

Ein Beitrag zur umweltfreundlichen Technik durch Verwertung der Sulfitablaugen der Zellstoffindustrie als organischer Stickstoffdünger

W. Flaig und H. Söchtig

Institut für Biochemie des Bodens, Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode¹, Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung

Aus Bisulfitablaugen der Zellstoffindustrie können durch oxidative Ammonisierung organische Stickstoffdünger mit einem Stickstoffgehalt von 18–20 % hergestellt werden. Der Stickstoff liegt in diesen Düngern in unterschiedlicher Form gebunden vor.

Gefäßversuche mit N-Ligninen, bei denen unterschiedliche Mengen an Sauerstoff während der Oxidation angewandt worden sind, haben ergeben, dass bei einem Sauerstoffverbrauch von ca. 13 mol/kg Trockensubstanz Produkte erhalten werden, welche die beste Wirkung als Stickstoffquelle zeigen.

In den N-Ligninen sind Substanzen enthalten, welche die Nitrifizierung hemmen. Hierdurch wird nicht nur der Gehalt an Nitrat von schnellwachsenden Pflanzen sondern auch die Verlagerung von Stickstoff in Form von Nitraten vermindert. Bei der Verlagerung des Stickstoffs aus N-Lignin in tiefere Bodenschichten spielen auch die physikalischen Eigenschaften dieses Düngers eine Rolle.

Den organischen Stoffen im System – 'Boden und Pflanze' – wird in letzter Zeit aus verschiedenen Gründen wiederum mehr Interesse gewidmet. Es hat sich gezeigt, dass die Wirkung der Mineraldünger auf das Wachstum und den Ertrag der Nutzpflanzen am günstigsten ist, wenn ein ausreichender Zustand von organischer Bodensubstanz vorliegt. Dies trifft insbesondere für die ackerbaulich genutzten Flächen ausserhalb der Zone des gemässigten Klimas zu.

Im Augenblick steht die Menge an Stickstoffdüngern, die in der Welt benötigt wird, nicht in ausreichendem Masse zur Verfügung. In verschiedenen Ländern versucht man daher in vermehrtem Umfang, organische Materialien als Dünger einzusetzen. Diese sollen vor allem zur Stickstoffernährung der Pflanze dienen.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von E. Mitscherlich (1948) ist eine Stickstoffquelle dann am wirksamsten für den Ertrag, wenn diese den Nährstoff Stickstoff dem Bedarf der Pflanze angepasst zur Verfügung stellt. Für ökonomisch optimale Erträge müssen Stickstoffmengen in einer solchen Höhe verabreicht werden, dass diese sowohl einen mehr oder minder grossen Eingriff in das kolloidale System des Bodens als auch in den Stoffwechsel der Pflanze bedeuten; bei der Pflanze treten z. B. plasmolytische Erscheinungen auf. Es ist somit nicht möglich, die erforderliche Menge an stickstoffhaltigen Mineraldüngern in einer Gabe dem Boden zuzusetzen. Die Praxis verabreicht aus diesem Grunde die Düngergaben mehrfach unterteilt. Hierdurch wird in

Adresse: 3300 Braunschweig, Bundesallee 50, Deutschland (BRD).

vielen Fällen ein zusätzlicher Arbeitsaufwand erforderlich, der Mehrkosten verursacht.

Es wird zwar nie möglich sein, die theoretisch beste Stickstoffquelle mit einer dem Bedarf der Pflanze angepassten Nachlieferung in der Praxis zu verwirklichen, man müsste jedoch versuchen, eine möglichst gute technische Lösung zu erreichen.

Der überwiegende Anteil des Stickstoffs im Boden liegt in den Humusstoffen in organischer Bindung vor. Durch biochemische Umsetzungen wird ein Teil davon im Laufe der Vegetationszeit für die Pflanzen verfügbar und damit laufend nachgeliefert. Ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Bildung der Humusstoffe im Boden ist neben anderen Bildungsmöglichkeiten von Phenolen das Lignin der pflanzlichen Rückstände.

