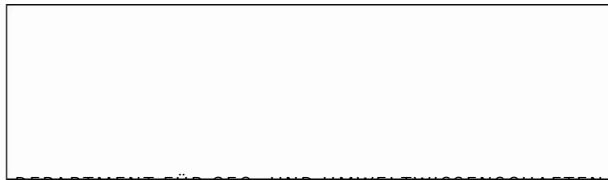




LUDWIG-  
MAXIMILIANS-  
UNIVERSITÄT  
MÜNCHEN



## Abschlussbericht

Gesamtkonzept zur Umsetzung der  
hydroxidfreien Fällung von Metallen aus  
Abwässern verschiedener Branchen: Bau einer  
portablen Technikumsanlage

(BAFOISoFo-71263)

01.12. 2016 – 31.05.2021

München, 31.05.2021



finanziert durch  
Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz



## Contents

1	Abstract.....	4
2	Aufgabenstellung .....	5
3	Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur ...	5
4	Voraussetzungen unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden .....	7
5	Planung und Ablauf der Arbeiten.....	8
5.1	Kooperationen .....	8
5.2	Technische Umsetzung des Vorhabens und Bau der portablen Technikumsanlage.....	8
5.3	Versuche mit der portablen Technikumsanlage .....	10
5.4	Laborversuche mit dem SPOP-Prozess .....	10
	Teilprojekt 1: Edelmetallabwasser & kritische Rohstoffe (Au, Ag, Co, P, V) .....	10
	Teilprojekt 2: Abwasser aus Galvanik, Halbzeugherstellung und Verzinkung (Cu, Ni, Zn, etc) .....	11
	Teilprojekt 3: Metallrückgewinnung aus Rückständen der Müllverbrennung .....	11
	Teilprojekt 4: Chromabwasser .....	12
	Teilprojekt 5: Minenabwässer.....	12
	Teilprojekt 6: Behandlung schwermetallbelasteter Feststoffe am Beispiel galvanisierter Kunststoffe .....	12
6	Zusammenstellung der Gesamtproblematik und bisher bekannt gewordener Ergebnisse auf dem Gebiet der Aufgabenstellung .....	13
7	Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden .....	15
7.1	Verfahrenstechnische Methoden.....	15
7.2	Analytische Methoden - Wasseranalytik .....	15
7.3	Festkörperanalytik.....	16
8	Während der Durchführung des Vorhabens der Universität bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.....	17
9	Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse und ihrer praktischen Anwendbarkeit .....	17
9.1	Das SPOP-Cycle Konzept.....	17
9.2	Technologieentwicklung: Vom Laboraufbau zur portablen Technikumsanlage .....	18
9.3	Durchlaufsystem (SPOP II) .....	21
9.4	Laborversuche mit dem SPOP-Prozess .....	22
	Teilprojekt 1: Edelmetallabwässer und kritische Rohstoffe (Au, Ag, Co, P, V) ....	22

---

Teilprojekt 2: Abwasser aus Galvanik, Halbzeugherstellung und Verzinkung (Cu, Ni, Zn, etc) .....	25
Teilprojekt 3: Metallrückgewinnung aus Rückständen der Müllverbrennung .....	27
Teilprojekt 4: Chromabwasser .....	28
Teilprojekt 5: Minenabwässer .....	28
Teilprojekt 6: Recycling von Schwermetallen am Beispiel galvanisierten Kunststoffen .....	29
10 Zusammenfassung .....	31
11 Ausblick .....	33
Dank .....	35
Mitarbeiter, Praktikanten und wissenschaftliche Hilfskräfte .....	36
Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge .....	38
Literatur .....	40

## 1 Abstract

Metalle in Industrieabwässern werden üblicherweise als Hydroxid ausgefällt und die toxischen hochvoluminösen Schlämme entsorgt. Die Spezifische Produkt-Orientierte Präzipitation (SPOP) ist ein innovatives, chemisches Fällungsverfahren im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft. Die Metall-Ionen werden als Oxid oder metallisch gefällt, wodurch eine Wiederverwertung der Fällungsprodukte als Sekundärrohstoff attraktiv wird. Das aufbereitete Abwasser erfüllt die gesetzlichen Grenzwerte für die Direkt- oder Indirekteinleitung bzw. kann als Prozesswasser wiederverwendet werden. Das SPOP Verfahren wurde im Labormaßstab entwickelt und an unterschiedlichen Metallen getestet (z.B. Kupfer (Cu), Zink (Zn), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Gold (Au), Palladium (Pd), Zinn (Sn)).

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine portable Technikumsanlage (pTA) geplant, konzipiert und gebaut. Die Behandlung metallhaltiger Abwässer wurde in einem automatisierten Batch-Betrieb durchgeführt und die Anwendung des SPOP-Prozesses am Beispiel von Cu und Zn demonstriert. Für die Aufbereitung von Au-haltigem Wasser wurde die pTA um einen mehrstufigen Prozess erweitert. SPOP wurde ursprünglich als Batch-Verfahren konzipiert. Mit einer neuen Konzeption wurde im Labormaßstab gezeigt, dass Cu,- Zn,- Ni,- und Sn-haltige Abwässer (synthetisch und real) auch in einem Durchlaufverfahren behandelt werden können.

SPOP stellt kein Patentrezept dar, sondern je nach Fragestellung müssen die Reaktionsparameter neu eingestellt werden. Daher wurden sechs verschiedene Teilbereiche definiert, um im Labor die Potentiale von SPOP zu untersuchen. Ein interessanter Anwendungsbereich sind Lagerstätten. Mit der erfolgreichen Behandlung eines metallreichen Grubenwassers konnte gezeigt werden, dass das SPOP-Verfahren nicht nur für Abwässer aus der Galvanik, Halbzeugherstellung und Verzinkung eingesetzt werden kann.

Ein neuer Ansatz ist, metallhaltige Reststoffe in Lösung zu bringen, um dann diese Lösungen zu behandeln. Hierfür wurde die Anwendbarkeit von SPOP auf Vanadium (V)- und Phosphor (P)-haltige Katalysatoren geprüft. Es wurde untersucht, wie die Katalysatoren effektiv in Lösung gebracht werden können, um dann mittels SPOP behandelt zu werden. Ein Fällungsprodukt zeigte hierbei das Potential, als Ausgangsmaterial für die Katalysatorenproduktion dienen zu können. Ein weiterer Einsatzbereich ist das Recycling von Schwermetallen am Beispiel galvanisierter Kunststoffe. Hierfür müssen die Schwermetallschichten auf den Kunststoffteilen gezielt in Lösung gebracht werden, um dann die Metalle mittels SPOP zu fällen. Auch kritische Elemente wie Kobalt (Co) können sich in Reststoffen befinden. Zunächst wurde mit einem synthetischen Abwasser die Fällung von Co aus der Lösung untersucht. Die Rückgewinnung von z.B. Zn aus extrem salzreichen Rückständen der Müllverbrennung wurde separat in einem ZIM Projekt bearbeitet.

Die Hochskalierung der im Laborbereich erprobten Rezeptur für die pTA im automatisierten Betrieb demonstriert, dass SPOP das Potential hat, Abwässer in einem industriellen Betrieb effizient und mit geringem Einsatz an Chemikalien und Energie zu reinigen. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass der SPOP Prozess ein effektiver, nasschemischer Nieder-Energie-Prozess zur Rückgewinnung von Metallen aus unterschiedlichsten Abfallströmen darstellt. SPOP stellt zudem ein neues Syntheseverfahren für die Herstellung von Nanopartikel mit definierter Zusammensetzung und Morphologie dar.

## 2 Aufgabenstellung

Der Prozess der Spezifischen Produkt-orientierten Präzipitation (SPOP) wurde im Projektverbund „ForCycle I Rohstoffwende Bayern“ am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München, unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Soraya Heuss-Aßbichler (AG Heuss) entwickelt. Im Labormaßstab zeigte sich, dass der Prozess dazu geeignet ist, Metalle aus wässrigen Lösungen als Oxide oder nullvalente Metalle zurückzugewinnen. Die Anwendbarkeit für Industrieabwässer wurde an unterschiedlichen Abwässern demonstriert. Die Abwasserreinigungsraten lagen stets bei über 99 %. Die größte Herausforderung bestand nun darin, die im Labormaßstab entwickelten Verfahren zu skalieren, um zu zeigen, dass hohe Rückgewinnungsraten auch bei der Behandlung größerer Abwassermengen erreicht werden können.

Ziel dieses Projektes war eine portable Technikumsanlage zu planen, zu konzipieren, zu bauen, zu programmieren und zu operieren, welche den SPOP Prozess in einem automatisierten Betrieb ermöglicht. Es war vorgesehen, die Anlage mit Cu-haltigen bzw.- Au-haltigen Abwässern aus der Industrie zu testen. Darüber hinaus sollte die Anwendbarkeit des SPOP-Prozesses auf sechs verschiedene Anwendungsbereiche untersucht werden.

## 3 Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur

Metallhaltige wässrige Lösungen fallen in den unterschiedlichsten Bereichen an. Ab den 1960er Jahren wurden die in Industrieabwässern gelösten Metalle als Schadstoff erkannt und verschiedene Verfahren zur Entfernung dieser Nichteisenmetalle entwickelt. Mit der üblicherweise angewandten Hydroxidfällung entstehen hochvoluminöse, toxische Schlämme, welche entsorgt werden müssen. In jüngster Zeit findet ein Bewusstseinswandel in der Öffentlichkeit statt und neben der Notwendigkeit der Abwasserbehandlung wird auch die Bedeutung von Metallen als Wertstoff in diesem Abfallstrom zunehmend erkannt. Eine Zusammenfassung der wichtigen Abwasserbehandlungsverfahren sowie die neusten Trends bei der Rückgewinnung von Metallen aus Industrieabwässern haben wir in einem Buchbeitrag zusammengestellt (Anagnostopoulos und Heuss-Aßbichler, in press).

Unser Projekt baut auf den im Forschungsverbund „ForCycle I – Rohstoffwende Bayern“ erarbeiteten Ergebnissen auf. Im Folgenden werden exemplarisch die üblichen Behandlungsverfahren für Cu, Zn, Ni, Au und Co und die von uns entwickelten Verfahren vorgestellt.

**Kupfer:** Üblicherweise wird Cu mittels Neutralisationsfällung als  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ausgefällt. Viele Methoden zur Rückgewinnung von Cu sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Es wird beispielsweise die Adsorption von Cu an modifizierte natürliche Materialien wie z.B. an Zeolithen oder an Biopolymeren studiert. Auch die Zementation von Cu zu metallischen Cu mittels elektrochemischer Reduktion durch Fe wird angewendet. Weitere Methoden sind Membranfiltration, Electrochemische Rückgewinnung und Photokatalyse (Al-Saydeh et al., 2017).

Heuss-Aßbichler et al. (2016 a) untersuchten zunächst die Rückgewinnung von Cu aus Abwasser mit einem modifizierten Ferritprozess. Durch Zugabe von Fe zum Cu-

haltigen Abwasser konnte die Cu-Konzentration im Abwasser von über 10 000 mg/l auf unter 0.3 mg/l reduziert werden, was einer Rückgewinnungsrate von 99.98 % entspricht. Cu konnte entweder als Oxid oder nullvalentes Metall zurückgewonnen werden; der Hydroxidanteil war im Bereich der Nachweisgrenze. Ein Hauptergebnis war, dass der Phasenbestand mit der Einstellung der Reaktionsparameter gesteuert werden kann: Je nach Bedingung können unterschiedliche Fällungsprodukte erzielt werden: Cu kann bei hohen Fe-Zugaben in die Ferrit-Struktur ((Cu,Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) eingebaut werden (a) in Begleitung von Cuprit (Cu<sub>2</sub>O) und nullvalenten Cu<sup>0</sup> oder (b) in Begleitung von Cuprit und Tenorit (CuO). Bei geringen Fe-Zugaben kann Cu als Tenorit gefällt werden. Dies führte zu der wichtigen Erkenntnis, dass der Einsatz von Fe nicht zwingend erforderlich ist und war Anlass, die neue Bezeichnung SPOP für die Spezifische Produkt-Orientierte Präzipitation einzuführen.

In einer folgenden Studie untersuchte John et al. (2016 a), inwieweit Delafossit (CuFeO<sub>2</sub>) durch Änderung der molaren Verhältnisse von Fe:Me in der metallhaltigen, wässrigen Lösung synthetisiert werden kann. Delafossit ist technisch vielseitig verwendbar und wurde bislang mit hohem Energieaufwand produziert. Die Nieder-temperatur (70°C) Synthese gelang nach Alterierung der Fällungsprodukte. Der Bildungsmechanismus dieses Prozesses wurde in einer separaten Publikation aufgezeigt (John et al, 2016 b). Es zeigte sich, dass während dem Fällungsprozess zunächst die instabile Phase Grüner Rost, ein Fe(II-III)-Hydroxosulfat, und Cuprit entstehen. Durch weitere Zugabe von Lauge reagiert der Grüne Rost unter Oxidation zu Cu-Delafossit neben Ferrihydrit ((Fe<sub>10</sub>O<sub>14</sub>(OH)<sub>2</sub>) und Cuprit. In einem weiteren Schritt wurde demonstriert, dass Delafossit auch aus Cu-haltigen Industrieabwasser aus der Galvanik synthetisiert werden kann (John et al., 2016 c).

**Zink:** Anschließend wurde die Anwendbarkeit des SPOP Prozesses auf andere Buntmetalle überprüft. Ein Schwerpunkt lag in der Rückgewinnung von Zn aus Abwässern der galvanischen Verzinkung, die mit anderen Metallen wie z.B. Ni, Fe, Cu und Cr verunreinigt waren (John et al. (2016 d). Es zeigte sich, dass Zn als Zinkit (ZnO) zurückgewonnen werden kann; je nach Bedingung lagen die Rückgewinnungsraten von Zn zwischen 96.40% und 99.99 %. Nach der Behandlung waren die Konzentrationen anderer Metalle im Abwasser ebenfalls niedrig. Magnetische Messungen zeigten, dass diese in die Zinkit-Struktur eingebaut wurden. Damit konnte gezeigt werden, dass dotiertes ZnO synthetisiert werden kann.

**Nickel:** Die Rückgewinnung von Nickel aus Abwässern erfolgt industriell zumeist mittels Neutralisationsfällung. Dafür wird das Abwasser auf einen pH zwischen 9 und 10 alkalisiert, um Ni(OH)<sub>2</sub> zu fällen. Darüber hinaus kann Ni mittels Flotation, Ionenaustausch und Membranverfahren, Adsorption und Electrochemisch zurückgewonnen werden (Coman et al., 2013). Die Preisentwicklung für Nickel führt dazu, dass zunehmend Nickel-Monohydroxidschlamm produziert wird.

In einer Studie konnte gezeigt werden, dass SPOP ebenfalls auf Ni-haltige Abwässer anwendbar ist. Es zeigte sich, dass Nickel als Trevorit (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oxidisch zurückgewonnen werden kann (Tandon, Masterarbeit 2015).

**Edelmetalle:** Die Rückgewinnung von Au aus Abwässern wird beispielsweise mittels Ionenaustauscher durchgeführt (Choi et al., 2020). Ein Verfahren verwendet Aktivkohle, um Au zu extrahieren. Viel Forschung wird im Bereich der Biosorption durchgeführt. Han et al. (2019) zeigen einen Prozess, indem Au durch Au-bindende Proteine adsorbiert wird. Um die Sorptionseffizienz zu steigern, ist jedoch ein Sintern der eingesetzten Materialien bei 700°C notwendig. Während dem

Projektverbund ForCYCLE I wurde in der AG von Prof. Dr. Soraya Heuss-Aßbichler ein mehrstufiger SPOP Prozess zur Rückgewinnung Au aus Abwässern entwickelt. Dabei wird in einem ersten Schritt mittels Fe-Lösung Au als nullvalente Phase zurückgewonnen. Das Fe bleibt in Lösung und wird im zweiten Schritt als Magnetit bzw. Goethit ausgefällt (John et al., 2019).

