



Abschlussbericht

Rückgewinnung von Buntmetallen aus Industrieabwässern

Projektleitung: Prof. Dr. Soraya Heuss-Aßbichler
Projektmitarbeiter: Dr. Melanie John-Stadler und Dipl. Min. Alexandra L. Huber

Ludwig-Maximilians-Universität München, München

Abstract

Während des Forschungsvorhabens wurde ein innovatives Konzept zur Behandlung von metallbelasteten Abwässern verschiedenster Industriezweige entwickelt, SPOP-Cycle genannt. Diese Spezifische Produkt Orientierte Präzipitation ermöglicht die Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern als Metall(-Fe)Oxide (z.B. Ferrite oder Delafossite) oder metallische Phasen und dabei hochvoluminöse Hydroxidschlämme zu vermeiden. Nach der Behandlung der Abwässer lagen unter optimalen Bedingungen die Rückgewinnungsquoten bei $\geq 99,99\%$ für u.a. Cu, Ni, Ag, Zn, Au, Cr und Mn. Die Voraussetzungen für eine praktische Umsetzung des SPOP-Cycle Konzepts und damit ein Hochskalieren des Verfahrens im Rahmen eines Technikums wurden erfolgreich geprüft. Das Sekundärrohstoffpotential der metallhaltigen Industrieabwässer wurde gesamtwirtschaftlich und auf betrieblicher Ebene ermittelt. Um belastbare Angaben zu metallhaltigen Industrieabwässern zu erhalten, wurde die Systematik des europäischen Abfallkataloges analysiert. Hieraus wurden neue Impulse für effizientes Urban Mining, nachhaltiges Ressourcenmanagement und effektive Kreislaufwirtschaft entwickelt. Für Bayern wurde eine anthropogene Rohstoffkarte erstellt, um die geografische Verteilung der Buntmetallverluste durch konventionelle Abwasserbehandlungsmethoden aufzuzeigen.



Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung	4
Motivation und Gesamtproblematik	4
Voraussetzungen bei Projektstart und eigene Vorarbeiten	5
Infrastruktur	5
I. Ferrit-Prozess: Stand des Wissens bei Projektstart und eigene Vorarbeiten	5
II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Stand des Wissens bei Projektbeginn	7
Infrastruktur und Kooperationen während des Projekts	8
Infrastruktur	8
Kooperationen innerhalb von ForCycle	11
Geplante und geleistete Arbeit	12
I. Technologieentwicklung: Experimentelle Arbeit und Laborversuche	12
Planung bei Projektbeginn:	12
Umsetzung	12
II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff?	14
Planung bei Projektbeginn	14
Umsetzung	14
Methoden und Basis-Versuchsaufbauten	16
I. Fällungsverfahren:	16
Wissenschaftliche Methoden	16
Analytische Methoden	16
Versuchsaufbau und Durchführung:	17
II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Stoffstromanalyse	20
Ergebnisse	22
I. Technologieentwicklung: Vom Ferritprozess zum SPOP-Cycle Konzept	22
“High-Fe”-Verfahren	23
Modifizierter Ferrit-Prozess	23
Mehrstufenverfahren: 2-Stufen Ferritisierung	26
Niedertemperatur Delafossit-Prozess	29
“Low-Fe”-Verfahren	33
II Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Ökologischer und ökonomischer Fingerprint	36
Statistische Grundlagen	36
Gesamtwirtschaftliche Betrachtung: Sekundär-Rohstoffpotential versus Verlust durch Dissipation	36



Sekundärrohstoffpotential auf betrieblicher Ebene.....	37
Opportunitätserlöse – Vorteile des SPOP-Cycle Konzeptes.....	38
Bewertung und internationale Einordnung der erzielten Ergebnisse.....	41
I. Technologieentwicklung	41
II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Impulse für effizientes Urban Mining, nachhaltiges Ressourcenmanagement und effektive Kreislaufwirtschaft	42
Praktische Anwendbarkeit und Unternehmenskooperationen	43
Zusammenfassung.....	44
Ausblick.....	46
Dank.....	48
Literatur.....	49
Anhang.....	54
Liste der Industriekooperationen	54
Liste der wissenschaftlichen Publikationen und Tagungsbeiträge.....	55



Aufgabenstellung

Ziel dieses Vorhabens ist, eine Gesamtlösung für die Aufbereitung buntmetallhaltiger Industrieabwässer und der anfallenden Rückstände zu entwickeln und somit den gesamten Wertschöpfungsprozess aufzuwerten. Der Schwerpunkt liegt auf der ökonomisch umsetzbaren Rückgewinnung sowie der effektiven Rückführung der Buntmetalle als Sekundärrohstoff. Folgende Aspekte sollen hierbei untersucht werden:

- Anwendung und Weiterentwicklung des “Ferrit Prozesses” zur Rückgewinnung von Buntmetallen
- Übertragbarkeit der Ergebnisse von synthetischen Abwässern auf Realabwässer verschiedener Industriezweige
- Identifikation der Dissipationswege von Buntmetallen in der metallverarbeitenden Branche – Schwerpunkt: galvanische Industrie
- Identifikation möglicher Märkte bzw. Anwendungsmöglichkeiten für die Aufbereitung bzw. Verarbeitung der rückgewonnenen Buntmetalle
- Enge Zusammenarbeit mit Industriepartnern.

Motivation und Gesamtproblematik

Der global weiterhin starke Bedarf an Ressourcen hat zur Folge, dass Ressourcennutzung im Kontext von nachhaltiger Entwicklung sowohl auf nationaler als auch internationaler Ebene drastisch an Bedeutung gewinnt. Die Rückgewinnung der in Abfällen enthaltenen Sekundärrohstoffe und ihre erneute Verwendung im Wirtschaftskreislauf ist dabei ein wichtiger Baustein für eine nachhaltige Ressourcenwirtschaft.

Ein vermeintlich vernachlässigbarer Stoffstrom stellen schwermetallhaltige Abwässer dar. Mit fortschreitender Industrialisierung nahm der Beitrag schwermetallhaltiger Abwässer aus kommunalen und industriellen Bereichen stets zu. Große Mengen belasteter Abwässer fallen vor allen Dingen an: in Betrieben der Metallver- und -bearbeitung sowie der Elektroindustrie, mit Galvanik-, Beiz-, Härte-, Anodisier-, Feuerverzinkungs-, Emaillier- und Leiterplattenherstellungsanlagen. Hinzu kommen Abwässer aus Betrieben der chemischen Industrie und aus Lederfabriken mit Chromgerbereien, Textilfärbereien, sowie Abwässer von Lackherstellern und Lackierereien, Batterieherstellern, Akkuladestationen, Blei- und Spiegelglasherstellern, Druckereien, Fotoanstalten, Porzellan- und Keramikbetrieben sowie aus chemischen Laboratorien (Merkblatt, 2000).

Es gibt eine Reihe von Verfahren, um Buntmetalle auszufällen, wie beispielsweise der Einsatz von Ionentauschern (Fu & Wang, 2011). Weitverbreitet ist die sogenannte Neutralisationsfällung der Schwermetalle als schwerlösliche Hydroxide. Natronlauge ist aufgrund ihrer guten Dosierbarkeit unter Verwendung einfacher Regeltechnik, Dosierelementen und Bevorratungseinrichtungen vorteilhaft. Im Allgemeinen wird jedoch Kalkmilch verwendet, da Calciumoxid nicht nur kostengünstiger, sondern auch verfahrenstechnisch leichter zu handhaben ist. Als schwermetallhaltige Rückstände fallen hochvoluminöse Schlämme an. Diese Materialien werden in der Regel in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen konditioniert und anschließend der Deponierung zugeführt. Schlämme, die aus der Abwasserbehandlung der galvanischen Oberflächenbeschichtung resultieren, sind als



besonders werthaltig einzustufen. Aufgrund ihrer relativ hohen Metallkonzentrationen, können sie mit Roherzen* verglichen werden (z.B. ABAG-itm, 2012; *Zimpel et al., 1995; Danzer & Förster, 1991). Aus den vom Statistischen Bundesamt ausgewiesenen Daten (Destatis, 2013) lässt sich für Deutschland für das Jahr 2011 eine Rückgewinnungsrate (z.B. Edelmetallrecycling) von nur etwa 4% ableiten. Diese außerordentlich geringe Recyclingquote ist im Sinne einer effizienten Kreislaufwirtschaft als kontraproduktiv einzustufen, insbesondere auch da das Ökoinstitut hinsichtlich der Ökobilanz die Deponierung kupferhaltiger Galvanikschlämme mit „nicht empfehlenswert“ und den Bergversatz als „bedingt empfehlenswert“ bewertet (Dehoust et al., 2007).

Zugleich ist festzustellen, dass in vielen Schwellen- und Entwicklungsländern die Betriebe der Grundstoff-/ Schwerindustrie und Metallverarbeitung die Mindestanforderungen einer Abwasserbehandlung nicht erfüllen. Toxische Abwässer werden in der Regel unbehandelt ausgeleitet, wodurch Oberflächengewässer, die nicht nur für die Trinkwasserversorgung der Bevölkerung dienen, belastet werden. In einem Bericht der UN über die Umweltbedingungen in der Ukraine wird festgestellt, dass dort die metallverarbeitende Industrie jährlich etwa 1,5 Mio m³ metallhaltige Abwässer produziert (Masson et al., 2007). Dabei wird mehr als 60 % dieser meist metallhaltigen Abwässer nicht oder kaum behandelt. Es wird weiter berichtet, dass die Reststoffe in der Regel auf betriebseigenen Flächen mit unzureichenden Schutzmaßnahmen abgelagert werden, sodass weitere Umweltbelastungen zu erwarten sind.

Um den Verlust der in Abwässern gebundenen Schwermetalle durch Dissipation zu verhindern, wurde im Rahmen dieses Forschungsprojekts am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München ein neues Konzept für eine effektive Rückgewinnung von Schwermetallen aus Industrieabwässern entwickelt. Dabei liegt der Schwerpunkt bei einer „spezifischen produktorientierten Präzipitation“ der Schwermetalle (SPOP) bei gleichzeitiger effizienter Wasseraufbereitung.

Voraussetzungen bei Projektstart und eigene Vorarbeiten

Infrastruktur

Zu Projektstart wurden durch die Projektleitung, Prof. Dr. Soraya Heuss Aßbichler zwei wissenschaftliche Mitarbeiterinnen auf Teilzeitbasis beschäftigt, um sich jeweils der Technologieentwicklung am Ferritprozess und der Dissipation von Metallen im Abfallstrom Industrieabwasser zu widmen. Die Fällungsversuche wurden bei Projektstart im Chemielabor des Departments für Geo- und Umweltwissenschaften händisch durchgeführt. Die Ausstattung des Labors musste sukzessive gemäß den zunehmenden Anforderungen angepasst werden, da diese eine Hantierung mit toxischen Elementen nicht erlaubten. Zu den Erneuerungen gehörten u.a. Aufrüsten des AAS-Labors und Umstellen der händischen Titration auf eine automatische Einrichtung.

I. Ferrit-Prozess: Stand des Wissens bei Projektstart und eigene Vorarbeiten

Ferrite sind Oxide mit einem Metall:O Verhältnis von 3:4. Sie gehören zu der Kristallgruppe Spinell. Das reine Eisen-Endglied der Ferrit-Gruppe ist Magnetit Fe_3O_4 und kristallisiert in der inversen Spinell-Struktur $\text{B}^{3+}(\text{A}^{2+}\text{B}^{3+})\text{O}_4$ mit (A,B = Kationen). Die O-Atome bilden eine



fast kubisch-dichteste (kubisch-flächenzentrierte) Kugelpackung. Die oktaedrischen Lücken (braun in Abbildung 1-1) werden zur Hälfte besetzt: B-Kationen besetzten ein Viertel dieser Lücken (üblicherweise Fe^{3+}). Ein weiterer Viertel dieser Oktaederplätze sowie ein Achtel der tetraedrischen Plätze (grün in Abbildung 1-1) werden mit A-Kationen besetzt. Die Substitution der A-Kationen, wie z.B. Fe^{2+} durch Cu^{2+} oder Ni^{2+} ermöglicht die Entstehung verschiedener Mischkristalle.

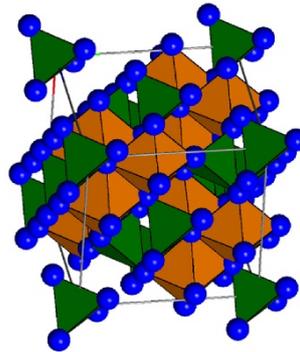
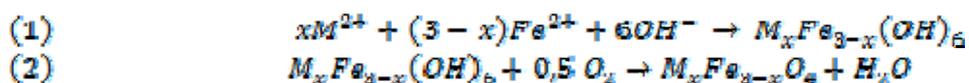


Abbildung 1: Kristallstruktur Spinell: blau = Sauerstoff, grün = Tetraederplatz, braun = Oktaederplatz.

Grundidee des Ferrit-Prozesses ist die Zugabe von Fe^{2+} in ein mit 2-wertigen Buntmetall-Ionen belastetes (synthetisches) Abwasser und eine anschließende Alkalisierung der Lösung bei höherer Temperatur unter Zufuhr von Sauerstoff (Tamura et al. 1991, Mandaokar 1994): Gemäß Reaktion (1) fallen gemischte Metallhydroxide aus der Lösung aus. Sauerstoffzufuhr bewirkt eine partielle Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} entsprechend Reaktion (2). Dies führt schließlich zum Einbau der zweiwertigen Buntmetallionen in die Ferrit Struktur.



Diese Methode wurde für schwermetallhaltige Lösungen mit initialen Konzentrationen $\leq 1\text{g/l}$ verwendet (Mandaokar et al., 1994). Hierbei ist der Einfluss unterschiedlicher Parameter wie z.B. Reaktionstemperatur, Sauerstoffzufuhr, Reaktionszeit oder pH-Wert zu berücksichtigen (Tamura et al., 1986; Mandaokar 1994; Wang et al., 1996; Barrado et al., 1998; Huang et al., 2006; Pitrosiwi, 2012).

Die Bedeutung der Precursorphase Grüner Rost (GR) für die Entstehung der Eisenoxide wurde von Tamura und Mitarbeiter (1986) erkannt. Grüner Rost II ($\text{Fe}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_{12} \times \text{SO}_4$) ist ein Fe^{2+} - Fe^{3+} Doppelschicht Hydroxysalz mit eingelagerten H_2O Molekül-Schichten und z.B. SO_4^{2-} Anionen und kann zweiwertigen Metallionen in die Struktur einlagern (Sumoondur et al., 2008). Eine weitere Precursorphase für die Entstehung von Ferrit ist Ferrihydrit ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$) (Sumoondur et al., 2008).

Im Rahmen einer von BMBF geförderten bilateralen WTZ zwischen der LMU München und Prof. Kochetov, Kiev National University of Construction and Architecture KNUCA wurde unter anderem durch eine Masterarbeit der Ferritprozess im Labormaßstab an syntheti-



schen Kupfersulfat haltigen Lösungen untersucht. Unter der Vorgabe die Methode auf die Reinigung von Abwässern und auf eine gleichzeitige Synthese von Kupferferrit zu prüfen (Klapper, 2012). Verschiedene Ausgangskonzentrationen (initiale Kupferkonzentration zwischen 1 und 10 g/l) und Reaktionsparameter (pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffzufuhr und Alterungszeit) wurden berücksichtigt. Das Potenzial zur Wasserreinigung wurde mittels AAS eindeutig nachgewiesen. Selbst in Lösungen mit 10 g/l Cu^{2+} konnte eine Reinigungsleistung von 99,99 % erreicht werden. Die durchschnittliche Cu-Konzentration von 0,3 mg/l in den Lösungen nach der Anwendung des Ferrit Prozesses entspricht damit den in Deutschland geltenden Grenzwerten für Indirekteinleiter. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Synthese einer Kupferferritphase nicht erfolgt. Die magnetische Eigenschaft der ausgefallenen Phasen ist zwar auf das Vorhandensein einer Ferritphase zurückzuführen, allerdings handelt es sich dabei um das Endglied Magnetit (Fe_3O_4), in dessen Struktur kein bzw. wenn überhaupt nur sehr wenig Cu^{2+} eingebaut wurde. In den Experimenten wurde Cu je in Form von Cuprit (Cu_2O), Tenorit (CuO) oder metallischem Kupfer ausgefällt.

II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Stand des Wissens bei Projektbeginn

Obwohl es zu „Urban Mining“ zahlreiche Veröffentlichungen gibt (z.B. Reuter et al., 2013; Kristof und Hennike, 2010), finden Industrieabwässer als potentielle Rohstoffquelle kaum Beachtung. Vereinzelt wird die Notwendigkeit effektiverer Verfahren der Abwasser-aufbereitung erwähnt, z.B. Brandl (2012). Der Schwerpunkt der Untersuchungen wurde auf die galvanische Industrie gelegt, da hier die höchsten Buntmetallverluste zu erwarten sind. Zu Beginn des Projektes standen einige Eckdaten zur Verfügung, die den Verlust der durch Dissipation dem Stoffkreislauf entzogenen Wertmetalle veranschaulichen. Nach Schubert et al. (2002) werden in Deutschland jährlich 20.000 t Metall in galvanotechnischen Betrieben verarbeitet. Sowohl schwach belastete Spülwässer (rinsing water) als auch konzentrierte Abwässer, enthalten teilweise beachtliche Mengen an Schwermetallen wie Kupfer, Zink, Chrom, Nickel oder Cadmium. In der Regel werden diese mit einer Neutralisationsfällung (Natron oder Kalkmilch) behandelt. Auf diese Weise werden diese Metallionen in schwerlöslichen Hydroxid- bzw. Oxihydratschlamm gebunden und ausgefällt. Untergeordnet wird die Sulfidausfällung durchgeführt. Je nach betriebs-spezifischen Parametern (u.a. interne Recyclingmaßnahmen) ist mit einem Metallverlust durch Ausschleppung zwischen 5 % und 30 % zu rechnen (UBA, 2005). Im Schnitt fallen mit der Neutralisationsfällung pro Tonne Metallverlust rund 10 Tonnen Galvanikschlamm an. Dies entspricht bei einem mittleren Verlust von 20 % (4000 t/a) einem Aufkommen von 40.000 t/a Galvanikschlamm. Tatsächlich werden in Deutschland erheblich größere Mengen Galvanikschlamm produziert. Eine Erhebung aus dem Jahr 2003 ergab allein für die metallverarbeitende Branche von NRW rund 38.000 t Galvanikschlamm mit einem mittleren Metallgehalt von ca. 10 Massen-% (Trockensubstanz) (Landesumweltamt NRW, 2005). Hinsichtlich des in Deutschland produzierten Jahresaufkommens stehen keine belastbaren Daten zur Verfügung. Schätzungen des Zentralverbandes Oberflächentechnik zufolge ist das jährliche Mengenaufkommen mit etwa 60.000 t – 80.000 t für die BRD doppelt so hoch (Landesumweltamt NRW, 2004). Nach UBA (2005) fallen jährlich in



Galvanikanlagen rund 300.000 t gefährliche Abfälle (im Schnitt pro Anlage 16 t), „vor allem in Form von Schlamm aus der Abwasseraufbereitung“ oder als verbrauchte Prozesslösungen an. In einer Studie des Ökoinstituts für das Jahr 2003 wird unter AVV 110109* ein Gesamtaufkommen von 703.000 t angegeben. Bei diesen Schlämmen und Filterkuchen, die gefährliche Inhaltsstoffe enthalten (AVV 110109*), handelt es sich „zu einem großen Teil“ um Galvanikschlämme. Davon werden nur 63.400 t (9 %) dem Recycling zugeführt (z.B. Verhüttung, Edelmetallrecycling, Metallaufbereitung, Aufbereitung in Sinteranlagen, etc.) (Dehoust et al. 2007). Die Rückgewinnungsquote korreliert mit der Aufkonzentration von werthaltigen Metallen in den Galvanikschlämmen. Bei der Produktion von Monoschlämmen können je nach Herkunft bzw. Prozess die Wertmetallgehalte (Cu, Ni) bis zu 30% betragen. Überwiegend liegen jedoch Mischschlämme mit einer mittleren Metallkonzentration von ca. 10 % vor. In der Regel werden Cu, Ni, Zn, und Cr zurückgewonnen; dazu kommen in kleineren Mengen auch Edelmetalle, Sn, Pb und Cd (UBA 2005). Insbesondere Mischschlämme weisen hinsichtlich Konzentration und Metallspezies (z.B. Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Al, Pb, Sn, Mn, Sb, Ag, Cd, As, Hg, V) eine außerordentlich große Variationsbreite auf (z.B. ABAG-itm, 2012; Landesumweltamt NRW, 2004; Zimpel et al., 1995; Danzer & Förster, 1991). Der überwiegende Teil der Metalle wird dem Stoffkreislauf durch Dissipation entzogen. Insbesondere die vermischte Deponierung der in den Neutralisationsschlämmen enthaltenen Wertmetalle erschwert eine spätere Rückgewinnung außerordentlich.

Wie am Beispiel der Galvanikschlämme gezeigt, konnte zu Beginn des Projekts aufgrund der uneinheitlichen Datenlage keine aussagekräftige Bestimmung des Sekundärrohstoffpotentials getroffen werden. Grundlegend für die Umsetzung des Ferrit-Prozesses sind belastbare Daten hinsichtlich der Dissipationswege von Buntmetallen in der metallverarbeitenden Branche. Daher war es vorgesehen, mit einer breit angelegten statistischen Auswertung aller veröffentlichten Daten einen fundierten Überblick zu erhalten. Darüber hinaus war geplant die Potentiale der Buntmetallrückgewinnung beispielhaft für drei Betriebe der metallverarbeitenden Branche zu erarbeiten.

