

# Abwasserbehandlung und Ressourcenrückgewinnung von Metallen aus Industrieabwässern

Iphigenia Anagnostopoulos  
Soraya Heuss-Aßbichler

Ludwig-Maximilians-Universität München  
Department für Umwelt- und Geowissenschaften

13.11.2024

# Einleitung

- **Industrieabwasser** fällt täglich an  
Industrielle Tätigkeiten führen zu unterschiedlichen Abwasser-Zusammensetzungen



<https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know>

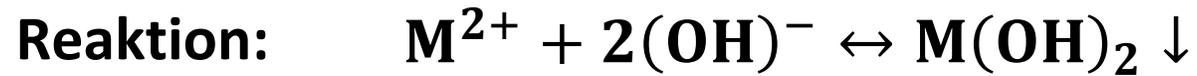
- **Hauptschadstoffe:**
  - inorganische Substanzen
  - chlorinierte organische Substanzen
  - weitere organische Substanzen
  - **Schwermetalle**



<https://crystalverse.com>

# Konventionelle Abwasserbehandlung

“Best Available Technique” (BAT) für schwermetallhaltiges Abwasser: **Neutralisationsfällung**



## Metallhaltiger Hydroxidschlamm



<https://www.press-filter.com/>

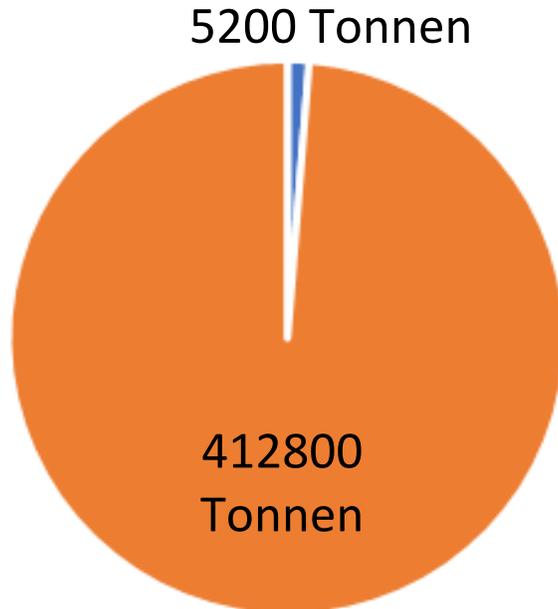
Im BAT-Katalog genannte Vorteile für die Umwelt:

1. Produktion eines Schlammes für Reuse
2. Produktion eines Schlammes mit einer hohen Konzentration an schädlichen Metallen

BAT reference document, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Updated 2017

# Konventioneller Hydroxidschlamm

Wie viel Hydroxidschlamm wird recycled?



■ recycle ■ deposit

Deutschland, 2017



**Kaum Produktion recycling-fähigen Schlammes**

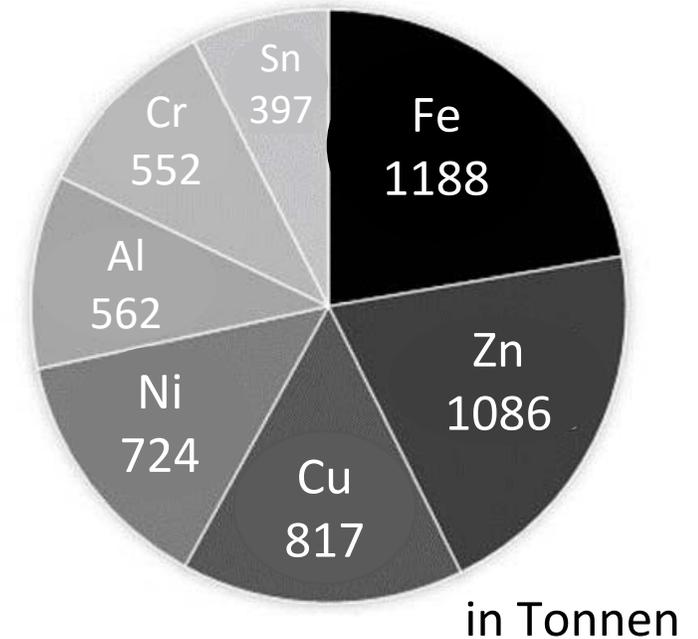
Wie hoch ist die Metallkonzentration?