In grösserem Umfang fallen industrielle Abfallstoffe mit einer für einen technischen Prozess ausreichenden Konzentration an ligninhaltigem Material nur bei der Zellstoffherstellung an. Diese müssen auf irgendeine Weise verwertet werden, um die Umweltbelastung zu vermindern. Bei der Herstellung von Zellstoff nach dem Sulfat- und nach dem Magnesiumbisulfitverfahren werden die ligninhaltigen Ablaugen verbrannt, um einen Teil der Chemikalien, die dem Holzausschluss dienen, dem Prozess wieder zuzuführen. Bei den Aufschlüssen mit Calcium- bzw. Ammoniumbisulfit ist die Verbrennung der Ablaugen insofern als eine Notlösung anzusehen, als bei diesen beiden Verfahren durch die Verbrennung keine für den Prozess wesentlichen Materialien zurückgewonnen werden. Die Verbrennung dieser Ablaugen ist auch deshalb erforderlich, da sie nicht mehr wie in früheren Zeiten in Flüsse und Seen abgeleitet werden dürfen. Eine Verwertung der beiden zuletzt genannten Ablaugen für einen technischen Prozess ist daher ein Beitrag zur umweltfreundlichen Technik.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns damit, aus den Bisulfitablaugen des Holzaufschlusses einen organischen Stickstoffdünger (Kurzbezeichnung: N-Lignin) durch oxidative Ammonisierung herzustellen. Bei dem Verfahren wird Calciumbisulfitablauge nach Abtrennung des Zellstoffs von 10 % ATS (Absolute Trockensubstanz) auf 30 % ATS eingedampft und in einem Reaktor bei 125 °C und einem Sauerstoffdruck von 12 Atü in Gegenwart von Ammoniak umgesetzt. Die Reaktionslösung wird als solche nach Abtrennung des überschüssigen Ammoniaks bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 50 % eingedampft und sprühgetrocknet. Das Fertigprodukt wird entweder direkt oder mit Mineräldüngern zusammen granuliert, um eine für Maschinen streufähige Form zu erhalten (Flaig, 1972). Mit diesem Verfahren werden demnach alle Bestandteile der Ablaugen einschliesslich der anorganischen Inhaltsstoffe des Holzes, die bei allen anderen Prozessen zur Beseitigung der Ablaugen als Asche zurückbleiben, einem Verwendungszweck wieder zugeführt.

In den Calciumsulfitablaugen sind zwischen 45–55 % Ligninsulfonate enthalten. Hierzu kommen noch nach einigen anderen Angaben Ligninkohlenhydratverbindungen, die ungefähr 25 % betragen. Ferner sind in den Ablaugen Kohlenhydrate enthalten, wobei vor allem Xylose, eine Pentose, den Hauptanteil von ungefähr 20 % ausmacht. Die Zusammensetzung der Calciumbisulfitablaugen hängt von der Holzart ab, die für die Zellstoffherstellung verwendet wird (Sandermann, 1963; Passainen, 1969). Nur in sehr wenigen Zellstofffabriken werden für die Herstellung von insbesondere Halbzellstoffen Aufschlüsse mit Ammoniumbisulfit durchgeführt. Die Ligninsulfonate aus diesen Aufschlüssen enthalten ungefähr 3–4 % Stickstoff.

Um den Verlauf der oxidativen Ammonisierung der Ligninsulfonate zu untersuchen, sind zunächst solche aus dem Ammoniumbisulfitverfahren mit Fichte eingesetzt worden. Später wurde dazu übergegangen, die Calciumbisulfitablaugen aus den Zellstoffkochern einzusetzen, die noch Kohlenhydrate und die gesamten mineralischen Bestandteile enthielten. Es stellte sich heraus, dass bei beiden Ausgangsmaterialien im

Prinzip die gleichen Reaktionen ablaufen. Ausserdem sind Ablaugen aus Buchenholz verwendet worden.