Infrastruktur und Kooperationen während des Projekts

Infrastruktur

Labor und Versuchsaufbauten:

Die in den Vorversuchen zu diesem Projekt händisch durchgeführte Alkalisierung der synthetisch hergestellten Abwässer wurde ab März 2014 durch die Inbetriebnahme des TitroLine R 7000 der Firma SI Analytics weitgehend automatisiert. Dadurch können verschiedene Reaktionsparameter, wie Antitrierrate und -wert, pH-Stat-Zeit, End-pH-Wert und Temperatur unabhängig voneinander und exakt reproduzierbar gewählt und gezielt an spezielle Anforderungen angepasst werden.

Um Versuche mit stark toxischen Elementen wie beispielsweise Chrom, Nickel oder Arsen durchführen zu können, wurde der gesamte Versuchsaufbau in ein anderes Labor verlegt. Zudem wurden die Lüftungsanlagen etc. komplett umgebaut.





Mitarbeiter, Praktikanten und wissenschaftliche Hilfskräfte:

Wissenschaftliche Mitarbeiterinnen:

Dr. Melanie John-Stadler	Entwicklung des SPOP-Cycle Konzepts (2016 Dissertation)
Dipl. Min. Alexandra L. Huber	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Master- und Bachelor Arbeiten:

Kai Tandon	System Nickel (M.Sc., 2016), Gold - Praktikant bei Clariant AG
Iphigenia Anagnostopoulos	niedrig konz. Cu-Al-Mn-Wässer (M.Sc., 2016) Praktikant bei Clariant AG
Hannah Spielbauer	Cu-haltige Abwässer (B.Sc., 2014)
Clemens Scheiblich	System Cu - pH Abhängigkeit (B.Sc., 2015)
Stefan Rudin	System Cu – Temperatur Abhängigkeit (B.Sc., 2015)
Patrick Skrobanek	Fallstudie im System Zn (B.Sc., 2015)
Manuel Huber	Mn-haltiger Delafossit (B.Sc., 2016)
Michael Silberhorn	System Silber (B.Sc., 2016)

Wissenschaftliche Hilfskraft

Hannah Spielbauer, Kai Tandon, Alexander Reul, Manuel Huber, Valentin Schaller und Michael Silberhorn	MSc und BSc StudentInnen am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU
Aaron Sedlmeier	BSc Wirtschaftsingenieurwesen, Univ. Augsburg
Dominique von Mackensen	Fallstudie System Arsen (StudiForscht@GEO, 2016/17)

Praktikum

Valentin John	Schülerpraktikum
Carolin Schambeck	Buntmetallrückgewinnung aus beschichteten Kunststoffen (2016-17) Laborpraktikum an der LMU
Luisa Daxeder	Behandlung Grubenabwässer (2016-17) Laborpraktikum an der LMU



Kooperationen innerhalb von ForCycle

Während des Forschungsvorhabens haben sich sehr intensive Kooperationen mit den Mitarbeitern am Lehrstuhl für Experimentalphysik II (Prof. Dr. Siegfried Horn) entwickelt. Dr. Aladin Ullrich hat sehr viel Zeit aufgewendet, um SEM und TEM Messungen, die am Lehrstuhl durchgeführt wurden, zu betreuen. Die Zusammenarbeit mündete bereits in 6 gemeinsame Publikationen. Der intensive, interdisziplinäre wissenschaftliche Austausch zwischen der Mineralogie und der Experimentalphysik führte zu neuen Ansätze, die in Zukunft gemeinsam verfolgt werden sollen.

Des Weiteren besteht ein wissenschaftlicher Austausch mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. König. Dabei wurde ein weiterer Versuchsansatz zur potentiellen Separation der Buntmetalle bzw. einzelner Phasen aus den getrockneten Fällungsrückständen des Ferritprozesses mit Hilfe von Zucker diskutiert. Aufgrund des stark heterogenen Materials und der komplexen Kristallstrukturen wurde der Ansatz jedoch nach ersten Versuchen eingestellt. Es besteht nach wie vor ein guter wissenschaftlicher Austausch, der bei speziellen Fragestellungen, die in das Fachgebiet der jeweils anderen Arbeitsgruppe reichen, zu schneller und unbürokratischen Hilfe geführt hat, z.B. bei Durchführung von Messungen oder Auswertung.

Darüber hinaus erfolgte im Rahmen des Forschungsverbundes ein wissenschaftlicher Austausch mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Buchholz in Erlangen.

Erste Kontakte wurden zum Fraunhofer Institut für „Process Engineering and Packaging IVV“ aufgenommen. Die Möglichkeit einer Kooperation bezüglich der Rückgewinnung der Metalle von galvanisierten Kunststoffen wird aktuell diskutiert.

Im Rahmen der Charakterisierung der Feststoffe waren wir im wissenschaftlichen Austausch mit Prof. S. Park, Sektion Kristallographie, und Prof. N. Peterson, Sektion Geophysik, des Departments für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München, sowie mit Prof. G. Amthauer und Dr. D. Rettenwandler, Universität Salzburg/Österreich.

Es besteht darüber hinaus ein sehr guter wissenschaftlicher Austausch mit Dr. Andrea Thorenz, Resource Lab der Universität Augsburg. Aus der Kooperation mit ihr resultierte die Co-Betreuung von drei Bachelor Arbeiten:

04-2014/07-2014	Ermittlung des bay. Urban-Mining Potentials aus Deponien anhand realer Deponieanalysen - Florian Strobl (B.Sc.)
04-2014/08-2014	Analyse der Entsorgungswege von Schlacke und Filterasche aus Hausmüllverbrennungsanlagen in Deutschland - Aaron Sedlmeier (B.Sc.)
04-2016/08-2016	Analyse der Entsorgungswege von schwermetallhaltigen Abwässern im Vergleich: gesetzliche Vorgaben und deren Umsetzung - Franziska Gruber (B.Sc.)



Geplante und geleistete Arbeit

I. Technologieentwicklung: Experimentelle Arbeit und Laborversuche

Planung bei Projektbeginn:

Kern des Forschungsvorhabens war, den Ferrit-Prozess weiterzuentwickeln. Das primäre Ziel hierbei war, die Buntmetalle für eine Weiterverwertung zu gewinnen. Hierfür waren insbesondere Experimente mit kupferhaltigen Lösungen vorgesehen. Insbesondere soll neben den verschiedenen Randparameter das Mischungsverhältnis Fe/Cu variiert werden, um das Optimum für die Gewinnung kupferreicher Ausfällungsprodukte zu erhalten.

Des Weiteren soll das Verfahrens auf weitere Buntmetalle erprobt werden. Die realen Prozesswässer enthalten meist organische Verbindungen, die unter Umständen die Ausfällung der Buntmetall-Ionen verhindern können. Dies ist bei den Experimenten ebenfalls zu berücksichtigen. Deshalb sind auch Laborversuche mit typischen Prozesswasserzusammensetzungen vorgesehen.

Eine möglichst genaue Charakterisierung der Feststoffe ist Grundlage für die Erörterung potentieller Verwertungswege. Hierbei sind verschiedene feststoffanalytische Methoden vorgesehen. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) können gut kristallisierte Phasen bestimmt werden. Fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist als Fingerprintmethode geeignet. Hiermit können schlecht auskristallisierte sowie hydrathaltige Phasen quantitativ bestimmt werden. Für die Phasenidentifikation ist der Einsatz von RAMAN ebenfalls vorgesehen. Die Zusammensetzung der magnetischen Phasen soll mit Hilfe der Curie-Temperatur bestimmt werden. Die Messung der Curie-Temperatur ist eine sehr empfindliche Methode, um die Zusammensetzung von Mischkristallen zu bestimmen: Mit zunehmender Temperatur nehmen die magnetische Eigenschaften ab und mit dem Erreichen der Curie-Temperatur verliert die Substanz ihren Magnetismus. Da die Partikel vorzugsweise in nanokristalliner Form vorliegen, ist die Untersuchung mittels hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HRSEM) notwendig. Unsere Voruntersuchungen haben gezeigt, dass aus der Morphologie der Phasen durchaus auf die Bestandteile der Ausfällungsprodukte geschlossen werden kann. Diese Methode ist an unserem Department nicht vorhanden.

Umsetzung

Alle Projektziele wurden im vorgegebenen Zeitrahmen erfolgreich bearbeitet. Aufgrund der Ergebnisse, die bereits im ersten Jahr vorlagen, wurden weiterführende Projektziele formuliert. Die daraus resultierenden zusätzlichen Meilensteine wurden ebenfalls erreicht.

Durch die Vorstudie vor Beginn dieses Projekts war klar, dass durch den Ferritprozess in der Regel nur ein kleiner Teil der Kupferionen in die Ferritstruktur eingebaut werden. Cu^{2+} kann als Oxid (CuO , Cu_2O) und metallisch ausgefällt werden.

Im ersten Abschnitt des Projektes wurde die Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung der Ausfällungsprodukte und des Cu-Einbaus in Ferrit von einzelnen Versuchsparametern (z.B. Temperatur, Konzentration, pH-Wert) untersucht. Der Ferritprozess wurde anhand der Ergebnisse an Cu-haltigen Lösungen erfolgreich modifiziert und sukzessive um die Elemente Zn, Ag, Ni, Au, Pd, Sn, Pb, Cr, und Mn erweitert.



Dafür wurden sowohl Experimente in den Modellsystemen Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Ag und Au als auch an realen Abwässern der metallverarbeitenden Industrie durchgeführt. Zur Herstellung synthetischer Abwässer wurde eine definierte Menge hydratisiertes Metallsalz (vorzugsweise Sulfat aber auch Nitrat oder Chlorid) in Reinst-H₂O gelöst und auf die gewünschte Versuchstemperatur erwärmt. Im nächsten Schritt wurde dem Abwasser Fe Salz zugesetzt und ebenfalls in Lösung gebracht. Die Alkalisierung erfolgte mit NaOH. Dieser Vorgang wurde automatisiert, um verschiedene Reaktionsparameter, wie Antitrier-rate und -wert, pH-Stat-Zeit, End-pH-Wert und Temperatur unabhängig voneinander und exakt reproduzierbar wählen und an spezielle Anforderungen anpassen zu können.

Dadurch konnte im Laufe des Projekts gezeigt werden, dass der Fällungsprozess von zahlreichen Versuchsparametern wie Buntmetallkonzentration im Abwasser, Molverhältnis Eisen/Buntmetall, Reaktionstemperatur, Alterungstemperatur und -zeit, Alterung bei Atmosphären- bzw. Sättigungsdampfdruck, End-pH-Wert und pH-stat-Zeit, Alkalisierung (Titrationsrampe und NaOH-Konzentration), Sauerstoffzufuhr bzw. -abschluss kontrolliert wird.

Verschiedene Messprogramme wurden gefahren, um optimale Reaktionsbedingungen für unterschiedliche Schwermetallkonzentrationen und Anfangs-pH-Werte sowohl der Modell- als auch der Realabwässer auszuarbeiten.

Im Rahmen des Projekts konnte dadurch sogar ein völlig neues Verfahren, der Niedertemperatur-Delafossit-Prozess, entwickelt werden. Des Weiteren wurde die Anwendung des Niedertemperatur-Delafossitprozesses auf andere Elemente (Mn, Ni, Cr und Ag) geprüft. Dabei konnten erfolgreich Mn- und Ag-Delafossite (CuMnO₂ und AgFeO₂) hergestellt werden. Cr und Ni können zu geringen Anteilen in die Kristallstruktur von Cu-Delafossit (CuFeO₂) eingebaut werden.

Ein weiteres Ziel des Projekts war die technische Umsetzbarkeit unseres Verfahrens. Insgesamt wurden zahlreiche Unternehmen aus drei Branchen (u.a. Metallverhüttung) zur Zusammenarbeit gewonnen (siehe Anhang Tab. 1). Für mehrere Industriezweige (Kunststoffgalvanisierung, Verzinkung, Katalysatorherstellung und Kupfer-Halbzeug Herstellung) wurde die Anwendbarkeit des SPOP-Cycle Konzepts auf unterschiedlichste Industrierwässer bestätigt. Es handelte sich hierbei sowohl um nur mit einem hauptmetall-belastete Abwässer als auch Multielementwässer. Die Rückgewinnungsquoten aus Spülwässern entsprechen denen aus dem Modellsystem. Auch Spülwässer mit mehr als acht Buntmetallen als auch hochkonzentrierte Abwässer aus Aktivbädern konnten erfolgreich behandelt werden. Erste Versuche an hochkorrosiven und stark ätzenden Beizen zeigten sich als höchst aufwendig, aber durchaus machbar.

Im Labormaßstab wurde das Verfahren bereits in Form eines Durchlaufsystems erweitert. Dies ermöglicht auch größere Mengen Industriespülwasser zu behandeln.

Auf der Basis der äußerst erfolgreichen Ergebnisse haben wir im letzten Projektabschnitt begonnen, mit unseren Industriepartnern die Umsetzung unseres Verfahrens im Technikummaßstab zu planen. Hierfür wurde unter anderem die betriebliche Praxis bei verschiedenen Galvanikunternehmen anhand eines Fragebogens erfasst.



II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff?

Planung bei Projektbeginn

Zu Projektbeginn war vorgesehen Dissipationswege von Buntmetallen für metallführende Industrieabwässer zu ermitteln und die Potentiale der Buntmetallrückgewinnung in der metallverarbeitenden Branche zu erfassen. Der Hauptfokus der Untersuchungen lag hierbei auf der galvanischen Industrie. Darüber hinaus war geplant, am Beispiel von drei Anlagen (Schwerpunkt Cu-Verarbeitung) Stoffströme im Detail zu erfassen und die Potentiale für weitere Buntmetalle zu prüfen. Die Stoffstromanalysen sollen - unter Verwendung des freeware Programms Stan2web der Universität Wien - in erster Linie auf der Basis von Dokumentationen und statistischen Daten erfolgen. Hierfür war die Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Umwelt Bayerns (Referat 68, Gewässerschutz bei industriellen und gewerblichen Anlagen) vorgesehen. In Ergänzung zu den betrieblichen Stoffstromanalysen soll eine gezielte Abfrage betrieblicher Eckdaten (Verfahrensweise, Tagesumsatz, Schadstofffrachten, Störstoffe in den Prozesswässern) erfolgen. Sie dient der optimierten Anpassung der hier zu entwickelnden Methode zur Abwasserbehandlung.

Umsetzung

Alle Projektziele wurden im vorgegebenen Zeitrahmen erfolgreich bearbeitet. Aufgrund der Ergebnisse, die bereits im ersten Jahr vorlagen, wurden weiterführende Projektziele formuliert. Die daraus resultierenden zusätzlichen Meilensteine wurden alle erreicht.

Betriebspartnerschaften / Kooperationen:

Das Projekt war von Beginn an gesamtwirtschaftlich ausgerichtet. In diesem Kontext lag der Schwerpunkt zunächst auf der Identifizierung von Projektpartnern aus unterschiedlichen Branchen. Bereits während des ersten Jahres wurden bindende Vereinbarungen mit Partnern aus drei metallverarbeitenden Branchen (Galvanik / Kunststoffbeschichtungen, Kupfer-Halbzeugherstellung, Verhüttung) getroffen. Im Laufe des Projektzeitraums stieß unser neues Abwasserbehandlungskonzept auf großes Interesse der Industrie, sodass wir im Folgejahr neun weitere Partnerunternehmen für eine Zusammenarbeit gewinnen konnten (siehe Anhang Tab. 1). Die Kooperation mit dem Fachverband Galvanisierte Kunststoffe e.V. (FGK) hat hierbei einen besonderen Stellenwert, da hier das Potential einer branchenweiten Implementierung unserer Methode gesehen wurde. Diversifizierung erfolgte sowohl hinsichtlich der Art der Anwendung als auch im Bezug auf die Branche. Je nach Betriebs- bzw. Anlagengröße liegt der Interessenschwerpunkt der Partnerunternehmen neben der Abwasserbehandlung zusätzlich auf der Metallrückgewinnung aus Prozesswässern. Beispielhaft hierfür sind die Kooperationen mit den Industrieunternehmen Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Herstellung von Katalysatoren) bzw. WAFA Germany GmbH (Kunststoffgalvanisierung) und der Frühschütz Lohngalvanik GmbH (KMU, Verzinkung) zu nennen.

Analyse der Abwasserbehandlung am Beispiel ausgewählter Anlagen:

Um die betriebliche Praxis zu erfassen, haben wir einen umfangreichen Fragebogen ausgearbeitet. Dieser umfasst die Schwerpunkte Abwasser (Zusammensetzung, Produktionsparameter) und Entsorgung (Mengen und Zusammensetzung der Galvanikschlämme, Entsorgungskosten). Die Ergebnisse fließen unmittelbar in die betriebsnahe Entwicklung des



SPOP-Cycle Konzeptes ein. Im Rahmen der Befragung wurden wir auf ein weiteres Anwendungsfeld aufmerksam: Erste Versuche zeigen, dass der Ferritprozess bei Behandlung von Bädern/Spülwässern mit Sn- und Pd-haltigen Aktivatoren erfolgversprechend ist. Zusätzlich wurden die Befragungsdaten im Hinblick auf die Erstellung von innerbetrieblichen Stoffstromanalysen ausgewertet.

Stoffstromanalyse der Buntmetalle:

- Betriebswirtschaftlicher Ansatz

Die Datenerhebung bei unseren Partnerunternehmen ergab, dass in der Regel innerhalb der Produktionszyklen keine quantitative Überprüfung der Metallbelastung von Spül- bzw. Abwässern erfolgt. Der Chemismus der Abwässer wird entsprechend der behördlichen Vorgaben lediglich nach Anwendung der Abwasserreinigungsverfahren zur Bestätigung der Einhaltung der Grenzwerte erfasst. Dementsprechend müssen Daten zu den Metallgehalten der Rückstände, die aus der Abwasserbehandlung resultieren (z.B. Neutralisationsschlämme, verbrauchte Ionentauscherharze), herangezogen werden, um die innerbetrieblichen Stoffflüsse quantitativ darstellen zu können. Für eine fachgerechte Entsorgung genügt eine qualitative Kennzeichnung entsprechend der Toxizität der Abfallstoffe. Entsprechend der außerordentlich niedrigen Recyclingrate liegen für einen geringen Anteil dieser Rückstände Analysendaten vor. Hierbei handelt es sich typischerweise um Teilanalysen, die nicht das gesamte Spektrum der gebundenen Metalle abbilden. Somit ist das zur Bewertung abfallwirtschaftlicher Maßnahmen entwickelte EDV-Programm (Stan2web) der Universität Wien nicht anwendbar. Die innerbetrieblichen Stoffströme der metallbelasteten Abwässer konnten lediglich qualitativ dargestellt werden.

- Volkswirtschaftlicher Ansatz

Zur Erstellung der Stoffstromanalyse auf makroökonomischer Ebene wurden statistische Daten der öffentlichen Hand (z.B. Destatis, Eurostat, Landesamt für Umwelt) analysiert. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Statistiken keinerlei Angaben zu dem gesuchten Abfallprodukt (metallbelastete Industrieabwässer) aufweisen. Das äußerst unbefriedigende Ergebnis führte zur Formulierung von neuen, weit über die ursprünglichen Projektziele hinausgehenden Meilensteinen. Die Systematik des europäischen Abfallkatalogs wurde analysiert und neue Impulse zur Darstellung von werthaltigen bzw. recyclingfähigen Inhaltsstoffen von Abfällen formuliert (Huber et al., 2016; Heuss-Aßbichler et al., 2016 a-c). Im Sinne von „Closing the loop“ – des aktuellen EU-Aktionsplanes für die Kreislaufwirtschaft (Europäische Kommission 2015b) – wurde in Kooperation mit dem bayerischen Landesamt für Umwelt eine Sekundär-Rohstoffkarte für Bayern erstellt (Huber et al. 2016, Heuss-Aßbichler et al. 2016 a, c).

Ökonomische und ökologische Parameter: Potential und Dissipation:

Die Dissipationspfade der (Wert-)Metalle, die aufgrund von konventionellen Abwasserbehandlungsmethoden in die Umwelt emittiert werden, wurden aufgezeigt. Der daraus resultierende Rohstoffverlust bzw. das Sekundär-Rohstoffpotential wurde in mikro- und makroökonomischem Maßstab ermittelt. Aufgrund der unzureichenden statistischen Datenlage war hierfür die Anwendung von Modellrechnungen erforderlich. Diese wurden während des Projekts entwickelt. Darüber hinaus wurden weitere ökonomische



Kennzahlen (Opportunitätserträge) ermittelt, die die Wirtschaftlichkeit des SPOP-Cycle Konzeptes aufzeigen (Huber et al., 2016, Heuss-Aßbichler et al., 2016 a-c).

