

Phosphorsäure aus Phosphatrecycling – Rückgewinnung eines essentiellen Rohstoffes

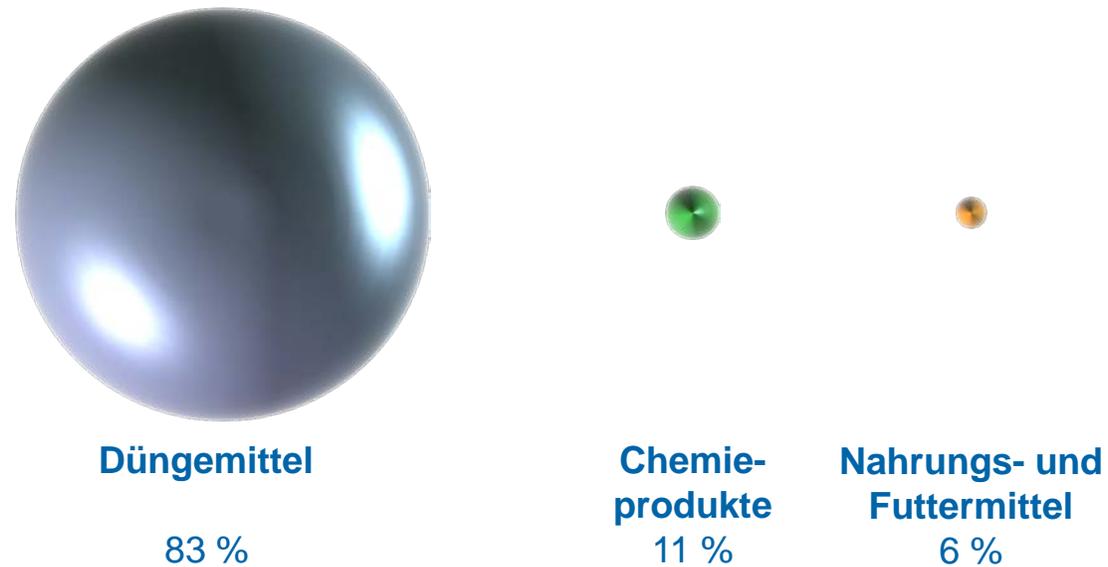


Martin Bertau



Primärphosphat in Deutschland

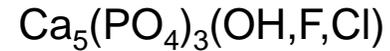
- Import 2018: 280.000 t P_2O_5
- Hauptbezugsländer:
 - RUS (PhosAgro)
 - ISR (ICL)
- Verwendung:





Primärphosphat

- Für die Herstellung von Phosphor und Phosphorverbindungen wichtigste Mineralgruppe sind die Apatite:



- Drei Lagerstätten-Typen:
 - Sedimentär (>90 %): Phosphorit
 - Magmatisch: Basische Magmen (3.200...3.700 ppm P_2O_5)
 - Biogen: Guano



Sedimentäre Lagerstätten

- P-Erzminerale:
 - Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$
 - Francolit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CO}_3)$
- Vorkommen: N-Afrika, Naher Osten, China, USA
- Tagebau
- Förderung $\geq 15\%$ P_2O_5 -Gehalt
- Organische Verunreinigungen
- Hohe Schwermetallbelastung:
 - U, Cd, Pb, Ra, Po, SEM, Ni, V, Mn



Magmatische Lagerstätten

- P-Erzmineral:
 - Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$
- Vorkommen:
 - Chibiy-Gebirge (Kola) (RUS, FIN): Nephelinsyenit
 - Phalaborwa-Komplex (ZA): Karbonatit
- Tagebau
- Hoher Phosphatgehalt: 25...30 % P_2O_5
- Frei von organischen Verunreinigungen
- Begleitmetalle:
 - SEM, U, Th

