



Projektverbund ForCYCLE – Ressourcenstrategie für Bayern
unter besonderer Berücksichtigung von Sekundärrohstoffen

Abschlussbericht

Niedrig-schmelzende Zucker-Harnstoff Gemische
zur Extraktion von Metallen und anderen Wertstoffen

Laufzeit: 01.12.2013 – 31.11.2016

ausgeführt durch:

Prof. Dr. Burkhard König,
Dr. Petra Hilgers,
Anika Söldner,
Julia Zach, Dipl.-Ing. (FH)

Universität Regensburg, Fakultät für Chemie und Pharmazie,
Institut für Organische Chemie, Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg,
Tel.: +49 941 943-4575, E-Mail: Burkhard.Koenig@chemie.uni-regensburg.de

Regensburg, im Dezember 2016



Inhaltsverzeichnis

Abstract	<i>i</i>
Abkürzungsverzeichnis	<i>ii</i>
1 Behandelte Problematik und Projektplanung	1
1.1 Recycling von Metallen und Phosphaten	1
1.2 Ionische Flüssigkeiten und niedrig-schmelzende Gemische	2
1.3 Konkrete Projektziele	3
2 Umsetzung, Ergebnisse und Diskussion	5
2.1 Systematische Extraktionsuntersuchungen	5
2.2 Rückgewinnung extrahierter Wertstoffe aus den Schmelzen	6
2.2.1 Fällung durch Wasserzugabe	6
2.2.2 Verbrennung und Pyrolyse der Metall-Schmelzgemische.....	7
2.3 Anwendung auf Realproben und Kooperationen	8
2.3.1 Klärschlammasche	8
<i>Klärschlammasche als Phosphorquelle und Düngemittel</i>	8
<i>Extraktionsvermögen der Hauptbestandteile</i>	8
<i>Extraktion der Realprobe</i>	9
2.3.2 Leichte Seltene-Erdelemente.....	10
2.3.3 Kooperationen	12
<i>ForCYCLE-Projekt Ferritprozess</i>	12
<i>ForCYCLE-Projekt Geobiotechnologie</i>	12
<i>FuelCell Energy Solutions GmbH</i>	12
<i>H.C. Starck GmbH</i>	12
2.4 Entwicklung hydrophober Schmelzen	13
2.5 Patentanmeldung und wissenschaftliche Veröffentlichungen	13
3 Zusammenfassung und Ausblick	14
4 Weiterführende Literatur	16

Abstract

Zur Gewinnung von Metallen als Sekundärrohstoffe aus Substanzgemischen werden typischerweise Extraktionsverfahren und hydrometallurgische Prozesse eingesetzt. Die zur Extraktion von Metallen verwendeten Komplexbildner, wie Cyanide oder Ethylendiamintetraessigsäure, sind aber oft selbst umweltgefährdend und erfordern wiederum Entsorgungsaufwand. Daher ist mit den niedrig-schmelzenden Gemischen (*engl.* deep eutectic solvents) eine relativ neue Substanzgruppe ins Zentrum der Forschungsinteressen gerückt. Diese Schmelzen sind ähnlich den Ionische Flüssigkeiten: Substanzgemische mit einem Schmelzpunkt bei unter 100 °C, deren physikalische Eigenschaften in einem weiten Bereich variieren. Seit wenigen Jahren sind auch Ionische Flüssigkeiten und niedrig-schmelzende Gemische bekannt, die aus Naturstoffen bestehen und daher nicht toxisch, meist sehr preiswert und vollständig biologisch abbaubar sind.

Wir entwickeln ebensolche Extraktionsschmelzen, die die Eigenschaft besitzen, aus festen Proben mit guter Effizienz und Selektivität Metallsalze, Metalloxide und andere Wertstoffe aufzunehmen. Anwendung können diese Gemische bei der Phosphatextraktion aus Klärschlammasche finden sowie der Aufarbeitung von Erzen und dem Recycling von Seltenen Erden aus Abfallströmen. Mit dieser Technologie sollen Verfahren abgelöst werden, die zur Aufarbeitung und Rückgewinnung von metallischen Rohstoffen stark toxische Mineralsäuren oder Lösungsmittel verwenden. Systematische Extraktionsuntersuchungen lieferten dazu sowohl grundlegende Informationen als auch entscheidende Erkenntnisse zur Löslichkeit von Metallverbindungen in den eutektischen Schmelzen. Die extrahierten Metallverbindungen und Phosphate konnten erfolgreich aus den Schmelzen durch Fällung mittels Wasserzugabe, Verbrennung oder Pyrolyse isoliert werden. Dadurch wird sowohl die Rückgewinnung der extrahierten Elemente möglich als auch die direkte Umsetzung der Metalle zu metalldotierten Kohlenstoffmaterialien, die als Katalysatoren in der chemischen Synthese Anwendung finden können.

Die gesammelten Ergebnisse verdeutlichen die Realisierbarkeit und Bandbreite der Anwendungen von niedrig-schmelzenden Naturstoffgemischen. Die mit dieser Art von Extraktionsmittel zurückgewonnenen Sekundärrohstoffe können jedoch zum momentanen Zeitpunkt in keinem Fall bezüglich ihres Preises mit Primärrohstoffen konkurrieren. Erst wenn sich die Rohstoffknappheit von Phosphor und den Seltenen Erden dramatisiert, wie es in zahlreichen Studien vorhergesagt wird, ist mit dieser Methode eine ausreichende Wirtschaftlichkeit möglich.

Abkürzungsverzeichnis

DES	tief-eutektisches Lösemittel (<i>engl.</i> deep eutectic solvent)
DüMV	Düngemittelverordnung
h	Stunden
HBA	Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor
HBD	Wasserstoffbrückenbindungs-Donor
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>engl.</i> inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>engl.</i> inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
KSA	Klärschlammasche
LnOx	Lanthanidoxid
LREE	leichte Seltene Erdelemente (<i>engl.</i> low rare earth elements)
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
ω_{\max}	Maximale Löslichkeit (als Massenanteil)

1 Behandelte Problematik und Projektplanung

1.1 Recycling von Metallen und Phosphaten

Metalle sind prinzipiell unendlich wiederverwendbar. In der Praxis ist die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Metallen aber nur zu einem kleinen Teil umgesetzt. Die diffizilen Gründe hierfür reichen laut einer Studie von Reck *et al.* in Science 2012 von unzureichendem Entwicklungsstand der Recyclingtechnologien, über nicht beeinflussbare thermodynamische Faktoren bis hin zu wenig nachhaltigem Produktdesign und gesellschaftlichen Handlungsweisen.^[1]