Methoden und Basis-Versuchsaufbauten

I. Fällungsverfahren:

Wissenschaftliche Methoden

Für Entwicklung der Technologie eines hydroxidfreien Fällungsverfahrens wurden zahlreiche Versuchsreihen mit synthetisch hergestellten Abwässer in verschiedenen Modellsystemen durchgeführt. Dadurch konnten für mehrere Modellsysteme (u.a. Cu, Zn, Ni, Ag) die grundlegenden Mechanismen der Fällung und chemische Reaktionen erforscht werden. Hierbei war die gezielte Nutzung der Phasentransformationen von metastabilen und prozessaktiven Phasen von besonderer Bedeutung. Im Verlauf des Forschungsvorhabens wurden die verschiedenen Versuchsparameter optimiert und es konnte ein besseres Verständnis über die Kinetik der ablaufenden Prozesse erzielt werden. Im nächsten Schritt wurden zunächst konzeptionell und anschließend experimentell die Ergebnisse der Modellsysteme auf Industrieabwässer übertragen. Die Wirkung bestimmter Störstoffe mussten berücksichtigt werden. Diese Ergebnisse bieten die Grundlage für die Übertragbarkeit der im Modellsystem etablierten Verfahren auf Industrieabwässer verschiedener Branchen.

Vor der Durchführung der einzelnen Versuchsreihen wurden mit PhreeqC und Geochemist workbench verschiedene Modellierungen berechnet, um so reelle Rahmenbedingungen für bestimmte Startparameter der Versuche, wie z.B. Temperatur oder pH-Wert, zu ermitteln. Dabei werden thermodynamische Daten aus unterschiedlichen Datenbanken und spezielle Berechnungsalgorithmen genutzt, um Löslichkeitsprodukte, Fällungsprodukte etc. bei verschiedenen Versuchsparametern vorherzusagen. Die Ergebnisse der Modellierung konnten im Laufe des Projekts mehrfach als erste Idee genutzt werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die realen Ergebnisse im Labor oft von den Berechneten abwichen.

Analytische Methoden

Die Metallkonzentrationen vor und nach Behandlung der Abwässer wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), ICP-OES oder ICP-MS (in Kooperation mit Herr Dr. Diemer, Landesamt für Umwelt, Augsburg) analysiert. Dabei wurden bei Multielementabwässer die Verwendung der ICP-OES bevorzugt, da hier mehrere Elemente gleichzeitig gemessen werden und auf Matrixprobleme gezielt eingegangen werden kann. Zusätzlich wurden mittels dieser Methoden chemische Bulkanalysen an den aufgeschlossenen Ausfällungsprodukten durchgeführt. Zur weiteren Charakterisierung der Ausfällungsprodukte wurden Röntgendiffraktometrie (XRD), Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Ausgewählte Proben wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), magnetische Messungen am VFTB (Curie-Temperatur) und Mößbauer Spektroskopie untersucht. REM und TEM Analysen wurden am Lehrstuhl Prof. Horn in Zusammenarbeit mit Dr. A. Ullrich, Univ. Augsburg, durchgeführt. Mößbauer Spektroskopie erfolgte in Zusammen-



arbeit mit Prof. G. Amthauer und Dr. D. Rettenwandler, Univ. Salzburg, Österreich. Die Einzelpartikelgröße wurde anhand der Peakverbreiterung aus den XRD-Daten bestimmt. Die Größe der sich während des Prozesses und der Alterung bildenden Agglomerate wurde am REM bzw. durch Laserdiffraktometrie ermittelt. Die Vielzahl der teils komplementären Analysemethoden war unerlässlich, um sowohl kristalline als auch amorphe Phasen sicher identifizieren bzw. ausschließen, und die Zusammensetzung von Mischkristallen bestimmen zu können.

Versuchsaufbau und Durchführung:

Der grundlegende und in zahlreichen Fällen während des Projekts verwendete Basis-Versuchsaufbau besteht aus einem Reaktionsgefäß, einer Hitzequelle (z.B. Wasserbad, Heizband, Heizpilz), die mit einem Thermometer mit Rückkopplungsschleife ausgestattet ist und einer Alkalisierungseinheit (siehe Abb. 2). Abhängig von der zu fällenden Phase wurde entweder ein Überkopfrührer oder ein Magnetrührer verwendet.

Zunächst wurde das metallhaltige Abwasser auf eine Temperatur zwischen 20 und 90°C gebracht. Eisen wurde unter ständigem Rühren mittels gut wasserlöslichen, teils hydratisierten Fe-Chlorid, Fe-Nitrat, aber insbesondere Fe-Sulfatsalzen zugegeben. Das molare Eisen / Metall Verhältnis lag bei zumindest 0,8/1. Daraufhin wurde durch Zugabe von Natronlauge (4 – 32 %ige NaOH-Lösung) ein pH-Wert ≥ 8 (maximal pH 12) eingestellt und für zumindest 5 Minuten auf pH ≥ 8 gehalten. Die Messung, Überwachung und Einstellung des pH-Werts wurde durch eine Titrationseinheit von SI Analytics (Titrator TL 7000) durchgeführt. Im Anschluss wurde ein Aliquot der Reaktionslösung (=frische Probe) entnommen. Die übrige Reaktionslösung wurde (oft in Zeitreihen) in sowohl offenen als auch geschlossenen Gefäßen bei Temperaturen von 20 – 90 °C für 1h bis zu 7 Wochen gealtert. Die gefällten Partikel wurden via Filtration, Sedimentation, Zentrifuge oder magnetisch abgetrennt und zur weiteren Analytik mit Reinstwasser gewaschen. Anschließend wurden die Partikel ≥ 12 h bei Raumtemperatur getrocknet.

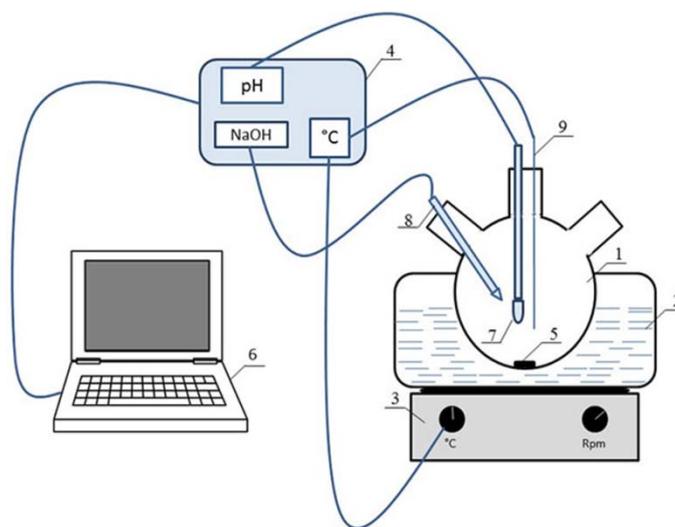




Abbildung 2: Experimenteller Aufbau: (1) Reaktionsgefäß, (2) Wasserbad/Alublock, (3) Heizplatte, (4) Titriereinheit, Titrator TL 7000 (SI Analytics), (5) Rührer, (6) Kontrollstation, (7) pH-Elektrode, (8) Titrationsnadel und (9) Thermoelement.



Zusätzlich zu dem Batch Verfahren wurde ein Durchlaufsystem gebaut und erfolgreich getestet; dieser Versuchsaufbau entspricht eher den realen Bedingungen und dient daher als Grundlage für Up-Scaling des Konzepts für ein Technikumsanlage. Hierbei wird die Aufheizphase und die Eisenzugabe in einem großen Vorratsgefäß durchgeföhrt. Im nächsten Schritt wird die Lösung mittels Schwerkraft in das kleine Reaktionsgefäß (250 ml Füllvolumen) geleitet und wie oben im Batch Verfahren beschrieben alkalisiert. Das Volumen im Reaktionsgefäß wird hierbei durch Angleichen der zugeleiteten Volumenströme V_1+V_2 und dem ausgeleiteten Volumenstrom V_3 (siehe Abb. 3) konstant gehalten. Die Alterung findet in einem separaten Alterungsgefäß im Batchverfahren statt.

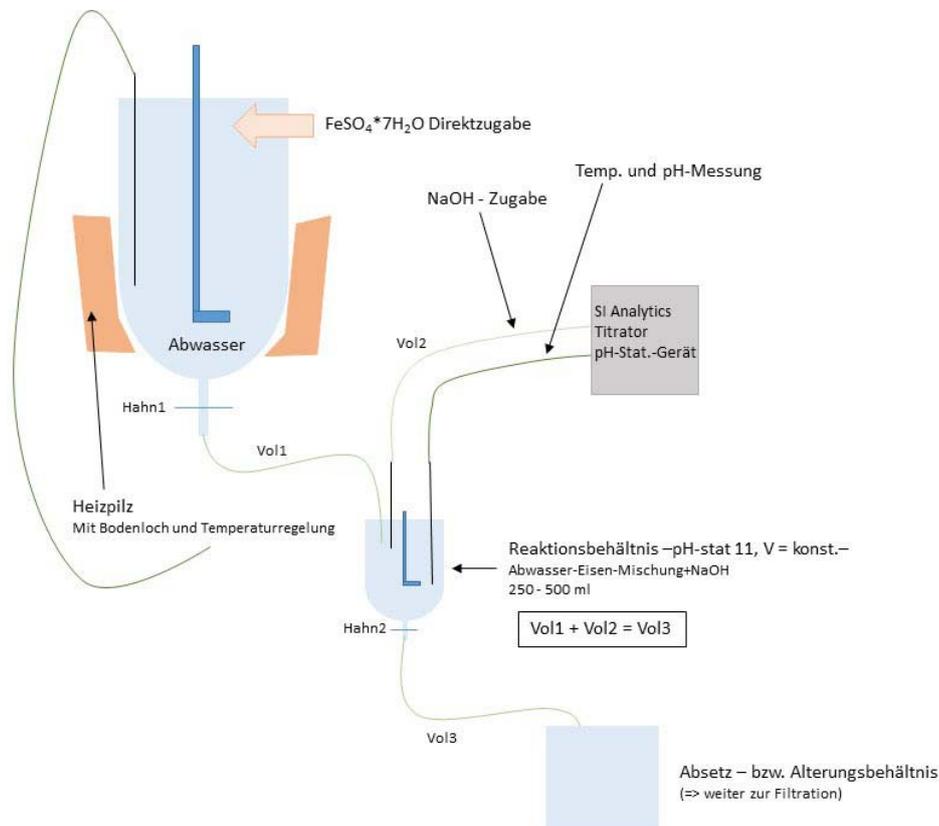


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Durchlaufsystems, bestehend aus Vorratsgefäß (oben links), Reaktionsgefäß (mitte) und Alterungsbehälter (unten rechts) als Grundlage für ein Scale-Up.



II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Stoffstromanalyse

Nach Haas und Neumair (2016) ist das Rohstoffpotential als partielles Naturraumpotenzial definiert: Es beschreibt das Vermögen eines Naturraumes, bergbauliche, agrarwirtschaftliche, forstwirtschaftliche oder meereswirtschaftliche Rohstoffe zu liefern. Das Rohstoffpotential ist v.a. von den (natürlichen) Gegebenheiten eines Raumes abhängig. In Analogie dazu beruht das Sekundär-Rohstoffpotential von Metallen aus Industrieabwässern auf Daten zu räumlicher und mengenmäßiger Verfügbarkeit und der Werthaltigkeit der belasteten Abwässer.

Zu den Fragestellungen – Wer produziert wo metallhaltige Abwässer? Wie hoch ist das Abwasseraufkommen? Welche Metallkonzentrationen liegen vor? – wurden öffentliche (Eurostat, Destatis) und nicht-öffentliche statistische Datensätze (amtliche Überwachungsdaten des Bay. Landesamtes für Umwelt) ausgewertet, eine umfangreiche Literaturrecherche vorgenommen und eine Unternehmensbefragung durchgeführt.

Anhand der Stoffstromanalyse wird deutlich, dass zur Potentialermittlung unterschiedliche Stoffströme verfolgt werden müssen. Der Hauptanteil der Metalle ist in den schwermetallhaltigen Rückständen (1) aus Abwasserreinigungsverfahren (z.B. Neutralisationschlämme) gebunden. Darüber hinaus enthalten behandelte Abwässer (2) Metalle, wenn auch nur in untergeordneter Konzentration. Zusätzlich müssen Metallbelastungen in Abwässern berücksichtigt werden, die ohne Abwasserreinigungsmaßnahmen in die Umwelt emittiert (3) werden (Abb. 4).

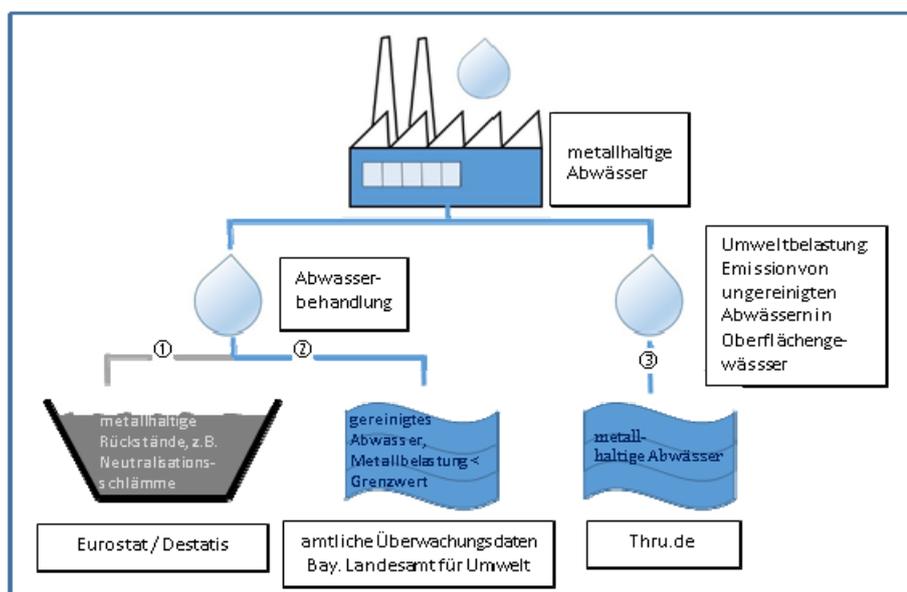


Abbildung 4: Stoffstromanalyse der Metalle im Abwasserrückstand (1) und in den behandelten (2) und unbehandelten (3) Abwässern (Eurostat: Datenbank der Europäischen Kommission, Destatis: Datenbank des Statistischen Bundesamtes, amtliche Überwachungsdaten des Bay. Landesamtes für Umwelt, Thru.de: Schadstoff und Verbringungsregister des Umweltbundesamtes)



Öffentlich zugängliche statistische Datenbanken dokumentieren Abwasserfrachten und Daten zu unterschiedlichen Abfallarten, die im Zusammenhang mit der Abwasserreinigung entstehen (z.B. Statistisches Bundesamt - Destatis Fachserie 19: Umweltstatistiken und umweltökonomische Gesamtrechnungen). Allerdings wird innerhalb dieser Datensätze weder auf die Metallbelastung vor noch nach der erfolgten Abwasserbehandlung Bezug genommen. Eine Ausnahme stellt das Schadstoff- und Verbringungsregister des Umweltbundesamtes (Thru.de) dar (UBA, 2016). In diesem Register werden Abwasserproduzenten namentlich aufgeführt und Metallbelastungen in Abwässern veröffentlicht, sofern diese ungereinigt in die Umwelt emittiert werden. Flächendeckende Aussagen hinsichtlich der Produktionsstandorte konnten in Kooperation mit dem Landesamt für Umwelt (Referat 65 - Dr. Schütter, Fr. Burkart, Hr. Obermeier) ermittelt werden. Hierfür wurden behördliche Überwachungsdaten analysiert und in anonymisierter Form zur Erstellung von Rohstoffkarten für Sekundärrohstoffe aus Abwässern verwendet.

Um aussagekräftige Daten zu Aufkommen und Metallkonzentrationen in Abwässern bzw. Neutralisationsschlämmen zu erhalten, wurden neben Literaturdaten, Daten unserer Partnerunternehmen aus drei unterschiedlichen Branchen (Verhüttung, Galvanik, Kupferhalbzeugherstellung, vgl. Tab. 1 im Anhang) erfasst. Darüber hinaus wurden anhand eines umfangreichen Fragebogens sowohl ökonomische Kennzahlen als auch die betriebliche Praxis ermittelt. Diese Daten dienen u.a. der Planung unseres Verfahrens im Technikumsmaßstab.



Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die während des Forschungsprojekts erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Diese wurden bereits in zahlreichen „peer-reviewed“ Artikeln in namhaften Zeitschriften veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht (siehe Anhang). Des Weiteren fließen Resultate der Dissertation von Dr. Melanie John-Stadler in diesen Bericht mit ein.

I. Technologieentwicklung: Vom Ferritprozess zum SPOP-Cycle Konzept

Es ist uns im Rahmen dieses Forschungsvorhabens gelungen, aus Industrieabwässern mit unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Konzentrationen von Schwer- und Edelmetallen die Fällung von voluminösen Hydroxidschlamm zu vermeiden und gezielt Buntmetall-(Eisen-)Oxide bzw. metallische Phasen zu synthetisieren (Heuss et al., 2016a, Heuss et al., 2016b; Heuss et al., 2016c; Heuss et al., 2016d; John et al., 2016a; John et al., 2016b; John et al., 2016c; John et al., 2016d; John et al., 2016 e; John et al., 2016f; John, 2016).

Dem Abwasser wird Fe zugesetzt, anschließend wird die Lösung mit NaOH alkalisiert. Verschiedenste Versuchsreihen wurden sowohl an synthetisch hergestellten als auch realen Industrieabwässern durchgeführt, um optimale Reaktionsbedingungen für die jeweiligen chemischen Zusammensetzungen, Schwermetallkonzentrationen und Anfangs-pH-Werte auszuarbeiten. Die Wirkung verschiedener Reaktionsparameter, wie Buntmetallkonzentration im Abwasser, Molverhältnis Eisen/Buntmetall, Reaktionstemperatur, Alterungstemperatur und -zeit, Alterung bei Atmosphären- bzw. Sättigungsdampfdruck, End-pH-Wert und pH-Stat-Zeit, Alkalisierung, Sauerstoffzufuhr bzw. -ausschluss wurden ermittelt. Dadurch konnten diese Parameter auf spezielle Systeme gezielt optimiert und dadurch teils mehrstufige Verfahren für spezifische Anwendungsbereiche entwickelt werden.

Hiermit ist es uns gelungen, den Ferrit-Prozess massiv weiterzuentwickeln: Ziel des SPOP-Cycle Konzepts (= specific product oriented precipitation) ist mittels eines Fällungsprozesses bei Temperaturen $\leq 90^{\circ}\text{C}$, gleichermaßen die Reinigung der mit Schwermetallen belasteten Industrieabwässer, als auch die Rückführung von Buntmetallen als sekundärer Rohstoffe zu erreichen.

Grundsätzlich können zwei unterschiedliche Verfahren zur hydroxidfreien Fällung unterschieden werden: Das „niedrig-Eisen“ Verfahren und das „hoch-Eisen“ Verfahren. Dabei wird unter „niedrig-Eisen“ ein molares Verhältnis von Metall (A, B ...) zu Eisen von $\leq 0,6/1$ verstanden und unter „hoch-Eisen“ ein Molverhältnis von $\geq 0,8/1$.

In beiden Fällen werden die Rückgewinnungsrate bzw. die Wasserreinigungskapazität und die Phasenzusammensetzung der Rückstände direkt von den Reaktionsbedingungen kontrolliert. Die meist nano-kristallinen Partikel agglomerieren unter optimierten Bedingungen zu μm bis mm großen Clustern und sedimentieren ab, die sich leicht von der überstehenden Lösung abtrennen lassen. Zusätzlich zur Sedimentation ist eine Filtration oder eine magnetische Abtrennung der, insbesondere im „Hoch-Eisen“ Verfahren produzierten, Rückstände möglich.



“High-Fe“-Verfahren

Im „Hoch-Eisen“ Verfahren fällt die prozessaktive Phase grüner Rost (GR), eine $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -Doppelschicht-Hydroxy-Sulfat/Nitrat Verbindung, während der Alkalisierung aus (Abb. 5). Bei Fortführung der Alkalisierung bzw. bei weiterer OH^- Zufuhr wandelt sich GR in stabilere Eisen(hydr-)oxide wie z.B. Ferrit, Goethit, Ferrihydrit oder in besonderen Fällen Delafossit um (Heuss et al., 2016d; John et al., 2016c.) Unsere Ergebnisse zeigen deutlich die Schlüsselrolle von GR und anderen metastabilen Zwischenphasen für beides, die Abwasserreinigung und das letztlich synthetisierte Produkt. Grundsätzlich können wir zwischen zwei Reaktionswege von GR unterscheiden: (1) die Oxidation von GR zu Ferrit und (2) die Umwandlung von GR zu Delafossit. Während der Phasentransformation können die sich im Abwasser befindenden Metalle in die Strukturen eingebaut und / oder als Metalloxide bzw. nullwertige Phase mitgefällt werden (John et al., 2016c.; John et al., 2016f)

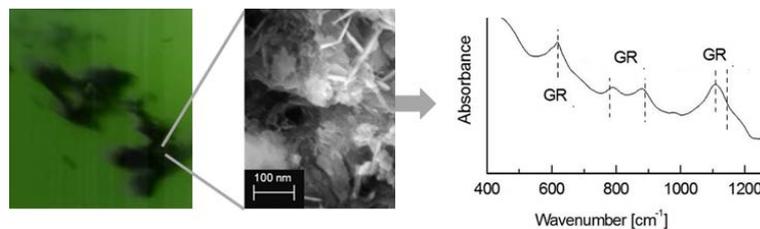


Abbildung 5: Foto von grünem Rost (GR) als erste Ausfällung in wässriger Lösung (links). REM Abbildung von GR (mitte) und FTIR Spektrum von GR (rechts).