Metal	Concentration in sludge (ppm)
Fe	58,8
Zn	53,8
Cu	40,5
Ni	35,9
Al, Cr	ca. 27



**Schlamm enthält geringe Metallkonzentrationen**

Wie viele Ressourcen gehen verloren?



Waste Analysis Data Base (ABANDA)

# Motivation

- Reduktion der Belastung der **Oberflächen-gewässer** mit Schwermetallhaltigen Industrieabwässern



<https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know>

- **Vermeidung** großer Mengen an **Hydroxidschlämmen**
- **Rückgewinnung** der Metalle als Ressource



<https://cleanmanagement.com/service/landfilling/>

- **Substitution** der **Primärressourcen**
- Beitrag zur Rückgewinnung der **kritischen Rohstoffe**



<https://skillings.net/how-to-locate-prospective-copper-mine-buyers/>

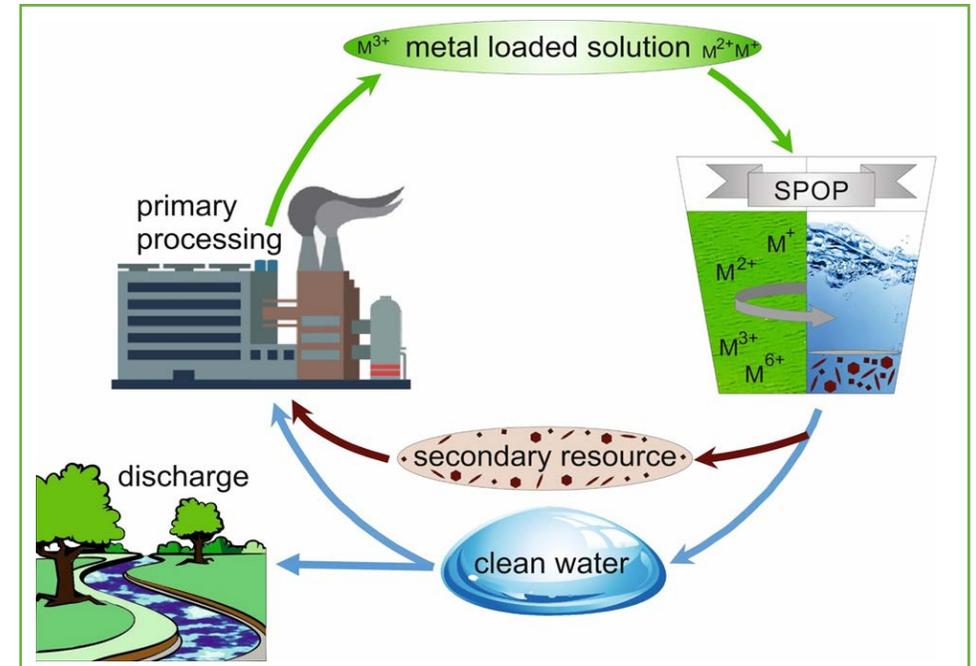
## Spezifische Produkt-Orientierte Präzipitation (SPOP)