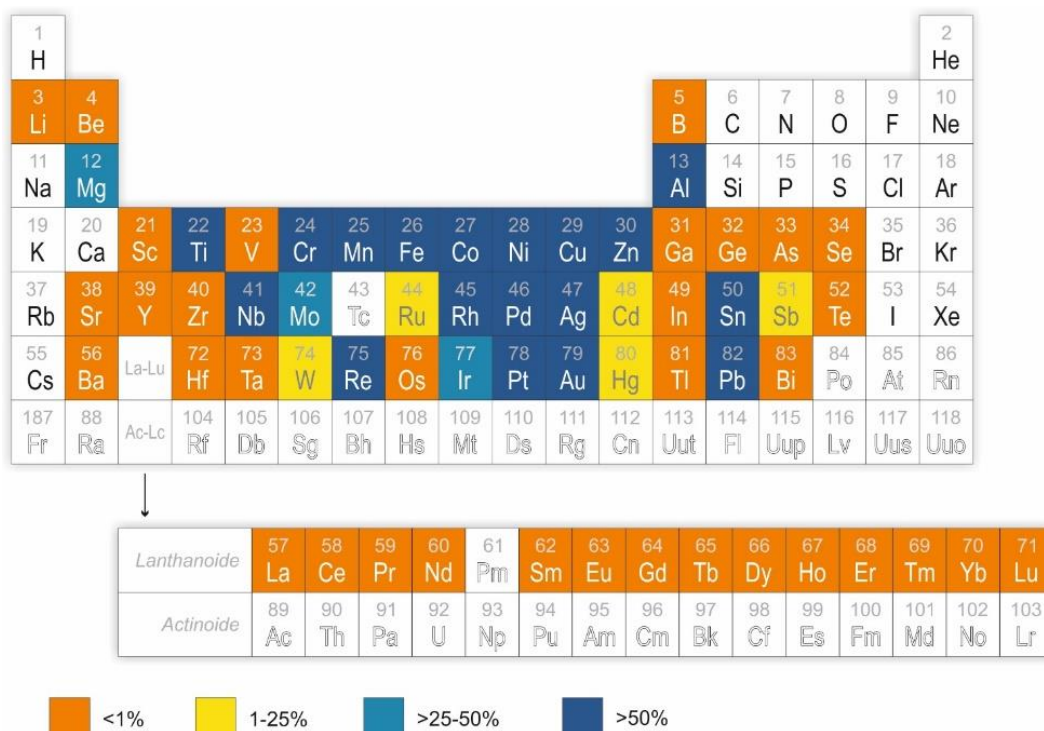


Abbildung 1. Prozentuale globale Rückgewinnungsraten von Metallen.^[1]

Die Wiedergewinnungsrate ist für Übergangsmetalle, wie Zirkon, Hafnium, Osmium, Indium und Gallium sowie Seltene Erdmetalle (Scandium, Yttrium und die Lanthanoide) besonders gering. Abbildung 1 zeigt die prozentualen globalen Rückgewinnungsraten für Metalle; diese liegt bei den aufgezählten Elementen unter 1%.^[1]

Zur Gewinnung von Metallen als Sekundärrohstoffe aus Substanzgemischen werden typischerweise Extraktionsverfahren und hydrometallurgische Prozesse eingesetzt. Dabei werden metallhaltige Rückstände mit wässrigen oxidierenden Mineralsäuren behandelt, aus denen durch Fällungs-, Extraktions- oder elektrochemische Abscheidungsschritte die Metalle in mehr oder weniger reiner Form isoliert werden. Die zur Extraktion von Metallen eingesetzten Komplexbildner sind aber oft selbst umweltgefährdend und erfordern wiederum Entsorgungsaufwand.^[2] Im Laufe des Projekts ForCYCLE wurde Ende 2014 ein

Verfahren der Firma FME Freiburger Metallrecycling und Entwicklungsdienstleistungen GmbH bekannt, das damit wirbt strategisch wichtige Metalle aus Leuchtstoffabfällen zurückzugewinnen und dabei gleichzeitig wirtschaftlich zu sein. Mit dem sogenannten SepSelsa-Verfahren (Separation Seltener Erden aus entsorgungspflichtigen Abfällen in Sachsen) können laut Medienberichten Metalle der Seltenen Erden effektiv aus dem Abfallstrom zurückgewonnen und anschließend wieder in die Leuchtstoffproduktion eingebracht werden. Jedoch wird auch bei diesem Prozess ausschließlich mit stark toxischen Mineralsäuren wie konzentrierter Salz-, Schwefel- und Flusssäure gearbeitet.^[3] Eine Belastung der Umwelt ist also auch hier nicht ausgeschlossen und der generelle Bedarf an einem umweltfreundlichen Verfahren noch nicht gedeckt.

Ein weiterer viel diskutierter Wertstoff ist Phosphor. Er ist in Form seiner chemischen Verbindungen, den Phosphaten, ein essentieller Bestandteil der Erbinformation und des Energiestoffwechsels aller Lebewesen. Phosphate sind somit unersetzliche "Lebensbausteine" und werden vor allem als Düngemittel benötigt, aber auch als Futter- und Lebensmittel. Auf der Erde gibt es jedoch nur wenige phosphatreiche Rohstoffvorkommen und diese sind endlich. Da Europa keine nennenswerten Vorkommen besitzt, müssen Phosphate als rohes Sedimentgestein (*engl.* phosphate rock) oder als bereits aus dem Gestein gewonnene Phosphorsäure aus Ländern wie Russland und Nordafrika importiert werden. Laut einer Studie des Instituts für eine Nachhaltige Zukunft in Sydney, Australien und der Abteilung für Wasser- und Umweltstudien an der Universität in Linköping, Schweden werden die Lagerstätten des phosphorhaltigen Gesteins in den nächsten 50-100 Jahren aufgebraucht sein.^[4] Um diesem Szenario entgegenzuwirken, arbeiten seit einigen Jahren Wissenschaftler in aller Welt daran, Phosphate aus Abfällen, insbesondere aus Abwasser und Klärschlamm, zurückzugewinnen.^[5-10] Jedoch konnte keines der bisher entwickelten Verfahren industriell umgesetzt werden, da diese nicht ausreichend wirtschaftlich sind und nicht den Anforderungen der Industrie entsprechen.

1.2 Ionische Flüssigkeiten und niedrig-schmelzende Gemische

Seit einigen Jahren ist mit den Ionischen Flüssigkeiten eine relativ neue Substanzgruppe ins Zentrum der Forschungsinteressen gerückt. Ionische Flüssigkeiten sind Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C, deren physikalische Eigenschaften in einem weiten Bereich verändert werden können. Zudem ist der Dampfdruck Ionischer Flüssigkeiten sehr gering im Vergleich zu organischen Lösemitteln, was die Arbeitssicherheit deutlich verbessert. Bereits 2008 gelang Singer *et al.* die Extraktion von Metallsalzen und -oxiden mithilfe von unpolaren Ionischen Flüssigkeiten aus wässrigen Lösungen und 2013, Binnemans *et al.* die Extraktion von Metalloxiden unter anderem aus Schlacken.^[11, 12] Obwohl noch wenig entwickelt, belegen die vorliegenden Publikationen die Machbarkeit des Ansatzes und die Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren.

Ionische Flüssigkeiten haben aber auch erhebliche Nachteile für den breiteren Einsatz im Recycling. Die Kombination eines unnatürlichen, schwer abbaubaren Anions mit einem ebensolchen Kation birgt erhebliche Toxizitätsrisiken. In ersten Studien haben sich diese Risiken bestätigt, und viele Ionische Flüssigkeiten zeigen Umwelttoxizität und Persistenz in der Umwelt; auch die Anreicherung in Bakterien wurde beobachtet.^[13] Ein breiterer Einsatz von klassischen Ionischen Flüssigkeiten außerhalb geschlossener Industrieanlagen ist daher risikobehaftet und wenig wahrscheinlich.

