

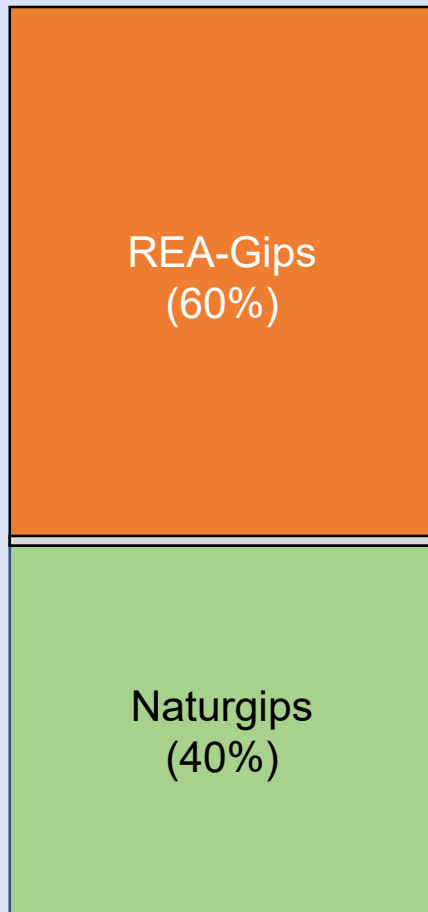
Baugips und Seltene Erden aus Phosphorgips-Halden

BUND-Fachtagung: Ressourcenschutz im Südharz, 6. Oktober 2023

Dr. Peter Fröhlich, Institut für Technische Chemie, TU Bergakademie Freiberg

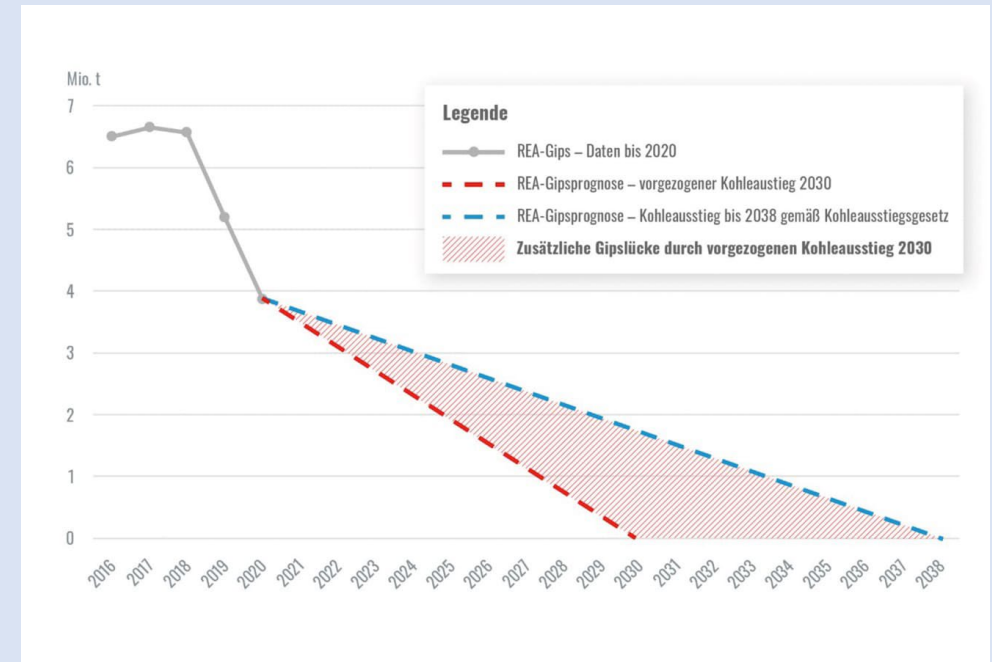
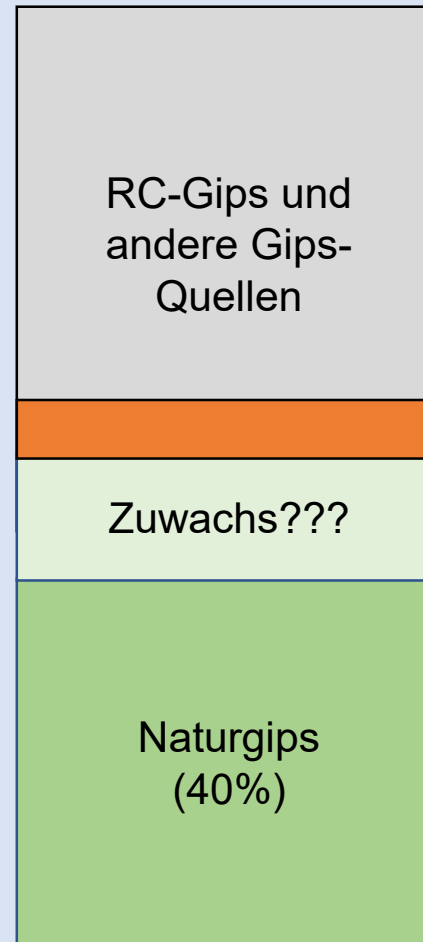
Gibt's genug Gips?