### Prinzip der Kreislaufführung

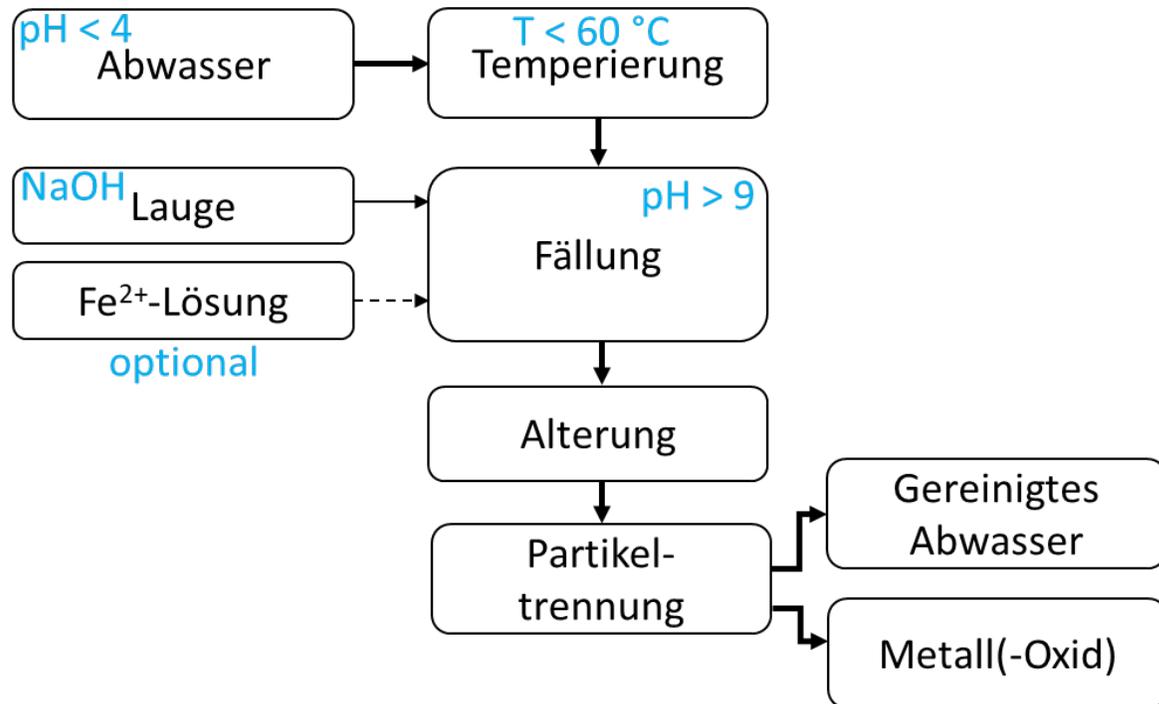
**1. Wasserreinigung:**  
Einhalten der Grenzwerte für Einleitung