Seit wenigen Jahren sind aber auch Ionische Flüssigkeiten und niedrig-schmelzende Gemische (auch tief-eutektische Lösungsmittel genannt, *engl.* deep eutectic solvents, DES) bekannt, die aus Naturstoffen bestehen und daher nicht toxisch, meist sehr preiswert und vollständig biologisch abbaubar sind.^[14] Gemeinsam mit der Firma Südzucker haben wir in den letzten Jahren diese Eutektika auf der Basis von einfachen Kohlenhydraten und Harnstoffen (auch Urea genannt) entwickelt und optimiert.^[15] Sie wurden als Ersatz für organische Lösemittel in Extraktionsprozessen und chemischen Reaktionen verwendet. Auch die direkte katalytische Umwandlung von Kohlenhydraten und anderen Naturstoffen in Feinchemikalien gelingt in diesen Schmelzen.^[16, 17]

1.3 Konkrete Projektziele

Den Metallen, vor allem den Übergangsmetallen und Lanthanidmetallen, ist eine hohe Oxophilie gemeinsam, d.h. sie alle gehen gerne Verbindungen mit Sauerstoff ein und werden durch Moleküle mit Sauerstoffdonatoren gut komplexiert. Viele dieser Metalle bilden ebenfalls stabile Oxide und liegen häufig als eben solche in Substanzgemischen vor. Kohlenhydrate tragen eine Vielzahl von Sauerstoffsubstituenten, meist in Form von Hydroxygruppen. Damit sollten Kohlenhydrat-basierte Schmelzen ideal zur Komplexierung von oxophilen Metallionen und Metalloxiden geeignet sein. Die von uns entwickelten eutektischen Schmelzen sind wasserfrei und hochpolar, so dass mit sehr guten Extraktionseigenschaften von Metallsalzen und Metalloxiden aus festen Rückständen zu rechnen ist.

In diesem Projekt wurden nun vorrangig die Metallbindungseigenschaften der niedrig-schmelzenden Gemische untersucht; hierzu lagen bislang nur wenige Daten vor.^[18] Darüber hinaus wurde erforscht, ob die Extraktion mit DES auch anionenspezifisch zur Phosphatrückgewinnung erfolgen kann.

Es ergaben sich aus diesen Überlegungen drei konkrete **Projektziele**:

1. Das Entwickeln von biologisch abbaubaren, nicht toxischen Extraktionsschmelzen. Die Schmelzen sollen aus festen Proben mit guter Effizienz und Selektivität Metallsalze und Metalloxide sowie Phosphatsalze aufnehmen.

2. Für die Rückgewinnung der Metalle und anderer Wertstoffe aus den DES werden je nach Eigenschaften effiziente Verfahren entwickelt. Neben klassischen Fällungen, kann auch die direkte elektrochemische Abscheidung aus dem Eutektikum in Betracht gezogen werden. Besonders erfolgversprechend erscheint die direkte Reduktion extrahierter Metalloxide und Metallsalze durch Nutzung der Extraktionsmatrix als Reduktionsmittel.

3. Ein weiteres Ziel ist die Herstellung hydrophober Schmelzen, die hohe Extraktionsselektivitäten zeigen und auch zur Extraktion von Metallsalzen aus wässrigen Proben geeignet sind.

Die einzelnen Aufgaben zum Erreichen der Projektziele wurden vorab in folgende **Teilschritte** unterteilt:

- Systematische Extraktionsuntersuchungen
- Optimierung der Rückgewinnung (Fällung, Verbrennung, Pyrolyse und elektrochemische Abscheidung)
- Realprobenextraktion
- Hydrophobe Mischungen
- Schutzrechte anmelden
- Wissenschaftliche Publikationen
- Abschluss Promotion
- Erfolgsabhängig: Beantragung einer Ausgründungsförderung

Durch das Erreichen der Projektziele könnten die Kohlenhydrat-Harnstoff Schmelzen eine besonders umweltfreundliche und sehr preiswerte Alternative als Extraktionsreagenz zu klassischen Extraktionsliganden, aber auch zu konventionellen Ionischen Flüssigkeiten bieten. Der Verlauf des Projekts wurde an die Ergebnisse unserer Forschung angepasst und zielte stets in Richtung der erfolgreichsten Resultate ohne dabei vom Gesamtziel abzuweichen. Aus diesem Grund wurden einigen Teilschritte nicht oder nur in geringem Maße umgesetzt und neue Ziele hinzugefügt.

2 Umsetzung, Ergebnisse und Diskussion

2.1 Systematische Extraktionsuntersuchungen

In der ersten Phase des Projekts wurden die Extraktionseigenschaften der tief-eutektischen Schmelzen unter Standardbedingungen ermittelt. Dies erfolgte durch die Zugabe von Metallsalzen oder Metalloxiden zu verschiedenen DES bis zur Übersättigung der Lösung und anschließender Filtration.

Um eine rationale Basis für mögliche Anwendungen zu entwickeln und erste allgemeine Erkenntnisse zur Extraktionseffizienz und Selektivität zu erhalten, wurden unterschiedliche Metallverbindungen ausgewählt, wobei das Gegenion variiert. Daraus resultierende Erkenntnisse bilden die akademische Grundlage für eine mögliche praktische Nutzung der Schmelzen.

Die Variabilität der Zusammensetzung eutektischer Schmelzen ist aufgrund der Vielzahl verschiedener Verbindungen, die zur Schmelzpunktserniedrigung genutzt werden können, sehr groß. Alle Komponenten der gewählten niedrig-schmelzenden Gemische sind sowohl leicht verfügbar und kostengünstig als auch vollständig biologisch abbaubar. Für die Herstellung der DES wurden die Komponenten in einem Glasfläschchen mit Stopfen vermischt und anschließend unter Rühren aufgeschmolzen. Die Temperaturen für das Schmelzen der Komponenten zu tief-eutektischen Lösemitteln und die anschließende Extraktion wurden zu 80 bzw. 90 °C gewählt, um eine ausreichend niedrige Viskosität der jeweiligen Schmelzen zu gewährleisten.