Modifizierter Ferrit-Prozess

Im Laufe dieses Forschungsvorhaben haben wir den Ferrit-Prozess durch eine matrix- und elementspezifische Anpassung der Versuchsparameter modifiziert, um den Einbau von Schwermetallen in die Ferritstruktur, oder die gezielte Mitfällung dieser Schwermetalle als Oxide oder nullwertige Phase zu erreichen. Den modifizierten Ferrit-Prozess konnten wir an synthetischen und Industrieabwässern unterschiedlicher Branchen - darunter Kupferhalbzeuherstellung, Verzinkung, Galvanik und Katalysatorproduktion - erfolgreich anwenden. Die initialen Buntmetallkonzentrationen reichten von kumulativ 100 mg/l bis zu 30 g/l.

Folgende belastete Wässer wurden mit sehr guten Resultaten behandelt:

- Wässer mit einem Hauptelement, darunter Cu, Ni, Zn, Mn, Ag und Au (Heuss-Aßbichler et al., 2016d; John, 2016; John et al., 2016e; John et al., 2016f)
- Mischwässer, darunter z.B. Galvanikaktivator (u.a. Sn, Pd, Cr) (Heuss-Aßbichler et al., 2016a),
- Mischungen verschiedener Behandlungskaskaden (u.a. Pb, Zn, Cu, Ni, Cr) aus z.B. der Kupferhalbzeuherstellung oder Galvanik (John, 2016).

Je nach System können die optimalen Versuchstemperaturen zwischen 20 und 70 °C, pH-Werte zwischen 9 und 11 und Alterungszeiten von maximal 24 h liegen.



Wasserreinigung:

Die durch den modifizierten Ferrit-Prozess erzielte Wasserreinheit wurde für die Elemente Cu, Ni, Zn, Mn, Sn, Pb, Silber, Gold und Pd an Modell- und/oder Realabwässern überprüft.

Die Rückgewinnungsquoten liegen für mit einem Hauptelement (initiale Konzentration ≥ 1 g/l) und mehreren Nebenelementen (initiale Konzentration ≤ 100 mg/l) belastete Wässer unter optimierten Reaktionsbedingungen bei $\geq 99,99$ % für Cu, Ni, Zn, Mn, Ag und Au. Durch die hohen Wasserreinigungsquoten konnten stets die Richtwerte für Indirekt- als auch Direkteinleiter erfüllt werden.

Die Anwendbarkeit des Prozesses auf gemischter Abwässer aus verschiedenen Kaskaden-spülwässern zweier unterschiedlicher Industriezweige (Galvanik und Kupferhalbzeugherstellung) für die Elemente Cu, Ni, Zn, Mn, Ni, Cr Sn und Pb nachgewiesen. Die Rückgewinnungsquoten unter optimalen Bedingungen sind 99,99 % (Cu), 100 % (Ni), 99,99 % (Mn) und 99,85 % (Zn). Erste Versuche an zudem mit wenigen mg/l an Pb und Sn belasteten Spülwässern zeigen Rückgewinnungsquoten von 99,55 % für Pb und 97 % für Sn.

Eine Besonderheit stellt die Behandlung von Galvanik-Aktivatorbad und deren Spülwässer (< 100 mg/l Pd und 2 – 7 g/l Sn) dar. Unsere ersten Testreihen ergaben Rückgewinnungsquoten > 97 % für Sn und $> 99,95$ % für Pd.

Charakterisierung der Fällungsprodukte:

In allen Fällen konnten nanokristalline Ferrite gefällt werden. Dies wurde durch die Transformation der metastabilen Phase wie Goethit, Ferrihydrit aber insbesondere GR im alkalischen Medium erreicht. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass die optimalen Parameter für eine erfolgreiche Wasserreinigung und eine gleichzeitige Fällung von Ferriten und Buntmetalloxiden oder nullwertigen Metallen stark vom Hauptelement des Abwassers abhängen.

System Kupfer: Grundsätzlich konnten abhängig von den Reaktionsbedingungen zwei unterschiedliche Optionen (Option 1 & 2) herausgearbeitet, um Cu aus Abwasser hydroxidfrei zu fällen (Abb. 6). Option 1 ist geeignet zur Behandlung von initialen Konzentrationen > 5 g/l. In diesem Fall kann Cu sowohl in die Ferritstruktur eingebaut werden ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), als auch als Cu_2O (Cuprit) oder nullwertiges Cu mitgefällt werden. Bei geringeren initialen Cu Konzentrationen ist Option 2 von Vorteil. Zusätzlich zum Einbau von Cu in die Ferritstruktur wird bevorzugt CuO (Tenorit) gefällt. Durch Messungen der Curie-Temperatur mittels VFTB konnte gezeigt werden, dass für beide Optionen (Option 1 & 2) nicht mehr als 45 % der möglichen Gitterplätze der Ferritstruktur durch Cu besetzt werden können.

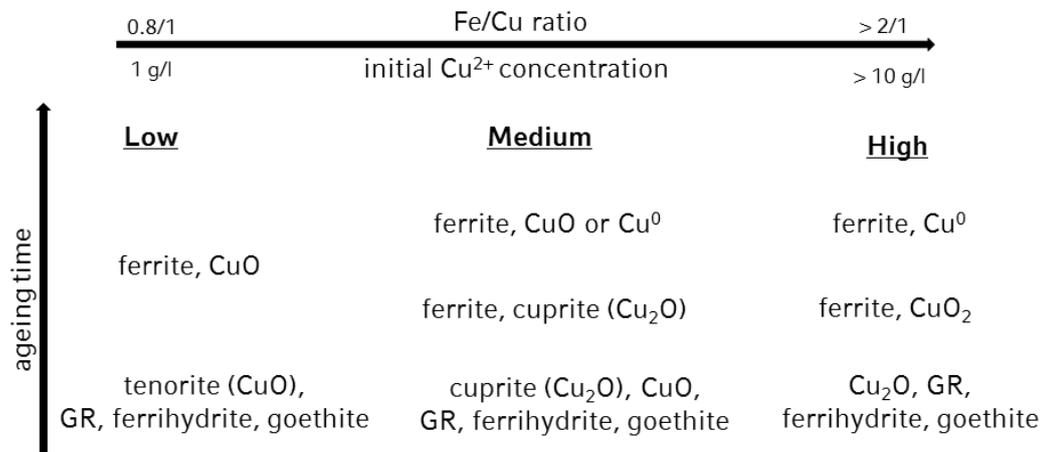


Abbildung 6: Schema mit der Variation der Produktphasen in Abhängigkeit von initialen Cu Konzentration, Fe:Cu Verhältnis und Alterungszeit (Heuss-Aßbichler et al., 2016d).

System Zink: Die Rückstände der Zn-Abwässer bestehen stets aus einer Mischung der folgenden Phasen: aus einem Mischkristall ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) zwischen den Endgliedern Franklinit ($ZnFe_2O_4$) und Magnetit (Fe_3O_4), sowie unterschiedlichen Mengen an mitgefälltem Zinkit (ZnO). Eine Fällung von reinphasigem Franklinit war nicht möglich. Jedoch konnte der Anteil des unerwünschten Nebenprodukts Ferrihydrit auf ein Minimum reduziert werden.

System Nickel: Für Ni-Abwässer kann wiederum zwischen zwei Fällungsoptionen (Option 1 & 2) unterschieden werden. Bei Option 1 wird hauptsächlich $Ni(OH)_2$ (Theophrastit) gefällt. Lediglich untergeordnet kann Ferrit entstehen. Dies ist bei hochbelasteten Ni-Abwässern unausweichlich. Bei niedrigeren Ni-Konzentrationen können die Reaktionsparameter so optimiert werden, dass der Rückstand zum überwiegenden Teil aus einem Mischkristall ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) der Endglieder Fe_3O_4 und $NiFe_2O_4$ (Trevorit) besteht. In den meisten Fällen sind zusätzlich sehr geringe Mengen an Ferrihydrit nachweisbar.

System Gold und Silber: In den Rückständen von Ag- und Au-haltigen Abwässern wurde eine Mischung aus Ferrit, nullwertigem Ag bzw. Au und Goethit festgestellt. Insbesondere bei Au fand die Ferritbildung lediglich untergeordnet statt. Die Hauptphasen waren Goethit und metallisches Au. Es war mittels des modifizierten Ferritprozess nicht möglich Au bzw. Ag von dem anfallenden Goethit oder Ferrit zu separieren. Ein Einbau von Ag oder Au in die Ferritstruktur wurde nicht beobachtet.

System Palladium und Zinn: Als weiteres Anwendungsfeld des modifizierten Ferritprozesses wurde die Rückgewinnung von Sn und Pd aus Galvanikaktivatorbad und Spülen erfolgreich getestet. Erste Versuchsreihen zeigen, dass würfelförmige Sn-Fe-Kristallite mit durchschnittlichen Kantenlängen von 500 nm ausfallen. Eine genaue Bestimmung der Phase konnte im Rahmen des Projektes nicht erfolgen. Mittels EDX konnte jedoch am REM gezeigt werden, dass Pd vorzugsweise an den mitgefällten Fe-Phasen assoziiert ist.

Geringe Mengen an **Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Mn** etc. zusätzlich zum jeweiligen Hauptelement des Abwassers wurden in die Kristallstruktur von bestehenden Phasen mit eingebaut bzw. an

der Oberfläche der nanokristallinen Phasen adsorbiert und somit ebenfalls erfolgreich aus den Abwässern entfernt.

Mehrstufenverfahren: 2-Stufen Ferritisierung

Auf Basis der aus dem modifizierten Ferritprozess erarbeiteten Ergebnisse an Edelmetallwässern konnten ein 2-Stufen Verfahren zur separaten Abtrennung von nullwertigem Au und Ag mittels zeitlich und räumlich voneinander getrennten Fällungsschritten entwickelt werden (John et al., 2016e; John et al., 2016f).

Optimiertes Verfahren: Rückgewinnung von einphasigem Au^0 bzw. Ag^0 durch separaten Fällungsschritt

Abbildungen 7 und 8 zeigen jeweils den schematischen Aufbau der 2-Stufen Ferritisierung. Vor der Fällung wurde den edelmetallhaltigen Abwässern H_2SO_4 zugegeben, um einen pH-Wert ≤ 6 zu erreichen. Im nächsten Schritt wurde Fe im Molverhältnis Fe / Edelmetall = 3/1 für Au und 1/1 für Ag zugegeben. Das daraufhin spontan ausfallende Reaktionsprodukt wurde mittels Filtration (Abb. 7) separiert werden. Eine andere Variante ist die Ablagerung des Edelmetalls auf einem in der Reaktionslösung befindenden Glassubstrat (Abb. 8). Unter ständigem Rühren wird der verbleibenden Lösung NaOH zugeführt bis pH 10,5 erreicht ist. Für zumindest 5 Minuten wurde der pH > 9 gehalten. Schließlich wurden die im zweiten Schritt gefällten Partikel durch Filtration abgetrennt. Die optimale Reaktionstemperatur zur Behandlung der Abwässer war $20\text{ }^\circ\text{C}$ für Au und $70\text{ }^\circ\text{C}$ für Ag. Eine Alterung war in beiden Fällen nicht erforderlich.

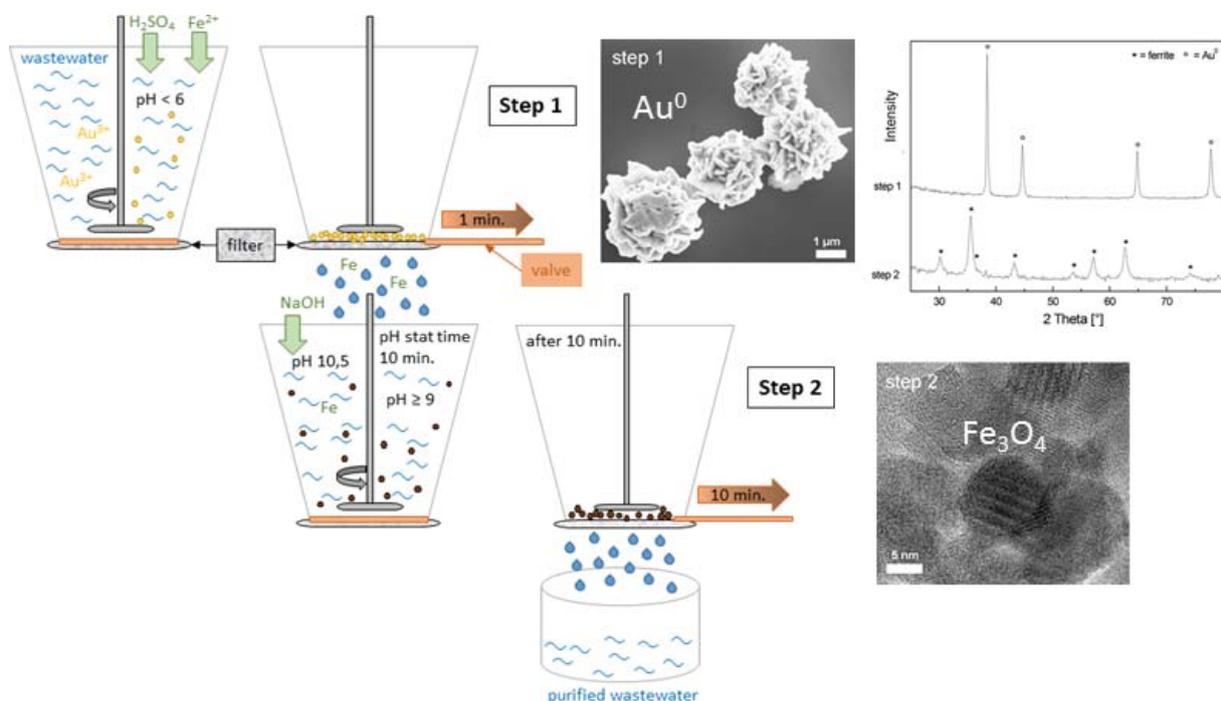


Abbildung 7: Experimenteller Aufbau der Au-Fällung. Der Boden des Reaktionsbehältnisses ist mit einem Filter (grau) und einem Ventil (orange) ausgestattet, die separate geöffnet und geschlossen werden können. Pulverdiffraktionsmuster (Cu $\text{K}\alpha 1$) der Fällungsprodukte nach Schritt 1 und Schritt 2. SEM Abbildung von bei



Schritt 1 gefällten rosettenförmigen Au⁰ Partikeln. TEM Abbildung von während Schritt 2 gefällten nanokristallinen Magnetiten (modifiziert nach John et al., 2016f).

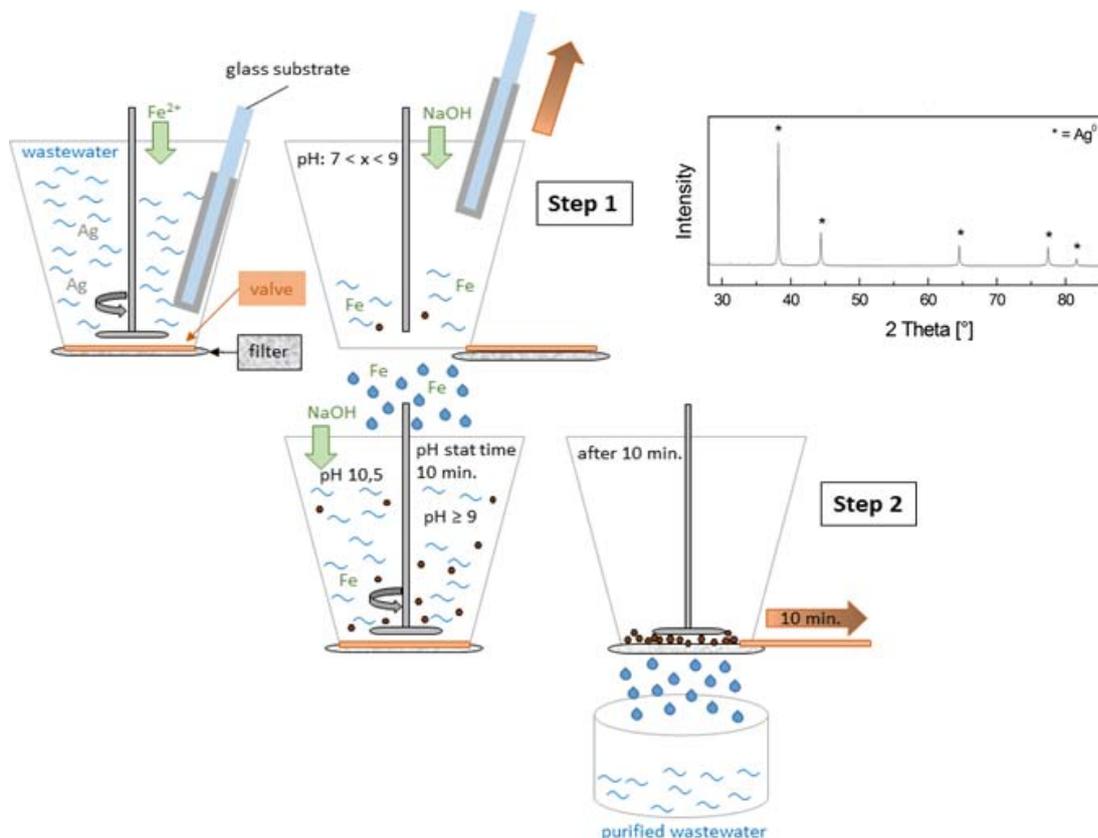


Abbildung 8: Experimenteller Aufbau der Ag-Fällung. Der Boden des Reaktionsbehältnisses ist mit einem Filter (grau) und einem Ventil (orange) ausgestattet, die separate geöffnet und geschlossen werden können (modifiziert nach John et al, 2016f).

Wasserreinigung:

Während dieses Projekts wurden Edelmetallabwässer mit initialen Konzentrationen von 0,3 – 5 g/l für Ag und 0,83 – 1,8 g/l für Au erfolgreich behandelt. Unter optimierten Bedingungen konnten sowohl für Au als auch für Ag Wasserreinigungsraten von $\geq 99,99\%$ erreicht werden.

Charakterisierung der Produkte:

Die Rückstände nach der Fe Zugabe (= Schritt 1) bestehen aus einphasigem, nullwertigem Au bzw. Ag (siehe Abb 7 und 8). Im Falle von Au wurden gut filtrierbare 1,5 bis 4 nm große Rosetten (Abb. 7) oder μm große Sterne gefällt. Ag wurde als durchgehende Ag^0 Folie auf dem Glassubstrat abgeschieden. Nach vollständiger Separation der nullwertigen Edelmetalle und der folgenden Alkalisierung (= Schritt 2) konnten nanokristalline Ferrite (5 – 20 nm) als Hauptphase gefällt werden (Abb. 7). XRD und EDX Messungen zeigen zusätzlich geringe Anteile von Au^0 bzw. Ag^0 im Rückstand.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die sorgfältige Abtrennung der Rückstände aus Fällungsschritt 1 die Ferritbildung in Schritt 2 erst ermöglicht und die Entstehung von Goethit erfolgreich hemmt.



Niedertemperatur Delafossit-Prozess

Im Laufe des Forschungsvorhabens haben wir zusätzlich zum modifizierten Ferritprozess und verschiedenen Mehrstufenverfahren den sogenannten Niedertemperatur Delafossit-Prozess entwickelt (John et al, 2016a; John et al., 2016b; John et al., 2016c; John et al., 2016e; John et al., 2016f).

Delafossit steht derzeit aufgrund seiner variablen chemischen Zusammensetzung und der damit einhergehenden vielseitigen Anwendung im Fokus unterschiedlichster Forschungsbereiche. Phasen mit Delafossit-Struktur (ABO_2) kristallisieren in zwei Polytypen 3R (rhomboedrische Phase) und 2H (hexagonale Phase). Delafossit besitzt hochinteressante magnetische, photo- und elektrochemische, sowie antivirale Eigenschaften. Daher wird die Phase u.a. als Kathode in Li-Fe-Batterien, als Lumineszenz-Material, in Solarzellen oder auch als p-Typ leitendes Oxid verwendet. ABO_2 Strukturen werden mittels Sol-Gel Verfahren, Festkörperreaktionen oder unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert (Sukeshini et. al, 2000; Choi et. al, 2009; Galakhov et. al, 1997; Chen & Wu, 2012). Der Energieaufwand für die hohen Synthesetemperaturen und/oder -Drücke und der zeitliche Aufwand sind hierbei stets hoch.

Der von uns entwickelte, umweltfreundliche Niedertemperatur Delafossit-Prozess beruht auf einem Fällungsvorgang, der bei Temperaturen zwischen 50 und 90 °C zu reinphasigen Delafossite führt. Nach gezielter Modifikation des Syntheseverfahrens war auch hier eine erfolgreiche Wasserreinigung möglich, z.B. für $CuFeO_2$ innerhalb 10 Stunden, für $AgFeO_2$ und $CuMnO_2$ binnen 20 Minuten. Der Niedertemperatur Delafossit-Prozess ist ideal zur Behandlung von insbesondere stark (mit mehreren g/l) belasteter Cu, Ag oder Mn Abwässer.

Wasserreinigung:

Der Prozess wurde anhand von synthetischen Cu Abwässern entwickelt und anschließend auf Cu-Abwässer der Galvanik angepasst und optimiert. Des Weiteren wurden Versuchsreihen mit Ag-haltigen als auch Mn- und Cu-haltigen Abwässern durchgeführt. Die möglichen Wasserreinigungsraten lagen stets bei $\geq 99,98\%$.