**Kobalt:** Durch die erneuerbaren Energien steigt der Bedarf an Nichteisenmetallen in der Industrie. Co ist als Beispiel für kritische Elemente besonders interessant. Es liegt häufig gemeinsam mit weiteren Elementen wie z.B. Ni, Mn, Cu oder seltene Erden wie Samarium in anthropogenen Rohstoffen vor. Eine selektive Rückgewinnung ist schwierig und Co wird meist hydrometallurgisch rückgeführt. Dabei wird das Material erst in Lösung gebracht und dann die Metalle selektiv als Hydroxid ausgefällt. Wasserlösliche Flockungsmittel zur Rückgewinnung von Co werden derzeit erforscht (Wang et al., 2020). Außerdem werden Membranverfahren angewendet um Co-Ionen zu separieren und anschließend als Co-Hydroxid zu fällen, welches anschließend zu Co-Oxid ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) kalziniert wird (Lin et al., 2021). Auch Elektrodeposition mittels Elektrochemischer Zellen werden angewendet (Widiyanto et al., 2021).

#### 4 Voraussetzungen unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden

Die Planung und Konzeption der portablen Technikumsanlage (pTA) basierend auf den Vorgaben des SPOP Prozesses erfolgte durch Herrn Johannes Knof, Technische Hochschule Georg Simon Ohm, Nürnberg, in Absprache mit Dr. Melanie John-Stadler und Prof. Soraya Heuss-Aßbichler. Während der Projektlaufzeit kam es zu einem Personalwechsel und Frau Iphigenia Anagnostopoulos übernahm die Aufgabe für die wissenschaftliche und technische Umsetzung des Vorhabens. Zugleich wurde der Ablauf des Vorhabens angepasst und die Laufzeit des Projekts kostenneutral verlängert.

Das Projekt wurde in den Räumlichkeiten des Instituts für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der LMU durchgeführt. Da die pTA größere Mengen an Wasser prozessieren soll, musste ein Labor durch entsprechende Sicherheitsmaßnahmen aufgerüstet werden. Dazu gehörten der Anschluss an die Haustechnik zur Absaugung von Reaktionsgasen, sowie akustische Signale für Spritzwasser bzw. Auslaufen von Wasser und optische Signale bei Versagen der Anlagentechnik.

Die Komponenten der pTA wurden entweder bei Lieferanten eingekauft oder durch die hauseigene Werkstatt der LMU gefertigt. Dies ermöglichte eine individuelle Fertigung von Einzelteilen. Auch die Elektronik wurde durch einen Techniker der LMU ausgeführt.

Die Fällungsversuche und die Probenpräparationen erfolgten am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie. Die Messungen für die Zusammensetzung der Lösungen und Filtrate erfolgte durch die Stadtwerke München (SWM).

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU, Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie und Institut für Kristallographie.

## 5 Planung und Ablauf der Arbeiten

Kern des Forschungsvorhabens war, den SPOP-Laborprozess in den Ablauf einer portablen Technikumsanlage zu überführen und an unterschiedlichen Abwässern zu testen. Das Ziel war, zu zeigen, dass der SPOP Prozess auch für größere Abwassermengen in einem automatisierten Betrieb erfolgreich angewendet werden kann. Dabei lag der Fokus sowohl auf der Reduktion des Metallgehalts im Wasser – im Sinne von Abwasserreinigung – als auch auf einer hohen Metall-Rückgewinnungsrate in Form von Metall-Oxiden. Zugleich wurde auf die Zusammensetzung und die Struktur der Fällungsprodukte geachtet.

Das Projekt wurde in verschiedenen Arbeitsschritten unterteilt. Der Arbeitsfortschritt wurde entlang von sieben Meilensteinen kontinuierlich überprüft. In den letzten 15 Monaten des Projekts wurde die Umsetzung der geplanten Teilschritte durch die Corona-Pandemie und die damit verbundene Schließung der Universität bzw. den eingeschränkten Zugang zu den Laboren erheblich erschwert, so dass einige der Zielvereinbarungen angepasst werden mussten. Insgesamt konnten alle vorgesehenen Ziele erreicht werden.

### 5.1 Kooperationen

Für die Umsetzung des Vorhabens war Clariant AG als Industriepartner vorgesehen und der Bau der pTA sollte durch Ingenieure der Clariant AG begleitet werden. Clariant war stets an einer Zusammenarbeit interessiert und beteiligte sich aktiv an der Umsetzung verschiedener Teilprojekte, schied aber aus administrativen Gründen als Vertragspartner aus. Dennoch war die Arbeitsgruppe von PD Dr. Mestl, Clariant, stets an einer konstruktiven Zusammenarbeit interessiert und beteiligte sich aktiv an der Umsetzung verschiedener Teilprojekte. Im ersten Quartal 2017 konnte Wafa Germany als Kooperationspartner gewonnen werden (*Meilenstein zum 28.02.2017*). Wafa stellte während des gesamten Projekts unterschiedliche Abwässer aus den Prozess- bzw. Waschbädern zu Forschungszwecken zur Verfügung. Darüber hinaus stand Dr. Prestel stets mit Rat und Tat zur Seite.

### 5.2 Technische Umsetzung des Vorhabens und Bau der portablen Technikumsanlage

Die portable Technikumsanlage soll in der Lage sein, Cu-, Au- oder Zn-haltiges Abwasser mittels dem jeweiligen SPOP Konzept zu behandeln. Dazu musste zunächst eine verfahrenstechnische Auslegung des SPOP Prozesses erarbeitet werden. Der Aufbau der pTA erfolgte schrittweise in vier Stufen (Abbildung 1):

- a) Analyse der verfahrenstechnischen Umsetzung des SPOP Prozesses unter Einbeziehen der theoretischen Grundlagen für den Ablauf des Verfahrens, Vergleich der jeweiligen Technik für die Teilabschnitte unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften
- b) Auslegung der pTA und Erstellung eines R&I Fließbilds basierend auf den theoretischen Grundlagen, Festlegen der Rahmenbedingungen und Berücksichtigung der Materialeigenschaften.
- c) Programmierung der Steuerung für die Automatisierung der Abläufe mit LabVIEW und Controllino.



- d) Aufbau der pTA, einschließlich Erstellen von Fertigungszeichnungen, Prüfen der Katalogware, Lieferantenvergleich, Einholen der Angebote, Kostenkalkulation einschließlich Budget-Vergleich.



**Abbildung 1: Planungsphase der pTA: Vom Laboraufbau zur portablen Technikumsanlage.**

Ausgehend vom Laboraufbau mussten für jede Anlagenkomponente diese vier Schritte durchgeführt werden. Zeigte sich bei entsprechender Betrachtung ein Schritt als nicht durchführbar, musste der Ablauf von a) bis d) erneut wiederholt werden.

Nach den ersten Testversuchen mit dem einstufigen SPOP-Prozess müssen die einzelnen Prozessschritte wiederholt überprüft und optimiert werden. Neue Herausforderungen ergaben sich bei einigen scheinbar einfachen Sachverhalten (z.B. Reinigung der Anlage) oder komplexe Wechselwirkungen (u.a. Dosierung / Pumpleistung / Homogenisierung der Lösung). Bei all den Schritten musste wiederholt die Übertragbarkeit der im Labormaßstab erprobten Rezepte zur Rückgewinnung von Kupfer geprüft und weiter ausgearbeitet werden. Das gleiche Vorgehen musste für die Erweiterung der Anlage auf einen zweistufigen SPOP-Prozess angewandt werden.

Um den Laborprozess in ein verfahrenstechnisches Konzept zu überführen, wurden die Prozessparameter spezifiziert und skaliert. Auf Grundlage dessen wurde ein verfahrenstechnisches Fließbild erstellt und Komponenten sowie geeignete Materialien ausgewählt und bestellt. Ende 2017 lag die Planung der pTA (*Meilenstein 2 zum 15.12.2017*) vor. Die Konzeption eines Reaktionsgefäßes zeigte sich als besonders herausfordernd. Es folgte der Bau der portablen Technikumsanlage (*Meilenstein 3 zum 15.03.2018*). Dafür wurden die Bauelemente der pTA in einem rollbaren Gerüst auf 3 Ebenen verbaut, die Behälter eingebaut und verrohrt, die Sensorik und Messtechnik implementiert und die elektrische Verdrahtung vorgenommen. Parallel wurde die Programmierung der Anlagensoftware für die erste Ausbaustufe vorgenommen und die einzelnen Komponenten in Betrieb genommen. Für die Inbetriebnahme der pTA wurden die Geräte justiert und kalibriert und mit Testläufen überprüft. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurden weitere Messtechnik- und Sicherheitselemente in den Anlagenplan aufgenommen. Dafür musste die pTA unter anderem an das Abluftsystem des Gebäudes angeschlossen werden. Damit war die Grundlage für die Versuche im Technikumsmaßstab zur

Rückgewinnung von Cu gelegt und die ersten Testversuche für Cu-Abwasser konnten erfolgreich durchgeführt werden (*Meilenstein 4 zum 01.06.2019*). In der folgenden Zeit wurde stets an der Optimierung der pTA für Cu-Abwasser weitergearbeitet (*Meilenstein 5 zum 01.06.2019*).

Zur Rückgewinnung von Au ist ein zweistufiger SPOP-Prozess nötig. Um dieses Verfahren mit der pTA fahren zu können, wurden Komponenten ausgetauscht und ergänzt (Reaktionsreaktor, Durchlauferhitzer, Rührer, Pumpen, etc). Für die Befestigung der Komponenten am Gerüst der pTA war eine passgenaue Konstruktion durch die hausinterne Werkstatt notwendig. Es zeigte sich, dass die bis dato verwendete Software nicht ohne weiteren Aufwand für den zweistufigen Prozess erweitert werden konnte. Daher musste eine neue Software geschrieben werden, mit der auch der zweistufige Prozess durchführbar war. Damit war die Grundlage zur Rückgewinnung von Au aus Abwasser gelegt und erste Testversuche konnten erfolgreich umgesetzt werden (*Meilenstein 6 zum 15.11.2019*). Zugleich wurden Zn-reiche Abwässer erfolgreich mit der pTA behandelt (*Meilenstein 7 zum 30.11.2020*).

### 5.3 Versuche mit der portablen Technikumsanlage

**Kupfer:** Nach dem Aufbau der pTA wurden im dritten Projektjahr die ersten Fällungsversuche durchgeführt. Diese Versuche wurden zunächst mit einem synthetischen, Cu-haltigen Abwasser durchgeführt. Als Voraussetzung dafür wurden die Reaktionsparameter, die für die Fällungsversuche im Labormaßstab ermittelt wurden, hochskaliert und die Rezepte entsprechend angepasst. Im Anschluss wurde das adaptierte Verfahren auf das reale Cu-haltige Abwasser der Firma Wafa angepasst und optimiert.

**Zink:** Basierend auf den Vorversuchen im Labormaßstab wurde ein synthetisches Zn-haltiges Abwasser auf Sulfatbasis verwendet, um den Einsatz der pTA zu testen. Die Versuche mit pTA verliefen erfolgreich (3. Projektjahr).

**Gold:** Nach der 2. Ausbauphase der pTA wurden die für die Laborversuche entwickelten Fällungsparameter zur Rückgewinnung von Au hochskaliert. Für die Versuche mit der pTA wurde von der Firma Clariant Au-haltiges Abwasser aus der chemischen Katalysatorproduktion zur Verfügung gestellt. Die Versuche mit dem Au-haltigen Abwasser konnten erfolgreich durchgeführt werden (4. Projektjahr).

### 5.4 Laborversuche mit dem SPOP-Prozess

Im Labor wurden kontinuierlich Versuche zur Skalierung des SPOP Prozesses und zur Ausarbeitung eines Durchlaufprozesses durchgeführt. Parallel wurde an der Anwendung von SPOP auf weitere Metallsysteme gearbeitet.

#### Teilprojekt 1: Edelmetallabwasser & kritische Rohstoffe (Au, Ag, Co, P, V)

**Gold und Silber:** Im ersten Projektjahr wurde die erfolgreiche Rückgewinnung von Ag und Au mittels 2-stufigen SPOP-Prozesses veröffentlicht. Anschließend wurde untersucht, wie sich eine chloridreiche Matrix des (Ab-) Wassers auf die Rückgewinnung von Au auswirkt (2. Projektjahr). Nach der Realisierung der 2. Ausbaustufe der pTA wurden verschiedene Experimente mit Au-haltigem Abwasser durchgeführt (4. Projektjahr). Als Grundlage wurde das Abwasser der chemischen Katalysatorproduktion der Firma Clariant, Heufeld, verwendet.

**Vanadium und Phosphor:** In Kooperation mit der Firma Clariant, Heufeld, wurde eine Studie zur Rückgewinnung von V und P aus verbrauchtem Katalysatormaterial durchgeführt. Dafür wurden umfangreiche Lösungs- und Fällungsexperimente vorgenommen (3.- 4. Projektjahr).

**Kobalt:** Als Beispiel für ein kritisches Element wurde Kobalt gewählt, welches u.a. Bestandteil in Batterien und Elektronik ist. Es wurde getestet, inwieweit es möglich ist, Co mit dem SPOP Prozess zurückzugewinnen. Zu diesem Zweck wurde ein synthetisches Co- und Cu-haltiges Abwasser hergestellt, um die Synthese von Co-Oxid zu untersuchen (4. Projektjahr).

### **Teilprojekt 2: Abwasser aus Galvanik, Halbzeugherstellung und Verzinkung (Cu, Ni, Zn, etc)**

**Kupfer:** Cu-haltige Abwässer aus der Galvanik (WAFa, Augsburg) wurden in erster Linie für die Durchführung der Versuche zur Skalierung des SPOP Prozesses verwendet (1. - 2. Projektjahr). Unter anderem wurden das Sedimentationsverhalten der Cu-Partikel sowie ihre Filterfähigkeit nach der Fällung aus Abwässern ermittelt.

SPOP-I Prozess ist als Batchverfahren konzipiert. Daher wurden zusätzlich Experimente mit SPOP-II Prozess durchgeführt, um einen kontinuierlichen Versuchsverlauf (Durchlaufverfahren) zu testen (2. Projektjahr).

**Zink:** Im Vorfeld der Versuche mit der pTA wurden im Labor Fällungsversuche mit Zn aus sulfat-haltigen Medien durchgeführt (2. Projektjahr).

**Nickel:** Erste Testversuche wurden mit synthetischen Ni-haltigen Abwässern und anschließend Versuchsreihen mit Realabwasser aus der Galvanik (WAFa, Augsburg) durchgeführt (3. Projektjahr). Dabei lag der Fokus auf der Charakterisierung des Phasenbestands und der Evaluation von Rückgewinnungsraten. Um die Behandlung der Abwässer sowohl im Batch- als auch im Durchlaufprozess beurteilen zu können, wurden Vergleichsstudien mit dem SPOP-I und dem SPOP-II Prozess durchgeführt.

**Zinn:** In einer Studie wurden Sn-haltiges synthetisches Abwasser sowie ein Real-Abwasser verwendet. Auch hier wurden Vergleichsstudien mit dem SPOP-I und dem SPOP-II Prozess durchgeführt (3. Projektjahr). Das Realwasser wurde von WAFa, Augsburg zur Verfügung gestellt.

### **Teilprojekt 3: Metallrückgewinnung aus Rückständen der Müllverbrennung**

**Zink:** Filteraschen von Müllverbrennungsanlagen enthalten hohe Zn-Gehalte neben Blei (Pb), Cu und Cadmium (Cd). Nach der Anwendung des FLUWA-Verfahrens liegt Zn als Ion in einer extrem salzreichen Lösung vor. Verschiedene Experimente wurden zur Anwendung des SPOP-Verfahrens auf saline Lösungen zur Rückgewinnung von Schwermetallen getestet (1. Projektjahr). Basierend auf den erfolgreichen Ergebnissen wurde ein ZIM-Antrag vorbereitet und beantragt (2. Projektjahr). Nach der Bewilligung des Projekts wurde an der Fällung von Zn und Pb aus hochsalinen Lösungen weitergearbeitet. Fokus lag auf der Erarbeitung von Behandlungsmethoden und der Auslegung des Prozesses auf eine Technikumsanlage in Containergröße (3.-4. Projektjahr). Hierzu wurde der Beitrag verschiedener Prozessgrößen auf die Ausfällung von Zn aus salzreichen Lösungen untersucht und die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen herausgearbeitet. Hierzu ist aktuell ein Patentantrag in Bearbeitung.