Zur Bestimmung des Extraktionsvermögens der Schmelzen und somit des maximalen Massenanteils ω_{\max} der einzelnen Metallverbindungen in DES wurde wie folgt vorgegangen: Die DES wurden bei 80 bzw. 90 °C geschmolzen und anschließend in kleinen Portionen so viel an Metalloxid oder -salz zugegeben bis sich ein Bodensatz bildete. Die heiße übersättigte Lösung wurde in einer eigens entwickelten Heißfilteranlage von ungelösten Partikeln ($> 20 \mu\text{m}$) abfiltriert. Der Massenanteil an Metallsalz oder -oxid der resultierenden Proben wurde durch Atomemissionsspektrometrie (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma, kurz ICP-OES) oder vollständige Pyrolyse der organischen Bestandteile und anschließender Rückwaage bestimmt. Von jeder Zusammenstellung aus DES und Metallverbindung wurde dieses Verfahren je dreimal durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Zum Teil werden klare Schmelzen erhalten, in denen die Metallsalze offensichtlich molekular gelöst sind. In anderen Fällen entstehen Suspensionen oder kolloidale Lösungen. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die gewählten niedrig-schmelzenden Gemische mit hoher Selektivität Metallsalze und sogar Metalloxide aufnehmen, da sich in einigen Schmelzen sogar über 50 Gew.% der einzelnen Metallverbindungen lösen. Darüber hinaus können sich

die Werte der Löslichkeiten für ein Metallsalz oder -oxid je nach Wahl des Gemisches um eine ganze Zehnerpotenz unterscheiden. Das bedeutet, dass die Extraktionsfähigkeit und die Selektivität der Extraktion wie erhofft durch die Komposition der Schmelzmischung steuerbar sind. Das erarbeitete Verfahren kann somit genutzt werden, um durch die Wahl des Extraktionsmittels individuell auf ein Trennproblem einzugehen.

Die großen Schwankungen der Löslichkeiten in den verschiedenen DES zeigen jedoch auch, dass die Eignung der Schmelzen als Extraktionsmittel für jede Anwendung getrennt zu überprüfen ist und die Wahl des Lösungsmittels auf die jeweilige Situation und das Trennproblem empirisch angepasst werden muss.

Mit den Versuchsreihen konnten grundlegende Erkenntnisse bezüglich der Extraktionseigenschaften gesammelt werden, die eine rationale Basis für mögliche Anwendungen bilden. Dabei wurde deutlich, dass die Schmelzen mit hoher Selektivität Metallsalze und sogar Metalloxide aufnehmen. Das bedeutet zwar, dass die Extraktionsfähigkeit und die Selektivität wie erhofft durch die Komposition der Schmelzmischung variieren, jedoch konnte trotz der umfangreichen Menge an Ergebnissen auf keine direkte Systematik oder Regelmäßigkeit dieser Eigenschaften geschlossen werden.

Um die Übertragung des Verfahrens auf Realproben voranzutreiben und die Versuchsreihen problemspezifischer zu gestalten, wurde auf weitere Grundlagenforschung zum Lösungsverhalten der Extraktionsmittel verzichtet.

2.2 Rückgewinnung extrahierter Wertstoffe aus den Schmelzen

Für die Rückgewinnung der extrahierten Metallsalze und -oxide sowie Phosphate aus den Schmelzen ergeben sich prinzipiell verschiedene Möglichkeiten. Im Folgenden werden die für unser Verfahren geeignete Methoden und dabei erarbeiteten Ergebnisse dargestellt. Die Auswahl und Eignung der Rückgewinnungsverfahren hängt von der jeweiligen Realprobe und den darin enthaltenen Wertstoffen ab, die es zu extrahieren gilt, und muss speziell auf diese angepasst werden.

Die Rückgewinnung durch elektrochemische Abscheidung wurde aufgrund der positiven Ergebnisse, die mit Fällung, Verbrennung und Pyrolyse erzielt wurden, und aus zeitlichen Gründen nicht näher verfolgt.

2.2.1 Fällung durch Wasserzugabe

Viele im Zuge dieses Projekts verwendeten sind vollständig wasserlöslich, einige der damit aufgelösten Metallverbindungen jedoch nicht. Bei der Rückgewinnung durch Fällung mittels Wasserzugabe werden die beiden Komponenten des eutektischen Lösemittels gelöst und die unlöslichen Metallverbindungen oder Phosphate fallen als Feststoff aus. Dieses Verfahren

wird ausgiebig im Kapitel zur Extraktion von Phosphaten aus Klärschlammasche ([Kapitel 2.3.1](#)) untersucht, weshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen wird.

2.2.2 Verbrennung und Pyrolyse der Metall-Schmelzgemische

Durch Verbrennung der Extraktionsschmelzen unter Sauerstoffatmosphäre wird der organische Anteil – also die beiden Naturstoffkomponenten des Eutektikums – vollständig zu Wasser und Kohlenstoffdioxid oxidiert, die als Gase entweichen können. Zurück bleibt nur das Metalloxid als anorganischer Anteil in kristalliner Form.

Dieses Verfahren wurde bei einem Teil der filtrierten Gemische aus den systematischen Extraktionsuntersuchungen angewandt ([Kapitel 2.1](#)). Für einige der Metallverbindungen stellten die Komponenten der DES ein ausreichend effektives Reduktionsmittel dar, um die gelösten Metallkationen chemisch zu reduzieren und das Metall als Rohmaterial zu erhalten. Prozesse, die Kohlenhydrate zur Reduktion von Metalloxiden bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen nutzen, wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[19, 20]

Eine über die ursprüngliche Projektzielsetzung hinausgehende Anwendung der Schmelzen wurde bei der Pyrolyse unter Inertgas-Atmosphäre beobachtet. Im Gegensatz zur Verbrennung im Sauerstoffstrom wird das Kohlenstoff-basierte Eutektikum unter chemischer Reduktion der Metallverbindung zu Kohlenstoff verascht, wobei das Rohmetall feinverteilt darin vorliegt. Somit sind wir in der Lage Kohlenstoffmaterialien herzustellen, die mit den jeweiligen Metallen dotiert sind. Diese Materialien können für den Einsatz als heterogene Katalysatoren in chemischen Reaktionen genutzt werden.

Gemeinsam mit der *Projektgruppe BioCat* am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB in Straubing haben wir in den vergangenen drei Jahren die Optimierung des Pyrolyseprozesses als auch die katalytische Testung der Materialien für Hydrierungsreaktionen durchgeführt und die Schutzrechte für das Verfahren angemeldet.^[21] Die Forschung auf diesem Gebiet wird als gemeinsames Projekt der Universität Regensburg und des Fraunhofer IGBs weitergeführt und ausgebaut.

2.3 Anwendung auf Realproben und Kooperationen

Auf Basis der bis dahin erhaltenen Kenntnisse wurden Metallsalze und -oxide auf ihre Löslichkeit in DES untersucht, die in Kombination in spezifischen Realproben vorkommen. Dazu wurde nach dem bereits beschriebenen Prozess – bestehend aus Schmelzen des Gemisches, Lösen der Metallverbindung und Heißfiltration – verfahren.

2.3.1 Klärschlammasche

Klärschlammasche als Phosphorquelle und Düngemittel

Ein besonders lohnendes Untersuchungsziel ist die Extraktion von Wertstoffen aus Klärschlammaschen, da hier der Anteil an Phosphaten sowie wertvollen Übergangsmetallen und Lanthaniden im Vergleich zu anderen leicht zugänglichen Sekundärrohstoffen verhältnismäßig hoch ist. Der hohe Phosphatgehalt von bis zu 50% führt dazu, dass Klärschlammasche sogar direkt als Dünger auf Felder aufgebracht werden kann, allerdings nur, wenn der Anteil an Schwermetallen die Grenzwerte nicht überschreitet; dies ist meistens jedoch der Fall. Der Gehalt an giftigen Übergangsmetallen wie Chrom, Nickel, Quecksilber oder Blei kann zwischen 1 und über 1000 mg/kg Probenmaterial liegen.^[22] Die einzelnen Grenzwerte können der „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln“ (kurz Düngemittelverordnung, DüMV) § 6 Absatz 5 entnommen werden (Tabelle 4).^[23] Eine Extraktion mit billigen und ungiftigen Extraktionsschmelzen könnte hier eine Wertschöpfung möglich machen.