Durch die Sulfonierung wird das Lignin teilweise aufgespalten. Bei der oxidativen Ammonisierung findet mit zunehmendem Sauerstoffumsatz ein Einbau von Stickstoff statt, der zu einer Vergrösserung des Teilchengewichts führt. Bei einem Umsatz von ungefähr mehr als 13 mol Sauerstoff pro kg ATS verringert sich das Teilchengewicht. Bis zu dieser Grössenordnung des Sauerstoffumsatzes ist die Bildung von Kohlendioxyd zwar ansteigend, aber verhältnismässig gering (ca. 7 % ATS). Bei einem Sauerstoffumsatz von mehr als 13 mol pro kg Trockenmasse steigt die Menge an Kohlendioxyd verhältnismässig stark an. Dieser Befund weist auf einen oxidativen Abbau der eingesetzten Kohlenstoffverbindungen hin. Nach der Druckentspannung im Reaktor wird das Kohlendioxyd und überschüssiges Ammoniak in die Ausgangslauge eingeleitet. Hierdurch werden Calciumionen als Calciumcarbonat ausgefällt.

Im allgemeinen nimmt der Kohlenstoff- und Methoxylgehalt ab, der Stickstoffgehalt zu.

Die erwähnten Reaktionen sind ferner für die Art der Bindung des Stickstoffs von Interesse. Bei Überschreiten einer Menge von ca. 13 mol Sauerstoff pro kg ATS nimmt der Gehalt des organisch gebundenen Stickstoffs ab und der des Ammoniums zu. Der in dem N-Lignin enthaltene Stickstoff ist zum Teil mit Magnesiumoxyd in Form von Ammoniumionen abdestillierbar. Bei ½stündigem Kochen mit 30 % iger Natronlauge wird durch diese konventionelle Methode eine grössere Menge an Ammoniak abdestilliert als mit Magnesiumoxid. Die Differenz der beiden Stickstoffformen ist organisch gebunden und nach Zugabe zum Boden verhältnismässig bald pflanzenverfügbar.

Der durchschnittliche Stickstoffgehalt der Fertigprodukte aus einer halbtechnischen Anlage mit handelsüblichen Calciumbisulfitablaugen beträgt ca. 18–20 %. Von dem Gesamtstickstoff liegen 30–40 % als Ammoniumionen (MgO–N) und ungefähr 50 % als NaOH–N vor; diese Stickstoffdünger enthalten daher ungefähr 60 % des Gesamtstickstoffs in organisch gebundener Form.

Kontrollversuche haben gezeigt, dass weder eine Oxidation und anschliessende Ammonisierung noch umgekehrt einen Einbau von Stickstoff in dem Ausmass bewirkt, wie dieses bei einer gleichzeitigen Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak der Fall ist. Besonders Interesse verdient auch die Abnahme des Methoxylgehalts der ligninhaltigen Anteile in den Ablaugen. Mit zunehmendem Sauerstoffumsatz wird der Methoxylgehalt verringert und zunehmend Stickstoff in organischer Bindung eingebaut. Die gleiche Beobachtung macht man z.B. bei den aus verschiedenen lange humifiziertem Stroh isolierten Ligninfraktionen (Flaig et al., 1959).

Aufgrund von Vergleichsversuchen erfolgt die Methoxylspaltung über semichinoide Zwischenstufen. Bei diesen wird sowohl Ammoniak addiert als auch die Methoxyl-

Tabelle 1. Elementarzusammensetzung von Ligninsulfonat aus Ammoniumsulfitaufschluss der Fichte (I) und N-Lignin (II).