HEUTE:
Jährliche Gipsverbrauch:
10 Mio. t Gips



REA = Rauchgas-
Entschwefelungs-Anlagen Gips

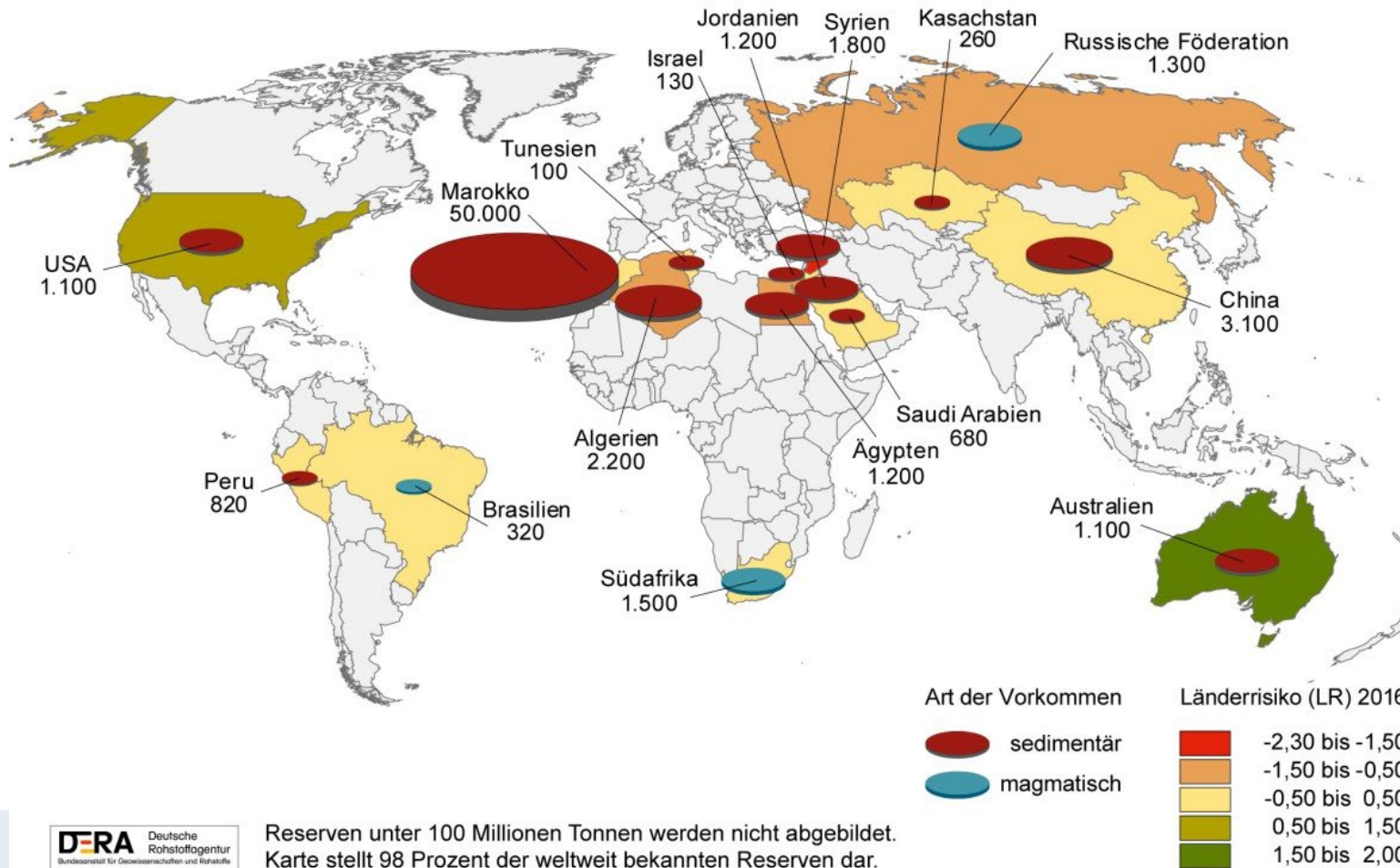
2035
Jährliche Gipsverbrauch:
~11 Mio. t Gips



Fortschreibung der Rohstoffstrategie der Bundesregierung vom Januar 2019: „Mit der Reduktion der Kohleverstromung entfallen zukünftig auch große Kapazitäten zur Herstellung von REA-Gips [...]. **Gipsrecycling wird den zukünftigen Bedarf [...] nur in begrenztem Maße decken können. Entsprechend ist die Ausweisung neuer Abbaugelände für Naturgips erforderlich, um die benötigten Gipsmengen bereit zu stellen.**“

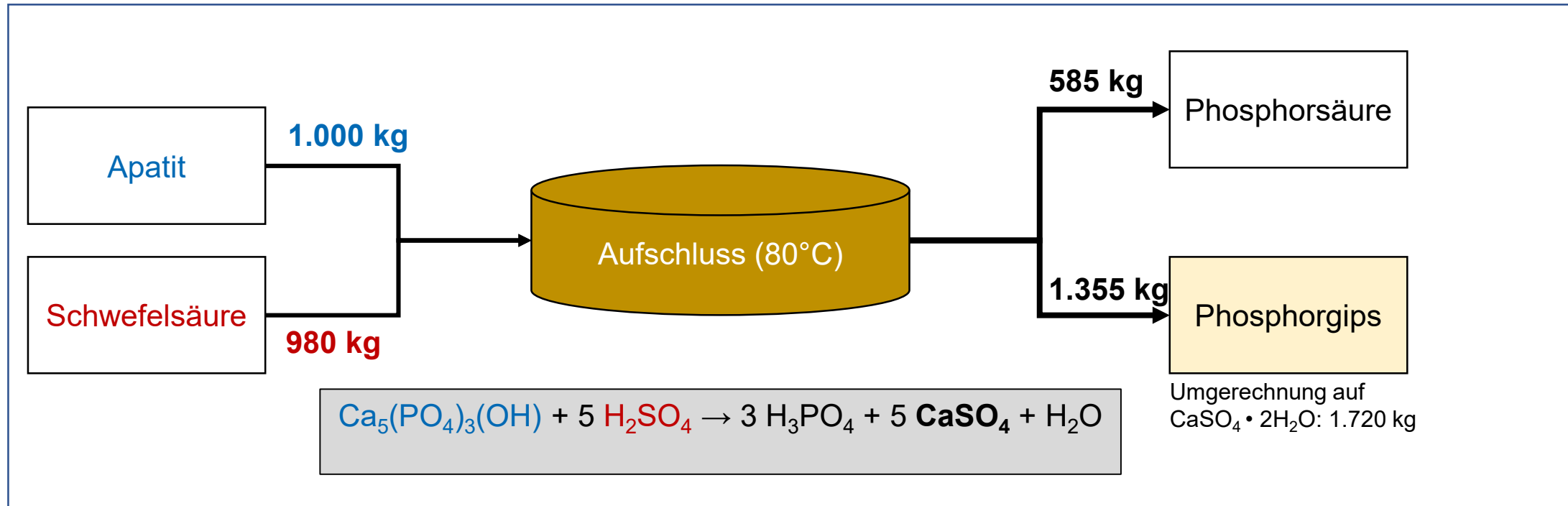
Phosphorgips als Nebenprodukt der Phosphatindustrie

Phosphatreserven in Mio. t.



- Apatit ist der wichtigste Rohstoff zur Herstellung mineralischer Phosphordüngemittel
- Sedimentäre (~85%) und magmatische Lagerstätten (~15%)
- Größte Vorkommen im „nordafrikanischen Phosphatgürtel“, China, Russland
- Förderung von 261 Mio. t Rohphosphat pro Jahr (2016)

Phosphorgips als Nebenprodukt der Phosphatindustrie



170 ... 280 Mio. Tonnen Phosphorgips pro Jahr

Phosphorgips als neue Rohstoffquelle?