Tabelle 1. Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte für Schadstoffe/Schwermetalle (Anlage 2 zu § 6 Absatz 5d der DüMV).^[23]

Nebenbestandteil	Kennzeichnung ab ... mg/kg Trockenmasse	Toleranz in % des jeweiligen Wertes bis zu ...	Grenzwert ... mg/kg Trockenmasse
Arsen (As)	20	50%	40
Blei (Pb)	100	50%	150
Cadmium (Cd)	1	50%	1,5
Chrom (Cr)	300	50%	900
Nickel (Ni)	40	50%	80
Quecksilber (Hg)	0,5	50%	1
Thallium (Tl)	0,5	50%	1

Extraktionsvermögen der Hauptbestandteile

Als Vorversuch wurden die einzelnen Hauptbestandteile der Klärschlammasche auf ihr Löslichkeitsverhalten in zehn unterschiedlichen niedrig-schmelzenden Zucker-Harnstoff

Gemischen untersucht. Dazu wurde wie auch bei vorhergehenden Versuchen verfahren: In kleinen Mengen wurde das jeweilige Salz oder Oxid bis zur Sättigung zu den DES gegeben und das resultierende Gemisch heißfiltriert. Anschließend Analyse mit ICP-OES lieferte die Werte für die maximale Löslichkeit ω_{\max} . Die Werte der Löslichkeiten unterscheiden sich je nach Verbindung und Wahl des eutektischen Gemisches um eine ganze Zehnerpotenz. Diese Unterschiede könnten die erfolgreiche Extraktion der Phosphatsalze aus Klärschlammasche möglich machen.

Extraktion der Realprobe

Um die vorangegangenen Ergebnisse auf die Vielkomponentenmatrix Klärschlammasche (KSA) zu übertragen, wurde das Extraktionsverhalten von Phosphor bzw. Phosphaten aus einer Realprobe untersucht. Für die Gehaltsanalysen wurde ein externes AnalySELabor beauftragt, das sich unter anderem auf die Untersuchung der Bestandteile von Klärschlammaschen spezialisiert hat. Alle Proben wurden für die Messung gemäß der Düngemittelverordnung einem Königswasseraufschluss nach DIN 38414 Teil 7a unterzogen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte anschließend mittels ICP-OES bzw. bei der Spurenanalytik der wässrigen Proben und Fällungsrückstände mittels ICP-MS. Zur Analytik des Elements Phosphor wurde die Methodenvorschrift DIN EN ISO 11885 (Spurenanalytik nach DIN EN ISO 17294-2) herangezogen. Quecksilber wurde nach DIN ISO 16772 (Spurenanalytik nach DIN EN 1483) bestimmt und die weiteren Metalle gemäß der Methodenvorschrift DIN EN ISO 17294-2.

Als Untersuchungsgegenstand wurde Probenmaterial aus der *Monoverbrennungsanlage Straubing* verwendet. Bei allen Versuchen entstammte das Material einer Charge, um eine möglichst geringe Abweichung der Bestandteile zu erreichen. Zur weiteren Zerkleinerung und Homogenisierung wurde das bereits getrocknete Granulat in einer Kugelmühle pulverisiert. Die Phosphor- und Schwermetallgehalte der unbehandelten Klärschlammasche bilden die Berechnungsbasis für nachfolgende Extraktions- und Fällungsversuche.

Das Material der Kläranlage Straubing enthält nur geringe Anteile an Schwermetallen und unterschreitet sogar jeden Grenzwert. Zudem weist sie einen sehr hohen Phosphorgehalt auf. Da die DüMV für den Einsatz von Klärschlammasche als Dünger einen Mindestgehalt von 10 Gew.% P_2O_5 fordert, kann die untersuchte Probe bereits direkt als Phosphordünger eingesetzt werden. Zu Versuchszwecken wird das Probenmaterial dennoch für die Extraktion eingesetzt.

Das ausgearbeitete Verfahren wurde in zwei Schritte unterteilt, deren Teilprodukte auf ihren Gehalt an Phosphor und Schwermetallen untersucht wurden. Das Ziel hierbei ist insgesamt eine Anreicherung von Phosphor und Abreicherung der Schwermetalle unter möglichst hohem Gewinn an Informationen über die einzelnen Verfahrensstufen der Extraktion des komplexen Probenmaterials.

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass das Extraktionsvermögen der Schmelzen gegenüber Phosphor stark zeitabhängig ist. Bei allen DES hat sich der verbliebene Anteil an Phosphor durch den längeren Lösevorgang mehr als verdoppelt. Der Gehalt an Schwermetallen lag bei der Analyse der Filtrate für alle Elemente unter der möglichen Bestimmungsgrenze der als äußerst sensitiv geltenden Analysemethode. Schwermetalle konnten somit effektiv aus dem komplexen Stoffgemisch entfernt werden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass grundsätzlich durch den Einsatz von DES eine lohnenswerte Alternative zu bestehenden Phosphorrückgewinnungsverfahren geschaffen werden kann, die mit sehr geringem Energieeinsatz sowie einfachen Verfahrensschritten auskommen. Bis zur Entwicklung eines großtechnischen Verfahrens benötigt es dennoch weitere Forschung an Realproben und technische Entwicklung des Prozesses.

2.3.2 Leichte Seltene-Erdelemente

Ein weiteres Separationsproblem, das von großem industriellen und geoökologischen Interesse ist, ist die Trennung der leichten Seltenen-Erdelemente (*engl.* light rare-earth elements, LREE). Oxide dieser Metalle werden aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften häufig in Leuchtmitteln und als Glas- oder Keramikadditive verwendet, aber auch in Elektronikbauteilen und als Katalysatoren.^[24] Die Schwierigkeit bei der Trennung liegt an der starken chemischen und physikalischen Ähnlichkeit der leichten Lanthanide, die eine simultane Löslichkeit in anorganischen Säuren und eine Häufung der Elemente in Mineralien mit sich bringt.^[25] Die Extraktion oder Anreicherung einzelner LREE mit eutektischen Schmelzen würde einen bedeutenden Beitrag sowohl zur Gewinnung als auch zum Recycling dieser Elemente beitragen.

Um erste Einblicke in das Lösungsverhalten der Oxide dieser Metalle zu bekommen, wurden qualitative Versuche durchgeführt. Bereits bei diesen einfachen Löslichkeitsversuchen sind Selektivitäten bezüglich der leichten Lanthanide erkennbar. Ein Verfahren zur Extraktion oder Anreicherung einzelner LREE scheint somit durchaus möglich, was eine Innovation im Bereich der Extraktion darstellen würde.