Aschefrei							% Asche
Mol O ₂	% C	% H	% O	% N	% S	% OCH ₃	
I	48,16	5,60	35,66	3,12	7,01	8,6	
II	13	33,68	5,28	34,00	22,41	4,84	3,56
			36 % MgO – N				1,24
			49 % NaOH – N				

gruppe gespalten. In sauerstofffreiem Medium findet keine Methylätherspaltung statt. Bei der Aufspaltung eines Fertigproduktes aus den Ablaugen der Nadelholzkochung unter reduzierenden Bedingungen mit Natriumamalgam wird als hauptsächliches Abbauprodukt Vanillinsäure isoliert. Dieser Befund deutet daraufhin, dass ein Teil des Ligningerüstes in dem Fertigprodukt noch enthalten ist.

Durch weitere Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass beim biochemischen Abbau des Lignins Phenolcarbonsäuren, so auch Vanillinsäure, gebildet werden. Diese Verbindung lässt sich zusammen mit anderen Ligninabbauprodukten auch aus Komposten und Böden isolieren. Verbindungen dieser Art werden von den Pflanzen aufgenommen und können Veränderungen im Stoffwechsel hervorrufen (Flaig, 1968; Harms und Mitarbeiter, 1969a, 1969b, 1971). Bei der oxidativen Ammonisierung der ligninhaltigen Ablaugen müssen jedoch noch andere Oxidationsprodukte der Ligninspaltstücke möglicherweise gebildet werden. Weitere Untersuchungen hierzu sind im Gange.

Wie bereits erwähnt, ändert sich die chemische Zusammensetzung der Produkte, die aus den Ligninsulfonaten im Laufe der oxidativen Ammonisierung entstehen. Es wurde nun der Frage nachgegangen, ob diese unterschiedlich zusammengesetzten Produkte auch eine unterschiedliche Wirkung auf das Pflanzenwachstum ausüben. In einer grossen Reihe von Schalenversuchen (Schalenversuch = Sandkulturen mit Nährlösung, Laufzeit im Durchschnitt 15 Tage; für den physiologischen Test Doppelbepflanzung mit Weizen und Senf), konnte nachgewiesen werden, dass in dem N-Lignin auch bei unterschiedlichem Umsatz mit Sauerstoff während der Herstellung keine Substanzen in solchen Konzentrationen vorhanden sind, die bei den üblichen Düngergaben schädliche Wirkungen auf das Pflanzenwachstum hervorrufen. Es zeigte sich, dass bei Überdosierung Dicotyledonen empfindlicher gegen die Düngung mit N-Lignin sind als Monocotyledonen.

Die Wirkung von N-Ligninen, die aus Ammoniumbisulfit- und aus Calciumbisulfitablaugen aus Fichtenholzaufschlüssen unter Umsetzung mit unterschiedlichen Mengen Sauerstoff hergestellt worden waren, wurde in Gefässversuchen überprüft. Mit 1,2 g Gesamtstickstoff pro Gefäss wurden auf Schwarzerde mit Sommerroggen die in Abbildung 1 dargestellten Ergebnisse erzielt.

Wird der Ertrag mit Kalkammonsalpeter = 100 gesetzt, zeigen N-Lignine im Verhältnis 1 : 1 mit Kalkammonsalpeter gemischt mit steigendem Sauerstoffumsatz bei der Herstellung einen ansteigenden Ertrag, der schon bei 9 mol Sauerstoff pro kg ATS den mit Kalkammonsalpeter erzielten Ertrag übersteigt. Werden die N-Lignine aus Ammoniumbisulfitablauge allein als Düngemittel eingesetzt, so übersteigt nur der Ertrag mit dem Produkt aus einem Umsatz mit 13,9 mol Sauerstoff pro kg ATS den von Kalkammonsalpeter.