Quelle: Phosphorgips-Deponie in Florida.
Wiki Commons, Foto: Harvey Henkelmann

- Phosphorgips fällt dort an, wo nasschemisch Phosphorsäure produziert wird
- Je nach chemischen Herstellungsverfahren: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (Halbhydrat) oder $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Dihydrat)

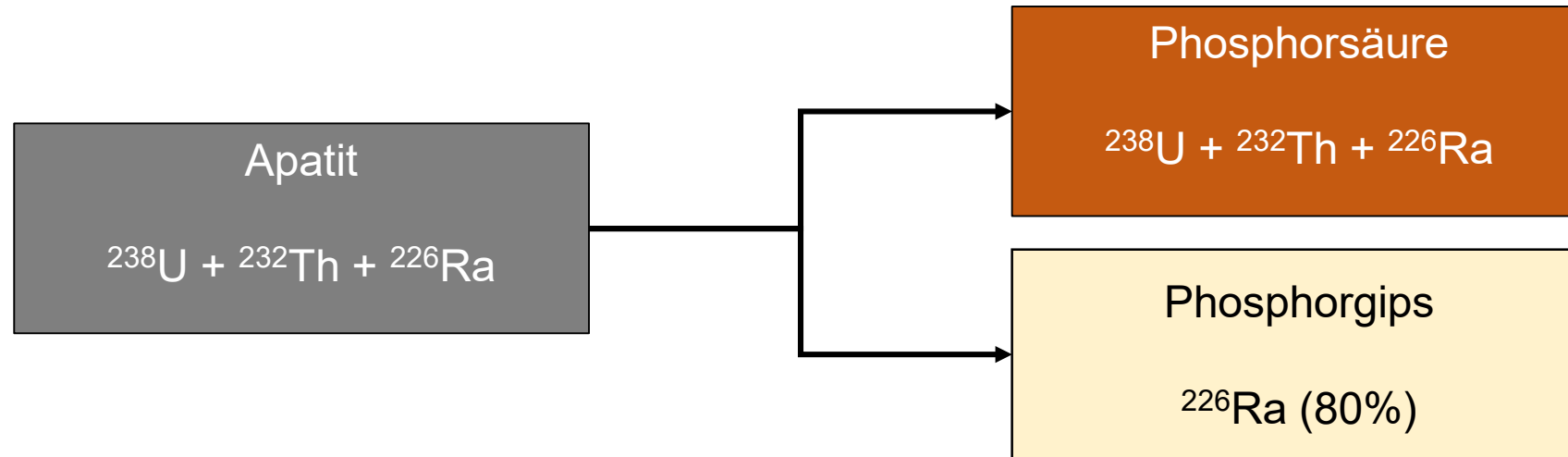
UND ZUSÄTZLICH

Seltene Erden

ABER

- **Verunreinigungen mit Fremdatomen:** Phosphor (als PO_4^{3-}), Fluorid, Schwermetalle wie Nickel, Arsen (als AsO_4^{3-}) und radioaktive Elemente
- Apatit enthält zwischen 0,005...0,015 % Uran (U)
- Umwandlung von Uran zu Radium (Ra)

Welche Radioaktivität geht von Phosphorgips aus?



- Apatit enthält radioaktive Elemente (Actinoide)
- Verteilung in den Produkten
- Radium (Ra) bildet ein schwerlös. Sulfat
- Abtrennung und separate Behandlung notwendig
- Sichere Verwahrung oder Verwertung radioaktiver Verbindungen
- Spez. Aktivitäten der Radionuklide im Phosphorgips sind stark schwankend

Phosphorgips	100 – 2.000 Bq/kg
Granit	550 Bq/kg
Natürlicher Gips (REA-Gips)	70 (30) Bq/kg
Ton-Ziegel	230 Bq/kg
Beton	150 Bq/kg

(1 Becquerel Bq = ein radioaktiver Zerfall pro Sekunde)

Seltene Erden (SE) im Phosphorgips

- Sind überwiegend 3-wertig (Ladung 3+) und chemisch sehr ähnlich
- Zahlreiche Trennschritte
- Einbau der SE in Phosphat-Phasen des Apatits/Phosphorgips

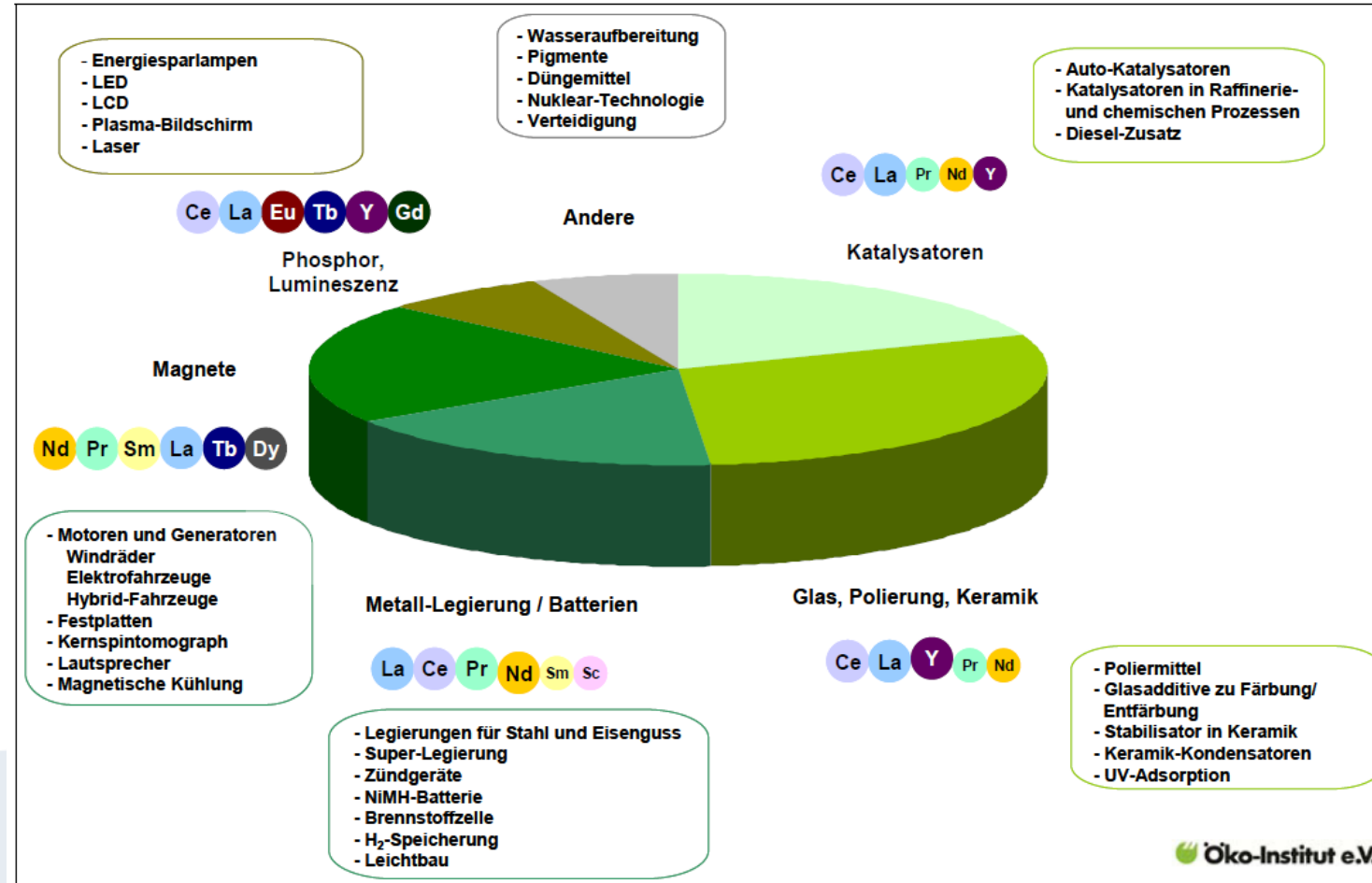
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	₁ H																	₂ He
2	₃ Li	₄ Be											₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
3	₁₁ Na	₁₂ Mg											₁₃ Al	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar
4	₁₉ K	₂₀ Ca	₂₁ Sc	₂₂ Ti	₂₃ V	₂₄ Cr	₂₅ Mn	₂₆ Fe	₂₇ Co	₂₈ Ni	₂₉ Cu	₃₀ Zn	₃₁ Ga	₃₂ Ge	₃₃ As	₃₄ Se	₃₅ Br	₃₆ Kr
5	₃₇ Rb	₃₈ Sr	₃₉ Y	₄₀ Zr	₄₁ Nb	₄₂ Mo	₄₃ Tc*	₄₄ Ru	₄₅ Rh	₄₆ Pd	₄₇ Ag	₄₈ Cd	₄₉ In	₅₀ Sn	₅₁ Sb	₅₂ Te	₅₃ I	₅₄ Xe
6	₅₅ Cs	₅₆ Ba	₅₇ La ¹	₇₂ Hf	₇₃ Ta	₇₄ W	₇₅ Re	₇₆ Os	₇₇ Ir	₇₈ Pt	₇₉ Au	₈₀ Hg	₈₁ Tl	₈₂ Pb	₈₃ Bi*	₈₄ Po*	₈₅ At*	₈₆ Rn*
7	₈₇ Fr*	₈₈ Ra*	₈₉ Ac ²	₁₀₄ Rf*	₁₀₅ Db*	₁₀₆ Sg*	₁₀₇ Bh*	₁₀₈ Hs*	₁₀₉ Mt*	₁₁₀ Ds*	₁₁₁ Rg*	₁₁₂ Cn*	₁₁₃ Nh*	₁₁₄ Fl*	₁₁₅ Mc*	₁₁₆ Lv*	₁₁₇ Ts*	₁₁₈ Og*