Für genauere Untersuchungen der Selektivitäten wurden die maximalen Löslichkeiten der LREE quantitativ ermittelt. Hierzu wurden DES ausgewählt, die bei den quantitativen Vorversuchen LREE lösen konnten und zugleich wasserlöslich sind. Für diese Versuche wurden definierte Mengen der Lanthanidoxide portionsweise zu den DES gegeben, bis eine Sättigung erreicht war. Anschließend wurde die maximale Löslichkeit durch Aufsummieren der Teilmengen bestimmt. Die Temperatur der Schmelzen betrug auch bei diesen Versuchen 80 °C und die Wartezeit bis zur nächsten Zugabe 2 h.

Tatsächlich unterscheiden sich die maximalen Löslichkeiten der Lanthanidoxide innerhalb einer Schmelze bis zu einem Faktor 10. Anhand dieser vielversprechenden Werte ist zu erwarten, dass sich bei der Extraktion eines Gemisches LREE-oxide eine deutliche

Anreicherung eines Lanthanids erzielen lässt. Dass die tatsächlichen Extraktionsergebnisse von Gemischen jedoch stark von den einzelnen maximalen Löslichkeiten abweichen können, zeigte sich bereits bei anderen Versuchsreihen.

Extraktionsversuche an Realproben wie Industrieabfälle geeigneter Leuchtmittel-, Glas- oder Keramik-verarbeitender Betriebe wären an dieser Stelle äußerst aufschlussreich.^[26] Weiter könnten Löslichkeitsversuche an Zwischenprodukten bei der direkten Gewinnung von Seltenen Erdmetallen einen Mehrwert für die Weiterverarbeitung und Veredelung dieser Metalle liefern. Eine Zusammenarbeit mit Firmen wie der *NARVA Lichtquellen GmbH & Co. KG*, *Treibacher AG*, *Dorfner ANZAPLAN GmbH* oder *Umicore NV/SA* könnte weiterführende Ergebnisse liefern.

Im Folgenden wurde eine Analysenprobe aus den Lanthanidoxiden (LnOx) erstellt, die eine solche Realprobe darstellen kann und das grundlegende Trennproblem beschreibt. Zu den DES wurde die Analysenprobe gegeben und für 2 h bei 80 °C gerührt. Jede Schmelze wurde zweimal angesetzt, um einen Mittelwert bilden zu können und dadurch die Genauigkeit der Ergebnisse zu erhöhen. Die Filtration der LnOx-DES-Gemische wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt und anschließend alle Proben mittels ICP-OES auf ihren Gehalt an Metall analysiert.

Nach Verfahren a mit Heißfiltration unter erhöhtem Druck konnte keines der Lanthanidoxide vollständig isoliert oder im Vergleich zu den anderen Metallen signifikant angereichert werden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Filtrationsprozess bei weiterführenden Versuchen optimiert werden kann, da die Schmelzgemische nach der Heißfiltration immer noch eine starke Trübung aufwiesen. Diese Tatsache deutet auf ungelöste Partikel hin, die von der Filteranlage nicht abgetrennt werden konnten. Ein anderer Aufbau mit einer feinporigeren Filtereinheit könnte zu einer größeren Differenz der Stoffmengenverhältnisse führen.

Bei Verfahren b konnte mittels wässriger Aufarbeitung und Filtration unter Normaldruck und Raumtemperatur konnten der Anteil einiger Lanthanide reduziert werden, aber auch bei der hier verwendeten Filtrationsmethode war das Filtrat noch sichtbar trüb. Eine Optimierung der Filtration könnte ebenfalls zu einer weiteren Verfeinerung der Ergebnisse führen.

Bei großtechnischen Verfahren könnten die dargestellten Unterschiede wesentlich zur Verbesserung und Effizienz der Extraktion beitragen. Fortführende Versuchsreihen an Realproben mit einer Anpassung der Filtrationsmethode an die jeweilige Probenmatrix könnten den Einfluss und die Bedeutung der Ergebnisse um ein Vielfaches erhöhen.

2.3.3 Kooperationen

Aufgrund des Potenzials niedrig-schmelzender Gemische Metallverbindungen selektiv voneinander zu trennen, konnten sowohl Kooperation mit ForCYCLE-Projektpartnern als auch Wirtschaftsunternehmen aufgebaut werden.

ForCYCLE-Projekt *Ferritprozess*

Das ForCYCLE-Projekt *Ferritprozess* beschäftigte sich mit der Rückgewinnung von Buntmetallen als Sekundärrohstoff aus Industrieabwässern. Bei dem von den Projektmitarbeitern entwickelten Fällungsprozess fallen mehrere Metallverbindungen gleichzeitig aus, die es anschließend zu trennen gilt. Die Verwendung von Schmelzgemischen als Extraktionsmittel könnte hier eine Wertschöpfung möglich machen. Allerdings konnten in diesem Bereich keine nennenswerten Ergebnisse erzielt werden.

ForCYCLE-Projekt *Geobiotechnologie*

Die ForCYCLE-Projektgruppe *Geobiotechnologie* forscht an der Rückgewinnung von Seltenen Erden aus hochverdünnten Lösungen durch Mikroalgen-basierte Bioadsorption. Unsere Aufgabe bei der Kooperation mit dieser Projektgruppe bestand daraus niedrig-schmelzende Gemische zu finden, die in der Lage sind Neodym(III)-oxid zu lösen, was sonst nur mit stark ätzenden Säuren möglich ist, die jedoch die Mikroalgen zersetzen und damit unbrauchbar machen würden. Mit den eutektischen Gemischen könnte ein Reaktionsmedium gegeben sein, das Oxide Seltener Erden unter milden Bedingung für die Bioadsorption mit Mikroalgen zugänglich macht.

FuelCell Energy Solutions GmbH

Die Firma *FuelCell Energy Solutions* verwendet Palladium-basierte Katalysatoren bei der Entwicklung von Brennstoffzellen. Zur Trennung und Rückgewinnung des Edelmetalls vom Katalysatorträgermaterial soll die Löslichkeit von Palladiumverbindungen in den niedrig-schmelzenden Gemischen genutzt werden, wobei die Schmelze so gewählt wird, dass das Trägermaterial als unlöslicher Feststoff zurückbleibt. Eine Aufarbeitung der Probe war aufgrund der Komplexität des Katalysators leider nicht möglich.

H.C. Starck GmbH

Das Trennproblem der Firma *H.C. Starck* beruht auf der erschwerten Separation von Tantal- und Niobverbindungen, die naturgemäß in Erzen immer nebeneinander vorkommen. Beim Prozessieren können diese Erze bisher nur durch Zusatz von äußerst giftigem Ammoniumfluorid aufgetrennt werden. Durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der Tantal- und Niobverbindungen in den niedrig-schmelzenden Naturstoffgemischen kann gegebenenfalls

ein nachhaltiges und „grünes“ Verfahren zur Wertstoffseparation entwickelt werden. Durch die Zusammenarbeit mit *H.C. Starck* konnte der auf den 30.05.2015 festgesetzte Meilenstein der „Beteiligung von mindestens einem Wirtschaftsunternehmen“ erreicht werden.

