von Abgasen**
- aus der Verbrennung von Papier**
- aus der Acetylenherstellung**
- Asche aus der Verbrennung von pflanzlichen Stoffen**

**Grenzwerte für bestimmte Elemente in Düngemitteln,  
 Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten oder Pflanzenhilfsmitteln  
 (DüMV 17.10.02; Vorlage für den Bundesrat)**

	Kennzeichnung ab mg kg <sup>-1</sup>	Grenzwert mg kg <sup>-1</sup> i.TM
1. As	20	40
2. Pb	125	150
3. Cd	1,0	1,5
(>5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	40 mg Cd je kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	70 mg Cd je kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
4. Cr	1,5	2
5. Ni	40	80
6. Hg	0,50	1,0
7. Tl	0,5	1,0
8. Cu		70
9. Zn		1000

## **Stand europäischer Normierung**

**Im CEN/TC260 Work Program ist unter prEN 13971  
“Carbonate liming materials” – die Bestimmung der Reaktivität  
durch potentiometrische Titration mit Salzsäure ratifiziert.**

**In Diskussion der EN 12945 und prEN 14069:  
„Kalkende Materialien für die Landwirtschaft“**

**Was gehört dazu? Deutscher Vorschlag: Nur Kalk, Dolomit und  
Neutralsalze von Ca und Mg – nichts weiteres.  
Keine stickstoffhaltigen Dünger!**

**Bezüglich des Kriteriums Neutralisationswert besteht Uneinigkeit  
im Hinblick auf die Bezugsbasis:  
Ausgangsmaterialien oder Handelsware?**

## Monetäre Bewertung von Kalken in Abhängigkeit von Mahlfeinheit und Neutralisationswert (NV) in Australien

---

### Kalk A

Feinheit 50

NV 95

Material + Ausbringungskosten (MAK)  
MAK \$70/t

### Kalk B

Feinheit 100

NV 99

MAK \$90/t

---

$$\text{Feinheit} * \text{NV} / 100 = \text{Effizienz}$$
$$\text{MAK} * 100 / \text{Effizienz} = \text{Vergleichskosten}$$

---

**Vergleichskosten:**  
**\$147/t****\$91/t**

---

Quelle: [www.agric.nsw.gov.au](http://www.agric.nsw.gov.au) (New South Wales Government)

## Fazit

- Die Rietz/Sauerbeck-Methode ist das praktikabelste Verfahren zur Bestimmung der Reaktivität von Kalken.
- Frachten umweltrelevanter Elemente sind generell zu berücksichtigen.
- Angaben zu Ca- und Mg-Gehalten, Bindungsform, Neutralisationswert und Reaktivität sind für die agronomische Bewertung erforderlich.