Es wurden Versuche bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Optimale Bedingungen für die Wasserreinigung sind pH-Werte zwischen 8 und 10 und kurze Verweilzeiten (pH-Stat Zeit, Alterungszeit etc.) der Partikel in der Reaktionslösung. Eine problemlose Filtrierbarkeit ist allerdings erst ab einem pH-Wert von 9 gegeben, da die Filter bei niedrigeren pH-Werten nahezu augenblicklich durch die gelartigen Ausfällungen verstopfen bzw. nanokristalline, noch nicht ausreichend agglomerierte Fällungsprodukte durch den Filter rutschen.

Charakterisierung der Produkte:

System Kupfer: In Cu-haltigen Abwässern konnte die Transformation von GR über Ferrihydrit zu Delafossit bei Temperaturen ≥ 50 °C, bei einem atomaren Fe : Cu Verhältnis von 1:1 und durch die rasche Alkalisierung mit 32 %-iger NaOH Lösung auf einen pH-Wert von 11 erreicht werden. Die Rückstände bestehen nach zumindest 10 stündiger Alterung ausschließlich aus $CuFeO_2$ ohne jeglichen Nebenprodukten.



Das Verhältnis der zwei Polytypen von Delafossit kann während der pH-Stat Zeit durch die zugegebene Menge an NaOH gesteuert werden. Dabei wird die Bildung von 2H Delafossit durch eine erhöhte und die Ausbildung von 3R durch verringerte Zugabemengen an NaOH begünstigt. Die Partikel kristallisieren ausschließlich als plattige Hexagone. Die Größen variieren als Funktion der Alterungszeit, wobei grundsätzlich 2H Kristallite kleiner als 3R Polytype sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen durchschnittliche Durchmesser von ≤ 500 nm und Dicken von durchschnittlich 5 nm für Alterungszeiten von ≤ 24 h. Bei einer Erhöhung der Alterungszeit auf 7 Tage können Partikel mit einer Dicke von bis zu 300 nm hergestellt werden (Abb. 9).

Es zeigte sich, dass bei der Synthese von Delafossit aus z.B. Galvanikabwasser, die neben Cu geringe Mengen (< 100 mg/l) an Nebenelementen wie Ni, Co, Cr, Mn etc. enthalten, die Fremdionen in die Kristallstruktur von Delafossit mit eingebaut werden (Abb. 10). Die resultierenden Kristalle sind in der Dicke auf maximal 10 nm beschränkt und stark verzwilligt. Auch nicht kristalline Nebenprodukte wurden z.B. mittels FTIR ausgeschlossen (Abb. 11). In einer eigenen Studie wurde der Anteil von Mn sukzessive erhöht und dabei sogar einphasiger CuMnO_2 Polytyp 3R synthetisiert werden.

Als einziger hartnäckiger Störstoff für die Delafossitbildung mittels des Niedertemperatur Prozesses konnte Al ausgemacht werden. Bereits sehr geringe Mengen (mg/l) an gelöstem Al können die Kristallisation von Delafossit vollständig verhindern. Diese Wirkung ist überraschend, da in der Natur der Einbau von Al in Delafossit häufig zu beobachten ist.

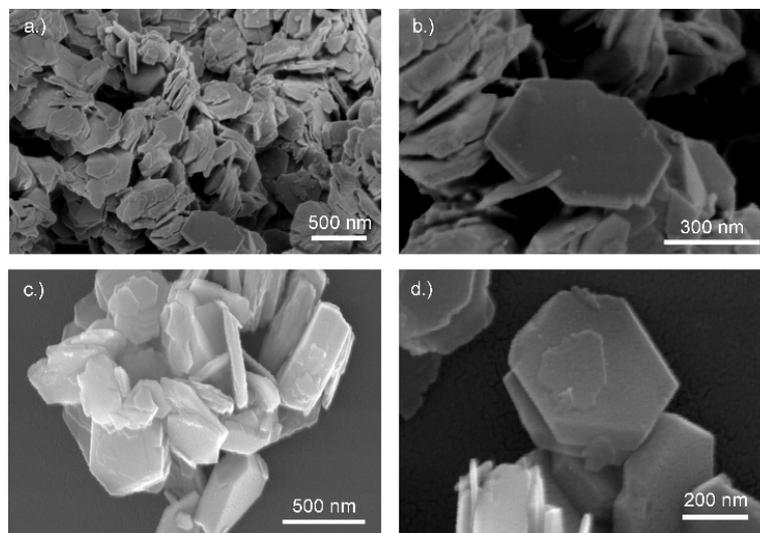


Abbildung 9: a.) 1 REM Aufnahme von 1 Tag gealterten Delafossit. Die tafeligen hexagonalen Kristalle haben einen Durchmesser von 100 bis 400 nm und eine Schichtdicke von 5 bis 30 nm. b.) Vergrößerte Ansicht von Delafossit mit Verzwilligung. c.) 7 Tage gealterte Delafossit Kristalle mit einer Schichtdicke bis zu 200 nm. d.) Vergrößerte Ansicht von 7 Tagen gealterten Proben (John et al., 2016a).

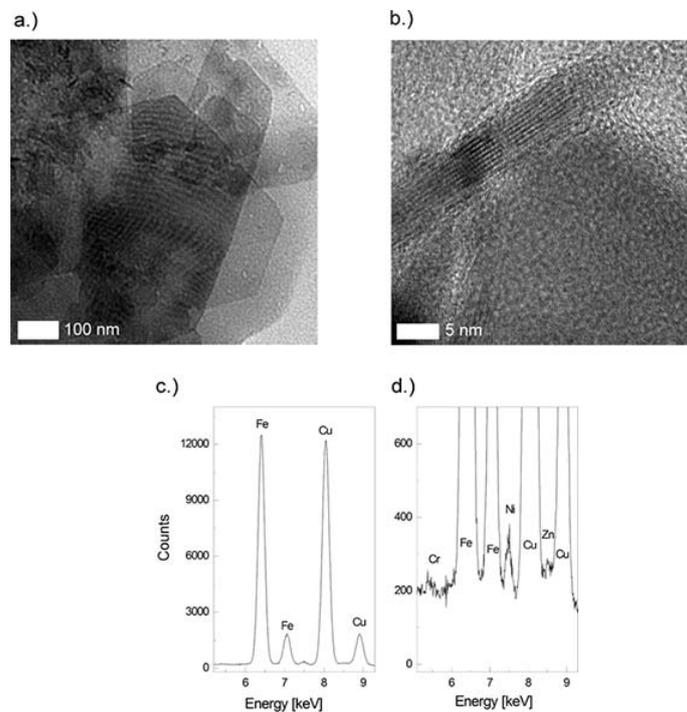


Abbildung 10: a) und b) TEM Abbildungen von aus Galvanikabwasser gefälltem Delafossit. Die Kristalle sind durchschnittlich ca. 5 nm dick. c) EDX Pattern der Kristalle. d) Vergrößerung von c) (John et al., 2016c).

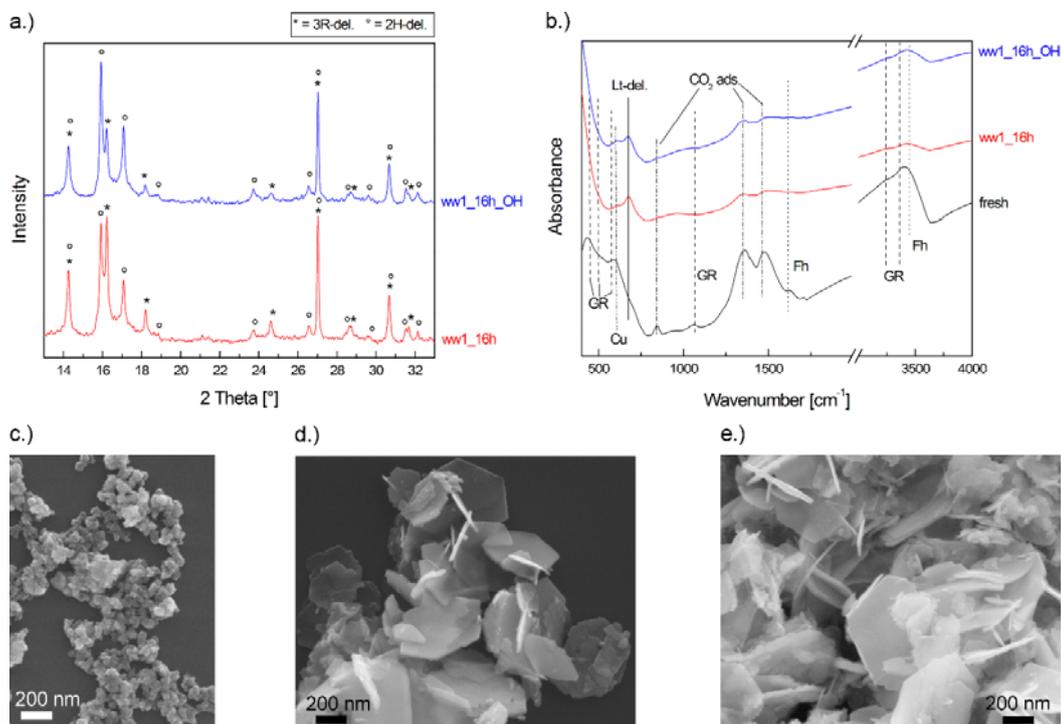


Abbildung 11: a) Pulverdiffraktogramm ($\text{Mo K}\alpha_1$) von Delafossit aus Galvanikabwasser mit unterschiedlichen 3R:2H Verhältnissen b) FTIR Spektrum c) SEM Abbildung der frischen Rückstände d) & e.) SEM Abbildungen der gealterten Delafossite. (John et al., 2016c)



System Silber: Der Niedertemperatur Delafossit-Prozess wurde für Ag-haltige Abwässern angepasst. Dabei konnten zwei Optionen unterschieden werden. Bei Option 1 wurde Fe in Form von hydratisiertem Fe-Sulfat zugegeben und bei Option 2 wurden Nitrate verwendet. Während im Nitratsystem einphasiger Delafossit (AgFeO_2) synthetisiert wurde (Abb. 12), konnte bei Option 1 nanoskalige Kompositpartikel mit Kern-Mantel-artigen Strukturen ($\text{Ag}_0 @ \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{AgFeO}_2$) gefällt werden. Eine Alterung nach dem Beispiel von CuFeO_2 war bei beiden Optionen nicht erforderlich.

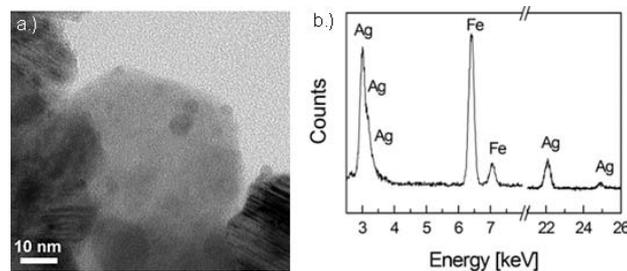


Abbildung 12: a.) TEM Abbildung von AgFeO_2 . b.) EDX Spektrum von AgFeO_2 (John et al., 2016f).

Optimiertes Verfahren: Delafossit Synthese und Abwasserreinigung

Basierend auf den Ergebnissen der Wasserreinigung und zahlreicher Syntheseexperimente konnte im Laufe des Projekts ein optimiertes Verfahren zur simultanen Abwasserreinigung und Bildung von Delafossit entwickelt werden.

Abb. 13 zeigt den modifizierten Versuchsaufbau. Das Reaktionsbehältnis (Volumen 500 ml) ist mit einem separat zu öffnenden Filter und einem Ventil am Boden des Behältnisses ausgestattet. Die Reaktionstemperatur wird mittels Heizband konstant auf $\geq 50^\circ\text{C}$ gehalten.

Zunächst wird Fe und NaOH Lösung zugegeben. Sowohl Filter als auch Ventil bleiben während dieser Zeit geschlossen (= Schritt 1). Sobald mit pH 9 die optimale Wasserreinigung und Filtrierbarkeit erreicht ist, wird das Ventil geöffnet und das gereinigte Wasser kann abfließen (= Schritt 2). Nach dem Abtrennen eines Großteils des Wassers und Alkalisieren der Lösung bis zu pH 11 wird das Ventil wieder geschlossen und der pH-Wert durch stetige NaOH Zugabe für zumindest 5 Minuten \geq pH 9 gehalten (= Schritt 3). Die anschließende Alterung erfolgt, falls nötig, in einem separaten Alterungsgefäß (= Schritt 4).

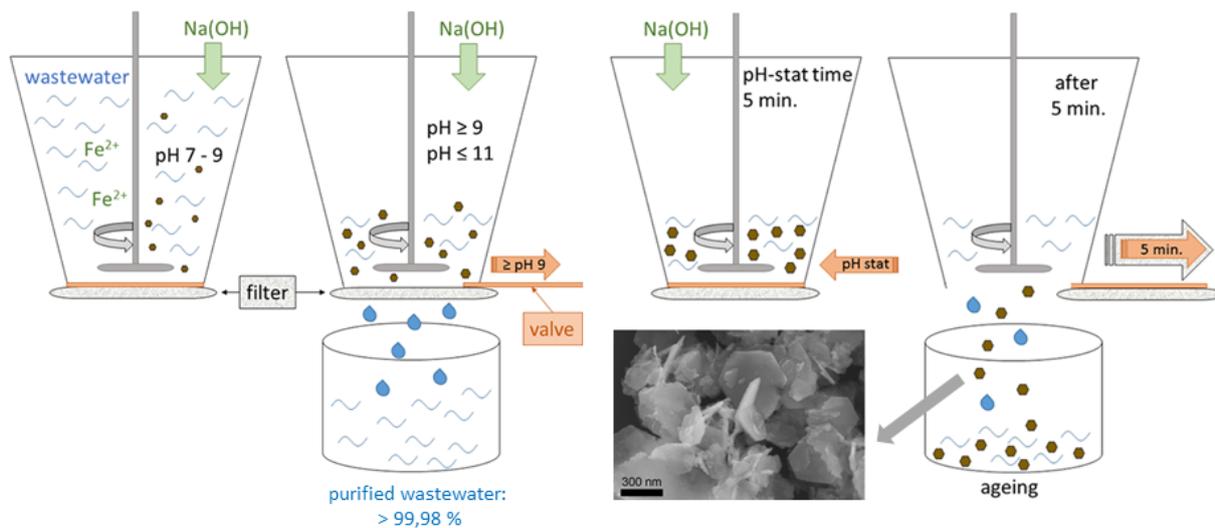


Abbildung 13: Experimenteller Aufbau der Delafossit-Fällung aus Realabwasser. Der Boden des Reaktionsbehältnisses ist mit einem Filter (grau) und einem Ventil (orange) ausgestattet, die separat geöffnet und geschlossen werden können (modifiziert nach John et al., 2016c).

„Low-Fe“-Verfahren

Das „Low-Fe“ Verfahren stellt einen weiteren alternativen Ansatz zum Ferrit-Prozess oder dem Niedertemperatur Delafossit-Prozess dar. Dies ist insbesondere für Zn-reiche Abwässer interessant, da hier mit dem High-Fe Verfahren kein einphasiges Fällungsprodukt erzielt werden konnte. Das „Low-Fe“ Konzept mit den Fällungsprodukten Metalloxid (AO und A₂O) ist in diesem Fall eine attraktive Alternative (John et al., 2016d; John, 2016).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde das „low-Fe“ Verfahren an Zn und Cu Abwässern zweier verschiedener Industriebranchen mit initialen Konzentrationen zwischen 1 und 3 g/l erfolgreich umgesetzt. Zusätzlich wurden erste Versuche an Ag-Wässern durchgeführt.

Das „low-Fe“ Verfahren hat einige Vorteile: Im Gegensatz zu den Rückständen aus dem Ferritprozess, werden hauptsächlich einphasige Fällungsprodukte erzielt. Des Weiteren ist die Einstellung der Reaktionsparameter weniger komplex und auf eine Alterungszeit kann verzichtet werden. Als Resultat der geringen Fe Zugabe ist das Volumen der gefällten Rückstände im Verhältnis zu den anderen Methoden sehr gering, die Dichte und die Konzentration an dem Zielmetall (z.B. Cu) besonders hoch.

Wasserreinigung:

Durch spezielle Einstellungen der Versuchsparameter konnten für Cu Wasserreinigungsraten von stabil $\geq 99,98\%$ erreicht werden. Die Rückgewinnungsraten für Zn sind stark von den Reaktionsparametern wie Temperatur, pH-Wert etc. abhängig. Unter optimalen Bedingungen ist es möglich, bei niedrigen Temperaturen (z.B. 40 °C) und niedrigen pH-Werten ≤ 9 ebenfalls Rückgewinnungsraten von $\geq 99,98\%$ zu realisieren. Die Rückgewinnung ist somit sowohl für synthetische als auch für Industrieabwässer genauso erfolgreich wie im „high-Fe“ Verfahren.



Charakterisierung der Produkte:

Im Falle von molaren Fe/Cu bzw. Fe/Zn Verhältnissen kleiner als 0,1/1 werden einphasige Fällungsrückstände wie Tenorit (CuO) oder Zinkit (ZnO) produziert (Abb. 14). Bei höheren Verhältnissen fällt Ferrihydrit als Nebenprodukt an. Für Fe/Cu Verhältnisse von $\geq 0,5/1$ fällt Cuprit (Cu₂O) als zusätzliche Cu-Phase aus. Temperatur und pH-Wert spielen dabei eine eher untergeordnete Rolle.

Die Morphologie der Partikel hingegen kann durch pH-Wert und Temperatur gesteuert werden. Abbildung 14 zeigt linsenförmige Ni und Fe gedopte Zinkit Partikel. Diese wurden direkt aus dem Abwasser einer Verzinkerei (1,4 g/l Zn, < 100 mg/l Cr, Ni, Fe) bei optimalen Bedingungen (pH 9, 40 °C) gefällt. Die Rundung der Partikel nimmt mit Erhöhung des pH-Werts und der Temperatur zu. An dem transparenten, gedopten Material wurden bei VFTB Messungen ferromagnetische Anteile festgestellt.

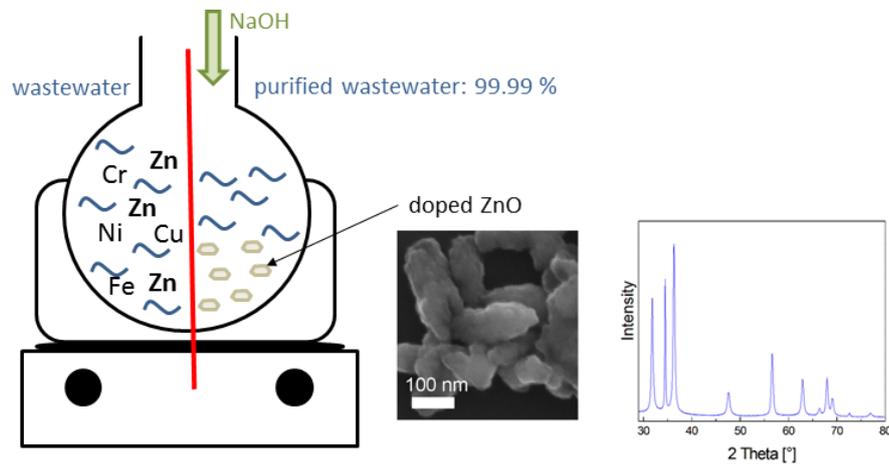


Abbildung 14: Experimenteller Aufbau der ZnO-Fällung (modifiziert nach John et al., 2016d)



II Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Ökologischer und ökonomischer Fingerprint

Statistische Grundlagen

Basis ökonomischer und ökologischer Kennzahlen zum Verlust von Wertstoffen durch Dissipation ist die quantitative Analyse relevanter Stoffströme. Um die makroökonomische Dimension zu erfassen, wurden offizielle umweltstatistische Datensätze herangezogen (z.B. Destatis, 2013/2014/2015/2016; Eurostat, 2015). Als problematisch erwiesen sich die statistischen Zuordnungsmerkmale der EU, nach denen die Abfallkategorien erfasst sind. Innerhalb der verwendeten Systematik fehlt eine Untergliederung hinsichtlich der Werthaltigkeit oder der Recyclierbarkeit der Inhaltsstoffe von Substanzen (z.B. Schlämme, die werthaltige Metalle enthalten) (Huber et al., 2016; Heuss-Aßbichler et al., 2016c). Beispielsweise werden metallhaltige Rückstände aus der Abwasserbehandlung (z.B. Neutralisationsschlämme, verbrauchte Ionentauscherharze) statistisch je nach Industrieprozess und -branche unter einer Vielzahl unterschiedlicher Abfallcodes geführt. Darüber hinaus werden innerhalb eines Abfallcodes unterschiedlichste Substanzen bzw. Materialien subsummiert. Eine singuläre Erfassung von werthaltigen (Abfall-)Stoffströmen ist somit unmöglich. Dies trifft u.a. für Galvanikschlämme zu, die zusammen mit Filterkuchen und einer Vielzahl von weiteren Industrieschlämmen unter AVV 11 01 09* (Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten) zusammengefasst sind. Das Destatis verzeichnet unter diesem Code für die Jahre 2011 bis 2014 ein Gesamtaufkommen von rund 400000 t/a (Destatis, 2013/2014/2015/2016). Die Recyclingrate (z.B. Edelmetallrecycling) ist außerordentlich niedrig. Sie sinkt seit 2011 kontinuierlich von 4% auf 2% im Jahr 2014 (Heuss-Aßbichler et al., 2016a-c; Huber et al., 2016). Der Rest der Materialien wird der Deponierung zugeführt. Ein Großteil (94 %) muss zuvor in Chemisch-Physikalischen-Behandlungsanlagen konditioniert werden, um die Kriterien für Deponierungsmaßnahmen zu erfüllen. Da nur wenige der angewendeten Konditionierungsmaßnahmen reversibel sind, ist derzeit eine Rückgewinnung der immobilisierten Schwermetalle technisch nicht möglich (Europäische Kommission, 2006).