**Kupfer:** Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen war die Aschen Cu-reicher Abfälle einer Sondermüllanlage (Infrapark Baselland Sondermüllverbrennung) zu analysieren und mit MVA-Aschen zu vergleichen. Hierzu wurden die Flugaschen chemisch und mineralogisch charakterisiert. Des Weiteren wurde im Cu-Modellsystem die Auswirkung einer salinen Lösungen auf die Anwendung des SPOP-Verfahrens untersucht (4. Projektjahr).

#### Teilprojekt 4: Chromabwasser

**Chrom:** In einem Modellsystem wurden synthetische Cr-haltige Abwässer behandelt, um die prinzipielle Umsetzbarkeit des SPOP Prozesses auf das System Cr zu prüfen (1. Projektjahr). Für die Arbeit mit Cr-haltigen Substanzen müssen jedoch verschärfte Sicherheitsvorkehrungen eingehalten werden. Da die Abzugsleitung unseres Digestoriums nicht durchgehend die Anforderungen erfüllen kann, wurden nur wenige Versuche durchgeführt und das Versuchsprogramm zur Behandlung von Cr-haltigem Abwasser konnte nicht weiterverfolgt werden.

#### Teilprojekt 5: Minenabwässer

Die Übertragbarkeit von SPOP auf Minenabwasser im Sektor Bergbau wurde auf Grundlage des Grubenabwassers der Richmond Mine von Iron Mountain, der größten Cu-Lagerstätte in Kalifornien, getestet. Hierfür wurde im Labor ein synthetisches Abwasser hergestellt und der Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Temperatur, NaOH Konzentration, End-pH-Wert und Alterungszeit auf den Reaktionsablauf bzw. die produzierten Partikel getestet (1.-2. Projektjahr). Anschließend wurden hochkonzentrierte und verdünnte Grubenwässer verwendet und mit dem SPOP Verfahren erfolgreich behandelt.

Die geplante Behandlung Arsen-haltiger Wässer konnte aus Sicherheitsgründen nicht umgesetzt werden. Daher wurde lediglich eine Vergleichsstudie über etablierte Reinigungsmethoden von Arsen (As) durchgeführt (2. Projektjahr).

#### Teilprojekt 6: Behandlung schwermetallbelasteter Feststoffe am Beispiel galvanisierter Kunststoffe

Die Studie bestand aus zwei Schritten: In einem ersten Schritt wurden in einem mehrstufigen Auflösungs experiment die Metallschichten von galvanisierten Kunststoffen selektiv in Lösung gebracht. Hierfür wurden verschiedene Säuren getestet. Anschließend wurden die buntmetallhaltigen Lösungen zur Metallrückgewinnung mittels SPOP Prozess behandelt (1. Projektjahr).

## 6 Zusammenstellung der Gesamtproblematik und bisher bekannt gewordener Ergebnisse auf dem Gebiet der Aufgabenstellung

**Metallhaltige Industrieabwässer** fallen in unterschiedlichen Branchen an. Zu den klassischen Industriemetallen gehören beispielsweise Cu, Ni, Cr, Zn und Eisen (Fe). Die Bandbreite an verwendeten Metallen wächst jedoch mit dem technologischen Fortschritt. Neben Edelmetalle wie Au und Pd steigt der Bedarf an spezifischen Rohstoffen wie z.B. V, P und Co, die aufgrund ihrer hohen wirtschaftlichen Bedeutung und Versorgungsengpässen als kritische Rohstoffe eingestuft werden.

**Metall als Schadstoff:** Grundsätzlich werden metallhaltige Industrieabwässer als Schadstoff betrachtet, da sie eine hohe Toxizität aufweisen. Daher muss das Abwasser vor Einleitung in Gewässer von der Metallfracht gereinigt werden. Bei den herkömmlichen chemisch-physikalischen Aufbereitungstechniken werden i.d.R. pauschale Behandlungsparameter verwendet, wobei eine Überdosierung der Additiva üblich ist. Üblicherweise erfolgt dies in vielen Branchen mittels Zudosierung von Kalkmilch zum Abwasser (Neutralisationsfällung), wodurch die Metalle als Hydroxide ausgefällt werden. Diese Schlämme müssen vor der Entsorgung aufwändig entwässert werden. Die zurückbleibenden Metalle im verdichteten Schlamm werden als Schadstoffe entsorgt. Hierbei gehen die Metalle als Ressource verloren.

Gleichzeitig ist die Versorgung mit Ressourcen immer kritischer, da der Abbau der Primärrohstoffe zunehmend aufwändiger und teurer wird. Auch in Zukunft ist ein steigender Bedarf an metallischen Rohstoffen zu erwarten, der nicht alleine aus Primärlagerstätten gedeckt werden kann. In den letzten Jahren hat es eine Trendwende gegeben, insbesondere was die Sicherung der Versorgung mit kritischen Rohstoffen betrifft. Im Sinne einer effektiven Kreislaufwirtschaft werden zunehmend Quellen von Sekundärrohstoffen gesucht und Techniken zur Rückgewinnung der Metalle entwickelt.

**Behandlung von Abwässern:** Im Allgemeinen werden nasschemische Fällungsmethoden zur Behandlung metallhaltiger Lösungen im Konzentrationsbereich von wenigen Gramm bis 20 g/L angewandt, meist durch Zugabe großer Mengen an Kalkmilch und/oder Natronlauge. In Folge der Anhebung des pH-Wertes werden die Metall-Ionen als Metallhydroxide ausgefällt. Oft werden (polymere) Flockungsmittel zur Eindickung der Suspension zugegeben. Bei dieser Vorgehensweise entstehen hochvoluminöse Schlämme, welche einen vergleichsweise niedrigen Metallgehalt und einen hohen Wasseranteil aufweisen. Mit einer Kammerfilterpresse wird der Hydroxid-Schlamm entwässert. Nach diesem Vorgang liegt der Feststoffgehalt im Filterkuchen < 50 %. Der hohe Wassergehalt dieser voluminösen Schlämme und zugleich verhältnismäßig geringe Anteil der Metalle zum Feststoff hat zur Folge, dass diese hochvoluminösen Hydroxidschlämme i.d.R. nach der chemisch-physikalischen Behandlung (CPB) entsorgt werden.

**Rohstoffpotential der Schlämme:** Nach aktueller Datenlage ist die Recyclingrate der behandelten Schlämme maximal 2% und bis zu 98% der Schlämme werden deponiert. In einer Studie von Heuss-Aßbichler et al. (2016 b) wurde das Ressourcenpotential von Abfällen aus der Galvanik abgeschätzt. Es zeigte sich, dass im Jahr 2013 in Deutschland insgesamt 429 700 Mg Abfälle in Form von Schlamm und Filterkuchen anfielen, die gefährliche Stoffe enthalten (AVV 11 01 09\*) (Destatis, 2015) und die zum Großteil Galvanikschlamm zuzuordnen sind. Mit einem Metallgehalt von durchschnittlich 67 kg/Mg (Danzer & Förster, 1991) haben diese

Schlämme „Erzcharakter“. Basierend auf den Daten wurde das Rohstoffpotential je 50 000 Mg Schlamm abgeschätzt; es liegt für Cu bei 2000 Mg und Ni bei 5300 Mg (Heuss-Aßbichler et al., 2016 b). Der entsprechende Wiederverkaufswert (Schrottwert 2015) wurde auf 7.2 Mio. Euro für Cu und 29.2 Mio Euro für Ni geschätzt (basierend aus Schrottpreis 2015, Heuss-Aßbichler et al., 2016 c, 2016 d).

Dehoust et al. (2016) stellten fest, dass insbesondere in kleineren Betrieben der Oberflächenbearbeitung Abfälle mit einem hohen Metallgehalt anfallen, die für das Recycling geeignet erscheinen. Im Vergleich wird die geringe Gesamtmenge solcher Rückstände pro Betrieb durch die große Anzahl von Betrieben kompensiert. Daher empfehlen die Autoren neue Verfahren zu entwickeln, um den Verlust von Rohstoffen, im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft, zu verhindern.

**Behandlung der Metalle in Lösungen:** Es gibt verschiedene Methoden, um Metall-Ionen aus dem Abwasser zu entfernen. Elektrolyse wird im Allgemeinen für die Abscheidung der Metalle aus der wässrigen Lösung eingesetzt. Hierfür ist jedoch eine Mindestkonzentration der Metalle in der Lösung notwendig. Die Methode ist anfällig für Störfaktoren; daher werden weitere Methoden wie Adsorption, Membranfiltration, Koagulation oder Flotation eingesetzt, um vorab Störgrößen in der wässrigen Lösung zu entfernen bzw. das Wasser aufzukonzentrieren. Weitere Methoden wie der Ionenaustausch müssen nachgeschaltet werden, da die Metalle elektrochemisch nicht vollständig aus dem Abwasser entfernt werden können. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Energiebedarf. Ionenaustausch ist eine bewährte Methode, um metallhaltige Wässer zu behandeln. Dieses Verfahren wird meist für niedrig konzentrierte Abwässer als letzter Schritt der Abwasserbehandlung eingesetzt. Nach einer gewissen Zeit müssen die Austauschharze regeneriert bzw. entsorgt werden. Nachteil dieser Methode sind die relativ hohen Kosten, durch Austausch und Entsorgung der Säulen.

**Abwasser als Ressource für Metalle:** Die Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern wird bisher als unwirtschaftlich vernachlässigt. In Abwässern können die Metalle als gelöste Metall-Ionen oder in komplexierter Form vorliegen. Daher haben die Metalle im jeweiligen Abwasser ein individuelles chemisches Verhalten und ihre Fällung als Oxid oder nullvalentes Metall kann somit nicht pauschal mit einem einzigen standardisierten Verfahren realisiert werden.

Mithilfe von SPOP sind die Rückgewinnungspotentiale der Metalle aus dem Abwasser sehr hoch, da die bisher ermittelten Rückgewinnungsraten der Elemente stets  $> 99\%$  sind. Darüber hinaus entfällt hierdurch der Transport und die Entsorgung der anfallenden voluminösen Hydroxid-Schlämme und Filterkuchen, wodurch sowohl die Umwelt als auch die Finanzen der Unternehmen in erheblichem Maße entlastet werden.

Um Industrieabwässer als Rohstoffquelle für Sekundärrohstoffe erschließen zu können, müssen jedoch die Parameter für die Fällung der einzelnen Metalle und der jeweiligen Produktphasen ermittelt werden. Aus diesem Grunde stellt der SPOP-Prozess kein Patentrezept dar. Die Ermittlung der Reaktionsparameter und deren Anwendung auf Industrieabwässer ist das Kernstück des SPOP Prozesses. Je nach Reaktionsbedingung und der gewünschten Produktphase müssen die Reaktionsparameter angepasst werden.



## 7 Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

### 7.1 Verfahrenstechnische Methoden

Im Labormaßstab wurden Versuche im Cu,- Au,- Zn,- Ni,- Sn-, Pd-, Co-, und V-P-System durchgeführt, um die Reaktionsparameter (Temperatur, End-pH Wert, Fe-Zugabe und Alterungsbedingung) für jeweiligen Metall-Systeme zu erarbeiten. Die relevanten Fällungsparameter wurden für Reaktionsvolumina zwischen 100 und 250 ml ausgearbeitet.

Für die Hochskalierung des Prozesses mit der portablen Technikumsanlage (pTA) und damit für den automatisierten Betrieb wurden zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt, um die prozessbestimmenden Parameter zu ermitteln und für Cu, Zn und Au-haltiges Abwasser die jeweils optimalen Bedingung für die jeweilige Rezeptur zu erarbeiten. Dazu gehören u.a. die Beiträge der Alkalisierungsgeschwindigkeit, Rührgeschwindigkeit im Reaktor und Fließgeschwindigkeit des Prozesswassers in Abhängigkeit vom Reaktionsvolumen. Die Reaktionskinetik ist ebenfalls entscheidend für die Bildung der jeweiligen Metallverbindungen.

Ziel war es, für die jeweilige Produktphase die optimale Bedingung im Reaktor herzustellen. Dazu muss das Reaktionsvolumen, der Reaktordurchmesser, der Durchmesser des Rührers, der Abstand des Rührers zum Behälterboden, die Rührgeschwindigkeit und Viskositätsänderungen während der Reaktion berücksichtigt werden. Es wurden zahlreiche Fällungsversuche sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab durchgeführt, um den Anteil an Hydroxid bei der Umsetzung des SPOP-Verfahrens möglichst klein zu halten und damit eine optimale Bedingung für die Rückgewinnung von Metallen aus verschiedenen Abwässern zu erarbeiten. Darüber hinaus wurden Versuche zur Entwicklung eines kontinuierlichen Reaktionsablaufs durchgeführt. Die im Modellsystem erarbeiteten Ergebnisse wurden auf reale Industrieabwässer übertragen. Eine Herausforderung war stets die Wirkung von Störstoffen im Realabwasser zu berücksichtigen, um den Ablauf zu optimieren. Hierbei mussten die verschiedenen Prozessparameter, wie beispielsweise Fließgeschwindigkeit, Alkalisierungsgeschwindigkeit, Dosiergeschwindigkeit und Rührgeschwindigkeit neu erarbeitet und angepasst werden.

### 7.2 Analytische Methoden - Wasseranalytik

Die Metallkonzentrationen vor und nach der Behandlung des Abwassers mit SPOP wurden mit Hilfe eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS 7800 von Agilent) untersucht. Die Messungen wurden von den Stadtwerken München durchgeführt. Die Anionen, Chlorid und Sulfat, wurden mit einem Ionenchromatographen (IC) am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der LMU durchgeführt. Die Kenntnis über die gesamte Zusammensetzung der realen Abwässer ist wichtig, um die Parameter für die Phasen zu bestimmen, die potenziell mit dem SPOP-Prozess synthetisiert werden sollen.

Die Zusammensetzung der Lösungen waren teilweise komplex und damit schwer zu analysieren. Für Messwerte mit einer relativen Standardabweichung (RSD) < 3 % wurde keine Messabweichung berechnet. Bei einem RSD zwischen 3-7 % ist die Abweichung von der realen Konzentration so hoch, so dass diese rechnerisch zu ermitteln ist. Bei einem Messwert mit einem RSD > 7 % wurde die Probe neu präpariert und gemessen.

Nach der Behandlung der Abwässer wurden die Rückgewinnungsraten  $R$  der Metalle in [%] wie folgt berechnet:

$$R [\%] = 100 - (C_{treat}/C_{ini} * 100).$$

Dabei ist  $C_{treat}$  die Konzentration des Metalls im behandelten Abwasser und  $C_{ini}$  die Konzentration des Metalls im initialen Abwasser.

### 7.3 Festkörperanalytik

Zur Charakterisierung der Fällungsprodukte wurden Röntgendiffraktometrie (XRD), Fourier-transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) einschließlich Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet.

**Röntgendiffraktometrie (XRD):** Zur Bestimmung der kristallinen Phasen in den Fällungsprodukten wurde routinemäßig XRD angewendet. Die Wellenlängen von Röntgenstrahlen liegen in der gleichen Größenordnung wie die Gitternetzabstände von Kristallen. Pulver-Röntgendiffraktometrie basiert auf der Beugung monochromatischer, elektromagnetischer Wellen auf den Gitternetzebenen der regellos verteilten Kristallen. In Abhängigkeit vom Winkel des einfallenden Röntgenstrahls und der gemessenen Intensität des Beugungsstrahls entsteht ein Diffraktogramm mit den für die jeweilige Phase charakteristischen Reflexen.