2.4 Entwicklung hydrophober Schmelzen

Die Entwicklung hydrophober Schmelzen könnte die Extraktion von Metallen aus wässrigen Proben ermöglichen, indem sich ein zweiphasiges System mit der wässrigen Phase bildet. Die Metallverbindung ist dabei idealerweise in der Schmelze besser löslich als im Wasser. Mit ionischen Flüssigkeiten wurden Konzepte dieser Art bereits publiziert.^[11, 27, 28] Die Anforderung an eine solche Schmelze sind wie folgt definiert: Weder die einzelnen Komponenten des niedrig-schmelzenden Gemisches, noch das Gemisch selbst dürfen sich in Wasser lösen; das eutektische Gleichgewicht darf durch das Wasser nicht gestört werden, sodass eine der Komponenten ausfällt oder gar die gesamte Schmelze erstarrt; der Schmelzpunkt des Eutektikums darf nicht zu hoch liegen, um ein Verdampfen des Wassers zu vermeiden. Erst kürzlich wurden einige wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen herausgebracht über neuartige hydrophobe Eutektika.^[29-31] Um das Verhalten einiger dieser Schmelzen beim Kontakt mit Wasser zu untersuchen, wurden die Gemische soweit aufgeheizt, bis eine klare Flüssigkeit entstand, welche anschließend mit Wasser versetzt wurde. Nur eine Schmelze blieb dabei stabil und bildete ein klares Zweiphasensystem mit Wasser. Die Anwendung dieser DES als Extraktionsmittel konnte aus Zeitgründen nicht ausreichend weiterverfolgt werden.

2.5 Patentanmeldung und wissenschaftliche Veröffentlichungen

Die Deutsche Patentanmeldung mit dem Titel *„Neuartiges Verfahren zur Herstellung von mindestens eine Metallspezies aufweisenden Partikeln“* wurde in Kooperation mit dem *Fraunhofer IGB*, Straubing am 13. Mai 2015 zur Anmeldung der Schutzrechte beim *Deutschen Patent- und Markenamt* eingereicht sowie **die Internationale Patentanmeldung** am 13. Mai 2016 (Veröffentlichungsnummer WO2016180973 A1). Die Erfindungsmeldung befindet sich zurzeit noch im Prozess der Prüfung.

Auf diesem Gebiet wurde in der Zeitschrift *Chemistry – A European Journal* ein wissenschaftlicher Artikel publiziert mit dem Titel *„Preparation of Magnesium, Cobalt and Nickel Ferrite Nanoparticles from Metal Oxides using Deep Eutectic Solvents“*. Der Artikel behandelt die erfolgreiche Herstellung von Mischoxiden durch Lösen der einzelnen Metalloxide in einer eutektischen Schmelze und anschließender Kalzinierung des Gemisches im Muffelofen.^[32]

Weitere wissenschaftliche Publikationen sind in Planung, werden aber erst nach Ablauf des Projekts ForCYCLE veröffentlicht werden können.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge des Projekts zur Verwendung von niedrig-schmelzenden Zucker-Harnstoff Gemischen als Extraktionsmittel für Metalle und andere Wertstoffe konnten Machbarkeit und Mehrwert des Verfahrens sowie lohnenswerte Anwendungsbereiche aufgezeigt werden.

Systematischen Extraktionsuntersuchungen lieferten sowohl grundlegende Informationen als auch entscheidende Erkenntnisse zur Löslichkeit von Metallverbindungen in den eutektischen Schmelzen. Dabei konnten die unterschiedlichen Extraktionseigenschaften herausgearbeitet und ein geeignetes Heißfiltrationsverfahren im Labormaßstab für die zum Teil hochviskosen Gemische entwickelt werden. Die Ergebnisse bilden eine rationale Basis für mögliche Anwendungen. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Schmelzen mit hoher Selektivität Metallsalze und sogar Metalloxide aufnehmen. Das bedeutet zwar, dass die Extraktionsfähigkeit und die Selektivität wie erhofft durch die Komposition der Schmelzmischung variieren, jedoch konnte trotz der umfangreichen Menge an Ergebnissen auf keine direkte Systematik oder Regelmäßigkeit dieser Eigenschaften geschlossen werden. Die Eignung der Schmelzen als Extraktionsmittel ist somit für jede Anwendung getrennt zu überprüfen und die Wahl des Lösungsmittels auf die jeweilige Situation und das Trennproblem empirisch anzupassen.

Extrahierte Metallverbindungen und Phosphate konnten erfolgreich aus den Schmelzen durch Fällung mittels Wasserzugabe, Verbrennung oder Pyrolyse isoliert werden. Dadurch wird sowohl die Rückgewinnung der extrahierten Elemente möglich als auch die direkte Umsetzung zu metallocdotierten Kohlenstoffmaterialien. Diese können als Katalysatoren in der chemischen Synthese Anwendung finden. Auf diesem Thema wurde in Zusammenarbeit mit dem *Fraunhofer IGB* ein Patent mit dem Titel „Neuartiges Verfahren zur Herstellung von mindestens eine Metallspezies aufweisenden Partikeln“ angemeldet und eine wissenschaftliche Publikation in *Chemistry – A European Journal* veröffentlicht. Die Forschung auf diesem Gebiet wird als gemeinsames Projekt der Universität Regensburg und des Fraunhofer IGBs weitergeführt und ausgebaut.

Bei der Anwendung des entwickelten Extraktionsverfahrens auf Realproben konnten positive Ergebnisse auf sehr unterschiedlichen Gebieten erzielt werden. Die Komplexität der jeweiligen Realproben spielte dabei eine große Rolle. Mit der Extraktion von Phosphaten aus Klärschlammmasche und der gleichzeitigen Abtrennung von giftigen Schwermetallen konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Naturstoffschmelzen als Extraktionsmittel eine lohnenswerte und umweltfreundliche Alternative zu bestehenden Phosphorrückgewinnungsverfahren geschaffen werden kann. Die Separation von Leichten Seltenen-Erdmetallen mit niedrig-schmelzenden Gemischen scheint aufgrund der Löslichkeit der einzelnen Metalloxide vielversprechend. Eine aussichtsreiche Extraktion aus einer Analysenprobe ist jedoch nur bei Optimierung des Filtrationsprozesses möglich. Bis zur

Entwicklung von effektiven großtechnischen Verfahren benötigt es weitere Forschung an Realproben und umfangreiche technische Entwicklung der Prozesse.

Im Laufe des Projekts wurden Kooperationen innerhalb und außerhalb von ForCYCLE aufgebaut. Unter anderem konnten für die ForCYCLE-Projektgruppe *Geobiotechnologie* der FAU/ TUM eutektische Schmelzen gefunden werden, die Neodym(III)-oxid in Lösung bringen, was sonst nur in verdünnten Mineralsäuren möglich ist. Somit konnte das wertvolle Metall der Bioadsorption durch Mikroalgen zugänglich gemacht werden. Im Auftrag der Firma *H.C. Starck* wurde die Separation von Tantal- und Niobverbindungen untersucht. Eine erfolgreiche Trennung der Substanzen konnte mithilfe von Naturstoffschmelzen nicht erreicht werden.