¹ Lanthanoide	₅₈ Ce	₅₉ Pr	₆₀ Nd	₆₁ Pm*	₆₂ Sm	₆₃ Eu	₆₄ Gd	₆₅ Tb	₆₆ Dy	₆₇ Ho	₆₈ Er	₆₉ Tm	₇₀ Yb	₇₁ Lu
² Actinoide	₉₀ Th*	₉₁ Pa*	₉₂ U*	₉₃ Np*	₉₄ Pu*	₉₅ Am*	₉₆ Cm*	₉₇ Bk*	₉₈ Cf*	₉₉ Es*	₁₀₀ Fm*	₁₀₁ Md*	₁₀₂ No*	₁₀₃ Lr*

Bildquelle:
 Felixberger, J.K. (2017). Lanthanoide und Actinoide – Metalle mit außergewöhnlichen Eigenschaften. In:
 Chemie für Einsteiger. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-52821-1_15

Ohne Seltene Erden keine Energiewende?

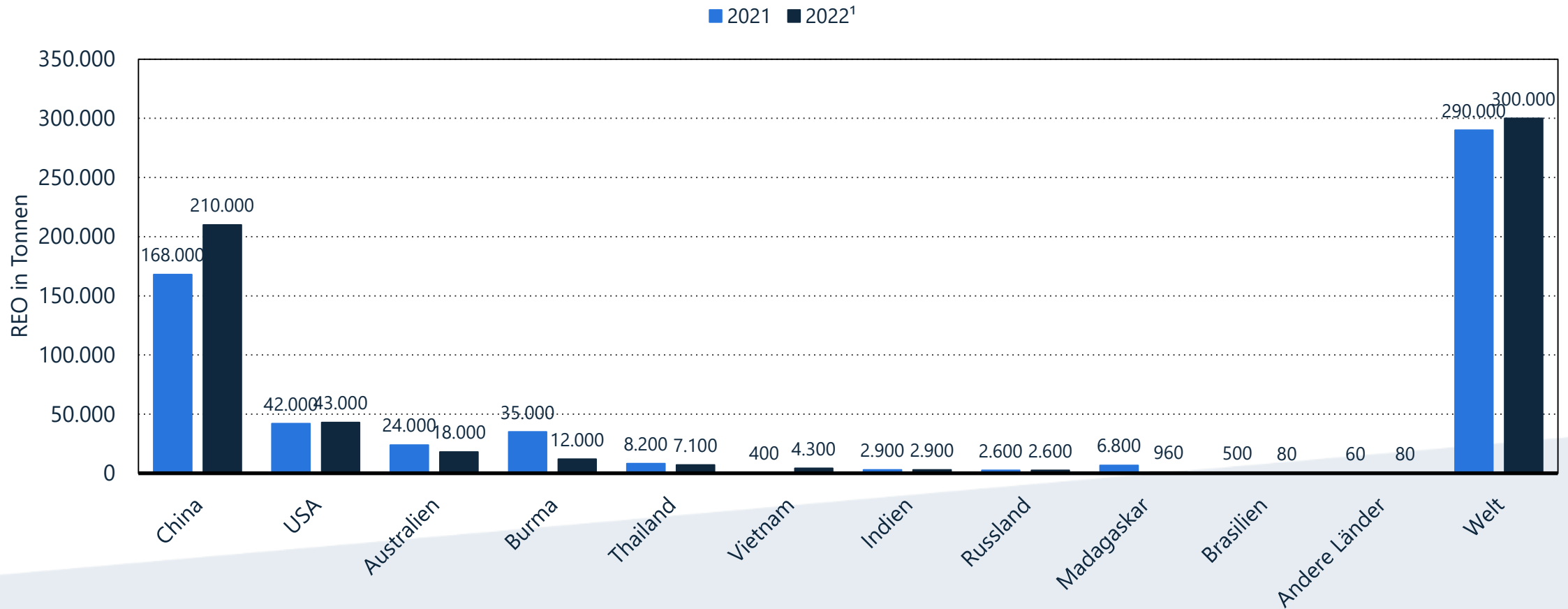
- Hochleistungsmagnete (Windkraftträder, Elektromotoren)
- LED-Leuchten, Smartphones



Öko-Institut e.V.