Die Stickstoffentzüge sowohl der Mischung der Dünger als auch insbesondere der N-Lignine allein sind deutlich niedriger als der Stickstoffentzug bei Kalkammonsalpeter. Die Unterschiede der Stickstoffentzüge sind jedoch nicht korreliert mit den erhaltenen Kornerträgen. Die mit 1,2 g Gesamt-N zugesetzten Mengen an mit Magnesiumoxyd und mit Natronlauge abspaltbaren Stickstoffformen sind bei den ersten drei Oxydationsstufen annähernd gleich und nur bei der höchsten Oxydationsstufe schwach erhöht. Das N-Lignin aus Calciumbisulfitablaugen zeigt im Vergleich mit der annähernd gleich oxidierten Ablauge aus Ammoniumbisulfit einen verminderten Ertrag. Ferner ist ein verminderter Stickstoffentzug beobachtet worden, der in Näherung den geringeren Gehalten dieses Produkts an mit Magnesiumoxyd und mit Natronlauge abspaltbarem Stickstoff entspricht.

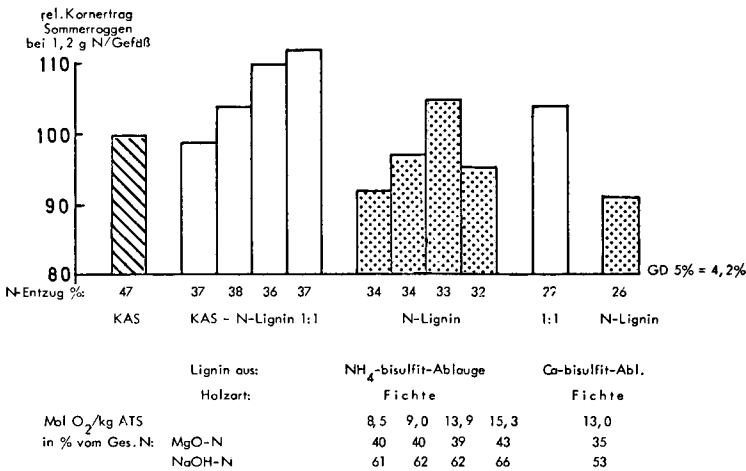


Abb. 1. Kornerträge bei Düngung mit verschiedenen N-Ligninen im Vergleich zu Kalkammonsalpeter (KAS).

Ausgehend von dem Befund, dass mittlere Oxidationsgrade nicht nur für die Herstellung oekonomisch sind, sondern auch von den verschiedenen N-Ligninen die beste Wirkung auf den Kornertrag zeigten, wurden entsprechende Produkte in halbtechnischem Massstab hergestellt und ihre Wirkung in weiteren Gefäß- und Feldversuchen in verschiedenen Klimatgebieten überprüft (Söchtig, 1967, 1970; Flaig & Söchtig, 1973; Flaig, 1973).

Bei der Untersuchung der Mineralisierung des N-Lignins im Boden und dem Verlauf der Nitrifizierung der dabei freigesetzten Ammoniumionen konnte beobachtet werden, dass die Nitrifizierung durch das N-Lignin über eine längere Zeit gehemmt ist. Diese Hemmung der Nitrifizierung wird auch dann beobachtet, wenn N-Lignin zusammen mit Ammoniumionen enthaltenden Mineraldüngern verwendet wird (Söchtig, 1967, 1970). Für diese Wirkung von Lignin scheinen weniger die oben erwähnten Phenolcarbonsäuren aus dem Abbau des Lignins als deren Oxidationsprodukte verantwortlich zu sein (Flaig & Söchtig, 1967).

Durch die Hemmung der Nitrifizierung wird das Angebot an Nitrationen im Boden für eine gewisse Zeit nach der Düngung vermindert, so dass auch die Nitratgehalte vor allem in schnell wachsenden Gemüsepflanzen (Spinat, Möhren) und in Gras kleiner sind. Hierdurch dürfte die Gefahr der Vergiftung durch Nitrit, das bei unsachgemäßer Behandlung von Gemüse aus dem Nitrat entsteht, sowie die Vergiftung von Wiederkäuern im frühen Frühjahr vermindert werden.