Für eine eventuelle Extraktion von Metallen aus wässrigen Proben konnte eine Naturstoffbasierte hydrophobe Schmelze gefunden werden, die ein zweiphasiges System mit Wasser bildet. Ob die Schmelze Metallverbindungen gegenüber der wässrigen Phase bevorzugt löst und somit eine effektive Extraktionsmethode von metallhaltigen Realproben entwickelt werden kann, konnte aus Zeitgründen nicht ausreichend untersucht werden.

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlicht die Realisierbarkeit und Bandbreite der Anwendungen von niedrig-schmelzenden Naturstoffgemischen. Die mit dieser Art von Extraktionsmittel zurückgewonnenen Sekundärrohstoffe können jedoch zum momentanen Zeitpunkt in keinem Fall bezüglich ihres Preises mit Primärrohstoffen konkurrieren. Erst wenn sich die Rohstoffknappheit von Phosphor und den Seltenen Erden dramatisiert, wie es in zahlreichen Studien vorhergesagt wird, ist mit dieser Methode eine ausreichende Wirtschaftlichkeit möglich.

4 Weiterführende Literatur

- [1] B. K. Reck und T. E. Graedel, *Challenges in Metal Recycling*. Science, **2012**, 337(6095), S. 690-695.
- [2] D. S. Flett, *Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants*. Journal of Organometallic Chemistry, **2005**, 690(10), S. 2426-2438.
- [3] M. Bertau, P. Fröhlich und T. Lorenz, *Verfahren zur Rückgewinnung Seltener Erden aus Seltene Erden-haltigen Zusammensetzungen*. Patent **2014**, DE102014206223 A1
- [4] D. Cordell, J.-O. Drangert und S. White, *The story of phosphorus: Global food security and food for thought*. Global Environmental Change, **2009**, 19(2), S. 292-305.
- [5] K. Stark, E. Plaza und B. Hultman, *Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base*. Chemosphere, **2006**, 62(5), S. 827-832.
- [6] C. Adam, et al., *Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen - Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN*. Österr. Wasser- und Abfallwirtschaft, **2008**, 3-4, S. 55-64.
- [7] C. A. Schaum und P. Cornel, *Technologies for a treatment of sewage sludge in the future. Conditioning of sewage sludge and phosphorus recovery from sewage-sludge ash*. Vom Wasser, **2009**, 107, S. 7-12.
- [8] D. Montag, et al., *Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels des nasschemischen PASCH-Verfahrens*. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, **2011**, 228(3).
- [9] C. Vogel, R. M. Exner und C. Adam, *Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with polyvinylchloride*. Environmental Science & Technology, **2012**, 47(1), S. 563-567.
- [10] P. Herr, M. Mocker, M. Faulstich und W. Mayer, *Ashes as a resource for the fertilizer industry*. Wasser & Abfall, **2013**, 15, S. 41-46.
- [11] J. R. Harjani, T. Friscic, L. R. MacGillivray und R. D. Singer, *Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids*. Dalton Transactions, **2008**(34), S. 4595-4601.
- [12] T. Vander Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert und K. Binnemans, *Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling*. Green Chemistry, **2013**, 15(4), S. 919-927.
- [13] R. J. Cornmell, C. L. Winder, G. J. T. Tiddy, R. Goodacre und G. Stephens, *Accumulation of ionic liquids in Escherichia colicells*. Green Chemistry, **2008**, 10(8), S. 836-841.
- [14] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer und F. Jerome, *Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, **2012**, 41(21), S. 7108-7146.
- [15] C. Russ und B. König, *Low melting mixtures in organic synthesis - an alternative to ionic liquids?* Green Chemistry, **2012**, 14(11), S. 2969-2982.
- [16] F. Ilgen und B. König, *Organic reactions in low melting mixtures based on carbohydrates and L-carnitine - a comparison*. Green Chemistry, **2009**, 11(6), S. 848-854.
- [17] F. Ilgen, et al., *Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures*. Green Chemistry, **2009**, 11(12), S. 1948-1954.

- [18] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie und S. U. Obi, *Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride*. Journal of Chemical & Engineering Data, **2006**, 51(4), S. 1280-1282.
- [19] S. Tamiya, T. Sugiura und H. Takahashi, *Preparation of copper powder by reduction in organic solvent with sugar as a reducing agent*. Patent **2004**, JP 3491508 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Japan.).
- [20] G.-D. Yao, Z.-B. Huo und F.-M. Jin, *Direct reduction of copper oxide into copper under hydrothermal conditions*. Research on Chemical Intermediates, **2011**, 37(2-5), S. 351-358.
- [21] T. Gärtner, M. Kaiser, V. Sieber, A. Söldner und B. König, *Neuartiges Verfahren zur Herstellung von mindestens eine Metallspezies aufweisenden Partikeln*. Patent **2015**, (Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung, Universität Regensburg).
- [22] C. Adam und O. Krüger, *Das Potential deutscher Klärschlammmaschen für die Wertstoffrückgewinnung*. VDI Wissensforum, **2012**.
- [23] Bundesministerium der Justiz. *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV)*. Stand: 05.12.2012 (aufgerufen am 21.01.2015). http://www.lfl.bayern.de/mam/cms07/zentrale_analytik/dateien/d_nuemittelverordn.pdf.
- [24] X. Du und T. E. Graedel, *Global rare earth in-use stocks in NdFeB permanent magnets*. Journal of Industrial Ecology, **2011**, 15(6), S. 836-843.
- [25] N. Um und T. Hirato, *Dissolution behavior of La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, CaO and Al₂O₃ in sulfuric acid solutions and study of cerium recovery from rare earth polishing powder waste via two-stage sulfuric acid leaching*. Materials Transactions, **2013**, 54(5), S. 713-719.
- [26] G. Charalampides, K. I. Vatalis, B. Apostoplos und B. Ploutarch-Nikolas, *Rare earth elements: industrial applications and economic dependency of europe*. Procedia Economics and Finance, **2015**, 24, S. 126-135.
- [27] L. Fischer, et al., *Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water*. Water Research, **2011**, 45(15), S. 4601-4614.
- [28] T. V. Hoogerstraete, B. Onghena und K. Binnemans, *Homogeneous liquid-liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **2013**, 4(10), S. 1659-1663.
- [29] D. J. G. P. van Osch, L. F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M. A. A. Rocha und M. C. Kroon, *Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants*. Green Chemistry, **2015**, 17(9), S. 4518-4521.
- [30] S. Tuntarawongsa und T. Phaechamud, *Menthol, borneol, camphor and WS-3 eutectic mixture*. Advanced Materials Research, **2012**, 506, S. 355-358.
- [31] F. Pena-Pereira und J. Namieśnik, *Ionic liquids and deep eutectic mixtures: sustainable solvents for extraction processes*. ChemSusChem, **2014**, 7(7), S. 1784-1800.
- [32] A. Söldner, et al., *Preparation of magnesium, cobalt and nickel ferrite nanoparticles from metal oxides using deep eutectic solvents*. Chemistry – A European Journal, **2016**, 22(37), S. 13356-13356.