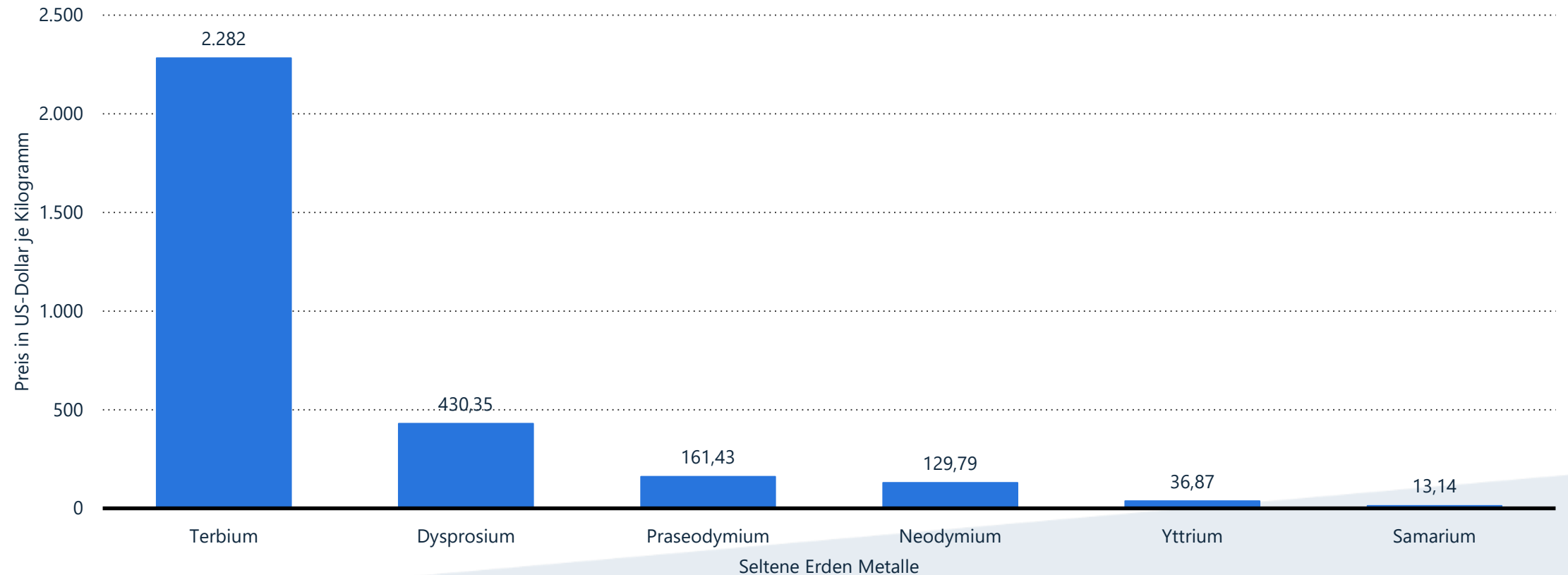
Europas Abhängigkeit von Seltenen Erden

- Minenproduktion von Seltenen Erden fast vollständig aus China
- Europa importiert nahezu seinen gesamten Bedarf an SE aus China
- Recyclingquote < 1%



Abhängigkeit von Seltenen Erden

- durchschnittliche Preise ausgewählter Metalle 2023



Gewinnung Seltener Erden aus Phosphorgips

Herkunftsort	Seltenerdgehalt [%]
Kola-Halbinsel	0,8-1
Florida	0,06-0,29
Algerien	0,13-0,18
Marokko	0,14-0,16
Tunesien	0,14
Ägypten	0,028
Vietnam	0,031
Swerdlowsk, Russland	0,43-0,52
Alberta, Kanada	0,0202

- 70 - 85 % der im Apatit enthaltenen SE verbleiben im Phosphorgips

- Lagerstättenabhängige und schwankende Gehalte

Potentialabschätzung:

- Jahresproduktion an Phosphorgips: 170 - 280 Mio. Tonnen
→ mit einem mittleren SE-Gehalt von 0,05 %:

85.000-140.000 Tonnen Seltener Erden

- Zwischen 40 und 67 % der chinesischen Jahresproduktion

- Zum Vgl. Deutschland importiert jährl. ~6.000 Tonnen Seltene Erden

Quellen: - Habashi, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1985**, 35, 5–14.
 - V. N. Rychkov et al., *J. Cleaner Prod.* **2018**, 196, 674–681.
 - C. R. Cánovas et al., *J. Cleaner Prod.* **2019**, 219, 225–235.
 - M. Walawalkar et al., *Hydrometallurgy* **2016**, 166, 195–204.
 - Statistisches Bundesamt, 2023.

Europäisches Verbundvorhaben ERA-Min: Projekt PG2CRM

- Verarbeitung von Phosphorgips zu kritischen Rohstoffen
- Bewertung der Gefahren, die von Phosphorgips Deponien ausgehen
- Phosphorgips Deponien als Quelle für kritische Rohstoffe

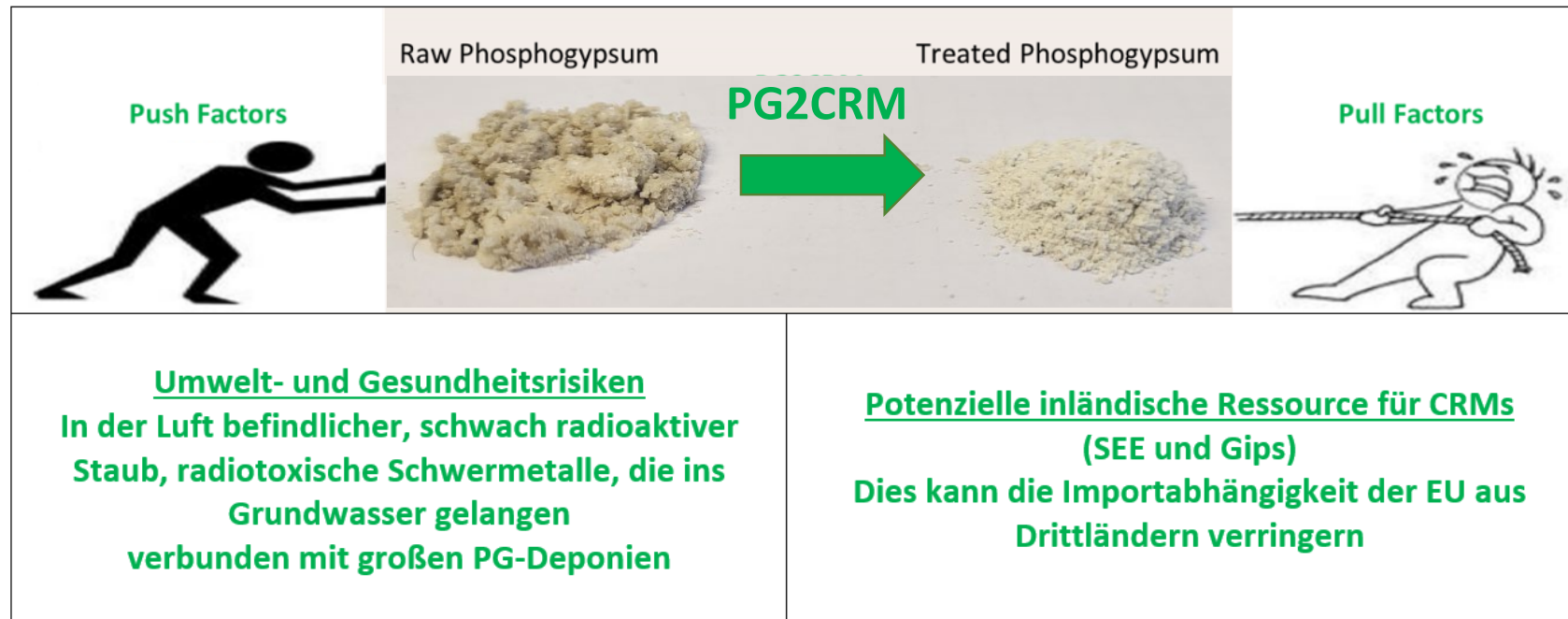


ERA•MIN

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Transnationales Verbundprojekt PG2CRM