Die Messungen wurden am Gerät XRD 3003 TT von General Electric Seifert am Institut für Kristallographie der LMU München durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Kupferanode mit einer Spannung von 40 kV und einer elektrischen Stromstärke von 40 mA betrieben. Die Datenauswertung wurde mit der Software Match!3 und Match!2 durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den Referenzdatenbanken der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) und der Crystallographic Open Database (COD) abgeglichen.

**Fourier-transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR):** Um die nicht-kristallinen Phasen in den Fällungsprodukten nach dem SPOP Prozess zu bestimmen, wurden alle Proben mittels FTIR untersucht. Für die Messungen wurden die Geräte Equinox TGA-IR von der Firma Bruker am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie und das GladiATR von PIKE Technologies am Institut für Kristallographie der LMU verwendet. Die Proben wurden 64-mal im Wellenzahlbereich  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  gescannt.

#### **Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive**

**Röntgenspektroskopie (EDX):** Um die Morphologie und den chemischen Bestand der Feststoffproben zu analysieren, wurden REM und EDX Messungen durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden die Proben mit Kohlenstoff (seltener mit Gold) und einer Dicke von 6 nm bedampft.

Für die Aufnahmen wurde das Analytical Scanning Electron Microscope SU 5000 Schottky FE-SEM von Hitachi am Department für Geo- und Umweltwissenschaften verwendet.



## 8 Während der Durchführung des Vorhabens der Universität bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Der SPOP Prozess ist den chemischen Fällungsverfahren zur Reinigung von metallbelasteten Abwässern zuzuordnen. Weitere universitäre Arbeitsgruppen mit einem ähnlichen Prozess sind uns nicht bekannt. Es wird allerdings Forschung im Bereich des Re- bzw. Upcyclings von Schlämmen der Hydroxidfällung betrieben. In einer Studie von 2020 (Liu et al., 2020) wurden Fe-, Co-, und Cr-haltige Galvanikschlämme hydrothermal behandelt und im Anschluss als Adsorptionsmittel für Zn-, Cu-, Ni- und Co-haltiges Abwasser der Galvanik eingesetzt.

## 9 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse und ihrer praktischen Anwendbarkeit

Die im Forschungsprojekt erzielten Ergebnisse sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

### 9.1 Das SPOP-Cycle Konzept

Abbildung 2 stellt das Konzept des SPOP Verfahrens dar. Abwässer mit niedriger ( $< 1 \text{ g/L}$ ) und hoher Metall-Konzentration (bis zu  $25 \text{ g/L}$ ) können effizient behandelt und gleichzeitig das Wasser effektiv gereinigt werden. Die als Oxide anfallenden Metalle haben eine hohe spezifische Dichte bei vergleichsweise geringem Volumen. Im Idealfall sind die Fällungsprodukte frei von Hydroxiden. Somit können die im Rückstand angereicherten Metalle als Sekundärrohstoff metallurgisch verwertet werden oder haben gar das Potential als Nanopartikel eine marktfähige Anwendung zu finden. Das gereinigte Abwasser erfüllt in der Regel die Kriterien zur Direkt- oder Indirekteinleitung; auch eine Rückführung als Prozesswasser ist möglich.



Abbildung 2: Prinzip des SPOP-Cycle Konzepts.

## 9.2 Technologieentwicklung: Vom Laboraufbau zur portablen Technikumsanlage

Im Rahmen des Projektes ForCycle 1 entwickelte die AG Heuss das SPOP Verfahren auf der Basis des Ferritverfahrens, welches in den 80-er Jahren zur Reinigung von geringfügig mit Schwermetallen belastetem Laborwasser entwickelt wurde (Tamura et al., 1991). Basierend auf den ersten Erkenntnissen für Cu wurde in der AG Heuss der Prozess für weitere Elemente ausgeweitet. Mit der Spezifischen Produkt-Orientierten Präzipitation wurden eine Reihe von Behandlungsrezepturen erarbeitet.

**Reaktionsparameter:** Für den SPOP Prozess wird die Zusammensetzung des Abwassers vor und nach der Behandlung analysiert. Ein besonderer Aspekt stellt neben pH-Wert des Abwassers und dessen Temperatur die Zusammensetzung der Matrix dar (Gehalt an Cl, SO<sub>4</sub>, Komplexbildner, Organik), da diese den Prozess entscheidend beeinflusst. Auf Grundlage der Abwasseranalyse werden die Behandlungsparameter festgelegt. Diese sind:

- Fe-Zugabe bzw. Molverhältnis Fe/NE Metall
- Reaktionstemperatur (20 – 90 °C)
- End-pH-Wert (8.5 – 11)
- Alkalisierungsrate
- Alterungszeit (keine – 24 h)
- Alterungstemperatur (Raumtemperatur – 110°C)

**Grundkonzept** des SPOP Verfahrens wurde von Johannes Knof in einer Masterarbeit verfahrenstechnisch ausgearbeitet; es ist in Abbildung 3 dargestellt. Für die Übertragung der Versuchsanordnung auf eine portable Technikumsanlage mussten grundsätzliche verfahrenstechnische Prinzipien angewendet werden (Schwister, 2010). Die verwendbaren Materialien mussten hinsichtlich ihrer Stabilität evaluiert werden (TyssenKrupp, 2013) und geeignete Sensoren ermittelt werden (Hesse und Schnell, 2014; Tränkler und Reindl, 2014). Auch industriennahe, prozess-technologische Vorgehensweisen und etablierte Methoden wurden für die Konzeption und Optimierung herangezogen (Dietrich, 2017). Ein wichtiger Bestandteil der technischen Literatur stellten die Datenblätter aller in der Auswahl stehenden technischen Komponenten dar (Knof, Masterarbeit 2017).

Im **Einstufen-Prozess** (Abb. 3 oben) wird zunächst das Abwasser temperiert. Sobald die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht ist, wird das Abwasser in den Reaktionsreaktor weitergeleitet. Dort wird optional Fe-Lösung zugeleitet. Die Alkalisierung durch Zugabe von NaOH erfolgt bis zum Erreichen des End-pH-Wertes. Damit wird die Fällungsreaktion eingeleitet. Anschließend findet die Partikel-trennung statt, indem gereinigtes Wasser vom gefällten Metalloxid getrennt werden. Im **Mehrstufen-Prozess** (Abb. 3 unten) werden in der ersten Stufe die Partikel unmittelbar nach Zugabe der Eisenlösung abgetrennt. Anschließend erfolgt in der zweiten Stufe nach der Alkalisierung und ggf. Alterung der Rückstände eine weitere Partikelabtrennung. Für Au-haltige Lösungen wurde der Zweistufen-Prozess entwickelt.

**Einstufenprozess:****Mehrstufenprozess:**

**Abbildung 3: Grundkonzept von SPOP-Cycle (Einstufen-Prozess) und ihre Modifikation zu einem Mehrstufen-Prozess. Der Einstufen-Prozess wird zum Beispiel für die Aufbereitung von Cu- und Zn-haltigen Rohwässern genutzt und der Mehrstufen-Prozess für Au-haltige Abwässer (Quelle: Knof, Masterarbeit, 2017).**

**Prozessablauf mit der pTA:** Um den SPOP-Prozess mit der pTA betreiben zu können, müssen folgende technische Bedingungen berücksichtigt werden:

- Ablauf der Prozessschritte je nach Rezeptur (siehe Abb. 3 *Grundkonzept*)
- Überwachung der kritischen Steuerungsparameter (online)
- Temperierung des Rohwassers
- Zudosieren der Chemikalien
- Alkalisierung der Lösung
- Abtrennung der gefällten Partikel, u.a. durch Sedimentation
- Ausleiten des gereinigten Wassers
- Ggf. Beschickung der Partikel mit einer Suspension in einem Alterungstank

Die automatische Steuerung des Systems während des gesamten Prozesses ist unerlässlich. Es ist jedoch notwendig, dass die Möglichkeit besteht, jederzeit manuell einzugreifen.

**Aufbau der pTA:** Das Ergebnis der verfahrenstechnischen Beurteilung des SPOP Prozesses ist in Abbildung 4 dargestellt.

**(I) Vorbereitung:** Das Rohwasser wird in einem Behälter in der Anlage gelagert. Von dort wird es in einen Durchlauferhitzer (mit 10 L Fassungsvermögen) geleitet und auf Reaktionstemperatur gebracht.

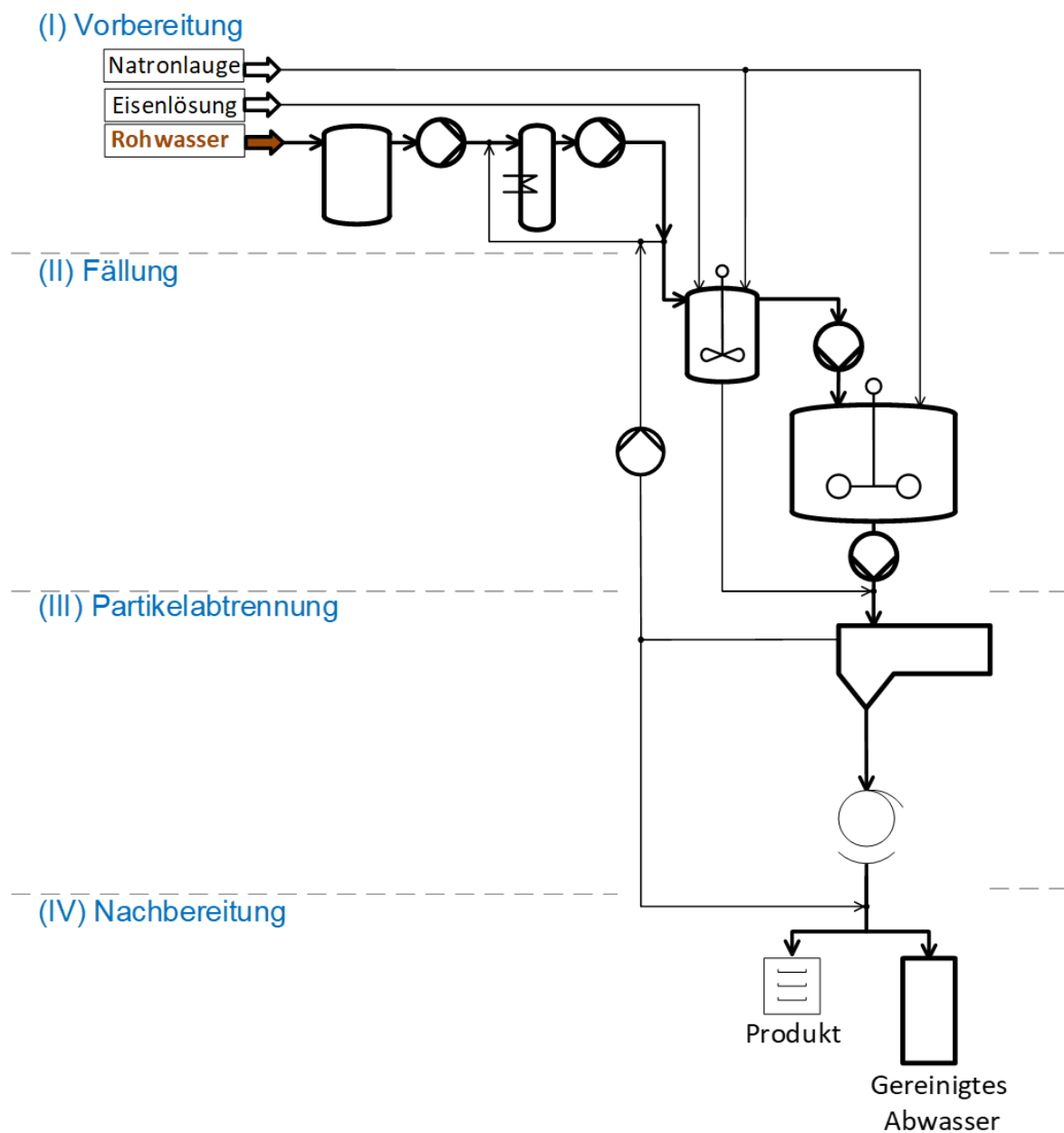
**II) Fällung:** Bei diesem Vorgang werden die gelösten Ionen gefällt. Über eine Pumpe wird das Rohwasser in den Reaktionsreaktor (Fassungsvermögen bis zu 1,5 L) geleitet. Hier wird während permanenter Durchmischung mittels eines mechanischen Overhead-Rührers das Abwasser chemisch behandelt. Optional wird Fe-Lösung zugeleitet. Anschließend wird das Fällungsmittel Natronlauge zudosiert. In diesem Schritt ist das Erreichen des gesetzten pH-Werts essentiell und muss kontinuierlich überwacht werden. Der pH-Wert muss für einige Minuten unter Rühren konstant gehalten werden. Dies kann entweder im Reaktionsreaktor erfolgen oder in einem separaten Behälter.

**(III) Partikelabtrennung:** Die gefällten Partikel werden im Sedimentationsbecken gesammelt und sedimentieren sich ab.

**(IV) Nachbereitung:** Die überstehende klare Flüssigkeit wird getrennt vom Fällungsprodukt gesammelt. In der aktuellen Lösung erfolgt die abschließende Filterung unter (optionale) Waschung des Fällungsprodukts über einen Faltenfilter.

Folgende prozessrelevante Parameter können kontinuierlich mit der Anlage überwacht werden:

- Füllstand (3 von 9) Behältern
- pH-Wert im Reaktor
- Redox Zustand im Reaktor
- Fließgeschwindigkeit aller Pumpen
- Rührgeschwindigkeit (0 – 2000 rpm) im Reaktor und Stat-Behälter
- Reaktionstemperatur (max. 60°C) im Durchlauferhitzer und im Reaktor



**Abbildung 4: Verfahrenstechnische Lösung des SPOP-Prozesses für die portable Technikumsanlage (Quelle: Knof, Masterarbeit, 2017) Die Behälter, Schläuche und Komponenten der SPOP Technikumsanlage sind darauf ausgelegt, stark saure (ca. pH 2) bis stark basische Medien (ca. pH 12) zu prozessieren.**

Als Sicherheitsmaßnahmen wurden folgende Komponenten in die pTA integriert:

- ein Sensor zur Überwachung der Abluft
- zwei Überlaufsensoren für Leckage mit akustischem Signal
- eine Hülle für Spritzwasser
- zwei Notaus-Schalter, am Gerüst der pTA.

**Steuerung:** Ein eigener Arbeitsabschritt stellte die Automatisierung des Prozessablaufs dar. Die pTA wird mittels der Steuerungseinheit Controllino und dem Steuerungsprogramm LabVIEW angesprochen. Dazu wurde das Add-on LINX von Makerhub in LabVIEW eingefügt. Um die Steuerung der Technikumsanlage direkt vom Computer aus durchführen zu können, wurden folgende Software und Treiber installiert:

- Arduino IDE (mit installierter Controllino Bibliothek, LINX Bibliothek und Controllino-Bords)
- LabVIEW2016 mit LINX Add-on
- Ni-VISA1600
- Treiber für Mega2560
- Erweiterte LINX Firmware auf entsprechendem Controllino (Custom Controls).

Zur Erschließung aller Möglichkeiten der Steuerungseinheiten, musste die zur Verfügung stehende Firmware von LINX durch selbst erstellte Custom Controls erweitert werden. Diese wurden mit Arduino-DIE programmiert, auf dem Controllino gespeichert und können mit LabVIEW abgerufen werden. Mit ihnen können Funktionen durchgeführt werden, welche nicht von LINX vorgesehen sind.

### 9.3 Durchlaufsystem (SPOP II)

Der SPOP Prozess wurde ursprünglich als Batch Prozess konzipiert. Es stellte sich immer wieder die Frage, ob mit SPOP größere Mengen an Abwasser behandelt werden könnten, da manche Abwässer kontinuierlich anfallen und somit durchgehend behandelt werden müssen. Um zu testen, ob mit dem SPOP Verfahren auch ein kontinuierlicher Ablauf im Sinne eines Durchlaufsystems (SPOP II) realisierbar ist, wurden vergleichende Studien mit Cu, Zn, Ni und Sn durchgeführt.