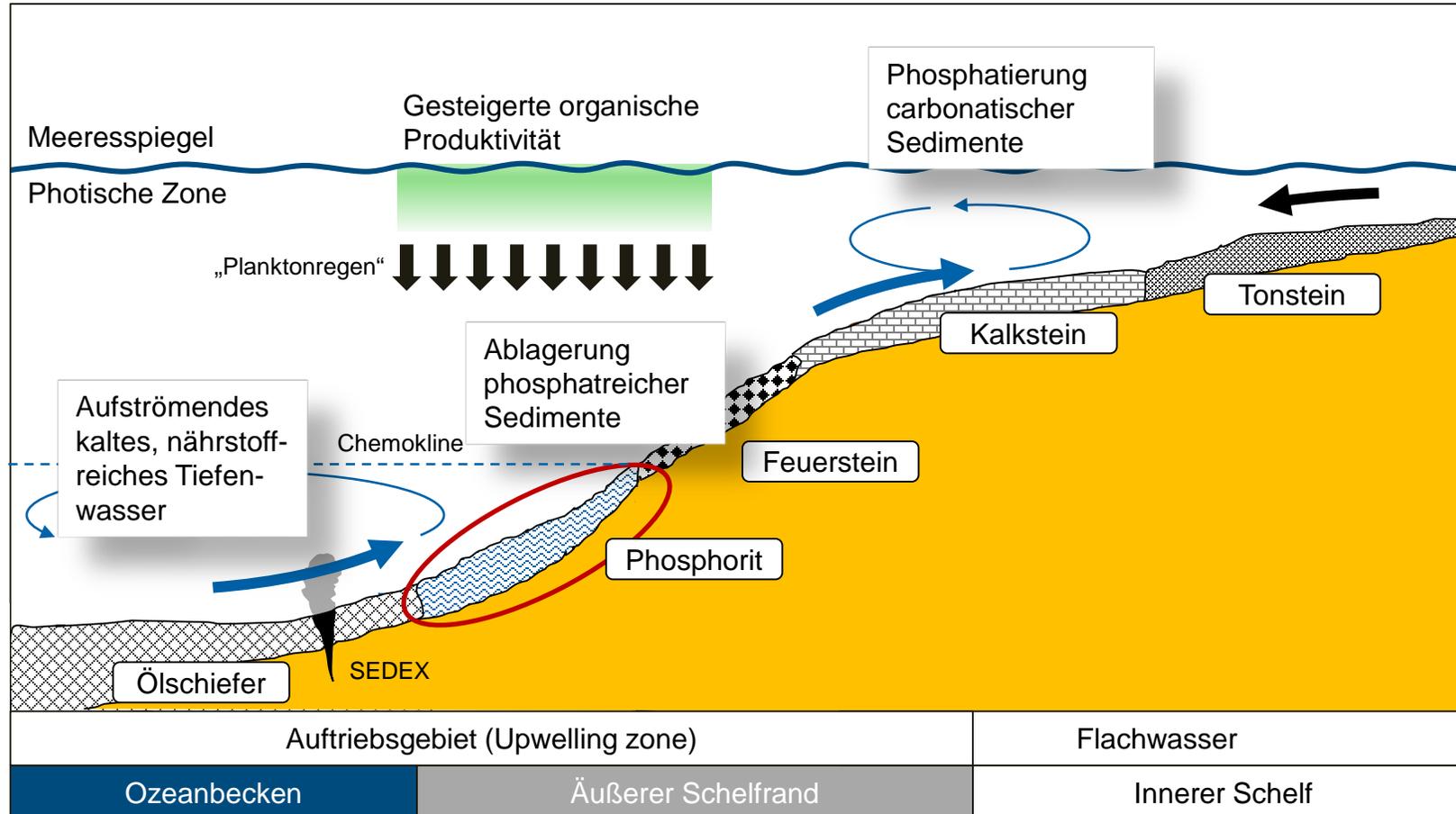


Biogene Lagerstätten

- P-Rohstoff:
 - Guano
- Vorwiegend phosphorsaure Kalke
- Vorkommen:
 - Nauru, ✕ 2002
 - Südamerika
- Tagebau
- Phosphatgehalt: 11...37 % P_2O_5
- Begleitmetalle:
 - U, Th, Ra (65...70 ppm)
- Hohe Nitratanteile