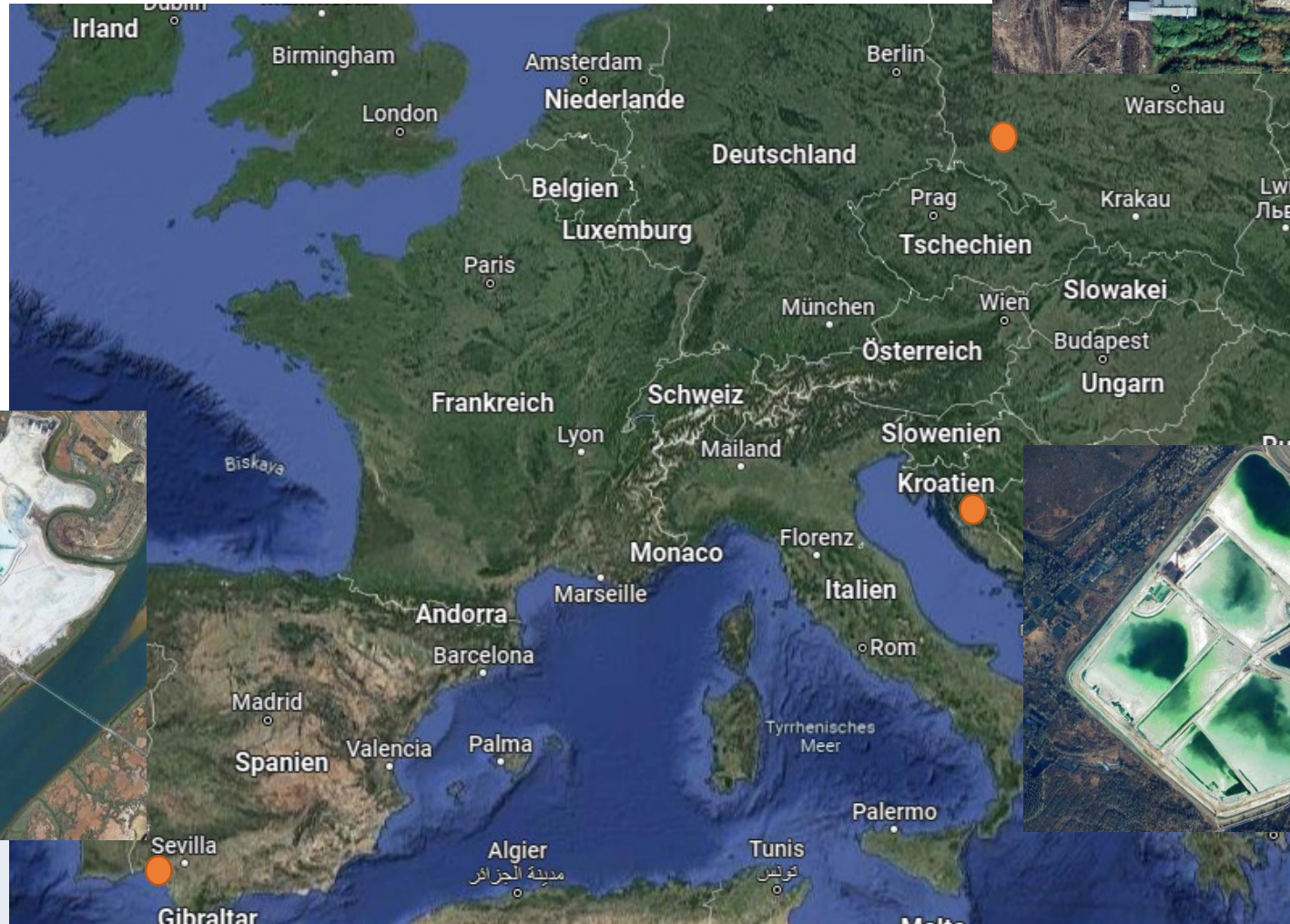
Beteiligte Projektpartner:

École des Mines de Saint-Étienne	Frankreich	Koordinator, Seltene Erden
Freiberg University of Mining and Technology	Deutschland	Pilotanlage, Baustoffe
Institute of Nuclear Chemistry and Technology	Polen	Radioaktivität
University of Huelva	Spanien	Geochemie
NOVA School of Science and Technology	Portugal	Mineralogische Analytik
Czech University of Life Sciences	Tschechien	Umweltbewertung
Biopolinex Sp. z o.o.	Polen	Pilotanlage, Seltene Erden
BAUMIT GmbH	Deutschland	Baustoffe
OCP SA	Marokko	Düngemittelproduzent



Betrachtete Phosphorgips-Deponien

Wizow, Polen



Huelva, Spanien



Kutina, Kroatien



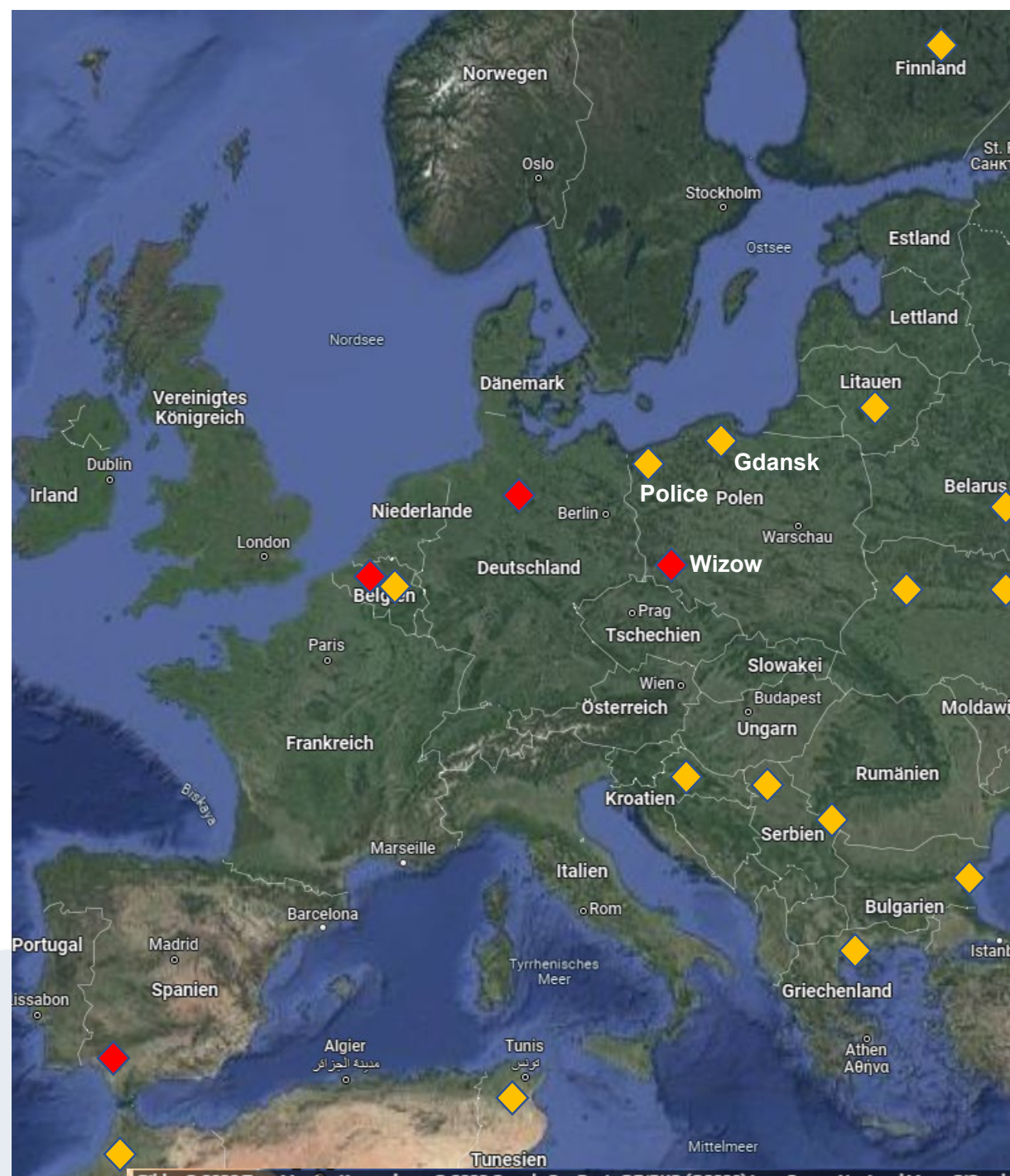
Phosphorgips Deponien in Europa und Nordafrika

