

Bericht zur Max-Buchner-Forschungsarbeit

„Catch me if you can!“ - Kostengünstige Bergung Seltener Erden aus Phosphorsäure durch Adsorption mit organischen Reststoffen (MBFSt-Kennziffer: 3824)

Nils Haneklaus, Universität für Weiterbildung Krems/ TU Bergakademie Freiberg

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung und Zielsetzung

In der US-Amerikanischen Gaunerkomödie „Catch me if you can“ aus dem Jahr 2002 gelingt es dem Hochstapler Frank Abagnale (Leonardo DiCaprio) sich auf humorvolle Art immer wieder den Vollzugsbeamten des FBI zu entziehen, bis er am Ende gestellt wird und mit diesen zusammenarbeitet. Das Drehbuch basiert auf einer wahren Geschichte, und ähnlich wie Frank Abagnale in den 1960er und 1970er Jahren die Vollzugsbeamten zum Narren hielt, entziehen sich noch heute knapp 100,000 t [1] Seltener Erden (SE), die natürlich in Phosphatgestein, dem Ausgangsmaterial für zahlreiche Düngemittel vorkommen, unserem Zugriff. Weltweit liegt der Bedarf an SE bei 105,000 t $\pm 15\%$ [2]. Im Jahr 2018 importierte Deutschland fast 9.700 t SE, davon 50% aus China [3]. Die EU importierte aus Marokko weitere 1.350 t in Phosphaterz gebundene SE [3]. Insgesamt fördert Marokko jährlich etwa 36 Mio t Phosphaterz, was rechnerisch einem SE-Gehalt von ca. 25.000 t entspricht. Hierbei handelt es sich um Rohstoffe, die Europa für die Umsetzung der Klimaziele sowie die weitere Digitalisierung dringend benötigt. Die Rolle des Vollzugsbeamten des FBI hat in diesem Projekt die Arganfrucht eingenommen, genauer gesagt die Nusschalen der Arganfrucht die als Reststoff anfallen. Die marokkanische Arganölindustrie (Kosmetik) produziert ca. 60,000 t [4] organische Reststoffe (Nusschalen) pro Jahr die weitestgehend ungenutzt bleiben. Aus den harten Nusschalen der Arganfrucht lassen sich kostengünstig Adsorptionsmittel herstellen, die dazu genutzt werden könnten, um SE aus Rohphosphorsäure zu isolieren. In dem Projekt „Catch me if you can!“ wurde nun erstmalig experimentell untersucht, inwieweit dies technisch möglich ist, und wie sich eine solche „Zusammenarbeit“ zwischen SE, Phosphaten und organischen Reststoffen wirtschaftlich umsetzen lassen könnte. Nicht zuletzt könnte ein Verfahren zur SE-Gewinnung aus ohnehin mobilisierten Rohstoffen dazu beitragen, natürliche Ressourcen zu schonen, CO₂-intensive Bergbauaktivitäten an anderer Stelle zu reduzieren und Reststoffe sinnvoll zu verwerten.

2. Ergebnisse und Fazit

In unseren Versuchen wurde schnell ersichtlich, dass die sehr geringen Konzentrationen von SE in der Rohphosphorsäure (nach Möglichkeit) erst einmal erhöht werden sollten bevor eine wirtschaftliche Extraktion in Betracht gezogen werden kann. Hierzu wurde als Teil des Projekts ein Lösungsvorschlag erarbeitet und experimentell getestet [5], der darüber hinaus auch die Möglichkeit bieten könnte die Radioaktivität in Phosphorsäuregips, einem mineralischen Nebenprodukt in der Düngemittelindustrie zu reduzieren [6]. Uran ist natürlich, in relevanten Konzentrationen (50-200 ppm), in Phosphatgestein enthalten und transferiert bei der Düngemittelherstellung zu ca. 80% in die Rohphosphorsäure [7]. Uran ist radiotoxisch, und da die Konzentrationen von Uran in der Rohphosphorsäure wesentlich höher sind, als die Konzentrationen von SE wurde die Möglichkeit untersucht ob die Argannusschalen nicht das Uran extrahieren könnten. Dies ist der Fall und es konnte gezeigt werden, dass Argannusschalenmehl (hergestellt durch einfaches Mahlen), in synthetischen Lösungen, Uran in ähnlich guter Weise adsorbiert wie Aktivkohle (siehe Abb. 1 [8]). In einem nächsten Schritt wurden die Versuche mit Rohphosphorsäure aus industrieller Fertigung aus Marokko durchgeführt und es konnte gezeigt werden, dass das Argannusschalenmehl, die Konzentration zumindest um ca. 54% reduzieren kann. Hierbei ist zu bemerken, dass die Konzentration von

Cadmium (einem weiteren relevanten Schwermetall in der Düngemittelproduktion) um ca. 75% reduziert werden konnte. Als Fazit ist festzuhalten, dass die SE auch diesem Projekt wieder entwischt sind. Die Argannusschalen konnten sie nicht stellen. Es ist allerdings zu erwähnen, dass mit einem größeren Europäischen Folgeprojekt [9] nun ein weiterer Versuch unternommen wird die SE in der Düngemittelproduktion zu stellen, und Uran vielleicht, sowieso der Schurke ist, den es zu erwischen gilt [10].