Gesamtwirtschaftliche Betrachtung: Sekundär-Rohstoffpotential versus Verlust durch Dissipation

Durch die Deponierung der Neutralisationsschlämme ist ein Großteil der ursprünglich in Abwässern enthaltenen Wertmetalle dem Stoffkreislauf entzogen. Entsprechend der Eckdaten, die zu Beginn der Studie vorlagen (z.B. Dehoust et al., 2007), ist ein Großteil des Aufkommens der unter AVV 11 01 09* notierten Materialien Galvanikschlämmen zuzuordnen. Die Angaben zu den darin gebundenen Wertmetallen (z.B. Cu, Ni, Zn, Ag, Pd, ...) schwanken beträchtlich (z.B. ABAG-itm, 2012, Landesumweltamt NRW, 2004; Zimpel et al., 1995; Danzer & Förster, 1991). Dennoch kann aufgrund der hohen Metallgehalte von einem „Erzcharakter“ gesprochen werden. Danzer und Förster (1991) geben etwa 67 kg gewinnbares Metall pro Tonne deponierter Schlämme an. Unter Einbeziehung aktueller Produktionsdaten konnte folgende, äußerst konservative Abschätzung erstellt werden. Je 50.000 t (~12,5% des jährlichen Gesamtaufkommens – AVV 11 01 09* in Deutschland) liegt der Verlust durch Dissipation bei ca. 2.000 t (Cu) und ca. 5.300 t (Ni) (Heuss-Aßbichler et

al., 2016a). Dies entspricht einem durch Recyclingkosten bereinigten Gesamtwert von rund 36 Mio € (vgl. Abb. 15) (Huber et al., 2016).

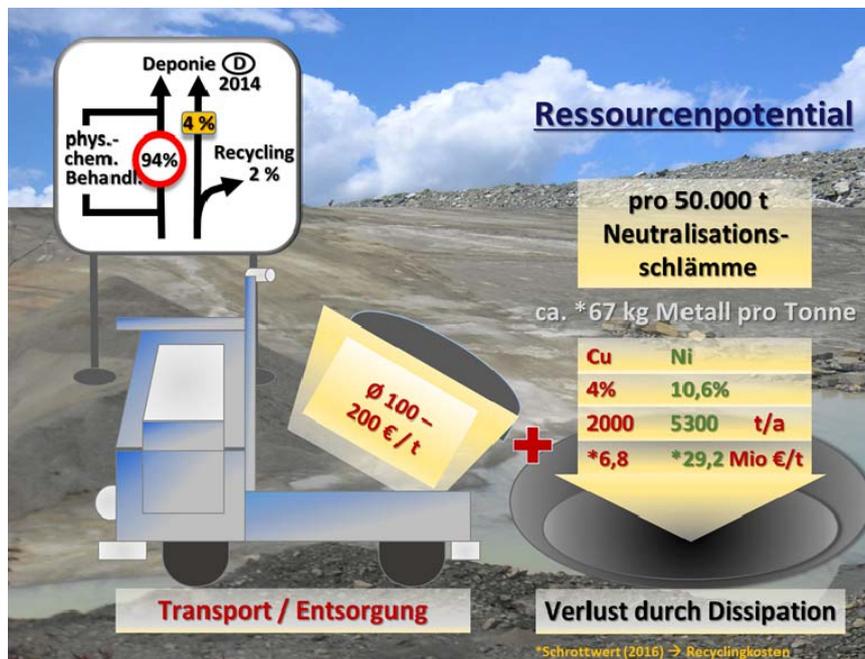


Abbildung 15: In Rückständen der Abwasserreinigung enthaltenes Sekundär-Rohstoffpotential <-> Deponierung von Neutralisationsschlämme: Buntmetallverlust (Bsp. Cu, Ni) durch Dissipation / Transport- und Entsorgungskosten (*67 kg Metall pro t: entnommen aus Danzer & Förster, 1991)

Sekundärrohstoffpotential auf betrieblicher Ebene

Um das Sekundärrohstoffpotential in mikroökonomischem Maßstab zu bestimmen, wurden vereinfachte Modellrechnungen durchgeführt. Unter Ansatz eines Standard-szenarios der Galvanikindustrie (z.B. dreistufige Kaskadenspülen wöchentlicher Badwechsel, rechnerisches Normvolumen: 1000 l, Metallkonzentration $\leq 3\text{g/l}$) resultiert ein Rückgewinnungspotential von 0,4 kg/a (Pd), 33 kg/a (Sn), 74 kg/a (Ni) und 157 kg/a (Cu). Unter optimierten Bedingungen können weit höhere Volumina (z.B. Cu: 809 kg/a bei 15,6 g/l) erzielt werden (Heuss-Aßbichler et al., 2016b). Mit einem weiteren Modellansatz konnte der jährlich anfallende Buntmetallverlust für unterschiedliche metallverarbeitende Branchen bestimmt werden: Unter Berücksichtigung realer Produktionsteilschritte ist bei Anwendung konservativer Abwasserbehandlungsmethoden für Kupfer mit jährlichen Verlusten von 1,3 t/a bis zu 8,4 t/a zu rechnen. Für Nickel liegt die Spanne bei 0,6 t/a bis 1,75 t/a (Heuss-Aßbichler et al., 2016a).



Opportunitätserlöse – Vorteile des SPOP-Cycle Konzeptes

Transport und Entsorgung:

Bei Anwendung des SPOP-Cycle Konzeptes zur Abwasserreinigung entfällt die Deponierung von Neutralisationsschlämmen. Hieraus resultieren Opportunitätserlöse, die aus den eingesparten Kosten für Transport und Entsorgung generiert werden. Bei kleineren Unternehmen fallen pro Jahr zwischen 100 t und 500 t hochvoluminöse Schlämme an. Bei größeren Industrieanlagen kann das Aufkommen 10.000 t/a überschreiten. Die Kostenstruktur für Transport und Entsorgung ist aufgrund anlagen- und betriebsspezifischer Parameter (z.B. Aufkommen, Metallbelastung, Transportentfernung) sehr verschieden. In Deutschland (2015) betragen die Aufwendungen hierfür im Durchschnitt zwischen 100 €/t und 200 €/t (siehe Abb. 15) (Heuss-Aßbichler et al., 2016 b, c; Huber et al., 2016).

Produktdesign:

Je nach Anwendungsstrategie fallen bei Implementierung des SPOP-Cycle Konzeptes weitere Opportunitätserlöse an. Wie im Abschnitt Technologieentwicklung gezeigt, ist eine Direktsynthese, d.h. Ausfällen von marktfähigen metallischen Phasen (z.B. Delafossit) bei niedrigen Temperaturen direkt aus dem Abwasser, möglich. Im Vergleich dazu sind gängige Syntheseverfahren technisch deutlich aufwendiger und energieintensiver (z.B. John, 2016). Die Höhe der daraus resultierenden Opportunitätserlöse variiert je nach angestrebter Applikation und muss im Einzelfall ermittelt werden.

Prozessbad:

Die Einsatzbreite des SPOP-Cycle Konzeptes ermöglicht weitere Anwendungen, wie beispielsweise die Rückgewinnung von Wertmetallen aus (verbrauchten) Prozessbädern. Aufgrund des hohen Marktwertes des Edelmetalls Pd wurde das Konzept an Galvanik-aktivator erprobt. Basierend auf unseren ersten Ergebnissen ergaben die Berechnungen für ein Modellvolumen von 1000 l ein Potential von 0,078 kg Pd und 2,561 kg Sn (Heuss-Aßbichler, 2016b). Derzeit befindet sich diese Applikation in der frühen Testphase. Es wird jedoch erwartet, dass sie unter ökonomischen Gesichtspunkten darstellbar sein wird.

Urban Mining – anthropogene Lagerstätten:

Ein ökonomisch wie ökologisch nicht zu unterschätzender Vorteil des SPOP-Cycle Konzeptes ist, dass die Metalle direkt am Ort des Entstehens aus dem Abwasser gewonnen werden können. In Analogie zur Prospektion von Primärrohstoffen können anthropogene Rohstoff-Karten für die Gewinnung von Sekundärrohstoffen von bedeutendem gesamtwirtschaftlichem Nutzen sein. Anhand des öffentlich zugängigen Umweltportals Thru.de (UBA, 2016) haben wir in Bayern 51 PRTR-Standorte (Pollution and Release Transfer Register) identifiziert, die im Jahr 2014 metallhaltige Abwässer (z.B. Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Cr, As, Hg) produzierten (Abb. 16). In diesem Datenregister werden ausschließlich Firmenstandorte geführt, die Schadstoffe oberhalb des festgelegten Schwellenwertes in die Umwelt emittieren.

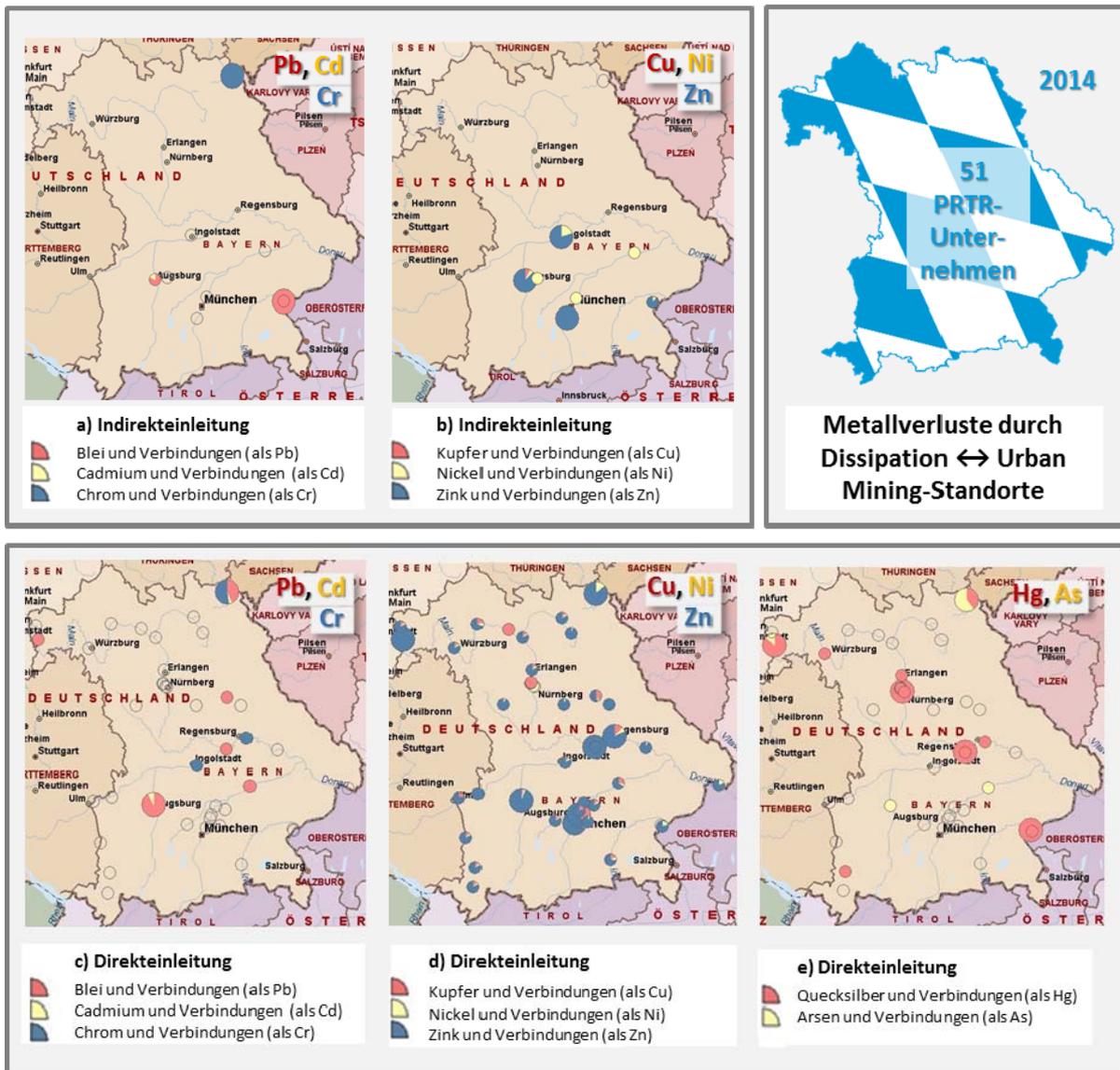


Abbildung 16: Standorte bayerischer Unternehmen, die für 2014 eine (nicht versehentliche) Freisetzung von Bunt-/Schwermetallen (Cu, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, As) oberhalb der Schwellenwerte beim Umweltbundesamt gemeldet haben

Um den Hiatus zu allen bayerischen Standorten, an denen metallhaltige Abwässer produziert werden, zu schließen, haben wir zusätzlich die nicht-öffentlichen amtlichen Überwachungsdaten des Bayerischen Landesamtes für Umwelt ausgewertet. Insgesamt wurden 1226 (3939) Daten von 223 (773) Standorten aus 68 (93) Landkreisen herangezogen, um anthropogene Sekundär-Rohstoffkarten zu gewinnen, die Quellen für die Gewinnung von Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, Pd und Ag aus Abwässern abbilden. Da systembedingt Daten mit der Angabe „Konzentration < Grenzwert“ verworfen werden müssen, zeigt Abb. 17 die Untergrenze möglicher Urban-Mining-Standorte in Bayern am Beispiel Cu, Ni, Zn.

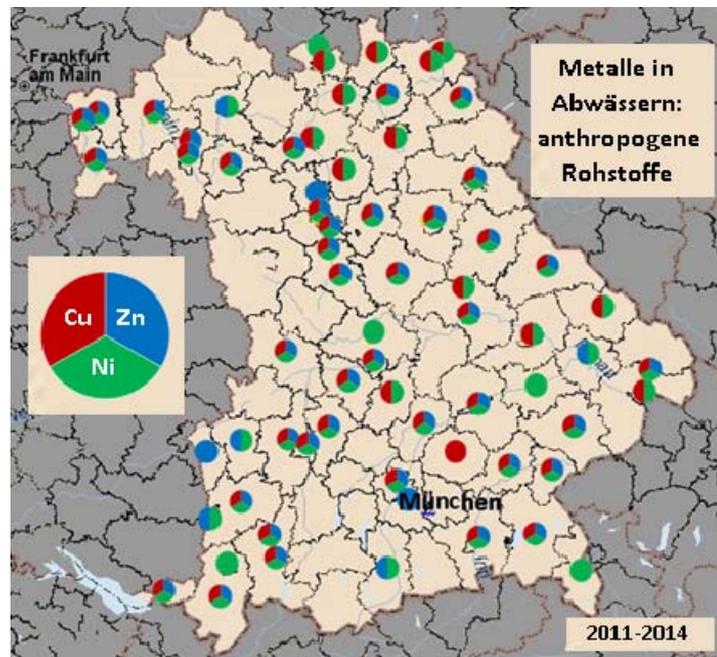


Abbildung 17: Sekundärrohstoffkarte für Cu, Ni und Zn versus Orte des Metallverlusts durch Dissipation, basierend auf Abwasserdaten aus Bayern für den Gesamtzeitraum 2011-2014. Punkte sind geografisch den Landkreisen und kreisfreien Städten zugeordnet. Datenbasis: Überwachungsdaten des Bay. LfU (modifiziert nach Huber et al., 2016)

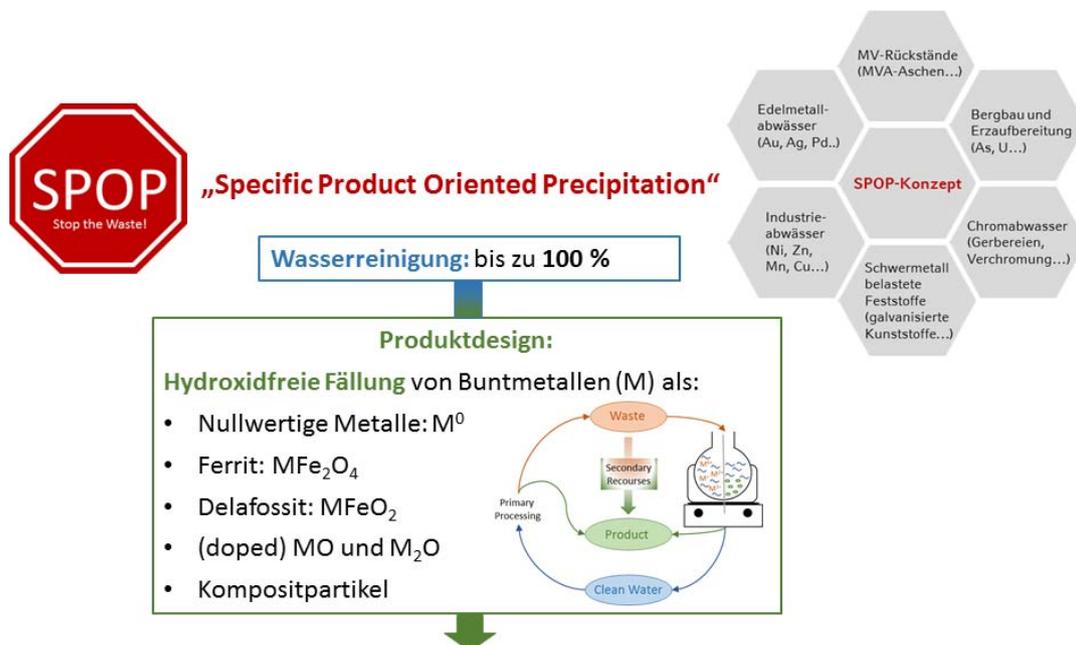


Bewertung und internationale Einordnung der erzielten Ergebnisse

I. Technologieentwicklung

Es gibt viele verschiedene Methoden zur Behandlung metallhaltiger Abwässer. Die Neutralisationsbehandlung hat sich jedoch allgemein bewährt. Vereinzelt dienen der Behandlung spezifischer Abfallströme, wie z.B. Kupferrückgewinnung aus Altbeizsäuren und Altstoffströmen (Rommel et al. 2016). Der in den 80er Jahren vorgeschlagene Ferritprozess wurde für geringbelastete Laborabwässer entwickelt und seitdem eher akademisch diskutiert. Das während dieses Projekts entwickelte Verfahren „SPOP“, der spezifischen produktorientierten Fällung als nullwertige Metalle, Ferrit, Delafossit oder Kompositpartikel (Abb. 18) von unterschiedlichen Metallen (z.B. Cu, Zn, Ni, Ag, Au, Mn, Cr) aus verschiedenen metallhaltigen Abwasserströmen unterschiedlicher Branchen ist weltweit einmalig.

Gerade in Zeiten einer gewünschten Zero-Waste-Gesellschaft, zeichnet sich unser Verfahren durch seine Vorreiterrolle in einer besonderer Weise aus, da damit eine Kreislaufführung der Reststoffe im Sinne von Sekundärrohstoffe und „closing the loop“ erst ermöglicht wird. Durch Rückgewinnung der Metalle aus anthropogenen Lagern (Abwasser) führt unser Konzept zur Schonung von Primärressourcen. Dadurch wird auch eine Schonung der Deponieflächen erreicht, da die Entsorgung hochvoluminöser und z.T. toxischer Schlämme entfällt. Zudem wird ein wichtiger Beitrag zur Umweltentlastung durch Vermeidung von Dissipation der Schwermetalle geleistet.



Hohes Ressourcenpotential, Schonung der Umwelt und Verhinderung der Dissipation

Abbildung 18: Zusammenfassende Darstellung des SPOP-Konzepts mit dessen potentiellen Anwendungsbereichen.



Zusätzlich zur Abwasserreinigung konnte im Rahmen des Projekts eine neue Prozedur für die Synthese eines industriell bedeutsamen Materials (Delafossit) entwickelt werden.

Delafossite (ABO_2) findet unter anderem Anwendung als: Katalysator, p-Typ leitendes Oxid, Kathodenmaterial für Li-Ionen-Batterien (Sheets et al, 2006; Sukeshini et al., 2000; Nagaura, 1982) oder als Lumineszenz-Material (Doumerc et al., 1989; Jacob et al., 1997). Des Weiteren zeigen Delafossite interessante magnetische (Choi et al., 2009), photo- und electrochemische (Omeiri et al., 2009) als auch antivirale (Qiu et al., 2012) Materialeigenschaften.

Die Struktur wird via Festkörper- und Hydrothermalreaktionen (Choi et al., 2009; Sukeshini et al., 2000; Galakhov et al., 1997) bei ≥ 350 bzw. 1500 °C oder durch aufwendige sol-gel Verfahren mit Hochtemperaturnachbehandlungen (Chen and Wu, 2012) synthetisiert. Diese Methoden sind zeit- und energieintensiv und produzieren zudem oft ungewollt große Partikel in μm Bereich. Daher lag insbesondere in den letzten Jahren der Fokus verschiedener Arbeitsgruppen aus Asien und den USA auf niedrig-hydrothermale Synthesen. In all diesen Studien zeichnet sich ab, dass für eine erfolgreiche Synthese erhöhte Temperaturen ≥ 100 °C (z.B. für CuFeO_2) und ein geschlossenes Autoklaven-System unerlässlich ist (Moharam et al., 2014; Qiu et al., 2012; Xiong et al., 2015).