- ◆ **Aktive Produktion**
- ◆ **Stillgelegt (nur Deponie)**

Abschätzungen weltweit

- 3 - 4 Mrd. Tonnen Phosphorgips sind weltweit für die Rückgewinnung zugänglich
- ca. 2 Mrd. Tonnen sind für die Rückgewinnung in Europa zugänglich

Quellen: - Hermann et al. (2018) Phosphorus Processing – Potentials for Higher Efficiency. Sustainability 10(5), 1482.
- eigene Abschätzungen, ERA-MIN-Verbundvorhaben: PG2CRM - Verarbeitung von Phosphorgips zu kritischen Rohstoffen.



Phosphorgips Deponien und Phosphorgips Produktion in Europa

- Phosphorgips Mengen:

1. Deponien:

Lüneburg: ca. 2 Mio. Tonnen

Wizow (Polen, nahe Görlitz): ca. 10 Mio. Tonnen

2. Produktion:

Europa: ca. 14 Mio. Tonnen pro Jahr

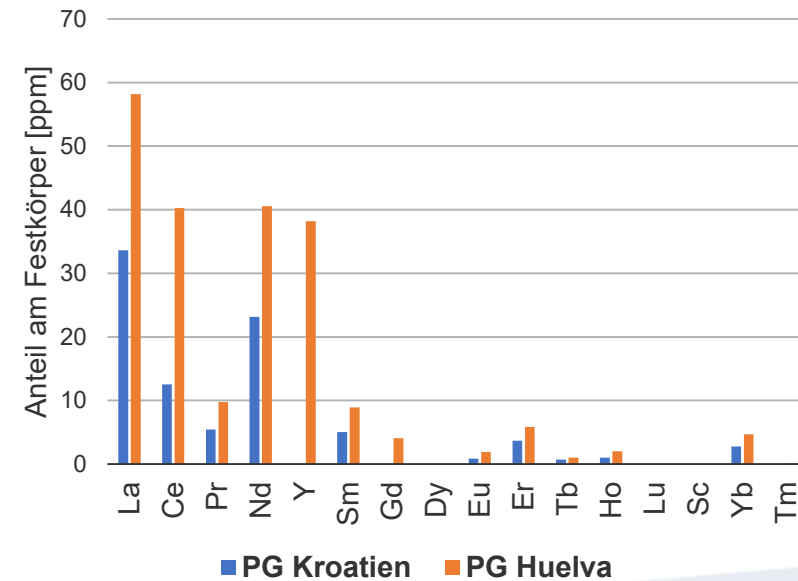
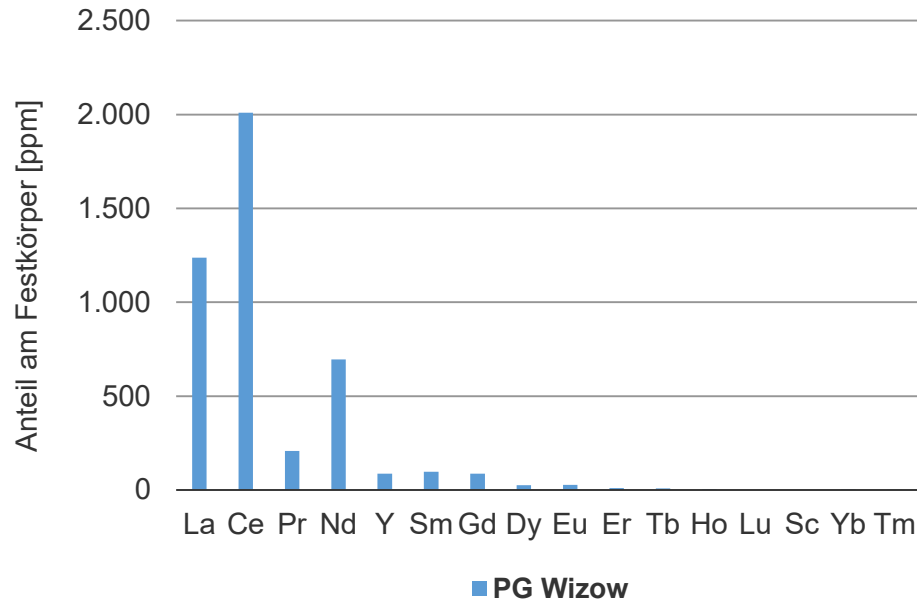
Nordafrika: ca. 40 Mio. Tonnen pro Jahr (27 Mio. Tonnen Marokko, Tunesien: tägl. 14.000 Tonnen ins Meer →
~ 5 Mio. Tonnen pro Jahr)

- Nur wenig deponiertes Material und keine aktive Produktion in Deutschland

Quelle: DMT-Studie; Gutachten zur Anwendung von Phosphorgips als Ersatz für den zukünftigen Entfall von REA-Gips und Naturgips, 2021.