**2. Rückgewinnung der Metalle als Ressource**

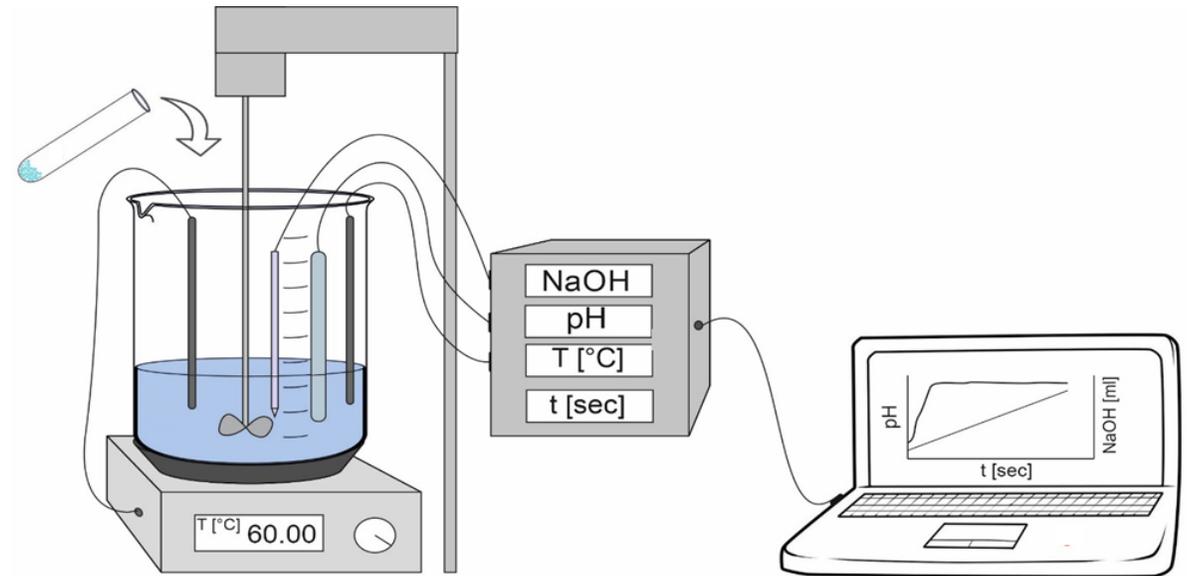


# Experimenteller Aufbau

## Prozessdiagramm



## Labor Setup

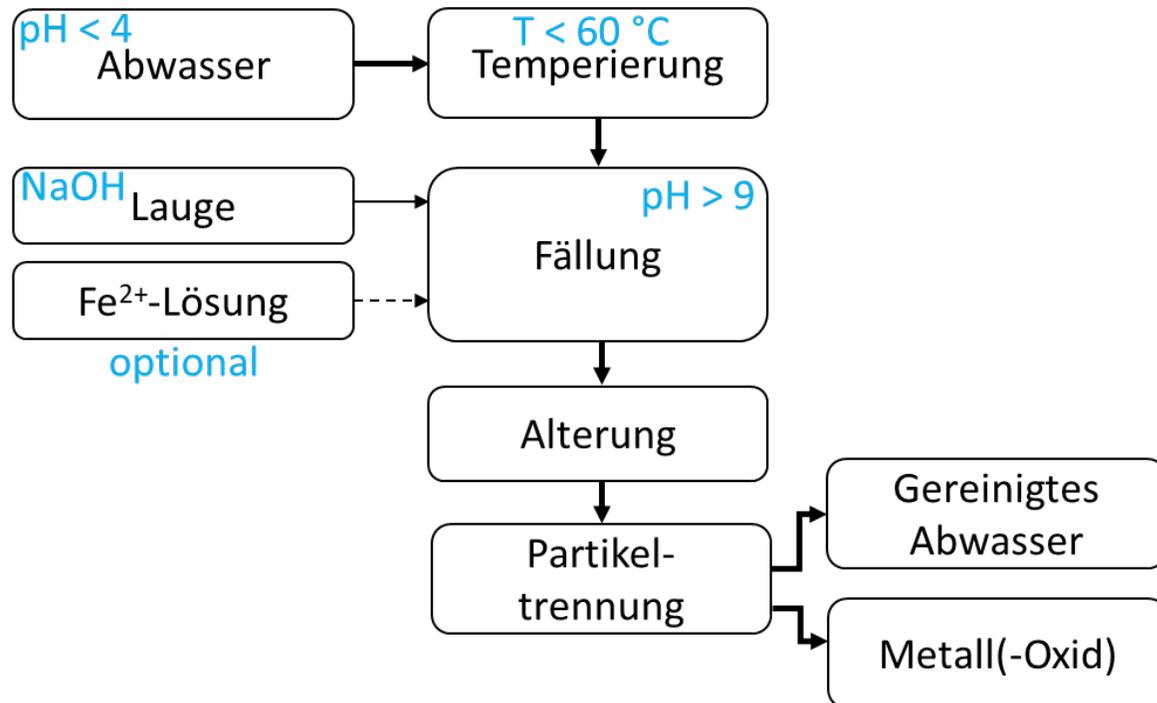


## Reaktionsparameter

- Reaktionstemperatur
- pH und Alkalisationsrate
- Redoxpotential
- NaOH Konzentration