Lagerstättengeneese von sedimentärem Apatit



Graphik: © Institut für Technische Chemie



Rezente Kerogenkomplexe



Spreewald



Freiberg



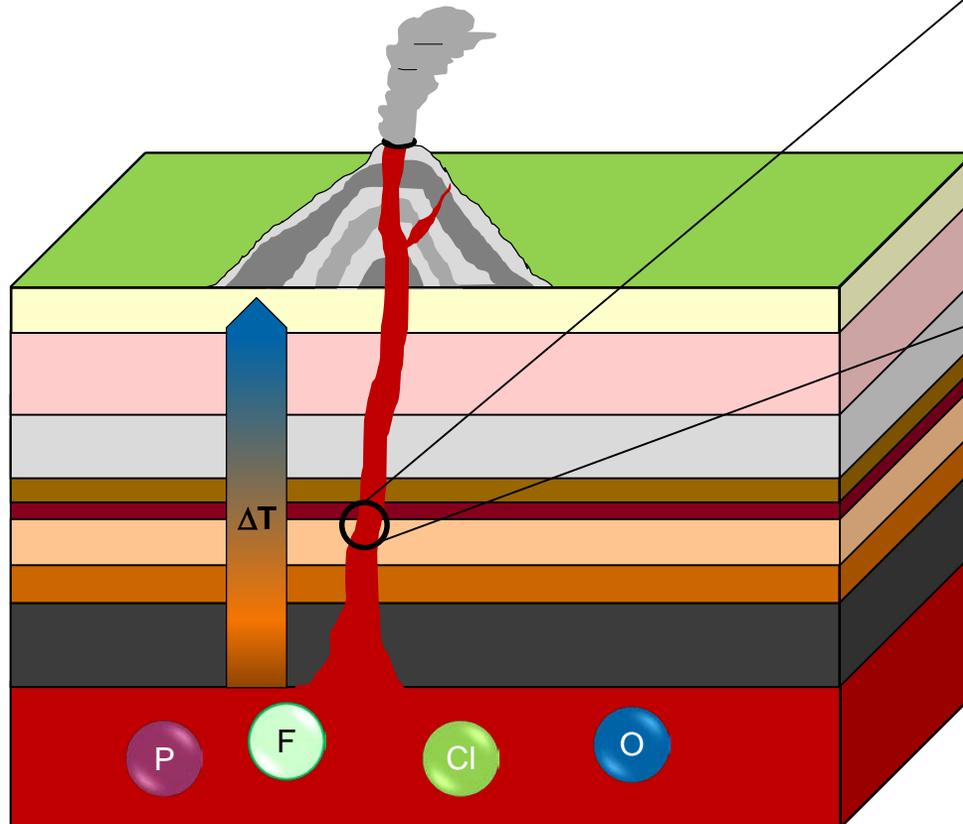
Ostsee



Tharandter Wald

Photos: © Institut für Technische Chemie

Lagerstättengeneese des magmatischen Apatits



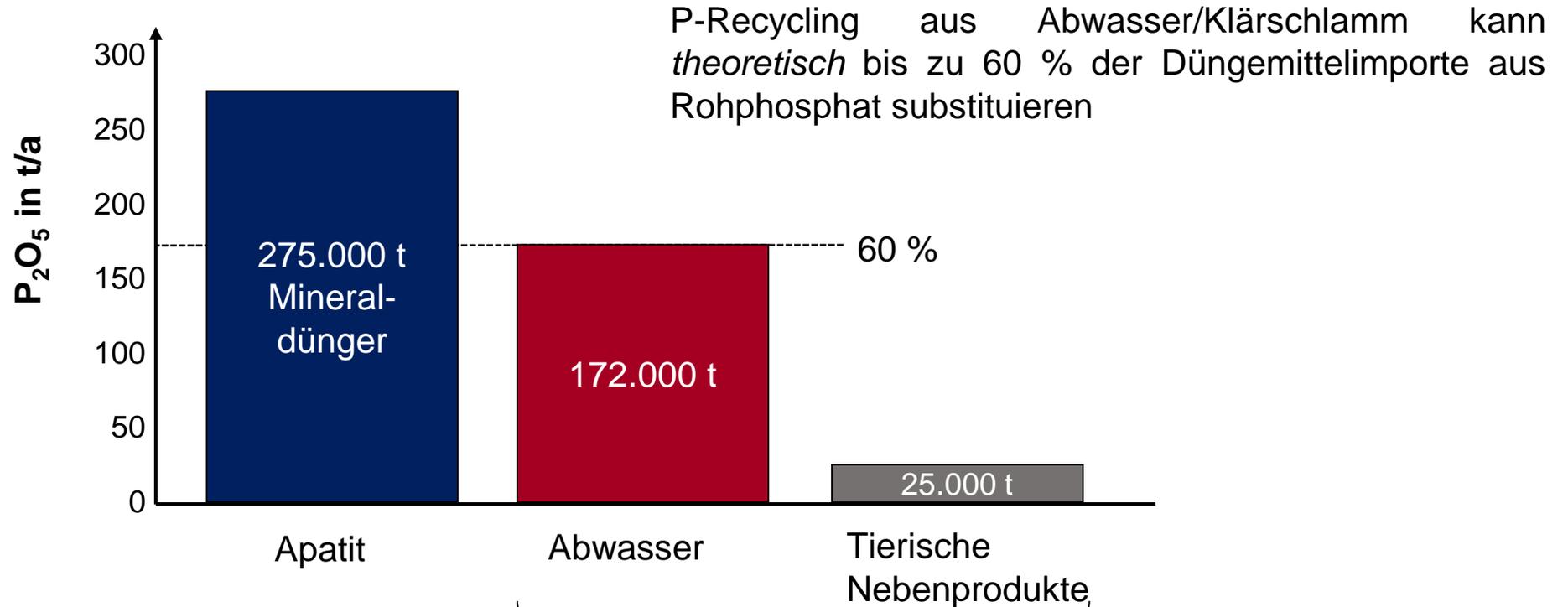
Phosphatreiche silikatische Schmelzen differenzieren nach Apatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$

P, Hal-reiche Magma: Magmeninkompatible Elemente werden beim Abkühlen der Magma in Apatit eingebunden: P, F, Cl, ÜM^{2+} , Ln, An

Graphik: © Institut für Technische Chemie



Sekundärphosphat in Deutschland



Wesentliche Stoffströme, bei denen Phosphat dem Stoffkreislauf verlorenght



1 Voraussetzungen

- P-Recycling kein Selbstzweck
- Primat der Wirtschaftlichkeit

2 Schwermetallgehalte im Dünger

- Lagerstättenabhängig
- U und Cd problematisch:
~45...120 g·ha⁻¹·a⁻¹

3 Sicherung der Rohstoffbasis

- Mäßig gesicherte Versorgungslage
- Geopolitische Unsicherheiten

4 Gesetzliche Regelungen

- Klärschlammverordnung (AbfKlärV)
- Reform der DüMV

5 Schonung von Deponieraum

- 300.000 t KSA pro Jahr
– 30 - 80 €/t → 9 - 24 Mio. €/a
- Verwertungskonzepte für KSA