Ziel der Untersuchungen war es, die Effizienz der beiden Prozesse, des Batch Prozesses (SPOP I) und des Durchlaufprozesses (SPOP II), zu ermitteln, um diese hinsichtlich der Rückgewinnungsraten und der Fällungsrückstände vergleichen zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass auch mit SPOP II Metalle als Oxide zurückgewonnen werden können.

**Kupfer:** Es wurden Versuchsreihen mit zwei unterschiedlichen Mengen an Fe-Zugaben durchgeführt. Mit dem SPOP II Verfahren wurde stets Cu als Oxid zurückgewonnen.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein molares Verhältnis Fe:Cu = 2:1 gewählt. Als Hauptphase fiel Kupferferrit ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) mit geringerem Anteil Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) an. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde ein molares Verhältnis Fe:Cu = 1:1 eingestellt, um Delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ) herzustellen. Diese Phase hat eine höhere Kupferkonzentration als Kupferferrit; generell ist das Interesse an der Herstellung von Delafossit aufgrund der vielen technischen Anwendungen, u.a. als Gassensor, groß. Laut

Literatur ist eine Synthese von Delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ) unter  $90^\circ\text{C}$  nicht möglich. Mit SPOP I (Batch-Verfahren) ist die Synthese von Delafossit möglich, wenn auch kompliziert, da der Ablauf des Verfahrens strikt eingehalten werden muss. Mit der Versuchsanordnung von SPOP II hingegen ist die Synthese von Cu-Delafossit bei Temperaturen  $< 90^\circ\text{C}$  mit anschließender Alterung einfacher umzusetzen.

**Zink:** Im Zink-System ist es uns ebenfalls gelungen mit dem SPOP II Verfahren Zink reinphasig als Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) rückzugewinnen. Die Fällungsreaktionen wurden bei  $40^\circ\text{C}$  durchgeführt.

**Nickel:** Es wurden Versuche mit synthetischem Ni-Abwasser und mit Galvanikabwasser der Firma Wafa durchgeführt. Mit beiden Verfahren, SPOP I und SPOP II, konnte das behandelte Abwasser die Grenzwerte für Ni zur Einleitung einhalten. Bei der gefällten Phase handelt es sich um Trevorit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) mit geringerem Anteil an Ni-Fe-Hydroxiden (Appel, Bachelorarbeit 2019). Somit können beide Prozesse, SPOP I und SPOP II, zur Rückgewinnung von Ni angewendet werden.

**Zinn:** Es wurden Versuche mit synthetischem, Sn-haltigem Abwasser und mit Abwasser aus dem Aktivatorbad der Firma Wafa durchgeführt. Die Feststoffanalyse des Realabwassers zeigte, dass sowohl mit SPOP I als auch mit SPOP II Sn in Form von Jeanbandyit ( $\text{FeSnO}(\text{OH})_5$ ) gefällt werden kann (Zwerschke, Bachelorarbeit 2019). Die Struktur von Jeanbandyit ist sehr flexibel und anstatt Fe können verschiedene Buntmetalle in die Struktur einbaut werden. Es fällt auf, dass die Qualität der Präzipitate aus dem Realabwasser im Vergleich zum synthetischen Abwasser deutlich besser ist, da die Phasen eine bessere Kristallinität und Phaseneinheit aufweisen. Sowohl SPOP I als auch SPOP II können zur Rückgewinnung von Sn aus diesem Realabwasser angewendet werden.

## 9.4 Laborversuche mit dem SPOP-Prozess

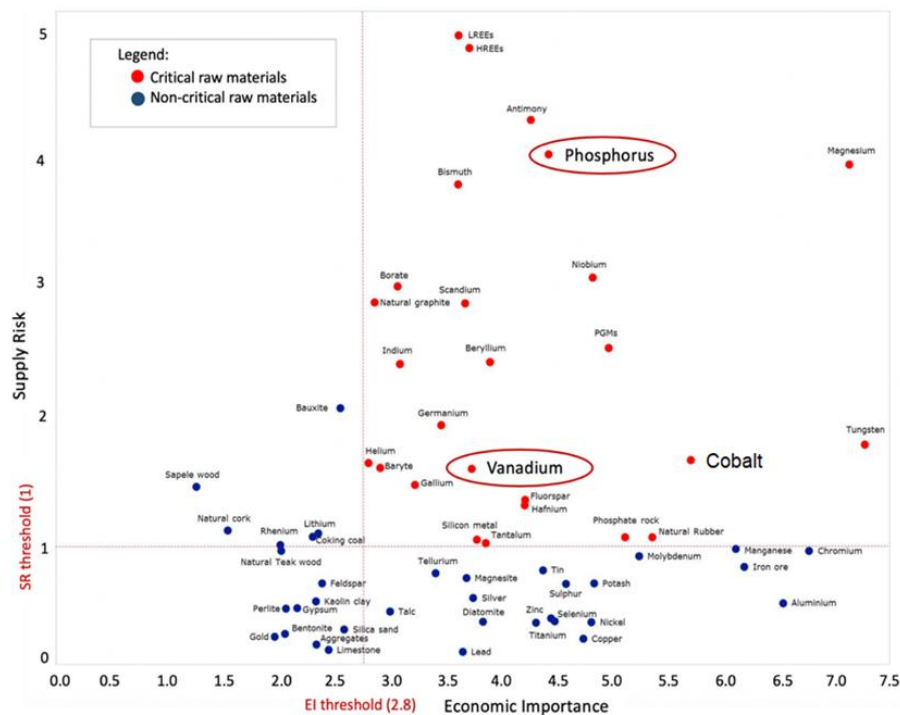
### Teilprojekt 1: Edelmetallabwässer und kritische Rohstoffe (Au, Ag, Co, P, V)

Die Edelmetalle wie Au und Ag und ihre effiziente Rückgewinnung sind allein aufgrund ihres Marktwertes sehr interessant. Daher wurde Au für die technische Umsetzung von SPOP-Prozess mit der pTA ausgewählt. Für alle Industrienationen hat die Versorgungssicherheit mit kritischen Elementen höchste Priorität. Abbildung 5 zeigt die kritischen Rohstoffe für die ein Versorgungsrisiko in der Zukunft prognostiziert wird.

Für unsere Untersuchungen haben wir exemplarisch die Elemente V, P und Co herausgegriffen und in verschiedenen Studien die Fällung dieser Elemente aus wässrigen Lösungen untersucht.

**Gold & Silber:** In einem Teilvorhaben wurde ein zweistufiger SPOP-Prozess für die Rückgewinnung von Au entwickelt (John et al., 2019). Das Au-haltige Abwasser stammte aus der chemischen Katalysatorproduktion. In einem ersten Schritt wird Au als gediegenes Metall in Rosettenform zurückgewonnen, welches gleich abgefiltert wird. Das verbleibende Fe wird im Anschluss als Ferrit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bzw. Goethit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) separat aus dem Abwasser gefällt. Die Rückgewinnungsraten lagen jeweils bei 99.99 %. Damit konnte ein Prozess entwickelt werden, welcher ermöglicht Au und Ag elementar und reinphasig rückzugewinnen.

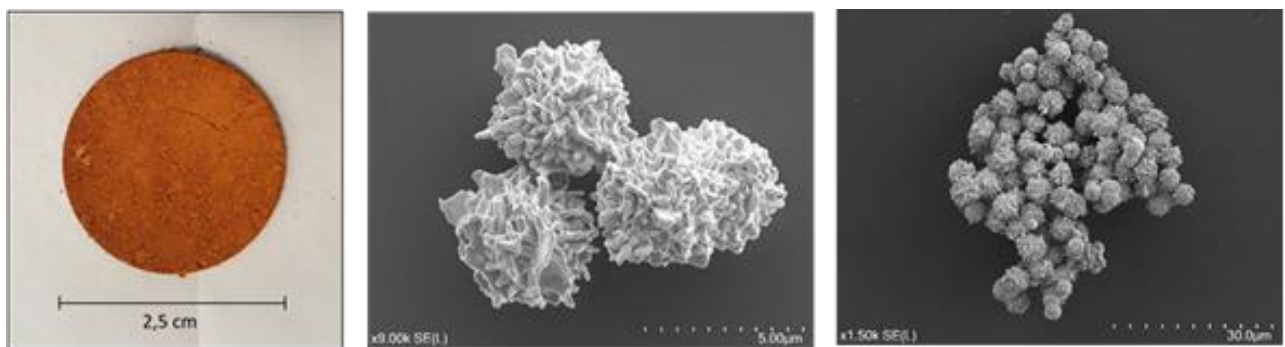




**Abbildung 5: Liste der kritischen Rohstoffe nach der Europäischen Kommission. Quelle: European Commission. (2017). Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Critical Raw Materials Factsheets.**

Die Übertragbarkeit des SPOP-Prozesses auf reale Abwässer sollte mit einer Au-haltigen Lösung aus der chemischen Katalysatorproduktion demonstriert werden. Eine besondere Herausforderung stellte die salzreiche Zusammensetzung dieser Lösung dar. Die erfolgreiche Rückgewinnung von Gold zeigte, dass der hohe Salzgehalt sich nicht als negativ für die Wirksamkeit des Verfahrens auswirkt (Di Cesare, Bachelorarbeit, 2018).

Mit der portablen Technikumsanlage wurde Au-haltiges Abwasser aus der chemischen Katalysatorproduktion behandelt. Hierfür wurde Au-haltiges Abwasser von Clariant, Heufeld, zur Verfügung gestellt. Au wurde in allen Versuchen zu 99.9% als nullvalente Phase zurückgewonnen. Abbildung 6 zeigt das Ergebnis dieses Experimentes, das zurückgewonnene Gold.



**Abbildung 6: a) Zurückgewonnenes Gold nach der Anwendung des mehrstufigen SPOP-Verfahrens; b) und c) SEM Aufnahmen der bis zu 5 µm großen, rosettenförmigen Gold Agglomerate.**

Die REM-Aufnahmen zeigen die Au-Partikel in Form von Rosetten, die gut agglomeriert und daher gut filtrierbar sind. Die Rückgewinnung des Fe erfolgt in einem zweiten Schritt. Analog zu den Ergebnissen aus den Laborversuchen wurde das Fe als Magnetit bzw. Goethit ausgefällt. Der Anteil an Fe-Hydroxiden lässt sich durch Alterung für einen Tag bei 60°C deutlich reduzieren.

Die Rückgewinnung von Au mit der pTA verlief erfolgreich und damit konnte die Anwendbarkeit des im Labor entwickelten Prozesses zur Rückgewinnung von Au in einem automatisierten Betrieb demonstriert werden.

**Vanadium & Phosphor:** Vanadium-Phosphor-Oxid („VPO“) Katalysatoren werden zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase eingesetzt. Diese werden nach einer gewissen Zeit routinemäßig ersetzt und entsorgt. Es stellte sich die Frage, ob die verbrauchten Vanadium-Phosphor-Oxid („VPO“) wieder recycelt werden können. In einer Studie (Weichselgartner, Masterarbeit 2020) wurden zwei Schritte eingehend untersucht:

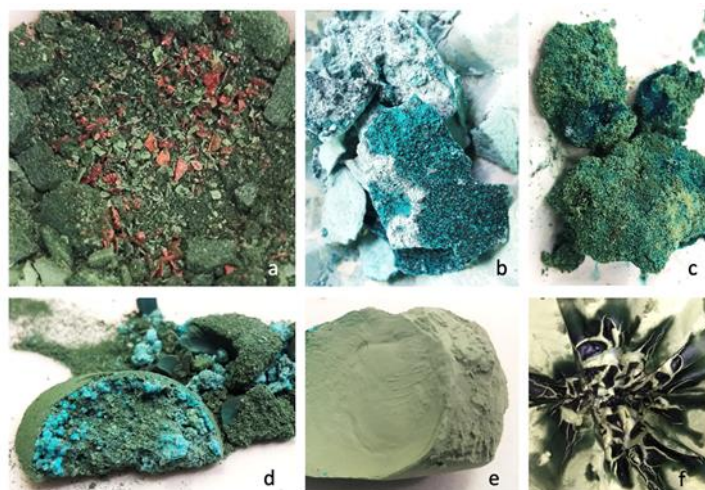
**1) Lösungsexperimente:** Zunächst musste das Material in Lösung gebracht werden. Im Labor von Clariant Heufeld wurde eine Reihe von Lösungsexperimente durchgeführt, indem verschiedene Lösungsmittel in Einsatz kamen. Abbildung 7 zeigt das Ausgangsmaterial und die hergestellte VPO-Lösung. Die größte Fraktion an gelöstem Katalysatormaterial (91 %) konnte durch Kochen mit 6 molarer Schwefelsäure bei 120°C für 17 h erreicht werden.



**Abbildung 7: Auflösung des V-P-haltigen Katalysators mittels Schwefelsäure oder Oxalsäure. Bilderquellen: Links: <https://www.clariant.com/de/Solutions/Products/2019/04/15/08/29/SynDane-Series>. Rechts: Masterarbeit Natalie Weichselgartner 2020.**

**2) Fällungsexperimente:** Für die Fällungsversuche wurde Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) als Fällungsmittel eingesetzt, um Na als Kat-Gift zu vermeiden. Hierfür wurden die Lösungen mit den höchsten V- und P- Konzentrationen als Ausgangslösung verwendet. Für die verschiedenen Versuchsreihen wurden unter Berücksichtigung der Ausgangskonzentration und Kontrolle der Redoxbedingungen die Parameter pH, Reaktionstemperatur und Alterungsbedingung variiert. Die höchsten Rückgewinnungsraten von V (99.6%) und P (97.3 %) wurden bei einem End-pH-Wert 4.5 und einer Reaktionstemperatur von 30°C sowie einer Alterung bei Raumtemperatur für drei Tage erreicht. Die Varianz der Fällungsprodukte ist in Abbildung 8 zu sehen.





**Abbildung 8: V-P-haltige Phasen der Fällungsexperimente. Die Fällungsprodukte erfüllen teilweise die Kriterien als Ausgangsmaterial für die Katalysatoren. Bildquelle: Masterarbeit Natalie Weichselgartner, 2020.**

Die Phasencharakterisierung zeigte eine systematische Variation der V- und P-Verbindung in Abhängigkeit der gewählten Parameter. Zum Teil erfüllen die Fällungsprodukte die Kriterien als Ausgangsmaterial für die Katalysatoren, so dass dieser Ansatz Potential hat, weiter verfolgt zu werden.

**Kobalt:** Co ist u.a. ein Schlüsselement in Lithium-Ionen-Batterien. Für die Untersuchungen wurde ein synthetisches Abwasser hergestellt, um die Experimente im Modellsystem System Co-Fe-Cu durchzuführen. Co und Cu kommen in verschiedenen Wertigkeiten vor (z.B.  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) und treten häufig zusammen in Primärlagerstätten auf. Um die Redox-Bedingungen zwischen Co und Cu zu untersuchen und zu prüfen, ob die Bildung von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  durch die Anwesenheit von Cu begünstigt ist, wurde der Einfluss von Cu auf die Fällung von Co untersucht (Engels, Bachelorarbeit 2020). In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen konnten unterschiedliche Phasen synthetisiert werden. In Verbindung mit Fe konnte Co-Ferrit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) (Kobalteisenstein) hergestellt werden. Dieses ist u.a. wegen seiner superparamagnetischen Eigenschaften technisch interessant. Als weitere Phasen konnten sowohl Co-Oxid und Cu-Oxid detektiert werden. Sowohl Co als auch Cu konnten in keiner hydroxydischen Phase detektiert werden. Die Rückgewinnung von Co im System Fe-Co-Cu konnte somit erfolgreich durchgeführt werden. Die Bildung von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, sodass der Einfluss von Cu auf die Co-Oxid Bildung nicht bestätigt werden konnte.