Eine weitere Folge der Hemmung der Nitrifizierung ist die Verminderung der Verlagerung von Nitrationen in tiefere Bodenschichten durch stärkere Niederschläge kurz nach der Düngung. Durch die Verlagerung unter die durchwurzelte Zone wird eine verminderte Stickstoffernährung der Pflanzen hervorgerufen oder ein Überangebot bei erneuter Zurverfügungstellung der verlagerten Stickstoffanteile verursacht, wenn entweder der Stickstoff durch aufsteigendes Bodenwasser wieder in die Wurzelzone transportiert wird oder die Wurzeln die Verlagerungszone erreichen. Ein Beispiel für diese Vorgänge zeigen Untersuchungen in Kleinlysimetern (Abb. 2).

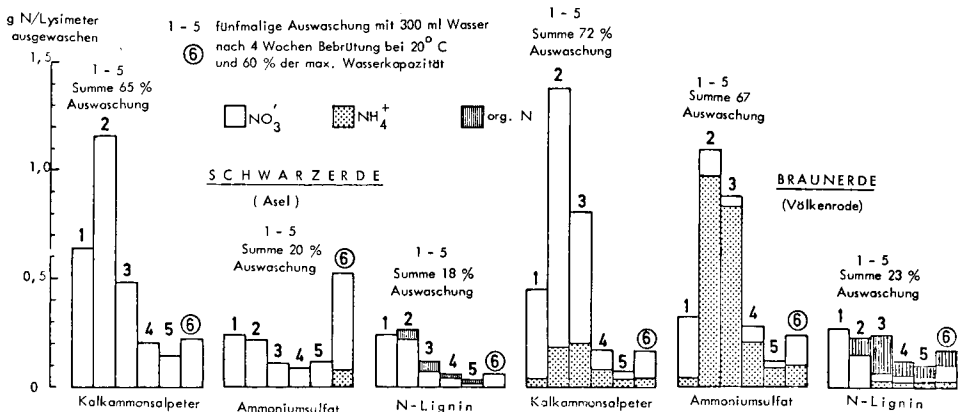


Abb. 2. Auswaschung von Stickstoff von N-Lignin aus verschiedenen Böden im Vergleich zu Mineraldüngern (Kleinsystem, 8 kg Boden, 25 cm Schichtdicke).

Zu Schwarzerde (Asel) und Braunerde (Völkenrode) wurden jeweils 2 g Stickstoff in Form von Kalkammonsalpeter, Ammoniumsulfat und N-Lignin in die oberste Bodenschicht von 2 cm eingemischt. Nach jeweils täglicher Auswaschung mit 300 ml Wasser wurden die ausgewaschenen Stickstoffmengen bestimmt. Anschliessend wurden die Lysimeter 4 Wochen bei 20 °C und 60 % maximaler Wasserkapazität gehalten und nochmals mit 300 ml Wasser perkoliert. Auf der sorptionsstarken Schwarzerde war die Auswaschung des Stickstoffs aus Ammoniumsulfat bedingt durch die Sorption der Ammoniumionen an die Sorptionsträger dieses Bodens geringer als die aus Kalkammonsalpeter. Der Stickstoff aus N-Lignin wurde aus diesem Boden in annähernd gleicher Menge ausgewaschen wie der aus Ammoniumsulfat. Die Bedeutung der Hemmung der Nitrifizierung zeigt sich nach der Bebrütung von 4 Wochen. Aus den mit N-Lignin gedüngten Böden wird die geringste Menge an Stickstoffionen ausgewaschen. Aus der sorptionsschwachen Braunerde wurden bei Zugabe von Ammoniumsulfat auch in starkem Masse Ammoniumionen ausgewaschen. Die Gesamtstickstoffverluste sind damit in gleicher Grössenordnung wie bei Kalkammonsalpeter. Die Verluste nach Düngung mit N-Lignin sind jedoch geringer und annähernd gleich denen, wie sie bei der sorptionsstarken Schwarzerde gefunden werden.