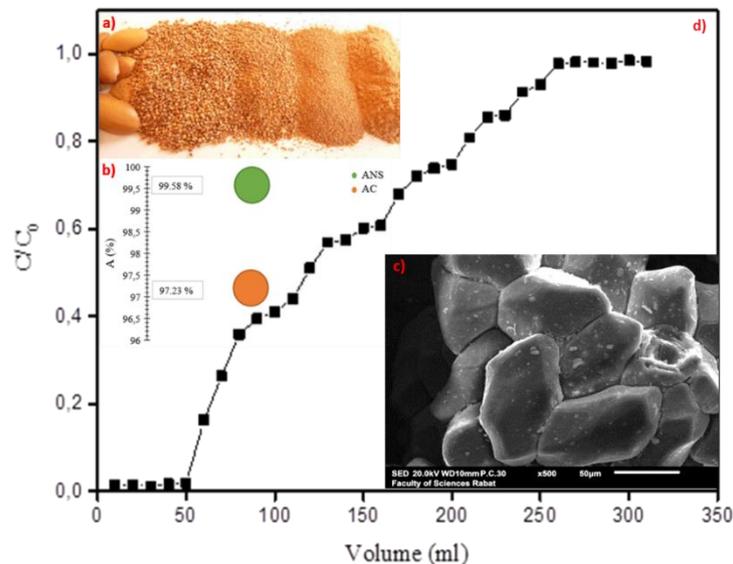


Abb. 1. (a.) Gemahlene Argannusschalen; (b) Adsorption von U mit Argannusschalen (gruen) und Aktivkohle (orange); (c) REM der Argannusschalen; (d) Durchbruchkurve für die U-Absorption mit den Argannusschalen (Anfangskonzentration: 10 mg/L; Durchflussrate: 1,0 ml/min bei Raumtemperatur) [8].

3. Literatur

- [1] MiningTechnology US researchers find phosphate rock as source of rare earth elements. 2019.
- [2] MIT Rare Earth Elements Supply and Demand. Futur. Strateg. Nat. Resour. 2020.
- [3] Statista Importe von Seltenen Erden in Deutschland nach Förderländern im Jahr 2018 Veröffentlicht von M. Hohmann, 07.01.2020 China ist das wichtigste Förderland von Seltenen Erden für Deutschland.
- [4] Tatane, M.; Elminor, H.; Ayeb, M.; Lacherai, A.; Feddaoui, M.; Ait Nouh, F.; Boukhattem, L. Effect of Argan Nut Shell Powder on Thermal and Mechanical Behavior of Compressed Earth Blocks. *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2018, 13, 4740–4750.
- [5] Hakkar M, Arhouni FE, Mahrou A, Bilal E, Bertau M, Roy A, Steiner G, Haneklaus N, Mazouz H, Boukhair A, Benjelloun (2021) Enhancing rare earth element transfer from phosphate rock to phosphoric acid using an inexpensive fly ash additive. *Minerals Engineering* 171, 107166. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107166>.
- [6] Arhouni FE, Hakkar M, Mahrou A, Beahbib L, Mazouz H, Haneklaus N, Pavón S, Bertau M, Boukhair A, Ouakkas S, Abdo ASM, Benjelloun M (2022) Better filterability and reduced radioactivity of phosphogypsum during phosphoric acid production in Morocco using a fly ash waste and pure silica additive. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 331, 1609-1617. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08235-y>.
- [7] Haneklaus N (2021) Unconventional Uranium Resources From Phosphates. *Encyclopedia of Nuclear Energy*, 286-291. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819725-7.00152-5>.
- [8] Qamouche K, Chetaine A, El Yahaoui, Moussaif A, Fröhlich P, Bertau M, Haneklaus N (2021) Uranium and other heavy metal sorption from Moroccan phosphoric acid with argan nutshell sawdust. *Minerals Engineering* 171, 107085. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107085>.
- [9] Haneklaus N et al. (2022) Closing the upcoming EU gypsum gap with phosphogypsum. *Re-sources, Conservation and Recycling* 106328. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106328>.
- [10] Schnug E, Haneklaus S, Maekawa M, Sun Yajie, Bol R (2018) Uranium, a new villain among the dirty dozen in soil protection. *Global Symposium on Soil Pollution*, FAO-Rome, Italy.