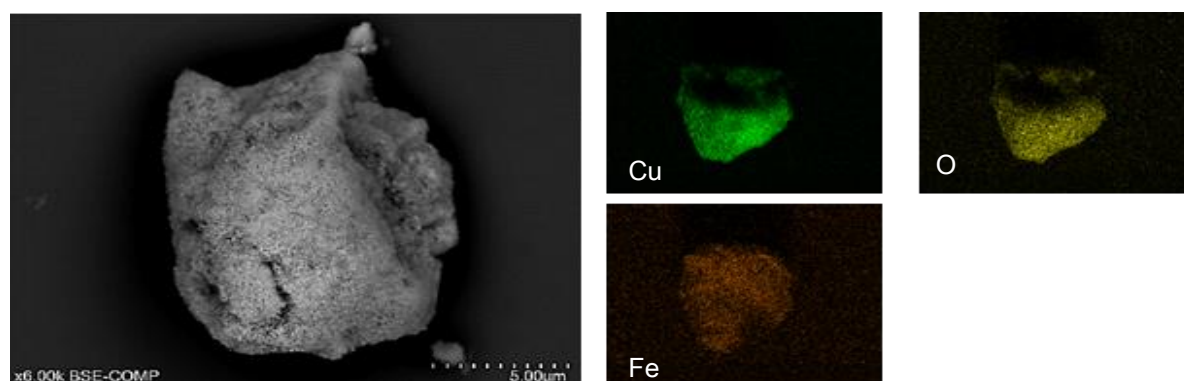
### Teilprojekt 2: Abwasser aus Galvanik, Halbzeugherstellung und Verzinkung (Cu, Ni, Zn, etc)

Im Projekt ForCycle I wurden vorrangig Abwässer aus der Galvanik behandelt. Dabei wurde im Labor ein Batch-Prozess zur Rückgewinnung von NE-Metallen als Oxid oder metallische Phasen aus wässrigen Lösungen entwickelt. In diesem Projekt wurde ein alternatives Fällungsverfahren, welches das Potential zu einem Durchlaufverfahren hat, im Labormaßstab entwickelt und getestet. Zusätzlich wurden zahlreiche Versuche zur Skalierung im Cu-System durchgeführt, um die notwendigen Kenngrößen für die Umsetzung von SPOP mit der pTA zu erarbeiten.

**Kupfer:** Im Folgenden werden einige Beispiele für die Bedeutung, die Kenngrößen zu erfassen, genannt: Um das Sedimentationsverhalten der Partikel zu bestimmen, wurden Fällungsversuche mit Cu-haltigen Galvanikabwasser durchgeführt. Es zeigte sich, dass der überwiegende Teil der Phasentrennung innerhalb den ersten 20 min erfolgt. In der Folgezeit (bis ca. 1 h) wurde keine weitere Sedimentation beobachtet. Es ist zu prüfen, inwieweit dies beschleunigt werden kann. Außerdem zeigte sich, dass während des Versuchs die Viskosität der Lösung steigt. Dies ist kritisch, da die Abnahme der Drehzahl der Rührgeschwindigkeit eine Erhöhung der Natronlaugenzugabe bewirkt. Um eine konstante Durchmischung im Reaktor zu gewährleisten, muss daher die Rührgeschwindigkeit im Reaktor dynamisch angepasst werden.

Mit der pTA wurde erst ein synthetisches Cu-haltiges Abwasser behandelt, und die richtigen Rezepturen ausgearbeitet. Nach der Anpassung der verschiedenen Parameter wurde ein Realabwasser aus dem Cu-Spülbad der Galvanik verwendet, die von der Firma Wafa, Augsburg, zur Verfügung gestellt wurde. Im Fe-Cu-System wurde im Gegensatz zum Laborversuch stets Cu als Oxid gefällt, in Begleitung von Fe-Hydroxid (Abbildung 9). Daher wurde die Strategie geändert, ob Cu als Oxid direkt ohne Zugabe von Fe produziert werden kann. Die Versuche bestätigten diese Annahme.

Die Ergebnisse zeigen somit, dass im Technikumsmaßstab dieselben Resultate wie bei den Laborversuchen erzielt werden können. Die Versuche wurden wiederholt und somit sind die Ergebnisse reproduzierbar. Grundsätzlich konnten bei allen Versuchen eine Rückgewinnungsrate größer 99.8 % (in der Regel 100 %) erzielt werden. Hinsichtlich Abwasserreinigung konnten folgende Trends festgestellt werden. Die höchsten Cu-Konzentrationen nach der Behandlung wurden stets in den frischen Proben gemessen. Die Alterung der Proben für 24 h bei 60°C führte zu einer deutlichen Reduzierung der Restkonzentration, sowohl im Fe-freien System als auch mit Fe-Zugabe. Hierbei haben die Versuche mit Fe-Zugabe die geringsten Cu-Konzentrationen erzielt.

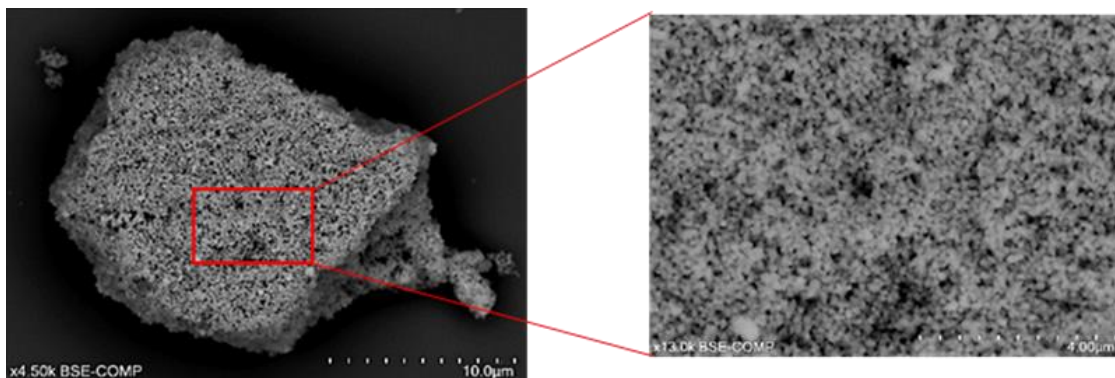


**Abbildung 9: REM Aufnahmen von einem Agglomerat aus Cu-Oxid zusammen mit Fe-Hydroxid und Elementmapping mit EDX für Cu, Fe und O.**

Im Einzelnen mussten viele Unwegsamkeiten gemeistert werden. Am folgenden Beispiel wird das Problem der Skalierung deutlich: Im Laborexperiment wird bei einem Verhältnis von Fe:Cu = 2:1 Cu-Ferrit synthetisiert. Dabei stellte sich heraus, dass bei der pTA, im Vergleich zum Labortest, die Zudosierung von Fe-Sulfat mit einer geringeren Genauigkeit erfolgt. Dies kann dazu führen, dass die gewünschte Phase nicht hergestellt werden kann. Im Detail zeigte sich, dass diese Ungenauigkeit auf

die Art der Zudosierung zurückzuführen war. Im Labor kann das im richtigen Verhältnis vorbereitete Fe als Pulver zugeschüttet werden. In der pTA hingegen wird Fe als Lösung zudosiert. Dieser Vorgang wird über den Volumenstrom an der Dosierpumpe geregelt. Die Dosierpumpe hat jedoch einen internen Dosierfehler und auch Luftblasen im System verfälschen die Genauigkeit. Darüber hinaus ist die Fe-Dosierung im Technikum auch langwieriger als im Labormaßstab. Die Lösung dieses Problems lag in einer zusätzlichen, parallelgeschalteten Zuleitung von Fe-Lösung über einen zusätzlichen Pumpkanal.

**Zink:** Die Laborversuche zeigen, dass Zn in Abhängigkeit von der Matrix in unterschiedlichen Phasen zurückgewonnen werden kann. In sulfathaltiger Matrix wurde Zn reinphasig als Oxid ohne Zn-Hydroxid synthetisiert. Für die Versuche mit der pTA wurde Zn-haltiges synthetisches Abwasser auf Sulfatbasis verwendet. Es ist gelungen mit der pTA durch eine Anpassung der Reaktionsparameter (Reaktionstemperatur bei 40 °C und 4M NaOH) reinphasiges ZnO zu fällen. Die Partikel zeigen hierbei eine kugelförmige Morphologie mit guter Agglomeration (siehe Abbildung 10). Im Vergleich ist ZnO in den Laborversuchen stäbchenförmig. Die Rückgewinnungsraten lagen bei 99,9 % nach einer Alterung für 24 h.



**Abbildung 10: REM Aufnahme der Agglomerate von ZnO mit der pTA synthetisiert.**

### Teilprojekt 3: Metallrückgewinnung aus Rückständen der Müllverbrennung

Der Zn-Gehalt in den Flugaschen der Müllverbrennungsanlagen ist abbauwürdig; aufgrund der hohen Chlorid- und Metall-Gehalte werden diese jedoch als gefährlicher Abfall überwiegend im Versatz entsorgt. Bei der sogenannten „nassen Rauchgasreinigung“ werden die Rauchgase nach der Müllverbrennung erst entstaubt (Flugasche) und anschließend durch Wassertanks geleitet, um die im Rauchgas enthaltenen Stoffe in dem „sauren Waschwasser“ zu binden. Mit der Zusammenführung der beiden Abfallströme (saure Flugaschewäsche) wird die im sauren Waschwasser enthaltene Säure genutzt, um die Metalle in den Flugaschen, in erster Linie Zink und Blei, in Lösung zu bringen. Diese werden anschließend mit Kalkmilch behandelt. Aufgrund des hohen Chlorid-Gehalts (ca. 22 % Cl) kann der Schlamm nicht stofflich verwertet, sondern muss als Sondermüll entsorgt werden (siehe auch Tandon und Heuss-Aßbichler, in press).

**Zink:** Basierend auf den Ergebnissen im Zn-Sulfat-System wurde in Zusammenarbeit mit Zweckverband Ingolstadt erste Versuchsergebnisse mit einem hohen Chlorid-Gehalt in der Lösungsmatrix durchgeführt. Mit der erfolgreichen Erweiterung des SPOP Verfahrens für saline Lösungen wurde ein ZIM Projekt initiiert. Es wurden zwei verschiedene Mehrstufenprozesse entwickelt (Tandon et al. 2018, Patentan-

meldung in Arbeit). Bei Konzept 1 werden die Buntmetalle als Hydroxid ausgefällt. Während der anschließenden Alterung des Rückstands wird Zn-Hydroxid in ZnO umgewandelt. Bei Konzept 2 werden die Buntmetalle als Oxid gemeinsam mit leichtlöslichen Salzen ausgefällt (Abbildung 11). Der hohe Salzanteil im Feststoff wird durch Waschen mit Wasser deutlich reduziert. Die Rückgewinnungsrate für Zink ist > 99.5 %. Die Konzentration von Chlorid im Rückstand ist sehr niedrig (< 12 Gew.-%). Dieses Verfahren wurde auch mit einem realen Abwasser getestet. Die Ergebnisse sind vielversprechend.

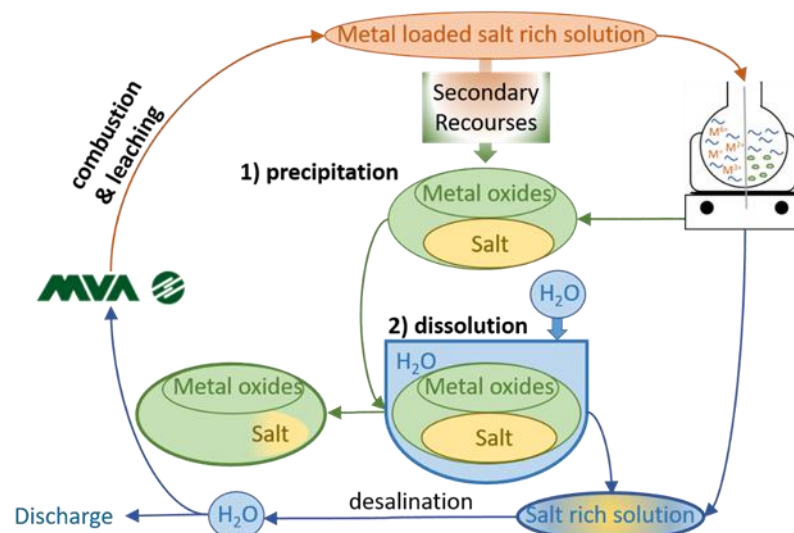


Abbildung 11: Mehrstufenprozess zur Rückgewinnung von Zn aus Eluaten der MVA (Tandon et al., 2018).

**Kupfer:** Die Aschen der Cu-Sondermüllverbrennungsanlage (Infrapark Baselland) wurden auf ihren Elementgehalt untersucht und es zeigte sich, dass kein erhöhter Cu-Gehalt in den Aschen nachweisbar ist. Daher wurde ein synthetisches Abwasser hergestellt, um den Einfluss von Salinität auf die Rückgewinnung von Cu zu untersuchen. Folgende Parameter wurden variiert: Cu-Konzentration (1-9 g/l), Cl-Konzentration (0-70 g/l), Temperatur (30°C – 80°C), Eisen-Zugabe (Cu:Fe = 1:9; 1:1; 1:2), Alkalisierung mit NaOH bzw. KOH und Variation der Alterungsbedingungen (Dingler, Masterarbeit 2020). Im Prinzip sind die Ergebnisse, die im Zn-Cl-System erarbeitet wurden auf das Cu-Cl System übertragbar. Es war möglich im Modellsystem Tenorit (CuO) aus der Cl-reichen Lösung zu fällen.

#### Teilprojekt 4: Chromabwasser

Die geplanten Versuche mit Chromabwasser konnten aus Sicherheitsgründen nicht durchgeführt werden. Teilergebnisse konnten im Rahmen des Teilprojekts 6 erzielt werden.

#### Teilprojekt 5: Minenabwässer

Schwermetallhaltige Grubenwässer fallen bei den meisten Bergwerken in größeren Mengen an. Als Beispiel wurde das Minenwasser der Richmond Mine von Iron Mountain, der größten Kupferlagerstätte in Kalifornien synthetisch nachgestellt. Dort wurde ein extrem saures Grubenwasser mit pH -3,6 und hochkonzentriert an Kationen, u.a. auch As, beobachtet. Für die SPOP Experimente wurde ein



synthetisches Grubenwasser mit vergleichbaren Zusammensetzungen wie das Grubenwasser hergestellt. Nach dem Experiment bestand das Fällungsprodukt hauptsächlich aus Oxiden wie Ferrit, Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und Zinkit ( $\text{ZnO}$ ).

Die Behandlung der Fe-reichen Proben ergab Rückgewinnungsraten von fast 100 % für Fe, Zn, Cu, Cd und Pb. Die Rückgewinnungsrate für As war mit 96% bzw. 76% vergleichsweise deutlich geringer. Ein niedrigerer Fe-Gehalt in der Lösung führte für Zn zu schlechteren Rückgewinnungsraten um 98 %, während Cu fast zu 100 % gefällt werden konnte (Daxeder, Bachelorarbeit 2018).

In einer Detailstudie wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Konzentration von NaOH (4 und 8 molar), Reaktionstemperatur (Raumtemperatur bis 50 °C) und End-pH-Wert (9 bzw. 10) getestet. Ein weiterer Ansatz diente der Wirkung der Alterungszeit (frisch, 1, 3 und 24 Stunden) auf die Produktphasen. Unter optimalen Bedingungen wurden Rückgewinnungsraten  $> 99.9$  % für Zn, Cu, Cd und Pb und 99.9 % für Fe erzielt. Die frischen Proben zeigten als Hauptprodukt Ferrit neben grünem Rost und Ferrihydrit. In Spuren wurden Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) und Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) nachgewiesen.