Diese Versuchsergebnisse sind nicht allein durch die Hemmung der Nitrifizierung sondern auch durch physikalische Eigenschaften von N-Lignin zu erklären. Bei der Trennung von N-Lignin in höher- und niedermolekulare Bestandteile mit Hilfe der Dialyse konnte festgestellt werden, dass ca. die Hälfte des N-Lignins aus einem Anteil besteht, der ein Molekulargewicht von über 10 000 hat. In diesem sind 45 % des meist in organischer Form gebundenen Stickstoffs enthalten. Diese höher-molekularen Anteile werden im Boden weniger transportiert und dürfen durch ihre Umtauschkapazität (ca. 200 mval/100 g) auch zur Sorption von Kationen beitragen.

Literatur

Flaig, W., 1968. Uptake of organic substances from soil organic matter by plant and their influence on metabolism. *Pontif. Acad. Scient. Scripta Varia* 32: 723-770.

- Flaig, W., 1972. Verwertung eines Abfallproduktes der Zellstoffindustrie als Düngemittel – ein Beitrag zur umweltfreundlichen Technik. *LandbForsch. Völkenrode*, Sonderheft 14: 86–93.
- Flaig, W., 1973. Slow releasing nitrogen fertilizer from the waste product, lignin sulphonates. *Chem. Ind.*: 553–554.
- Flaig, W., U. Schobinger & H. Deuel, 1959. Umwandlung von Lignin in Huminsäuren bei der Verrottung von Weizenstroh. *Chem. Ber.* 92: 1973–1982.
- Flaig, W. & H. Söchtig, 1967. Organische Verbindungen als Stickstoffquelle für die Ernährung der Pflanzen. *Anales Edafol. Agrobiol.* 26: 801–828.
- Flaig, W. & H. Söchtig, 1973. Wirkung organischer Bodensubstanzen und Ertragssicherung. *Landb.-Forsch. Völkenrode* 23 (1): 19–28.
- Harms, H., H. Söchtig & K. Haider, 1969a. Untersuchungen zur Aufnahme und Umwandlung C¹⁴-markierter Phenole durch die Pflanze. I. Aufnahme von C¹⁴-carboxylmarkierter p-Hydroxybenzoe-, Vanillin- und Syringasäure durch die Wurzeln von Weizenkeimpflanzen und Verteilung der Aktivität über die Pflanze. *Pl. Soil* 31: 129–142.
- Harms, H., H. Söchtig & K. Haider, 1969b. Untersuchungen zur Aufnahme und Umwandlung C¹⁴-markierter Phenole durch die Pflanze. II. Die Umwandlung von p-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure sowie Syringasäure nach der Aufnahme durch die Wurzeln von Weizenkeimpflanzen. *Pl. Soil* 31: 257–272.
- Harms, H., H. Söchtig & K. Haider, 1971. Aufnahme und Umwandlung von in unterschiedlichen Stellungen C¹⁴-markierten Phenolcarbonsäuren in Weizenkeimpflanzen. *Z. PflPhysiol.* 64: 437–445.
- Mitscherlich, E. A., 1948. An der Grenze der Ertragssteigerung. *Z. PflErnähr., Düng., Bodenk.* 40: 193–200.
- Passainen, K., 1969. Chemical composition of spent liquors. *Proc. Symp. Recov. Pulping Chem.* (Helsinki): 183–209.
- Sandermann, W., 1963. Chemische Holzverwertung. BLV Verlagsgesellschaft München/Basel/Wien, S. 260.
- Söchtig, H., 1967. About the influence of humic substances on the nitrification and the uptake of nitrate by plants. In: Studies about humus. *Trans. Int. Symp. 'Humus and Planta IV'* (Prague): 293–296.
- Söchtig, H., 1970. Ueber den Einfluss von N-Lignin auf die Nitrifizierung im Boden sowie den Ertrag und den Nitratgehalt der Pflanzen. *Qual. Plant. Mater. Veg.* 20: 137–150.