Seltene Erden im Phosphorgips – erste Projektergebnisse

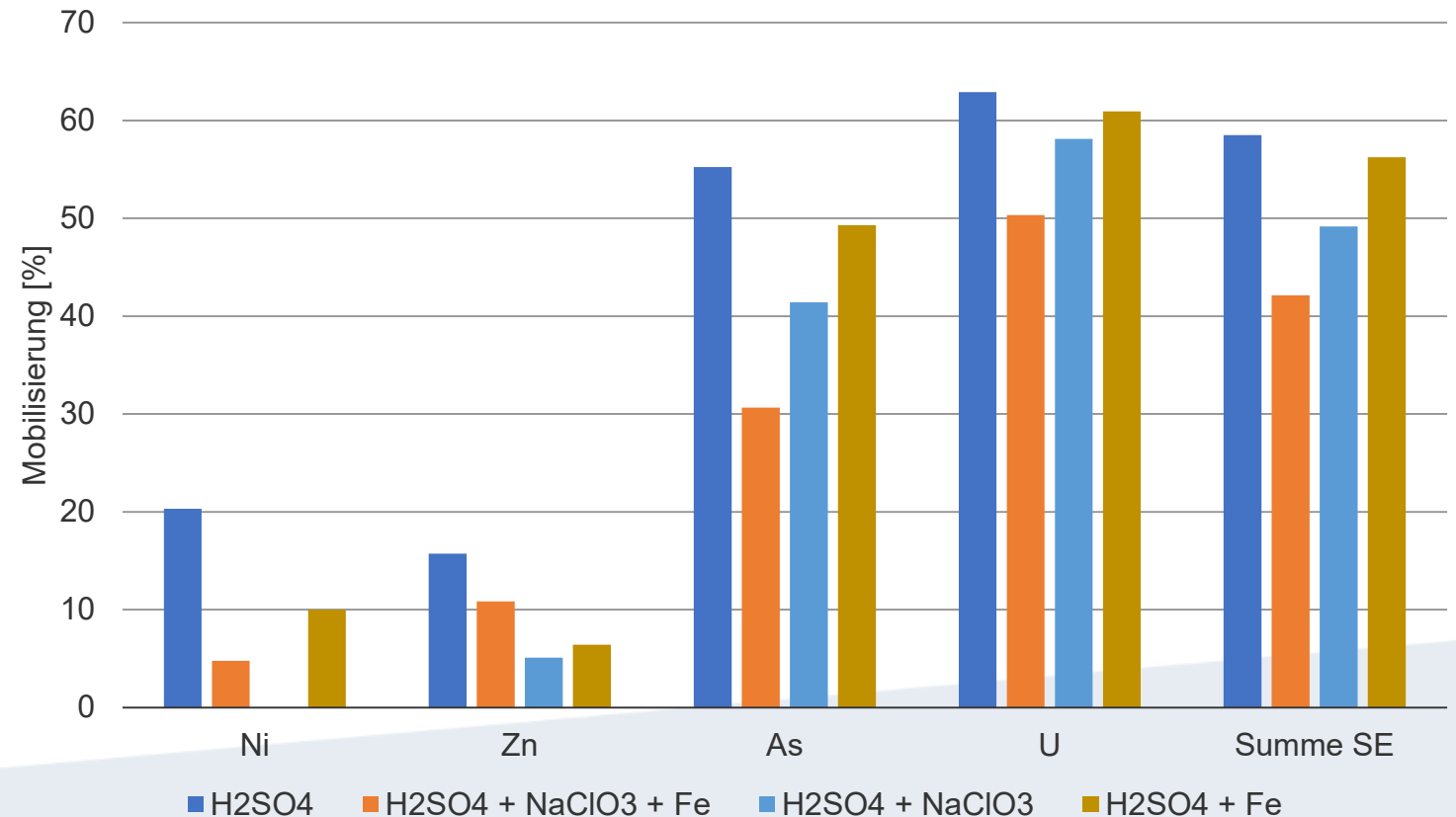
Herkunftsort	Seltenerdgehalt [%]
Wizow (Polen)	0,451
Huelva (Spanien)	0,022
Kroatien	0,009



- Große Unterschiede in den SE-Gehalten
- Untersuchungen zum Einfluss der Lagerstättengeologie auf die Verteilung der SE

Gewinnung Seltener Erden und Entfernung radioaktiver Elemente aus Phosphorgips – Projektergebnisse

- Entfernung von Actinoiden und Seltenen Erden durch Laugung mit Schwefelsäure (H_2SO_4)
- Einfluss verschiedener Redoxchemikalien
- Schwermetalle werden nur in geringem Maße entfernt
- Dies gilt auch für Radium
- Daher Entwicklung neuer Verfahrensansätze, wie z.B. die Korngrößenklassierung – Anreicherung der Actinoiden in Siebfraktion



Verwendung von Phosphorgips als Baugips - Anforderungen



Gipskartonplatten



Gipsputz

Bildquellen: Baumarkt HORNBACH und CASEA GmbH

Wassergehalt %	<15
Gesamt P ₂ O ₅ %	<1
Unlöslich P ₂ O ₅ %	<0.6
Löslich P ₂ O ₅ %	<0.05
Gesamt F	<1
Unlöslich F%	<0.6
Löslich F%	<0.05
Na ₂ O %	<0,5
MgO %	<0,6
Chlorid	<0,01
pH	5 < pH < 8
SiO ₂	<1,25%
Partikel Größe: d ₅₀	50 µm < d ₅₀ < 100 µm
Keine feinen Nadeln oder kugelförmige Kristalle	
RadioactivityIndex I = Ra/300+Th/200+K/3000	Index for final product <1

Quellen: - Bilal et. al.

- Phosphogypsum circular economy considerations: A critical review from more than 65 storage sites worldwide, Journal of Cleaner Production, Volume 414, 2023.

Bereits aktive Produktionsstätten für Gips auf der Basis von Phosphorgips

- Klassierung des Gipses, um Verunreinigungen (Radium-226) auszusortieren, die sich im Grobkorn anlagern
- Waschen und Entfernen von löslichen Bestandteilen wie Restphosphat, Fluor und Natrium
- Sortierverfahren mittels Gammaskopie, um Fördergut mit zu hohen radiologischen Belastungen abzutrennen

Embsen nahe Lüneburg:

- Mischung von Phosphorgips, REA-Gips und Naturgips
- REA Gips ist als Produkt bei der ECHA nach REACH registriert



Fazit

Lage:

- Zukünftig fallen in Deutschland bis zu 6 Mio. Tonnen REA-Gips für die Produktion Baustoffen weg
- Durch die in Europa und Nordafrika vorhanden Phosphorgips-Halden können prinzipiell REA Gips und auch Teile des Naturgipses ersetzt werden
- Phosphorgips enthält wirtschaftlich bedeutende Seltene Erden

Jedoch:

- In Deutschland sind nur sehr geringe Phosphorgips Vorräte vorhanden
- Im Vergleich zum REA Gips bestehen dadurch erhöhte Transportkosten
- Phosphorgips muss aufbereitet werden!
- Die radioaktiven Elemente müssen entsorgt oder verwertet werden

Aufgaben:

- Wissenschaftliche Bewertung der Phosphorgips Lagerstätten
- Skalierung der Laborverfahren mit wirtschaftlicher Bewertung
- Schaffung der rechtlichen Rahmenbedingungen (Genehmigungsverfahren, Öffentlichkeitsarbeit, Bergrecht, Atomgesetz, Produktzulassung...)

Damit die Chemie stimmt