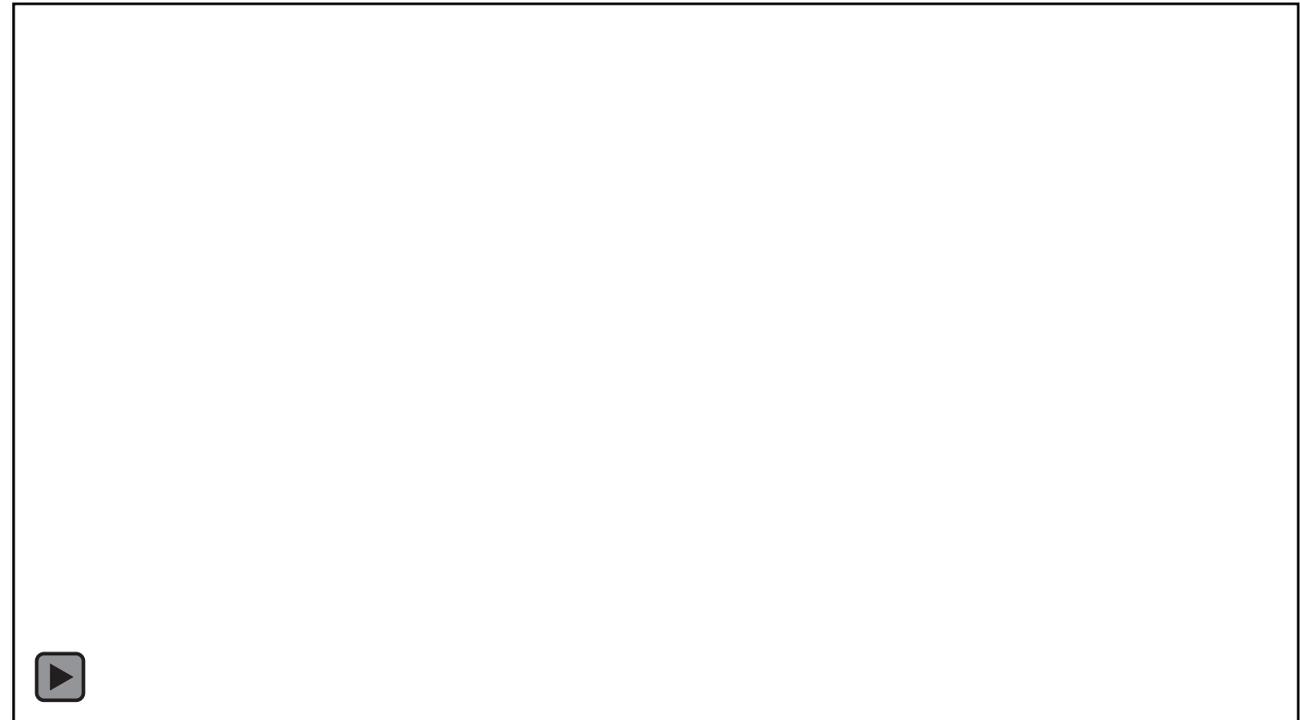
# Experimenteller Aufbau

## Prozessdiagramm



## Laboratorprozess

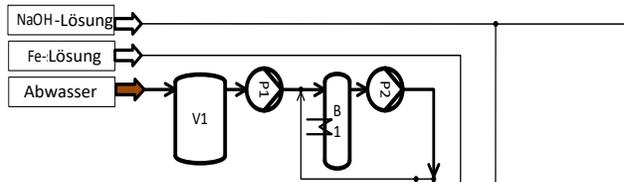
Reaktionsvolumen 100 – 300 ml



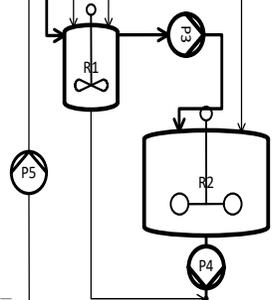
# Pilotanlage

## Flussdiagramm

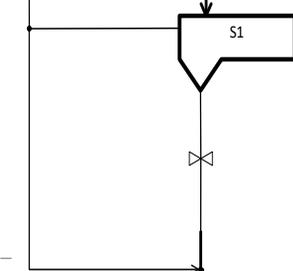
### (1) Vorbereitung



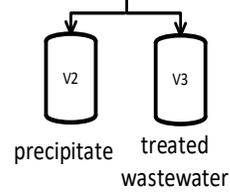
### (2) Fällung



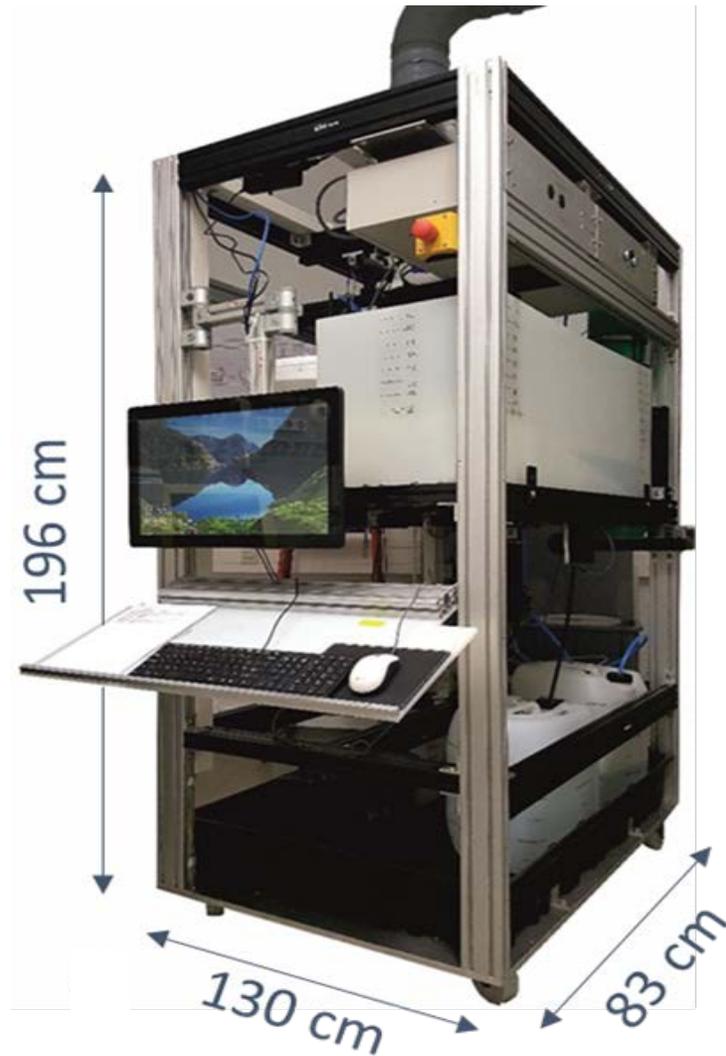
### (3) Partikeltrennung



### (4) Nachbehandlung



## Automatisierte Pilotanlage



Knof (2017)



