

# Leachphos: Verfahrensoptimierung mittels Ionenaustausch

**Untersuchung von Ionenaustauscherharzen auf deren Eignung zur Metallabtrennung aus salz- bzw. schwefelsauren KSA-Extraktionslösungen**

## **Auftraggeber**

ZAR Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung

## **Durchführung**

Dr. Stefan Schlumberger, Nina Eicher, Peter Rust  
August 2014 bis Februar 2015

## **In Zusammenarbeit mit**

BSH Umweltservice AG  
LANXESS Deutschland GmbH (Chemia Brugg AG)

## **Autor**

Dr. Stefan Schlumberger

## **Veröffentlichung**

Veröffentlichung im Internet auf [www.zar-ch.ch](http://www.zar-ch.ch) (18.03.2015)  
Veröffentlichung unter [www.researchdisclosure.com](http://www.researchdisclosure.com)

© 2015 ZAR, Kompetenzzentrum Hydrometallurgie Zuchwil (SO)

## 1 Einleitung/Grundlagen

Wird das Leachphos-Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus KSA mittels Salz- oder Schwefelsäure eingesetzt, so weist das resultierende Al-Ca-P-Produkt zu hohe Schwermetallgehalte für die Anforderungen gemäss Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung, ChemRRV (für Recycling- und Hofdünger) auf. Insbesondere die Elemente Kupfer und Zink liegen mit  $> 1'000$  mg/kg (Cu) und  $> 2'000$  mg/kg (Zn) deutlich über den Grenzwerten von 100 mg/kg Cu und 400 mg/kg Zn.

Hier wird der Einsatz von Ionenaustauschern zur Optimierung des Leachphos-Prozesses vorgestellt.

## 2 Laborversuche und Ergebnisse

In Zusammenarbeit mit BSH Umweltservice AG und LANXESS Deutschland GmbH (Chemia Brugg AG) wurden verschiedene Ionenaustauscherharze auf deren Eignung zur Metallabtrennung aus den salz- bzw. schwefelsauren KSA-Extraktionslösungen eingesetzt.

Die untersuchten salz- und schwefelsauren Extrakte hatten die in *Tabelle 1* aufgeführte Zusammensetzung:

*Tabelle 1: Metall- und Phosphorgehalte der untersuchten Filtrate*

Filtrat	Medium	pH	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	P	Pb	Zn
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<1	1'880	2'080	0.19	67	1'527	1'821	8'706	<0.5	83
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<1	3'490	595	0.74	83	2'461	2'131	15'040	<0.1	127
C	HCl	<1	1'874	16'209	0.35	65	1'469	2'028	9'011	11	103
D	HCl	<1	1'178	12'040	0.24	39	1'243	1'197	5'468	7	53

### Zum Einsatz kamen dabei folgende Lanxess/Lewatit-Harze:

- TP 207 (schwach saurer Kationenaustauscher, Iminodiessigsäuregruppen)
- TP 220 (schwach basischer chelatisierender Ionenaustauscher, Bis-Picolylamin-gruppe)
- MP 62 (schwach basischer Anionenaustauscher, tertiäre Amingruppen (mono-functional))
- A 365 (schwach basischer Anionenaustauscher, Polyamingruppen)

Die Eignung zur Metallabtrennung wurde in Batch-Versuchen mit Laborkolonnen durchgeführt. Die qualitative Bewertung der Harztypen zur Metallabtrennung ist in *Tabelle 2* gegeben. Es wurde hier nur eine Auswertung der HCl-Extrakte durchgeführt, da die schwefelsauren Extrakte bei den untersuchten Harztypen keine bzw. deutlich schlechtere Abreicherungen zeigten. Die Resultate der schwefelsauren Extrakte mit den oben erwähnten Ionenaustauscherharzen liegen somit weit unterhalb der in *Tabelle 2* gegebenen Abreicherungsgrade.