In einer weiterführenden Studie wollten wir der Frage nachgehen, ob die Höhe der Gesamtkonzentration in der Lösung einen Einfluss auf die Rückgewinnungsraten hat. Dafür wurden hochkonzentrierte und um Faktor 10 verdünntes synthetisches Grubenwasser getestet. Sowohl für das hochkonzentrierte als auch für das verdünnte Grubenwasser konnten für alle Metalle (Fe, Zn, Cu, Cd und Pb) eine Rückgewinnungsrate von 99,9 % erreicht werden (Dorner, Laborbericht 2018). Lediglich im Falle des verdünnten Grubenwassers beläuft sich die Rückgewinnungsrate von Pb auf 99.5 %. Insgesamt sind die Ergebnisse erfolgsversprechend. Hierfür müsste die Rezeptur spezifisch angepasst, bzw. ein Mehrstufenprozess entwickelt werden.

### **Teilprojekt 6: Recycling von Schwermetallen am Beispiel galvanisierten Kunststoffen**

In der Regel lagen uns die Schwermetall-Ionen in gelöster Form vor. Ein interessanter Anwendungsbereich für SPOP ist die hydrometallurgische Rückgewinnung von Schwermetallen bei Temperaturen  $< 90^\circ\text{C}$ . Als Untersuchungsobjekt dienten galvanisierte Kunststoffe mit drei Metallschichten aus Cr, Ni und Cu, die von der Firma Wafa, Augsburg, zur Verfügung gestellt wurden. Es sollte geprüft werden, ob es möglich ist, die auf den Kunststoff aufgetragenen Metallschichten schichtweise mit Säuren aufzulösen, um Einzelelement-Lösungen zu erhalten. Im Anschluss sollten die Metallionen als Oxid bzw. metallisch ausgefällt werden (Schambeck, Masterarbeit, 2017).

Im ersten Schritt wurden die Metallschichten geleacht: Es wurden einstufige und mehrstufige Auflösungsexperimente zur selektiven Trennung der Metalle getestet. Als Säure wurden HCl (32 %),  $\text{HNO}_3$  (10 %, 20 %, 65 %) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 %) verwendet. Zudem wurde die Reaktionstemperatur zwischen Raumtemperatur und 60 °C variiert. Bei der mehrstufigen Vorgehensweise wurden Cr, Ni und Cu zum Teil selektiv gelöst. HCl greift bevorzugt Cr und teilweise Ni an, während mit  $\text{HNO}_3$  bevorzugt Cu und zu geringen Anteil Ni in Lösung gebracht wurde. Die Reaktionszeit von 20 Minuten war jedoch nicht ausreichend, um die Metallschichten vollständig zu lösen.

Im zweiten Schritt wurden die buntmetallhaltigen Lösungen mit dem SPOP Verfahren behandelt. Zusätzlich wurden synthetische Abwässer hergestellt und verwendet. Unter optimalen Bedingungen konnten Cr, Ni und Cu zu > 99.9 % rückgewonnen werden, unabhängig vom Lösungsmittel. Auf Basis von HNO<sub>3</sub> war die Rückgewinnung der Metallionen bei Cr mit 96.9 % – 98.6 % schlechter. Die Ergebnisse waren insgesamt jedoch nur teilweise befriedigend, da bis auf eine Ausnahme stets Hydroxide anfielen.

## 10 Zusammenfassung

Die Spezifische Produkt-Orientierte Präzipitation (SPOP) ist ein Verfahren im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft. Der Prozess ermöglicht die Reinigung von metallhaltigen Industrieabwässern und eine hydroxidfreie Rückgewinnung von Metallen als Oxid oder nullvalente Phase. Vorteil dieser Methode ist der relativ geringe Einsatz von Chemikalien und Energie bei der Umsetzung des Verfahrens. Somit werden beides, Metall und Wasser, als wertvolle Ressourcen behandelt und regeneriert. Je nach Elementsystem müssen die Behandlungsparameter individuell erarbeitet werden. Daher handelt es sich beim SPOP Prozess um kein Patentrezept. Die technische Umsetzung des SPOP-Cycle ist eine Herausforderung.

Anwendungsbeispiel für SPOP sind u.a. Galvanik-Betriebe. Sie nutzen zur Herstellung ihrer Produkte unterschiedliche Metalle. Während der Produktion fallen große Mengen kontaminiertes, metallhaltiges Abwasser an, die in der Regel durch Zugabe von Kalkmilch neutralisiert werden. Hierdurch fallen die Metalle zusammen mit den hochvoluminösen Hydroxidschlämmen aus, die dann transportiert und entsorgt werden müssen. Ein anderes Beispiel sind die Rückstände von Müllverbrennungsanlagen (MVA): In den Flugaschen reichern sich leichtflüchtige Schwermetalle wie Zn an, die i.d.R. entsorgt werden. Mit dieser Vorgehensweise gehen die darin enthaltenen Metalle verloren. Mit einer sauren Rauchgaswäsche können die Metalle in Lösung gebracht werden. Die bisherigen Vorschläge zur weiteren Verarbeitung sind jedoch sehr aufwendig und kostspielig.

Das während ForCycle I entwickelte SPOP Verfahren basiert auf dem Ferritverfahren, welches in den 80-er Jahren entdeckt wurde, um geringfügig durch Schwermetalle belastete Laborwässer zu reinigen. Mit dem SPOP Verfahren kann Abwasser mit hoher Metallkonzentration bis zu 25 g/L effizient behandelt und gleichzeitig das Wasser effektiv gereinigt werden. Im Idealfall sind die Fällungsprodukte frei von Hydroxiden. Die als Oxide anfallenden Metalle haben eine hohe spezifische Dichte bei vergleichsweise geringem Volumen. Somit können die im Rückstand angereicherten Metalle als Sekundärrohstoff oder gar als Nanopartikel verwertet werden. Die in ForCycle I erhobenen Daten und Ergebnisse basieren auf Laborversuchen.

Ziel dieses Projektes war eine automatisierte portable Technikumsanlage (pTA) zu bauen, um mit dem SPOP Prozess größere Abwassermengen prozessieren zu können. Dazu wurden die einzelnen Komponenten des SPOP-Prozesses prozessual betrachtet, eine Anlage geplant, konzipiert, gebaut und die Steuerung integriert. Mit dieser pTA wurde die Behandlung von Cu, Zn und Au-haltigen Abwässern getestet und die Behandlungsrezepturen angepasst. Außerdem wurde ein Durchlaufverfahren im Labor getestet, welches eine kontinuierliche Abwasserbehandlung ermöglicht. Vergleichsstudien zwischen dem SPOP-I-Batch-Prozess und dem SPOP-II-Durchlaufprozess wurden für die Elemente Cu, Zn, Ni und Sn erhoben. Parallel zu den Versuchen mit der pTA wurden Behandlungsrezepturen für die kritischen Elemente Co, V und P entwickelt.

Die Behandlung der Abwässer mit der pTA erfolgt in vier Schritten: Das Abwasser wird zunächst auf Reaktionstemperatur (max. 60 °C) erwärmt. Anschließend wird eine definierte Menge des Abwassers in den Reaktionsreaktor weitergeleitet und der aktuelle pH-Wert und die Temperatur werden gemessen. Im Falle einer Behandlung mit Fe, wird eine Fe-haltige Lösung unter Rühren zugeleitet. Mit dem Starten der Alkalisierung wird der Fällungsprozess eingeleitet. Anschließend wird die

Suspension in einen weiteren Behälter weitergeleitet, um die Fest-Flüssig-Trennung durchzuführen oder die Suspension altern zu lassen.

Die Umsetzung der Laborergebnisse auf den Technikumsmaßstab wurde für die vorgesehenen Bunt- bzw. Edelmetalle erfolgreich vollzogen. Im Cu-Fe-haltigen System wurde Cu als CuO in Begleitung von Ferrihydrit zurückgewonnen werden. Neu hinzu kam die Behandlung eines Cu-reichen Abwassers ohne Fe-Zugabe. Auch hier gelang es Cu oxidisch (CuO) zu synthetisieren. Im automatisierten Technikumsbetrieb konnte ebenso Zn auf Sulfatbasis reinphasig als ZnO gefällt werden. Nach der Erweiterung der pTA für die zweistufige SPOP- Behandlung wurden Au-haltige Abwässer aus der chemischen Katalysatorproduktion behandelt. Die Ergebnisse bestätigen, dass es im Technikumsmaßstab möglich ist Au als nullvalente Phase zurückzugewinnen. Mit der 2. Stufe erfolgte die Fällung von Fe durch die Synthese von Magnetit und Goethit.

Damit konnte insgesamt gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Versuche mit der pTA sich mit denen aus den Laborversuchen decken, sowohl für die getesteten synthetischen als auch für reale Abwässer. Es besteht jedoch Anpassungsbedarf, um die Anteile der Hydroxide weiter zu reduzieren. Insgesamt lagen die Rückgewinnungsraten von Cu bei mind. 99.8 %, meistens jedoch bei 100 %. Zn konnte ebenfalls zu mind. 99.8 % aus der Lösung zurückgewonnen werden. Au wurde ebenfalls zu mind. 99.9 %, meist jedoch zu 100 % zurückgewonnen werden. Das Fe aus dem zweistufigen System wurde zu 99.9 % zurückgewonnen. Somit ist der SPOP Prozess auch in einem automatisierten Betrieb erfolgreich anwendbar.

Der SPOP-Prozess stellt ursprünglich einen Batch-Behandlungsprozess dar. Da bestimmte Abwasserströme kontinuierlich anfallen, wurde ein Versuchsablauf entwickelt, welcher den SPOP-Prozess als Durchlaufprozess ermöglicht. Dafür wird eine alkalische Lösung mit einem bestimmten pH-Wert vorgegeben, das Abwasser wird zugeleitet und der pH-Wert durch NaOH-Zugabe konstant gehalten. Um die Funktionalität des Durchlaufverfahrens festzustellen, wurden Vergleichsstudien im Cu, Zn, Ni und Sn-System zwischen dem SPOP-I-Batchprozess und dem neu entwickelten SPOP-II-Durchlaufprozess durchgeführt und entsprechend neue Rezepte entwickelt. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass mit dem Durchlaufprozess die gleichen Phasen erzielt werden wie beim Batch-Prozess. Die Produktphasen des Durchlaufprozesses unterscheiden sich jedoch in der geringeren Kristallinität und grundsätzlich kleinere Korngrößen.

Aus den Ergebnissen mit SPOP resultierte ein ZIM Projekt, um an der Rückgewinnung von Zn (und Pb) aus Flugaschen der Müllverbrennungsanlage (MVA) und ihre technische Umsetzung zu forschen. Insgesamt wurden zwei verschiedene Mehrstufenprozesse entwickelt und mit Realabwasser der MVA getestet. Durch den vorzeitigen Ausstieg des Anlagenbauers konnten die gesetzten Ziele des Projekts nicht erreicht werden.

Anhand von metallhaltigen Grubenabwässern, welche synthetisch auf Grundlage der Daten aus der Richmond Mine von Iron Mountain nachgestellt wurden, konnte gezeigt werden, dass der SPOP Prozess grundsätzlich für hochkonzentrierte metallhaltige Wässer anwendbar ist.

Auch galvanisierte Kunststoffe haben ein hohes Recyclingpotential. Mittels Säuren konnten die Metallschichten, teilweise selektiv, gelöst und die Buntmetalle mittels SPOP gefällt werden. Hier besteht jedoch noch Forschungsbedarf, um die Selektivität zu erhöhen.



## 11 Ausblick

Mit den beiden Forschungsprojekten konnten wir zeigen, dass SPOP vielseitig eingesetzt werden kann. Aber die Ergebnisse zeigten auch, dass für jedes Abwasser eine eigene Rezeptur mit entsprechenden Reaktionsabläufen entwickelt werden muss. Um SPOP in der Praxis umsetzen zu können, ist daher eine „intelligentes Prozessmanagement“ für eine modular aufgebaute Anlage erforderlich. Das nächste Ziel ist daher gemeinsam mit zwei Industriepartnern, dem Ingenieurbüro Höring und dem Anlagenbauer Rauch, die technische Umsetzung des SPOP-Prozesses fortzuführen. Mit dem bei KMU Innovativ des BMBF eingereichten Antrags soll eine „wissensbasierte Datenerfassung, Auslegung und Prozessführung für die Umsetzung des SPOP-Cycle“ (wisDAP-SPOP) entwickelt werden. Dies soll als Grundlage für die Entwicklung der modularen SPOP-Anlage dienen. Der Fokus der Entwicklung liegt darauf, das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Reaktionsparameter einerseits und der verschiedenen Prozessparameter hinsichtlich Verfahrenstechnik und Steuerung andererseits so auszulegen, dass später bei Bedarf eine Anpassung oder sogar Änderung des Ablaufs möglich ist. Die Interaktion zwischen Anlagentechnik und Anlagensteuerung soll so ausgelegt werden, dass diese an jeweilige systembedingte Forderungen leicht angepasst werden kann. Dabei sollen bei der Konzeption der Basisanlage stets die Prinzipien der Nachhaltigkeit berücksichtigt werden. Die technische Machbarkeit soll mit einer gemeinsam entwickelten Demonstrationsanlage getestet werden. Die Anlage stellt somit keine Einzellösung für ein bestimmtes Problem dar, sondern bietet die Möglichkeit, die Prozessführung je nach Anforderung individuell anpassen zu können. Bei der Auslegung des Grundsystems ist das Ineinandergreifen von Anlagentechnik und Anlagensteuerung so zu gestalten, dass sie später an die jeweiligen Anforderungen einer Anlage für einen bestimmten Abwasserstrom leicht angepasst werden kann.

Im Rahmen der technischen Umsetzung des SPOP-Prozesses besteht weiterhin viel Forschungsbedarf, unter anderem im Hinblick auf die Fest-Flüssig-Trennung der Partikel im Mikro- und Nanometer Bereich von der Suspension. Die oxidischen Präzipitate des SPOP Prozesses sind im Vergleich zu den Hydroxid-Schlämmen der Neutralisationsfällung sehr feinkörnig, üblicherweise im Nanometer Bereich. Die Konzentrierung kleiner Partikel scheitert derzeit an der Filtrationstechnologie. Mit der üblichen Cross-Flow-Filtration kann der Feststoffgehalt im Retentat nicht auf ein ausreichend hohes Niveau gebracht werden, da die Membrane schnell verstopfen. Es besteht daher ein technischer Bedarf für die Entwicklung eines effizienten Filtrationsprozesses. Ein neues Konzept, die oszillierende Membranfiltration, wurde vom Ingenieur Edmund Erath entwickelt und patentiert. Dieses Konzept könnte ein Beitrag zur Lösung dieses Problems sein. Ein ZIM Antrag ist derzeit in Vorbereitung, um gemeinsam mit der Firma Rauch eine oszillierende Filtrationsanlage im Prototyp-Maßstab zu entwickeln. Die LMU soll hierbei die Filtrationsfähigkeit gewöhnlicher Hydroxidschlämme untersuchen. Wir sehen den Forschungsbedarf in der Trennung der Nanopartikel in einer Suspension. Zudem soll untersucht werden, inwieweit durch Aufheizen der oszillierenden Membranfiltrationsanlage während der Filtration die Umwandlung von Hydroxiden in Oxiden forciert werden kann.

Innerhalb der letzten fünf Jahren wurde uns wiederholt die Fragen gestellt, „ob SPOP dies auch kann?“ Im Folgenden werden zwei Beispiele genannt: Im Rahmen einer Konferenzteilnahme mit Wissenschaftlern der TU Clausthal erhielten wir die Anfrage bezüglich des Ressourcenpotentials eines metallhaltigen Schlammes, der

beim Batterierecycling anfällt: Hierbei fällt eine, schlammartige Masse als Abfall an: Die Frage war, ob die im Schlamm enthaltenen Metalle extrahiert und anschließend recycelt werden können? Ein am Münchner GeoZentrum eingereichte Forschungsprojekt (Studi\_forscht) zum „Recycling von Lithium-Ionen-Batterien: Vorstudie zur Rückgewinnung von Metallen aus nicht verwertbaren Rückständen“ wurde kürzlich bewilligt. Das Projekt soll im Juni 2021 starten und von Studierenden des Münchner GeoZentrums durchgeführt werden.