Unsere Arbeitsgruppe steht durch die erstmalige Entwicklung und Publikation einer Niedertemperatur Delafossit-Synthese bei ≥ 50 °C ohne Druckbehälter (u.a. John, 2016) aktuell an vorderster Front in der weltweit hart umkämpften Nanopartikelsyntheseforschung.

II. Verlust durch Dissipation oder Sekundärrohstoff? - Impulse für effizientes Urban Mining, nachhaltiges Ressourcenmanagement und effektive Kreislaufwirtschaft

Die Implementierung des SPOP-Cycle Konzeptes zur Abwasserbehandlung in industriellen Verarbeitungsprozessen ist ein innovativer Ansatz, um den Verbrauch der Ressourcen Wasser und Buntmetalle deutlich in Richtung einer nachhaltigen Ressourcennutzung zu verschieben. Die in diesem Projekt ermittelten ökonomischen Kennzahlen (z.B. Sekundär-Rohstoffpotential, Opportunitätserslöse) belegen am Beispiel der metallhaltigen Abwässer klar, dass die Rückgewinnung von Wertstoffen, die hochverdünnt vorliegen, weder aus mikro- noch aus makroökonomischer Sicht vernachlässigt werden darf. Als veritables Instrument für erfolgreiches Urban Mining wurden hier erstmals anthropogene Rohstoffkarten für metallhaltige Abwässer erstellt. Diese stellen ein wirksames Instrument zur Kartierung anthropogener Lager und Flüsse für potentielle Exploration der Sekundärrohstoffe dar.

Aus den Ergebnissen dieses ForCycle-Projekts können - im Sinne einer effizienten nationalen und europäischen Kreislaufwirtschaft - wertvolle Impulse für das Ressourcenmanagement abgeleitet werden:

(1) Die systemische Erfassung von (z.B. in Abfallstoffen) gebundenen Inhaltsstoffen ist ein Eckpfeiler bei der Erschließung anthropogener Lagerstätten. Neben bestehenden ökologischen Sortierkriterien (hazardous / non hazardous, z.B. Europäische Kommission 2015a),



sollten ressourcenrelevante (ökonomische) Kriterien zur Werthaltigkeit (z.B. gebundene Metalle) und / oder potentieller Nachnutzung von (Abfall-)Stoffen in die Europäische Abfallklassifizierung (u.a. List of Waste, z.B. Europäische Kommission, 2014; Europäische Union, 2010) aufgenommen werden.

(2) Eine (zukünftige) industrieweite Umsetzung des SPOP-Cycle Konzeptes liefert einen unverzichtbaren Beitrag zur Einsparung von Deponieflächen. Damit ist das Konzept als richtungsweisend im Sinne des aktuellen Aktionsplans der EU für die Kreislaufwirtschaft „Closing the loop“ (Europäische Kommission, 2015b) einzustufen.

Praktische Anwendbarkeit und Unternehmenskooperationen

Das entwickelte Gesamtkonzept SPOP-Cycle und dessen einzelne Verfahren wurden während der gesamten Projektlaufzeit in enger Zusammenarbeit mit unseren Industriepartnern (siehe Anhang Tab. 1) auf eine praktische Anwend- und Umsetzbarkeit geprüft und stetig weiterentwickelt. Alle Verfahren wurden im Labormaßstab an synthetischen Abwässern erarbeitet und an Realabwässern erprobt, angepasst und erfolgreich umgesetzt. Alle Parameter wurden auf Machbarkeit mit den Industriepartnern diskutiert und bei Bedarf dementsprechend abgeändert. Unter anderem wurde bereits eine Vision für eine ganzheitliche Abwasserbehandlung im Sinne eines Recyclings in der Galvanik-Industrie publiziert (Heuss-Aßbichler et al., 2016a). Abb. 19 zeigt die verschiedenen Produktphasen, die nach der Behandlung der jeweiligen Abwassertypen gewonnen werden können.

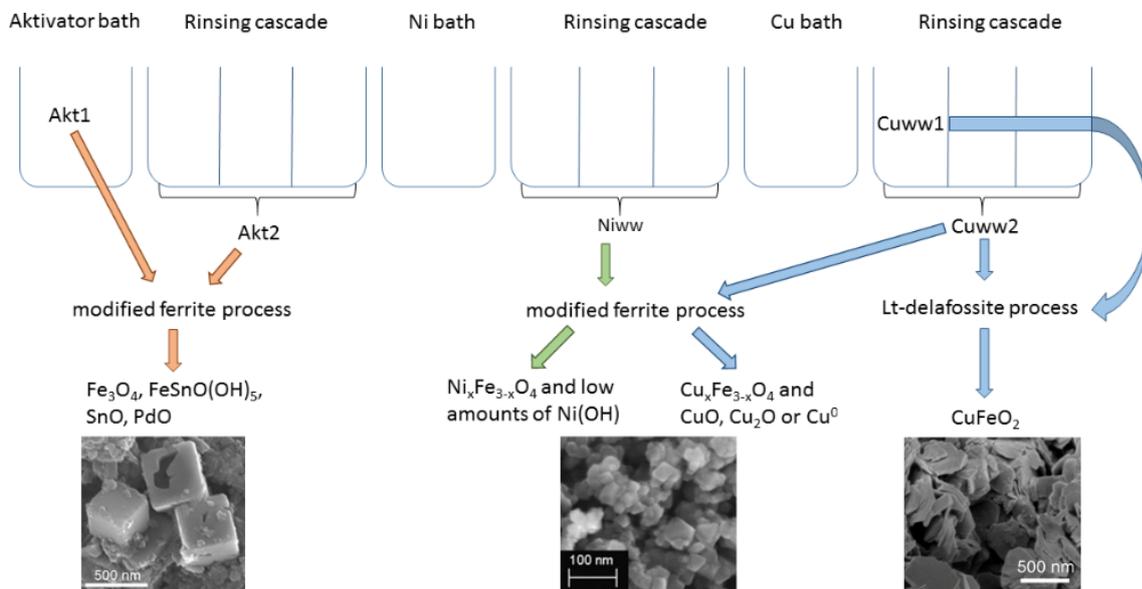


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer Galvanikkaskade mit den durch das SPOP Konzept gefällten Phasen. Es wurden der modifizierte Ferrit-Prozess und der Niedertemperatur-Delafofossitprozess zum verwendet. (Heuss-Aßbichler et al., 2016)



Zusammenfassung

Während des Forschungsvorhabens wurde ein innovatives Konzept zur Behandlung von metallbelasteten Abwässern verschiedenster Industriezweige entwickelt, SPOP-Cycle genannt. Durch diese Spezifische Produkt Orientierte Präzipitation ist es möglich Metalle aus Abwässern als Metall(-Fe)Oxide (z.B. Ferrite oder Delafossite) oder metallische Phasen zu fällen und dabei voluminöse Hydroxidschlämme zu vermeiden. Ziel des SPOP-Cycle Konzepts ist es, mittels eines Fällungsprozesses bei Temperaturen zwischen 20 °C und 90 °C, sowohl die Reinigung der mit Schwermetallen belasteten Industrieabwässer als auch die Rückführung von Buntmetallen als sekundäre Rohstoffe oder in Einzelfällen sogar als vermarktbare Produkt zu erreichen. Dieses Konzept bringt verschiedene ökonomische, soziale und ökologische Vorteile: Vermeiden der Dissipation von wertvollen und teils seltenen Rohstoffen, Schutz der Umwelt vor toxischen Schwermetallen und Schonen von Deponieflächen. Damit ist das SPOP-Cycle Konzept als richtungsweisend im Sinne des aktuellen Aktionsplans der EU für die Kreislaufwirtschaft „Closing the loop“ einzustufen.

Nach der Behandlung der Abwässer lagen unter optimale Bedingungen die Rückgewinnungsquoten bei $\geq 99,99\%$ für Cu, Ni, Ag, Zn, Au und Mn. Zusätzlich wurden in den Realabwässern detektierte Spurenelemente, wie z.B. Pb oder Cr mit ausgefällt. Die Anwendbarkeit des Prozesses für Realabwässer wurde am Beispiel von Spülwässern unterschiedlicher Industriezweige (Galvanik, Verzinkerei, Halbmetallerzeugnisse, Katalysatorherstellung) nachgewiesen. Die Richtwerte für Indirekt- und Direkteinleiter konnten i.d.R. erfüllt werden. Erste Versuche mit Galvanikaktivator(spül-)wässern mit wenigen mg/l Pd und mehrere g/l Sn zeigten Rückgewinnungsquoten von mindestens 99,5% für Pd und 97% für Sn.

Durch Anpassung der Versuchs- und Alterungsparameter konnten Schwermetalle als Oxid bzw. als nullwertiges Metall ausgefällt werden. Darüber hinaus konnten wir Verbindungen wie Delafossit (ABO_2 , z.B. $CuFeO_2$, $CuMnO_2$, $AgFeO_2$) herstellen, die aktuell industriell unter hohem Aufwand synthetisiert werden. Um eine maximale Anreicherung der Zielelemente wie z.B. Cu, Zn, Ag und Au im Reststoff zu erreichen, haben wir unsere Fällungsprozesse gezielt modifiziert bzw. teils mehrstufige Verfahren durch Kombination unserer Methoden entwickelt.

Die verschiedenen Verfahren wurden unter Berücksichtigung der spezifischen Anforderungen der Industriezweige erprobt und für einige Branchen im Labormaßstab der Ablauf sowohl im Batch-Betrieb als auch als Durchlaufsystem optimiert. Damit sind die Voraussetzungen für eine praktische Umsetzung des SPOP-Cycle Konzepts und damit Hochskalieren des Konzepts im Rahmen eines Technikums erfüllt.

Die von uns erstellte (qualitative) Stoffstromanalyse belegt, dass die Dissipation von Buntmetallen aus Industrieabwässern mit der Masse der deponierten Neutralisationschlämme korreliert. In Deutschland (2014) fallen 408.400 t Schlämme und Filterkuchen an, die gefährliche Stoffe enthalten (AVV 110109*). Ein Großteil dieses Aufkommens ist Galvanikschlamm zuzuordnen. Mit einem durchschnittlichen Metallgehalt von ca. 67 kg/t haben diese „Erzcharakter“ (Danzer und Förster, 1991). Je 50.000 t liegt das Sekundärrohstoffpotential für Cu bei 2000 t und Ni bei 5300 t. Das jährliche Aufkommen liegt für kleine Anlagen bei 100-500 t, wohingegen in Industrieanlagen bis zu > 10.000 t/a



produziert werden. Derzeit werden nach Konditionierung (CPB) 98 % deponiert (Recycling: 2%, D 2014). Mit der Anwendung des SPOP-Cycle Konzeptes kann das Volumen der Fällungsrückstände enorm reduziert werden. Durch Vermeiden der üblichen Neutralisationsschlämme entfallen Kosten für Transport- und Entsorgung (durchschnittlich 100-200 €/t) und Deponieraum wird geschont. Vereinfachte Modellrechnungen zeigen für SPOP-Cycle bei typischen Produktionsbedingungen (Kaskadenspülen, wöchentlicher Austausch der Spülwässer, etc.) unter Verwendung eines rechnerischen Standardvolumens von 1000 l ein jährliches Rückgewinnungspotential von 809 kg Cu unter optimierten Bedingungen und 156 kg (Cu) bzw. 74 kg (Ni) bei Standardbedingungen.

Die von uns erstellte anthropogene Rohstoffkarte zeigt für Bayern die geografische Verteilung der Buntmetallverluste durch konventionelle Abwasserbehandlungsmethoden. Die Dissipationspfade der (Wert-)Metalle, die aufgrund von konventionellen Abwasserbehandlungsmethoden in die Umwelt emittiert werden, wurden aufgezeigt. Da die durch die öffentliche Hand erhobenen Statistiken (z.B. Eurostat, Destatis) keine Angaben zu dem gesuchten Abfallprodukt (metallbelastete Industrieabwässer) führen, wurde die Systematik des europäischen Abfallkataloges analysiert und neue Impulse zur Darstellung von werthaltigen bzw. recyclingfähigen Inhaltsstoffen von Abfällen formuliert.



Ausblick

Das nächste Ziel ist, eine portable Technikumsanlage zur Behandlung belasteter Abwässer zu entwickeln. Hierfür wurde beim Bayerischen Staatsministerium für Umwelt- und Verbraucherschutz ein Antrag eingereicht mit dem Titel „Gesamtkonzept zur Umsetzung der hydroxidfreien Fällung von Metallen aus Abwässern verschiedener Branchen: Bau einer mobilen Technikumsanlage“; der Antrag wurde bereits bewilligt. Das Projekt BAF01SoFo-71263 konnte zum 1.12.2016 starten und hat eine Laufzeit von 3 Jahre.

Dieses Projekt bildet den Grundstock für die technische Umsetzung unseres Verfahrens und soll im Laufe der nächsten Jahre, wie in Abb. 20 dargestellt, durch weitere Teilprojekte ergänzt werden.

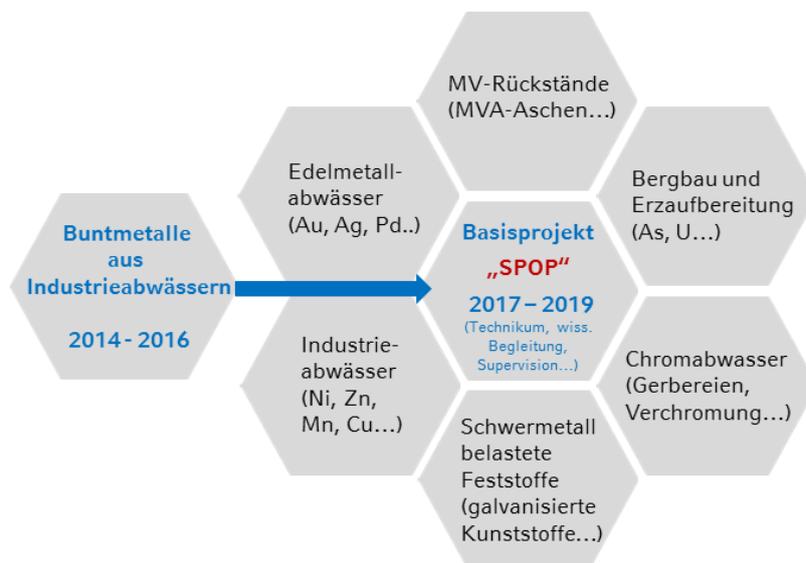


Abbildung 20: Graphische Veranschaulichung des ForCycle Projekts (links) als Grundlage und dessen Erweiterung zum Bau einer Technikumsanlage für „SPOP“ (rot) mit den potentiellen Anwendungen bzw. Industrieprojekten (schwarz).

Diese zu entwickelnde transportable Technikumsanlage soll mit einem modularen Aufbau ausgestattet werden, um jeweils eine gezielte Anpassung an die unterschiedlichen Anforderungen verschiedener Industriezweige und deren Abwässer erreichen zu können. Damit kann vergleichsweise schnell und kostengünstig die Umsetzbarkeit des Verfahrens im Unternehmen geprüft werden. Das Konzept soll in enger Zusammenarbeit mit der Clariant AG exemplarisch am Beispiel Rückgewinnung von Au aus Au-Abwasser weiterentwickelt werden. Im Laufe des Projekts soll die Technikumsanlage sukzessive, in Kooperation mit Unternehmen unterschiedlicher Industriezweige (Katalysatorherstellung, Galvanik, Halbzeugherstellung, Verzinkerei etc.), auf für die Branche repräsentative Abwassertypen angepasst werden.



Des Weiteren ist vorgesehen, die im Labor bereits optimierten Verfahren wie z.B. für Au, Ag, Cu oder Zn auf andere mit (zusätzlichen) Edel- oder Schwermetallen (u.a. Pd, Pt, Co) oder toxischen Störstoffen (u.a. As) belastete Abwässer zu übertragen.

Gemeinsam mit dem Fachverband Galvanisierte Kunststoffe e.V. (FGK) haben wir während dieses Vorhabens eine Fallstudie zur Rückgewinnung von Pd aus sehr Sn-reichen Galvanik-aktivator-Wässer durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung von SPOP technisch möglich ist. Damit möchten wir als nächsten Schritt unser Konzept zu einem robusten evtl. mehrstufigen Verfahren im Labormaßstab weiterentwickeln.

Wir sehen große Potentiale für die Umsetzbarkeit unserer Methode in weiteren Einsatzgebieten, wie z.B. Behandlung von Rückständen in MVA oder Gruben- oder Gerberei-abwässern. Wir haben bereits mit Laborversuchen zur Rückgewinnung von Schwermetalle aus Filteraschen der Müllverbrennungsanlage Ingolstadt begonnen. Eine große Herausforderung stellen hierbei die extrem hohen Salzfrachten und die schwankende Zusammensetzung der Fileraschen dar. Zunächst soll die Umsetzbarkeit unserer Methode in einer Fallstudie geprüft werden. Die Ergebnisse dieser Studie dienen als Grundlage für ein weiteres größer angelegtes Vorhaben.

Die Behandlung von Galvanik-, Gruben- oder Gerbereiabwassers, die stark toxisches Cr^{6+} enthalten, ist ein weiteres Projekt, dass vorabgetrieben werden soll. Erste Versuche an synthetischen oder wenig belasteten Industrieabwässern wurden bereits erfolgreich durchgeführt.

Ein weiteres interessantes Betätigungsfeld stellt die Behandlung schwermetallbelasteter Feststoffe dar, wie z.B. galvanisierte Kunststoffe, Leiterplatten oder Batterien. Der Prozess der gezielten hydroxidfreien Fällung von Metallen aus wässrigen Lösungen eröffnet hier eine Möglichkeit z.B. mittels Säuren die Metallschichten von Kunststoffen schichtweise zu lösen und diese anschließend als Oxid bzw. metallisch wieder auszufällen. Erste Versuche an galvanisierten Kunststoffteilen der Wafa GmbH waren bereits sehr erfolgreich.

Die Grundlagenforschung, die zu einem besseren Verständnis der Phasentransformationen und dem Einbau von Fremdelementen in bestehende Kristallstrukturen dient, soll weiterverfolgt werden. Sie ist essenziell zur Weiterentwicklung des Verfahrens. Dafür wurde bereits Anfang 2016 ein Antrag zur „in situ“ Untersuchung der Entstehung von Delafossit in wässriger Lösung beim Diamond light source, Oxfordshire UK, gestellt. Es ist vorgesehen die Messungen, nach den aufwendigen und diffizilen Vorbereitungen, nun im Februar 2017 durchzuführen.



Dank

Wir möchten unseren Dank an alle beteiligten Kolleginnen und Kollegen aussprechen, insbesondere bedanken wir uns bei Prof. Dr. S.R. Horn, Dr. A. Ullrich, Dr. M. Klemm, Dr. A. Thorenz (Universität Augsburg), Prof. Dr. S. Park, Dr. W. Ertel-Ingrisch, Prof. Dr. N. Petersen (LMU München) und Dr. R. Hochleitner (Mineralogische Staatssammlung München). Unser besonderer Dank gilt dem Referat 65 des Landesamtes für Umwelt Bayerns (Dr. J. Schütter, E. Burkart, T. Obermeier) für die hervorragende Zusammenarbeit und Frau B. Ismar (Destatis) für ihre kompetente Anleitung zum online Abrufen öffentlich verfügbarer statistischer Daten. Ebenso herzlichen Dank an Dr. Diemer, Referat 72 des Landesamtes für Umwelt Bayerns. Wir danken all unseren Partnerunternehmen, sowie dem Fachverband Galvanisierte Kunststoffe, Hilden (FGK) für die außerordentlich gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit. Insbesondere möchten wir uns bei Hr. Dr. H. Prestel und PD Dr. G. Mestl für die wertvollen Gespräche bedanken.

Es ist uns ein besonderes Anliegen, uns auch bei den Vertretern des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Verbraucherschutz und bei unserem Leitungsteam unter Prof. Reller für die hervorragende Betreuung und die umsichtige Organisation zu bedanken. Damit war und ist ein reibungsfreier Ablauf von ForCycle möglich.