P-haltige Ausgangsstoffe

- Organische Reststoffe
 - Klärschlämme
 - Gülle
 - Mist
 - Gärreste



Voraussetzung für ein P-Recycling

1. Entlassung aus dem Abfallregime
2. Produktzulassung
3. Zulassung nach DüMV
4. Wirtschaftlichkeit → Erzeugung eines werthaltigen Produktes
 - Gestehungskosten geringer als Produktwert
5. Standardqualitäten (Spezifikationskonformität)
6. Marktfähiges Produkt
 - Marktzugang
 - Marktakzeptanz

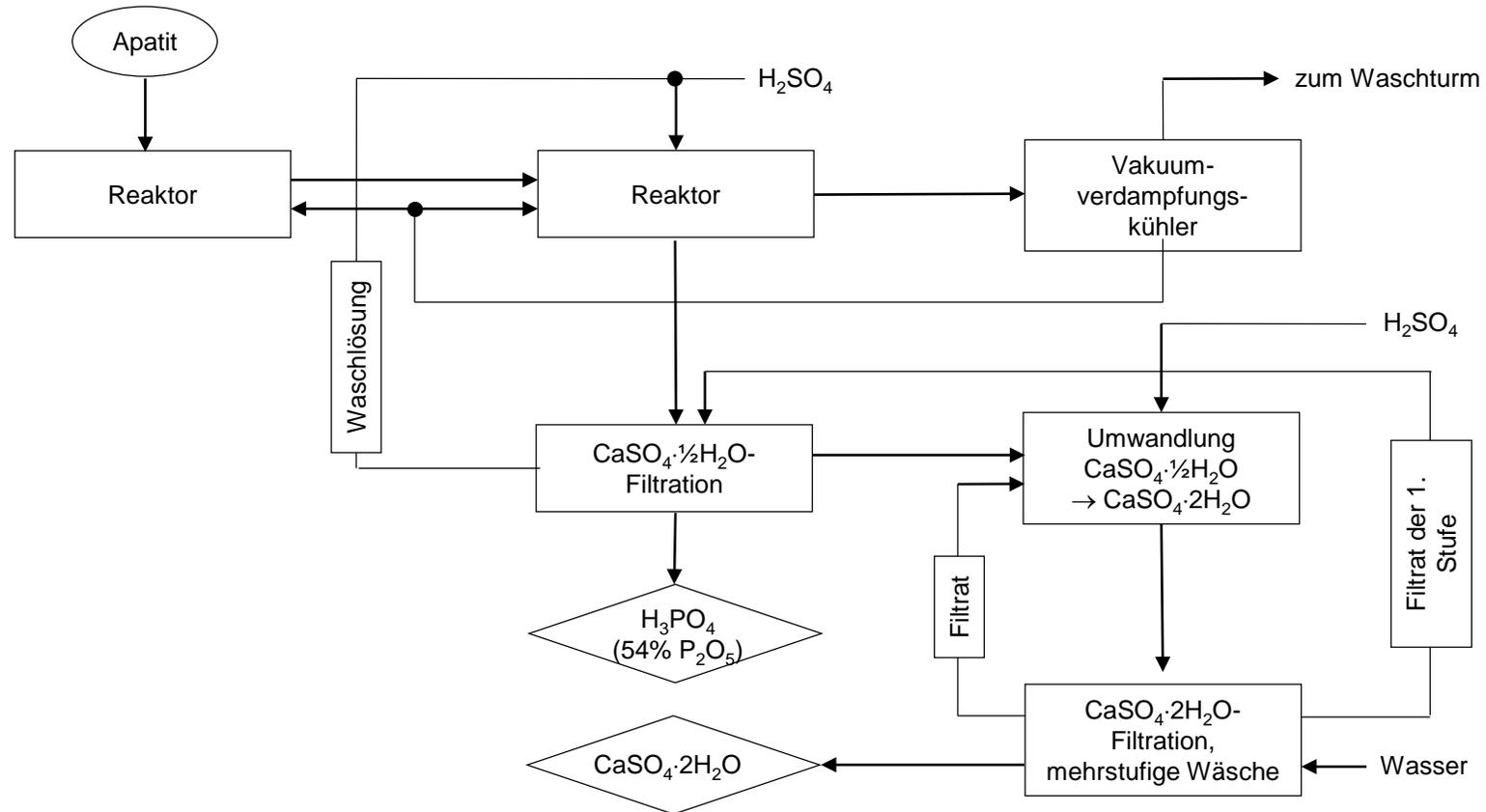


Vorbehandlung

- Roherz wird durch Flotation auf ~30 % P_2O_5 angereichert
- Gleichzeitig Anreicherung an Begleitkomponenten
 - U, Th, F, W, SEM u.a.
- Problematisch für Düngemittelproduktion:
 - Cd, Cr^{VI} , Pb, Hg, As, Se, Tl, Hg
- Herkunft:
 - Apatit
 - Pyrit
 - Kerogen



Hemihydratverfahren (Fisons-Verfahren)



© Institut für Technische Chemie



Wie zur Phosphorsäure?

- Aufarbeitung nicht vergleichbar mit Rock Phosphate
 - KSA \rightarrow Konzentrat (30...32 % P_2O_5)
 - Schwermetallproblem
 - Wirtschaftlichkeit der Phosphorsäuregewinnung:
 - $KSA \rightarrow H_3PO_4$
 - Verwertung des Phosphogipses
 - Verwertung der anorganischen Reststoffe
- } ungelöst!



Die große Unbekannte (1): Schwermetallgehalte

Rock-Phosphate

- Hohe Varianzen zwischen Lagerstätten-Lokalitäten
 - Cd-Gehalte:
 - Marokko: ~ 35 ppm
 - Florida: ~ 8 ppm
 - Senegal: ≤ 75 ppm
 - Togo: ≤ 55 ppm
- Folge: P-Erze aus Senegal und Togo derzeit kaum abbauwürdig
- Decadmierung z.Zt. Das Hauptthema im Phosphatbergbau

Klärschlammaschen

- Hohe regionale Varianzen
 - Problematisch: Pb, Ni
 - Regional: Hg, Cd, As



Die große Unbekannte (2): Aschechemie

- Mineralik von KSA bislang unbekannt
- Chemismus von KSA bislang nicht charakterisiert