*Tabelle 2: Bewertung der Harztypen zur prozentual erreichten Zn-, Cd-, Cu- und Pb-Abtrennung aus salzsauren Filtraten*

Harz	Zn	Cd	Cu	Pb
TP 207	30%	10%	0%	0%
TP 220	70%	99%	99%	99%
MP 62	99%	99%	0%	70%
A 365	95%	99%	0%	95%

Mit einem einzigen Harz konnte die gewünschte gleichzeitige Abtrennung von Zink und Kupfer nicht erreicht werden. Ideal ist daher die Kombination des TP 220 und MP 62 zur maximal möglichen Schwermetallentfrachtung.

Zur Beurteilung der resultierenden Phosphorproduktqualität wurden mit ausgewählten, schwermetallabgereicherten Ionenaustauschereluat Fällungsversuche zur P-Rückgewinnung durchgeführt (*Tabelle 3*). Anhand der vorliegenden Analytik der jeweiligen Flüssigphasen kann das Fällungsprodukt auch rechnerisch ermittelt werden.

Da die beiden Harze A 365 und MP 62 nur negativ geladene Chlorokomplexe beziehungsweise anionische Verbindungen extrahieren können und Kupfer unter den vorliegenden Bedingungen neutral als  $\text{CuCl}_2$  vorliegt, kann mit diesen Harzen keine Kupferabreicherung erfolgen. Die Blei- und Zinkgehalte des resultierenden Phosphorproduktes liegen nun deutlich unterhalb des Grenzwertes. Cadmium wurde auch abgereichert, liegt aber weiterhin im Bereich des Grenzwertes. Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche wurde die Genauigkeit der Cadmiumbestimmung nicht optimiert, um eine exaktere Aussage über das erreichbare Resultat treffen zu können.

*Tabelle 3: Qualität des resultierenden Phosphorproduktes und Vergleich zur geltenden ChemRRV*

	A 365	MP 62	Grenzwert nach ChemRRV für Recyclingdünger
Element	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	30'036	35'568	-
Ca	174'573	193'717	-

	A 365	MP 62	Grenzwert nach ChemRRV für Recyclingdünger
<b>Fe</b>	29'522	35'375	-
<b>P</b>	124'289	151'576	-
<b>Cd</b>	1.6	1.3	1
<b>Cr</b>	34	41	
<b>Cu</b>	871	1'130	100
<b>Ni</b>	<20	<20	30
<b>Pb</b>	6	42	120
<b>Zn</b>	190	38	400

Betrachtet man die Kupferanreicherung des Harzes TP 220 (Tabelle 4), so ist der Cu-Grenzwert von 100 mg/kg (ChemRRV) durch die Kombination der Harze MP 62 und TP 220 einhaltbar.

Tabelle 4: Anreicherung des HCl-Extraktes mit dem TP 220 Ionenaustauscher

Bezeichnung	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Pb	Zn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Vor Ionenaustauscher	1874	16209	0.35	65.4	1469	2028	112	9011	11.22	103.3
Nach Ionenaustauscher	1844	15498	<0.1	<0.4	1663	1985	111	9361	<0.5	24.3
Anreicherung [%]	1.6	4.4	85.8	99.4	-13.2	2.1	0.8	-3.9	95.5	76.5

### 3 Zusammenfassung und Fazit

Mit den durchgeführten Versuchen konnte für P-Produkte, die mit Salzsäure aus KSA eluiert wurden, eine technische Machbarkeit der Metallanreicherung zur Einhaltung der ChemRRV-Grenzwerte aufgezeigt werden. Die untersuchten Anionenaustauscher (MP 62 und A 365) sind im salzsauren Filtrat zur Abtrennung von Zn, Pb und Cd als negativ geladene Chlorokomplex in der Lage. Des Weiteren bietet das Harz TP 220 die Möglichkeit, neben Pb und Cd auch noch Kupfer abzutrennen. Bei dem Harz TP 220 wird nur Zink weniger gut abgetrennt als mit den Anionenaustauschern. Die Einhaltung der Recyclingdüngergrenzwerte gemäss heute gültiger ChemRRV ist somit möglich. Die daraus resultierenden verfahrenstechnischen Anpassungen und höheren Investitions- und Betriebskosten werden zu einem späteren Zeitpunkt genauer evaluiert.