Literatur

- ABAG-itm GmbH (2012) IPA > Abfallsteckbrief > 1101 Chemische Oberflächenbearbeitung - Galvanikschlamm. Ed. State Office for the Environment, Measurements and Nature Conservation of the Federal State of Baden-Württemberg (LUBW), Status of data: 24.10.2012. [WWW-Dokument] URL <http://www.abfallbewertung.org/reppen.php?report=ipa&char_id=1101_Gals&lang_id=de&avv=&synon=&kapitel=1>active=>>, abgerufen am 25.05.2016.
- Barrado, E., Prieto, F., Vega, M. & Fernández-Polanco, F. (1998). Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation. *Water Research*, 32(10), 3055-3061.
- Brandl, H. (2012) „Mikroben rezyklieren metallhaltige Abfälle“. *Umwelt Perspektiven*, Bd. 4, 18-21.
- Chen, H. Y. & Wu, J. H. (2012). Transparent conductive CuFeO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Applied Surface Science*, 258(11), 4844-4847.
- Choi, D. H., Moon, S. J., Hong, J. S., An, S. Y., Shim, I. B. & Kim, C. S. (2009). Epitaxial growth of delafossite CuFeO₂ thin films by pulse laser deposition. *Thin Solid Films*, 517, 3987-3989.
- Danzer, M. & Förster, H.L. (1991). *Verwertung und Behandlung von Abfällen aus der Galvanotechnik*. Umweltbundesamt (UBA), Wien, 369 Seiten. [WWW-Dokument] URL <www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/R052.pdf> abgerufen am 26.5.2015.
- Dehoust, G., Küppers, P., Neles, J., Schüler, D. & Schmidt, G. (2007) *Methodenentwicklung für die ökologische Bewertung der Entsorgung gefährlicher Abfälle unter und über Tage und Anwendung auf ausgewählte Abfälle*. Ökoinstitut e.V. Darmstadt, Freiburg, Berlin, 428 Seiten. [WWW-Dokument] URL <www.oeko.de/oekodoc/730/2007-110-de.pdf>, abgerufen am 13.6.2013.
- Destatis (2013) *Umwelt Abfallentsorgung 2011*, Fachserie 19 Reihe 1, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 229 Seiten.
- Destatis (2014) *Umwelt Abfallentsorgung 2012*, Fachserie 19 Reihe 1, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 269 Seiten.
- Destatis (2015) *Umwelt Abfallentsorgung 2013*, Fachserie 19 Reihe 1, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 252 Seiten.
- Destatis (2016) *Umwelt Abfallentsorgung 2014*, Fachserie 19 Reihe 1, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 250 Seiten.
- Doumerc, J. P., Parent, C., Chao, Z. J., Le Flem, G. & Ammar, A. (1989). Luminescence of the Cu⁺ ion in CuLaO₂. *Journal of the Less Common Metals*, 148(1), 333-337.
- Europäische Kommission (2006) *Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries*. 626 Seiten. [WWW-Dokument] URL <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wt_bref_0806.pdf>, abgerufen am 16.6.2016.



Europäische Kommission (2014) Commission Decision of 18 December 2014 amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council (Text with EEA relevance) (2014/955/EU). Amtsblatt der Europäischen Union (L/370/44 30.12.2014), 43 Seiten. [WWW-Dokument] URL <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0955&from=EN>>, abgerufen am 15.7.2016.

Europäische Kommission (2015a) Study to develop a guidance document on the definition and classification of hazardous waste. Reference: 07.0201/2014/SI2.697025/EU/ENV.A.2 – Final Report - 4 December 2015, 162 Seiten. [WWW-Dokument] URL <<http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/definition%20classification.pdf>>, abgerufen am 4.5.2016.

Europäische Kommission (2015b) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy. - 15 December 2015, 21 Seiten. [WWW-Dokument] URL <http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:8a8ef5e8-99a0-11e5-b3b7-01aa75ed71a1.0012.02/DOC_1&format=PDF>, abgerufen am 5.7.2016.

Europäische Union (2010) Verordnung (EU) Nr. 849/2010 der Kommission vom 27. September 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 2150/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Abfallstatistik. Amtsblatt der Europäischen Union, 40 Seiten. [WWW-Dokument] URL <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010R0849&rid=1>>, abgerufen am 30.6.2016.

Eurostat (2015) Generation of waste [env_wasgen] – hazardous. Last update: 23-07-2015 [WWW-Dokument]. URL <<http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>>, abgerufen am 30.6.2016.

Fu, F. & Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management, 92(3), 407-418.

Galakhov, V. R., Poteryaev, A. I., Kurmaev, E. Z., Anisimov, V. I., Neumann, M., Lu, Z. W., ... & Zhao, T. R. (1997). Valence-band spectra and electronic structure of CuFeO₂. Physical Review B, 56(8), 4584.

Haas H.-D., & Neumair, S.-M. (2016) Rohstoffpotential – Begriffsdefinition. In Springer Gabler Verlag (Herausgeber), Gabler Wirtschaftslexikon online. [WWW-Dokument] URL <<http://wirtschaftslexikon.gabler.de/Archiv/14993/rohstoffpotenzial-v7.html>>, abgerufen am 23.11.2016.

Heuss-Aßbichler S., John M. & Huber A.L. (2016a) Können Buntmetalle effektiv aus Industrieabwässern zurückgewonnen werden? in Teipel U., Reller, A. (Ed.) 2016, 4. Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen. Fraunhofer Verlag, Stuttgart, Germany, 375-389.

Heuss-Aßbichler, S., John M. & Huber, A.L. (2016b) A new procedure for recovering heavy metals in industrial wastewater. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 202, 85-96.



- Heuss-Aßbichler, S., Huber, A.L. & John, M. (2016c) Recovery of heavy metals from industrial wastewater – is it worth it? CRETE 2016 – Proceedings of the 5th International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management, Crete, Greece, epub 151, 1-9.
- Heuss-Aßbichler, S., John M., Klapper, D., Bläß, U. W. & Kochetov G. (2016d) Recovery of Cu as zero-valent phase and /or Cu oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. J Journal of Environmental Management 181, 1-7.
- Huang, Y. J., Tu, C. H., Chien, Y. C. & Chen, H. T. (2006). Effect of $[Fe^{2+}/total\ metal]$ on treatment of heavy metals from laboratory wasteliquid by ferrite process. Radiation Physics and Chemistry, 75(11), 1884-1887.
- Huber, A.L., Heuss-Aßbichler, S. & John, M. (2016) Is an effective recovery of heavy metals from industrial effluents feasible? in Pomberger, R. et al. (Ed.) 2016: Recy & DepoTech 2016 - Recycling & Abfallverwertung, Abfallwirtschaft & Ressourcenmanagement, Deponietechnik & Altlasten, Sondersession. Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft Eigenverlag / Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria, 721-724.
- John, M., Heuss-Aßbichler, S., Park, S., Ullrich, A., Benka, G., Petersen, N., Rettenwander, D. & Horn, S. R. (2016a) Low-temperature synthesis of $CuFeO_2$ (Delafossite) at 70 °C: A new process solely by precipitation and ageing. Journal of Solid State Chemistry 233, 390 – 396.
- John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Ullrich, A., (2016b) Conditions and mechanisms for the formation of nano-sized Delafossite ($CuFeO_2$) at temperatures = 90°C in aqueous solution. Journal of Solid State Chemistry 234, 55 – 62.
- John, M., Heuss-Aßbichler, S., Ullrich, A. & Rettenwander D. (2016c) Purification of heavy metal loaded wastewater from electroplating industry under synthesis of delafossite (ABO_2) by “Lt-delafossite process”. Water research, 100, 98-104.
- John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Ullrich, A. (2016d) Purification of wastewater form zinc plating industry by precipitation of (doped) ZnO nanoparticles. International Journal of Environmental Science and Technology. 1735-1472
- John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Huber, A.L. (2016e) A new concept to recover heavy metals from industrial wastewater. in Pomberger, R. et al. (Ed.) 2016: Recy & DepoTech 2016 - RecyclingAbfallverwertung, Abfallwirtschaft & Ressourcenmanagement, Deponietechnik & Altlasten, Sondersession. Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft Eigenverlag / Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria, 115-120.
- John, M., Heuss-Aßbichler, S., Tandon, K. & Ullrich, A. (2016f) 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, submitted
- John. M. (2016) Low temperature synthesis of nano crystalline zero-valent phases and (doped) metal oxides as $A_xB_{3-x}O_4$ (ferrite), ABO_2 (delafossite), A_2O and AO . A new process to treat industrial wastewaters? Dissertation, LMU-Universität München DOI: 10.13140/RG.2.1.3910.8088.
- Klapper, D. (2012) Characterisation of copper minerals recovered from process water. Master’s thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München.



Kristof, K. & Hennicke, P. (2010) „Endbericht des Projekts „Materialeffizienz und Ressourcenschonung“ (MaRes),“ Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH, Wuppertal, 391 Seiten.

Landesumweltamt NRW (2004) Abfalldatenblatt Galvanikschlämme –Stand 22.11.2004. [WWW-Dokument] URL <www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjBwejlLXQAhXM7BQKHebvDNEQFggBMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.oberflaechentechnik-tonko.de%2Fgetasset.php%3Fasid%3D32&usg=AFQjCNGCNuZ4_6ByQqrcT5CVkx9vUJCeeQ&bvm=bv.139250283,d.d24>, abgerufen am 19.11.2016.

Landesumweltamt NRW (2005) Galvanikschlämme. [WWW-Dokument] URL <www.lanuv.nrw.de/abfall/bewertung/galvanikschl_sich060518.pdf>, abgerufen am 22.10.2012.

Mandaokar, S. S., Dharmadhikari, D. M., & Dara, S. S. (1994). Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation. *Environmental Pollution*, 83(3), 277-282.

Masson, C., Dzioubinskiece, O., Hirvonenece, J., Michalak, K., Lindgren, H.-R., Kokine, M., Golovko, N., Palacin, J., Nunes, A., Streimikiene, D., Höpfner, U., Libert, B., Pomázi, I. & Vinogradov, G. (2007) Environmental Performance Reviews – Ukraine – Second Review. United Nations, New York and Geneva. [WWW-Dokument] URL <www.unece.org/fileadmin/DAM/env/epr/epr_studies/Ukraine%20II.pdf>, abgerufen am 31.3.2013.

Merkblatt Nr. 4.6/1 (2000), „Schwermetalle im kommunalen Abwasser und Klärschlamm,“ Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München.

Moharam, M. M., Rashad, M. M., Elsayed, E. M. & Abou-Shahba, R. M. (2014). A facile novel synthesis of delafossite CuFeO₂ powders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(4), 1798-1803.

Nagaura, T. (1982). New Material AgNiO₂ for Miniature Alkaline Batteries. *Progress in Batteries and Solar Cells*, 4, 105-107.

Okuda, T., Sugano I. & Tsuji T. (1975) Removal of heavy metals from waste water by ferrite co-precipitation. *Filtr. & Sep*, Bd. 12, Nr. 5, 472-475.

Omeiri, S., Bellal, B., Bouguelia, A., Bessekhoud, Y. & Trari, M. (2009). Electrochemical and photoelectrochemical characterization of CuFeO₂ single crystal. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(9), 1395-1401.

Pritosiwi, G. (2012). Removal of metal ions from synthetic und galvanic wastewater by their incorporation into ferrites. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg. Hamburg-Harburg Universitätsbibliothek.

Qiu, X., Liu, M., Sunada, K., Miyauchi, M. & Hashimoto, K. (2012). A facile one-step hydrothermal synthesis of rhombohedral CuFeO₂ crystals with antivirus property. *Chemical Communications*, 48(59), 7365-7367.

Reuter, M., Ovi, O., Hudson, C., v. Schaik, A., Heiskanen, K., Meskers, C. & Hagelüken, C. (2013) „Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel,“ United Nations Environment Programme (UNEP), 320 Seiten.



Rommel, W., Hertel, M., Nordsieck, H., Gottlieb, A. & Reinelt B. (2016) "Verwertung von Altbeizsäuren und kupferhaltigen Abfallströmen zur Kupferrückgewinnung" in Teipel U., Reller, A. (Ed.) 2016 4. Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen. Fraunhofer Verlag, Stuttgart, Germany, 35 – 44.

Schubert, Gräf, R., Hasler, J., Kreisel, R., Seßler, B., Beyer, K., Mäule, U.W., Breidenbach, H., Mair, Ciosto, M., Asmus, H., Olbers, B., Dietz, W. & Bosse, K. (2002) Entwurf des deutschen Beitrags zu den besten verfügbaren Techniken bei der „Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren“. [WWW-Dokument] URL <www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv/oberflaechenbehandlungvonmetallen.pdf>, abgerufen am 3.6.2013.

Sheets, W. C., Mugnier, E., Barnabe, A., Marks, T. J. & Poeppelmeier, K. R. (2006). Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides. *Chemistry of materials*, 18(1), 7-20.

Sukeshini, A. M., Kobayashi, H., Tabuchi, M. & Kageyama, H. (2000). Lithium intercalation of delafossite, cuprous iron oxide. In *Intercalation Compounds for Battery Materials: Proceedings of the International Symposium* (p. 104). The Electrochemical Society.

Sumoondur, A., Shaw, S., Ahmed, I. & Benning, L. G. (2008). Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study. *Mineralogical Magazine*, 72(1), 201-204.

Tamaura, Y. (1986). New ferrite-formation reactions in the suspensions of FeOOH and "Green Rust II". *Adv. in Ceramics*, 15, 87-92.

Tamaura, Y., Katsura, T., Rojarayanont, S., Yoshida, T. & Abe, H. (1991). Ferrite process; heavy metal ions treatment system. *Water Science and Technology*, 23(10-12), 1893-1900.

UBA - Umweltbundesamt (2005) Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung - Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen. Umweltbundesamt, Dessau, 606 Seiten. [WWW-Dokument] URL <www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/bvt_galvanik_vv.pdf>, abgerufen am 20.11.2016.

UBA – Umweltbundesamt (2016) Thru.de - „Wie viele Schadstoffe stößt der Industriebetrieb in meiner Nachbarschaft aus? Welche Stoffe sind immer noch in den Abwässern enthalten, die die Kläranlagen verlassen?“ Stand der Daten 31.3.2016. [WWW-Dokument] URL <www.thru.de/search/>, abgerufen am 13.7.2016.

Yang, H., Wang, Z., Song, L., Zhao, M., Wang, J. & Luo, H. (1996). A study on the coercivity and the magnetic anisotropy of the lithium ferrite nanocrystallite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(10), 2574.

Xiong, D., Qi, Y., Li, X., Liu, X., Tao, H., Chen, W. & Zhao, X. (2015). Hydrothermal synthesis of delafossite CuFeO₂ crystals at 100° C. *RSC Advances*.

Zimpel, J., Veltwisch, D., Dihlmann, P., Dirschka, J., Heidemeier, J., Fricke, J., Hartinger, L., Kaltenmeier, D., Grothkopp, H., Förster, H.L., Süß, M., Schmidt, H.-J., Döhler, J., Pschera, S., Dengler, H., Dischka, J., Halbartschlager, J., Kiechle, A., Gingele, W., Nagel, R., Wunsch, M., Schenzel, H.G. & Engert, T. (1995) *Abwasser und Abfall der Metallindustrie: Vermeiden, Vermindern, Verwerten, Behandeln und Entsorgen*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, Germany, 433 Seiten.



Anhang

Liste der Industriekooperationen

Tabelle 1: Liste der Industriekooperationen

Firma	Branche	Ort
Wieland GmbH	Kupferhalbzeugherstellung, Galvanik	Ulm
Wafa GmbH	Galvanik	Augsburg
Fachverband Galvanisierte Kunststoffe	Galvanik	Hilden
BIA Kunststoff- und Galvanotechnik GmbH & Co. KG,	Galvanik	Solingen
Fischer GmbH und Co. KG,	Galvanik	Katzenelnbogen
Gerhardi Kunststofftechnik GmbH,	Galvanik	Lüdenscheid
Heinze Gruppe GmbH,	Galvanik	Herford
C+C Krug GmbH,	Galvanik	Ottendorf-Okrilla
Saxonia Galvanik GmbH,	Galvanik	Halsbrücke
Frühschütz Lohngalvanik GmbH,	Verzinkung, Versilberung	Penzberg
Nickelhütte Aue GmbH,	Aufbereitung, Verhüttung	Aue
Clariant AG	Chemikalien- und Katalysatorherstellung Process Technology	Heufeld, Frankfurt



Liste der wissenschaftlichen Publikationen und Tagungsbeiträge

Peer-Reviewed Publikationen:

Heuss-Aßbichler S., John M., Klapper D., Bläß U. W. & Kochetov G. (2016d) Recovery of Cu as zero-valent phase and /or Cu oxide nanoparticles from wastewater by ferritization. J Journal of Environmental Management 181, 1-7.

John, M., Heuss-Aßbichler, S., Park, S., Ullrich, A., Benka, G., Petersen, N., Rettenwander, D. & Horn, S. R. Low-temperature synthesis of CuFeO₂ (Delafossite) at 70 °C: A new process solely by precipitation and ageing. (2016a) Journal of Solid State Chemistry 233, 390 – 396.

John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Ullrich, A. (2016b) Conditions and mechanisms for the formation of nano-sized Delafossite (CuFeO₂) at temperatures ≤ 90°C in aqueous solution. Journal of Solid State Chemistry 234, 55 – 62.

John, M., Heuss-Aßbichler, S., Ullrich, A. & Rettenwander D. (2016c) Purification of heavy metal loaded wastewater from electroplating industry under synthesis of delafossite (ABO₂) by “Lt-delafossite process”. Water research, 100, 98-104.

John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Ullrich, A. (2016d) Purification of wastewater form zinc plating industry by precipitation of (doped) ZnO nanoparticles. International Journal of Environmental Science and Technology. 1735-1472.

John, M., Heuss-Aßbichler, S., Tandon, K. & Ullrich, A. 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, submitted

Dissertation:

John. M. (2016) Low temperature synthesis of nano crystalline zero-valent phases and (doped) metal oxides as A_xB_{3-x}O₄ (ferrite), ABO₂ (delafossite), A₂O and AO. A new process to treat industrial wastewaters? Dissertation, LMU-Universität München, DOI: 10.13140/RG.2.1.3910.8088.

Tagungs-Publikationen:

Heuss-Aßbichler S., John M. & Huber A.L. (2016a) Können Buntmetalle effektiv aus Industrieabwässern zurückgewonnen werden? in Teipel U., Reller, A. (Ed.) 2016, 4. Symposium Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen. Fraunhofer Verlag, Stuttgart, Germany, 375-389.

Heuss-Aßbichler S., John M. & Huber A.L. (2016b) New procedure to recover heavy metals in industrial wastewater. Proceedings of the 8th International Conference on Waste Management and The Environment (WM 2016); WIT Transactions on Ecology and The Environment, 202, 85-96.

Heuss-Aßbichler, S., Huber, A.L. & John, M. (2016c) Recovery of heavy metals from industrial wastewater – is it worth it? CRETE 2016 – Proceedings of the 5th International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management, Crete, Greece, epub 151, 1-9.



Huber, A.L., Heuss-Aßbichler, S. & John, M. (2016) Is an effective recovery of heavy metals from industrial effluents feasible? in Pomberger, R. et al. (Ed.) 2016: Recy & DepoTech 2016 - Recycling & Abfallverwertung, Abfallwirtschaft & Ressourcen-management, Deponietechnik & Altlasten, Sondersession. Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft Eigenverlag / Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria, 721-724.

John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Huber, A.L. (2016e) A new concept to recover heavy metals from industrial wastewater. in Pomberger, R. et al. (Ed.) 2016: Recy & DepoTech 2016 - Recycling & Abfallverwertung, Abfallwirtschaft & Ressourcenmanagement, Deponietechnik & Altlasten, Sondersession. Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft Eigenverlag / Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria, 115-120.

Weitere Tagungsbeiträge (Abstracts):

Heuss-Aßbichler, S., Klapper, D. & John, M. (05/2014) Mineralogical investigations of precipitates obtained by treatment of Cu-rich wastewater by ferrite process. Interfaces of Water and Environmental Science (IAP), Leeuwarden, Netherlands (oral)

John, M. & Heuss-Aßbichler, S. (10/2015) Recovery of heavy metals by ferrite process: New results. Goldschmidt Conference, Prague, Czech Republic (oral)

John, M., Ullrich, A. & Heuss-Aßbichler, S. (3/2016) Mechanism of delafossite (CuFeO_2) formation in aqueous solution. DPG conference, Regensburg, Germany (poster)

John, M., Ullrich, A. & Heuss-Aßbichler, S. (3/2016) Low temperature synthesis of CuFeO_2 between 50 °C and 90 °C: A new process solely by precipitation and ageing. DPG Conference, Regensburg, Germany (oral)

John, M., Heuss-Aßbichler, S. & Huber, A.L. (3/2016) Niedertemperatursynthese von Ferrit, Delafossit und metallischen Phasen: Ein neuer Prozess zur Abwasserreinigung? 24 h für Rohstoffeffizienz, Nachwuchsforscherkongress, Hochschule Pforzheim (poster)

John, M. & Heuss-Aßbichler, S. (8/2016) Oxidation of green rust to nano crystalline MFeO_2 and $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ in aqueous solution. Nanoparticle synthesis to remove heavy metals (M) from wastewater! ICEENN, Golden, USA (poster)

John, M., Heuss-Aßbichler, S., Tandon, K. & Ullrich, A. (9/2016) Purification of noble metal (M) containing wastewaters by precipitation of zero-valent metals and M-Fe-oxide composite nanoparticles. ICSW, Meliá Sitges, Spain (poster)

John, M., Ullrich, A. & Heuss-Aßbichler, S. (9/2016) Synthesis and characterization of nano-sized Mn-containing delafossite (CuFeO_2) obtained by Lt-delafossite process. MSE, Darmstadt, Germany (poster)

John, M. (10/2016) Synthesis of (doped) ABO_2 nanoparticles: Can this work at temperatures ≤ 90 °C without using an additional reducing agent? International Conference on Applied Crystallography, Houston, USA (invited oral)

Tandon, K., John, M. & Heuss-Aßbichler, S. (3/2016) The Ferrite Process in the Nickel – Iron Model System: Characterization of Nanocrystalline Residues. 24 h für Rohstoffeffizienz, Nachwuchsforscherkongress, Hochschule Pforzheim (poster)



Publikationen in Vorbereitung:

Heuss-Aßbichler, S. & John, M. Can industrial wastewater be an anthropogenic resource for metals? In Highlights in Applied Mineralogy. Heuss-Aßbichler, S. Amthauer, G. and John, M. DeGruyter Verlag.

Huber, A.L., Heuss-Aßbichler, S., John, M. & Sedlmeier, A. Secondary raw materials from industrial effluents – a new impetus for a closed circle economy; Resources Policy.