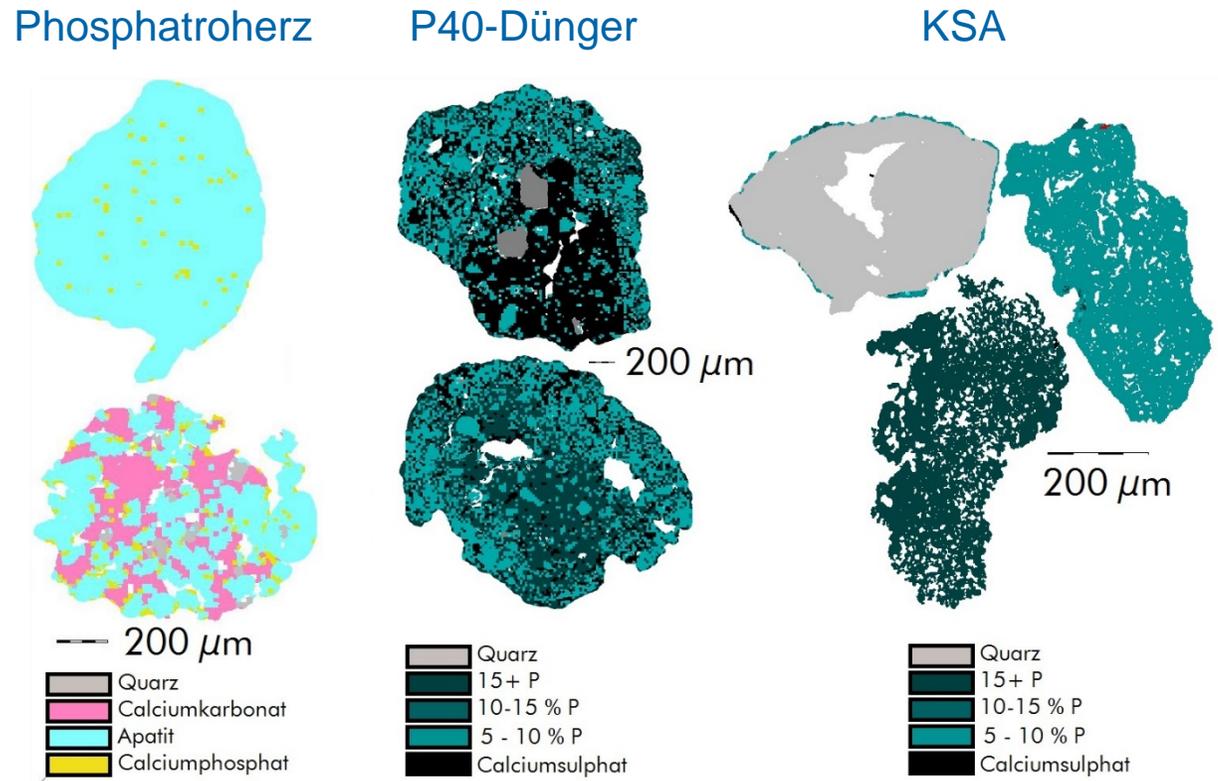


- Lösungsansatz: Kombinierte Analyse (RFA, XRD, MLA)



Aschechemie

- Mineralphasen-Analyse (MLA)



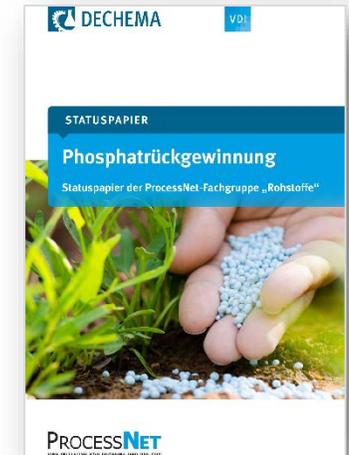


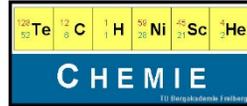
Aschelaugung

- Unterschiede in der Säurelöslichkeit der einzelnen Mineralphasen
 - 👉 Selektive P-Abreicherung möglich
- Mineralphasen sensitiv gegenüber HCl
 - 👉 Schwermetallaktivierung über Feststoffchlorierung mit $\text{HCl}_{(g)}$
 - 👉 Nachfolgend Entfernen der Schwermetall-Chloride in der Gasphase
 - 👉 Dabei Abreichern der Al- und Fe-Gehalte auf unkritische Werte
- Naßchemischer Aufschluß mit H_2SO_4 möglich
 - 👉 Keine Gipsproblematik → vermarktungsfähiger Gips
 - 👉 Verbesserte Prozeßökonomie
- Wirtschaftliches P-Recycling über Phosphorsäure aussichtsreich



- Wachsende Schwermetallgehalte im Rohphosphat stellen ein Problem dar
- Gesucht sind schwermetallärmere Alternativen → P-Recycling
- Herausforderung: H_3PO_4 als universelle P-Chemikalie
- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus:
 - Dezentrale Aufarbeitung
 - Geringer Chemikalienverbrauch
 - Ganzheitliche Verwertung
 - Keine Deponierungskosten
- abonocare[®]: Belastbares Gesamtkonzept





Dr. Carsten Pätzold
Dr. Sandra Pavón
Andrea C. Guhl
Andrea Schneider
Gabriele Hermann
Ulrike Börner
Lisa-Marie Eckert



Dr. Burkhard Faßauer
und Verbundpartner



Dr. Peter Fröhlich
Jürgen Eschment

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