Eine Herausforderung stellt die Arsen-Problematik dar: An vielen Stellen in Bayern ist der tertiäre Boden geogen mit As belastet. Beim Kiesabbau kann der in der Kieswaschanlage anfallende Schlamm mit Arsen angereichert sein, sodass diese Schlämme auf einer Deponieklasse ZK1.2 oder ZK2 entsorgt werden müssen. Wir sind diesbezüglich mit Kieswerk Schielein, dem Bayerischen Industrieverband Baustoffe, Steine und Erden e. V. (BIV) sowie dem Landesamt für Umwelt Bayern im Gespräch. Neben der Charakterisierung der As-haltigen Phasen in den Böden steht hier die Frage im Vordergrund, inwieweit es möglich ist, As aus dem Waschlamm zu extrahieren und anschließend mit dem SPOP-Verfahren auszufällen. Im Idealfall kann As als Wertstoff verwertet werden.

## Dank

Wir möchten uns bei unseren Kolleginnen und Kollegen bedanken, insbesondere bei PD Dr. C. Cimorelli, Dr. Werner Ertl-Ingrisch, Adriana Gerz, Katharina Engels und Sebastian Göllitz die uns in allen Angelegenheiten im Labor und bei Messungen tatkräftig unterstützt haben. Ein großes Dankeschön geht an Johannes Knof für seine enthusiastische Arbeit mit der Planung und Konzeption der portablen Technikumsanlage und an die Mitarbeiter der Werkstatt der LMU am Department für Geowissenschaften, namentlich Markus Sieber, Günter Hesberg und Max Häberle. Vielen Dank an unsere Kolleg:innen, Prof. Dr. SoHyun Park, Dr. Erika Griesshaber und Moritz Zenkert, vom Institut für Kristallographie für die Unterstützung am XRD, SEM und FTIR.

Außerdem geht unser Dank an unsere Kooperationspartner, insbesondere an Hr. Dr. Harald Prestel von Wafa Augsburg und Hr. PD Dr. Gerhard Mestl von Clariant Germany. Vielen Dank auch an die Stadtwerke München, besonders Hr. Christian Obermeier für die schnelle und gewissenhafte Bearbeitung.

Besonders möchten wir uns bei den Vertretern des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Verbraucherschutz herzlich bedanken.

## Mitarbeiter, Praktikanten und wissenschaftliche Hilfskräfte

### Wissenschaftliche MitarbeiterInnen

Iphigenia Anagnostopoulos	Operation, Testen und Optimieren der pTA zur hydroxidarmen Rückgewinnung von Buntmetallen aus Industrieabwässern
Johannes Knof Dr. Melanie John-Stadler	Konzeption und Planung der pTA* Bau der Technikumsanlage
Kai Tandon	Rückgewinnung von Zn aus salinen Lösungen

### Laborantin

Adriana Gerz	Labor und Ionenchromatographie
--------------	--------------------------------

### Master- und Bachelorarbeiten

Luisa Daxeder	Application of the modified Ferrite Process to synthetic Mine Waters (B.Sc. 2017)
Valentin Schaller	Effect of lead on precipitation of zinc from synthetic, salt-rich waste incineration wastewaters (B.Sc. 2017)
Caroline Schambeck	Recovery of Cu, Cr and Ni by selective solution and precipitation using the example of galvanized plastics (M.Sc. 2017)
Johannes Knof	Konzeption einer Technikumsanlage zur hydroxidarmen Rückgewinnung von Buntmetallen aus Industrieabwässern (M.Sc. 2017)
Dominique Mackensen von Astfeld	Treatment of arsenic contaminated water: An overview and modeling for selected case studies (M.Sc. 2018)
Federico di Cesare	Einfluss von Salinität auf die Rückgewinnung von Gold aus Abwässern durch das SPOP-Verfahren (B.Sc. 2018)
Andreas Appel	Precipitation of nickel from aqueous solutions - comparison of two different processes (B.Sc. 2019)
Elena Zwerschke	Recovery of tin from aqueous solution –a comparative study of two different precipitation processes (B.Sc. 2019)
Ludwig Setzwein	Rückgewinnung von Zink aus hochkonzentrierten salinen Lösungen durch Niedertemperatur-Fällungsprozesse (B.Sc.2019)
Holger Dingler	Recovery of copper from chloride rich solutions in a model system (M.Sc. 2020)
Natalie Weichselgartner	Preliminary study on the recovery of vanadium and phosphorus from spent industrial vanadyl pyrophosphate catalyst by Specific Product-Oriented Precipitation (SPOP) (M.Sc.2020)
Katharina Engels	Precipitation of Cobalt in the System Co-Cu-Fe-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (B.Sc. 2020)

**Wissenschaftliche Hilfskräfte**

Valentin Schaller  
Sebastian Göllitz  
Katharina Engels

B.Sc. Student:innen am Department für Geo- und  
Umweltwissenschaften der LMU München

**Praktikantin**

Alicia Dorner

Fällung von Schwermetallen aus synthetischen  
Grubenwässern der Iron Mountain Mine, Laborbericht

**Freier Mitarbeiter**

Simon Kaphahn

Programmierung der SPOP-Software mittels LabView

## Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

### Veröffentlichungen

Anagnostopoulos I. und Heuss-Aßbichler S. (2020). "Residues of Industrial Wastewater Treatment: Hazardous Waste or Anthropogenic Resource" in Industrial wastes – Characterization, Modification and Application of industrial residues, Ed. Pöllmann, H., DeGruyter (in Druck)

Heuss-Aßbichler S. und John M. (2018) "Gold, silver, and copper in the geosphere and anthroposphere: can industrial wastewater act as an anthropogenic resource?" In S. Heuss-Aßbichler et al. (Eds.) Highlights in Applied Mineralogy. de Gruyter Verlag, 137 – 151.

John M., Heuss-Aßbichler S., Tandon K. und Ullrich A. (2017) "Recovery of Ag and Au from synthetic and industrial wastewater by 2-step ferritization and Lt-delafoosite process via precipitation". Journal of Water Process Engineering. DOI10.1016/j.jwpe.2017.12.001

Tandon K., John M., Heuss-Aßbichler S. und Schaller V. (2018) Influence of Salinity and Pb on the Precipitation of Zn in a Model System. Minerals 2018, 8(2), 43; doi:10.3390/min8020043

Tandon K. und Heuss-Aßbichler S. (2020). "Fly Ash from Municipal solid waste Incineration – from industrial residue to resource for zinc" in Industrial wastes – Characterization, Modification and Application of industrial residues, Ed. Pöllmann, H., DeGruyter (in Druck)

### Tagungsbeiträge

John M. und Heuss-Aßbichler S. (2017) "SPOP" (Specific Product Oriented Precipitation): A new concept to recover metals from mining waste water avoiding hydroxide sludge? 13th International Mine Water Association Congress – Mine Water & Circular Economy, 1214-1215

Anagnostopoulos I., Knof J. und Heuss-Aßbichler S. (2018) Recovery of heavy metals from industrial wastewater. Challenges of upscaling lab-scale experiments. GeoBonn 2018, 175

Tandon K. und Heuss-Aßbichler S. (2018) Stability of the zinc sulphate hydroxides Gordaite, Bechererite and Namuwit: Phase relations and its applicability for recovery of metals from MSWI fly ashes. GeoBonn 2018, 195

Tandon K. (2018) Rückgewinnung von Zn und Pb aus Flugasche-Eluaten einer MVA – Erste Ergebnisse. DepoTech 2018

Tandon K., Heuss-Aßbichler S. und Anagnostopoulos I. (2018) Einfluss von Blei auf die Fällung von Zink in synthetischen Abwässern. DepoTech 2018

Anagnostopoulos I. und Heuss-Aßbichler S. (2019) Industrieabwasser als Rohstoffquelle für Buntmetalle: Abwasserreinigung und Rohstoffrückgewinnung mit einer portablen Technikumsanlage mit Hilfe des SPOP Verfahrens. 9. Wissenschaftskongress der Deutschen Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V.

Tandon K. und Heuss-Aßbichler S. (2019) Ressourcenpotential von Flugaschen aus der Müllverbrennung – Rückgewinnung von Zn und Pb mit SPOP. 9. Wissenschaftskongress der Deutschen Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V.

Anagnostopoulos I. und Heuss-Aßbichler S. (2019). Treatment of Heavy Metal Bearing Waste Water by Specific Product Oriented Precipitation. CST-EIT Raw Materials – Expert Forum, Helsinki

Tandon K. und Heuss-Aßbichler S. (2019) Recovery of zinc from salt-rich solutions. CST-EIT Raw Materials – Expert Forum, Helsinki

Anagnostopoulos I. und Heuss-Aßbichler S. (2020). "First Results on the Specific Product Oriented Precipitation Process (SPOP) in a Pilot Scale to Recover Copper and Zinc from Waste Water." 10. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft der Deutschen Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V., Innsbruck university press, pp. 105 – 108

Tandon K., Heuss-Aßbichler S. und Appel A. (2020). „Rückgewinnung von Nickel aus Abwässern der Galvanik mit Spezifisch Produkt Orientierter Präzipitation (SPOP)“. 10. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft der Deutschen Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V., Innsbruck university press, pp. 239 - 243

## Literatur

- Anagnostopoulos I. and Heuss-Aßbichler S. (2020). "Residues of Industrial Wastewater Treatment: Hazardous Waste or Anthropogenic Resource" in Industrial wastes – Characterization, Modification and Application of industrial residues, Ed. Pöllmann, H., DeGruyter (in Druck)
- Appel A. (2019) Precipitation of nickel from aqueous solutions - comparison of two different processes. Bachelorarbeit, 2019
- Al-Saydeh S. A., El-Naas M. H. and Zaidi S. J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 35–44.
- Choi J.-W., Song M.-H., Bediako Kwame J. and Yun Y.-S. (2020). Sequential recovery of gold and copper from bioleached wastewater using ion exchange resins. *Environmental Pollution*, 266, 3, 115167
- Coman V., Robotin B. and Ilea P. (2013) Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 73, 229–238.
- Danzer M. and Förster H.L. (1991) Verwertung und Behandlung von Abfällen aus der Galvanotechnik, Report UBA-91-052 Wien
- Daxeder L. (2017) Application of the modified Ferrite Process to synthetic Mine Waters. Bachelorarbeit, LMU München
- Dehoust G. et al. (2016) Umweltbundesamt. Überprüfung der Grenzwerte von Metallen in Abfällen, bei deren Überschreitung eine Verwertung mit Metallrückgewinnung der einfachen Abfallverwertung im Versatz oder auf Deponien vorgeht. Dessau-Roßlau.
- Destatis 2015, Fachserie 19 - Umwelt Abfallentsorgung 2013.
- Destatis 2019, Fachserie 19 – Umwelt Abfallentsorgung 2017.
- Di Cesare, F. (2018) Einfluss von Salinität auf die Rückgewinnung von Gold aus Abwässern durch das SPOP-Verfahren. Bachelorarbeit, LMU München
- Dietrich G. (2017) Hartinger Handbuch Abwasser- und Recyclingtechnik., 3 Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien
- Dingler, H. (2020) Recovery of copper from chloride rich solutions in a model system. Masterarbeit, LMU München
- Engels K. (2020) Precipitation of Cobalt in the System Co-Cu-Fe-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Bachelorarbeit, LMU München
- Franzreb M., „Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien,“ Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2003.
- Han Y.-L., Gao P.-J., Cheng, C.-L., Wu, P.-Y. and Chang, J.-S. (2019) Recovery of gold from industrial wastewater by immobilized gold-binding proteins on porous silica carriers grafted with amino group. *Biochemical Engineering Journal*, 152, 107388
- Heuss-Aßbichler S., John, M., Klapper, D., Bläß, U. W. and Kochetov, G. (2016 a). Recovery of copper as zero-valent phase and/or copper oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. *Journal of Environmental Management*, 181, 1-7



- Hesse S. und Schnell G. (2014) Sensoren für die Prozess- und Fabrikautomation, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer, pp. 66-70, 2014.
- Heuss-Aßbichler S., Huber A. L. and John M. (2016 b) Recovery of heavy metals from industrial wastewater – is it worth it? In: CRETE 2016 – 5th International Conf. on “Industrial and Hazardous Waste Management”, Crete, Greece, 27-30.
- John M., Heuss-Aßbichler S., Park S.-H., Ullrich A., Benka G., Petersen N., Rettenwander D. and Horn S.R. (2016 a). Low-temperature synthesis of CuFeO<sub>2</sub> (delafossite) at 70°C: A new process solely by precipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 390-396
- John M., Heuss-Aßbichler S. and Ullrich A. (2016 b). Conditions and mechanisms for the formation of nano-sized Delafossite (CuFeO<sub>2</sub>) at temperatures ≤ 90°C in aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 234, 55-62
- John M., Heuss-Aßbichler S., Ullrich A. and Rettenwander D. (2016 c). Purification of heavy metal loaded wastewater from electroplating industry under synthesis of delafossite (ABO<sub>2</sub>) by "Lt-delafossite process". *Water Research*, 100, 98-104
- John M., Heuss-Aßbichler S. and Ullrich A. (2016 d). Recovery of Zn from wastewater of zinc plating industry by precipitation of doped ZnO nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 2127-2134
- John M., Heuss-Aßbichler S., Tandon K. and Ullrich A. (2019). Recovery of Ag and Au from synthetic and industrial wastewater by 2-step ferritization and Lt-delafossite process via precipitation. *Journal of Water Process Engineering*, 30, 100532
- Knof J. (2017) Konzeption einer Technikumsanlage zur hydroxidarmen Rückgewinnung von Buntmetallen aus Industrieabwässern. Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm
- Lin S., Pan X., Meng D. and Zhang T. (2021) Electric conversion treatment of cobalt-containing wastewater. *Water Science & Technology*, 83 (8): 1973 – 1986
- Liu Y. et al. (2020) Upcycling of Electroplating Sludge to Prepare Erdite-Bearing Nanorods for the Adsorption of Heavy Metals from Electroplating Wastewater Effluent. *Water*, 12, 1027, 1–16
- Schambeck C. (2017) Recovery of Cu, Cr and Ni by selective solution and precipitation using the example of galvanized plastics. Masterarbeit, LMU München
- Tamura Y., Katsura T., Rojarayanont S., Yoshida T., und Abe H. (1991) “Ferrite process; Heavy metal ions treatment system,” *Water Science and Technology*, vol. 23, pp. 1893-1900.
- Tandon K, John M, Heuss-Aßbichler S & Schaller V (2018) Influence of Salinity and Pb on the Precipitation of Zn in a Model System. *Minerals*, 8(2), 43.
- TyssenKrupp, Technische Plastics, “Technische Kunststoffe im Überblick”, TyssenKrupp, Essen, 2013.
- Tränkler H.-R. und Reindl L. (2010) *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. K. Schwister (Hrsg.), *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*, München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 2010.

Wang G., Zhang Y., Jiang S., Ma X., Wie B. (2020) Removal and recovery of cobalt from Co(II)-containing water samples by dithiocarboxyl polyethyleneimine, *Separation and Purification Technology*, vol 251, 117338

Weichselgartner N. (2020) Preliminary study on the recovery of vanadium and phosphorus from spent industrial vanadyl pyrophosphate catalyst by Specific Product-Oriented Precipitation (SPOP). Masterarbeit, LMU München

Widiyanto H., Kosimaningrum W. E., Rahmayetty (2021). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 623, 012054

Zwerschke E. (2019) Recovery of tin from aqueous solution –a comparative study of two different precipitation processes. Bachelorarbeit, LMU München

---

Prof. Dr. Soraya Heuss-Aßbichler  
M.Sc. Iphigenia Anagnostopoulos  
M.Sc. Kai Tandon

Department für Geo- und Umweltwissenschaften  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Theresienstraße 41, 80333 München

Tel.: 089-2180-4252  
E-Mail: heuss@lmu.de