## Material: Industrieabwasser

- **Cu**: Abwasser aus der **Galvanik**: **7 500 mg/l** (+ Fe, Zn, Mn, Cr, Pb)
- **Au**: Abwasser aus der **chemischen Katalysatorproduktion**: **5 000 mg/l**
- **Zn**: **Modell-Abwasser** auf Sulfatsalz-Basis: **2 000 mg/l**



## Wasseranalyse

- **ICP-MS**: Zusammensetzung des Abwassers vor und nach der Behandlung

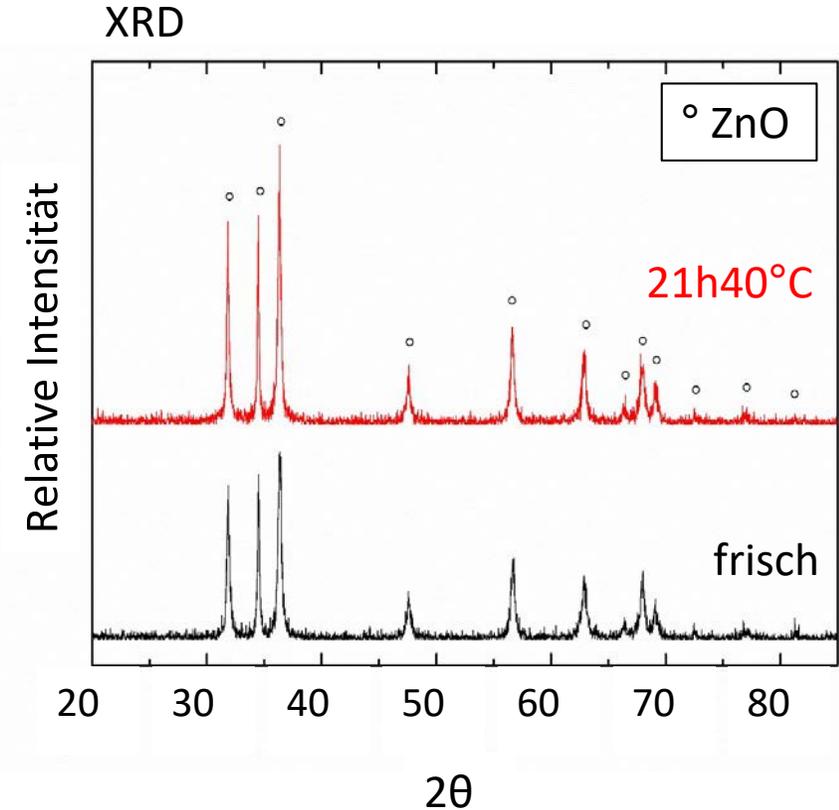
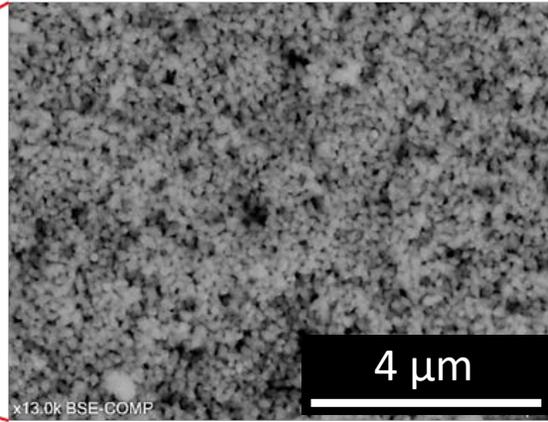
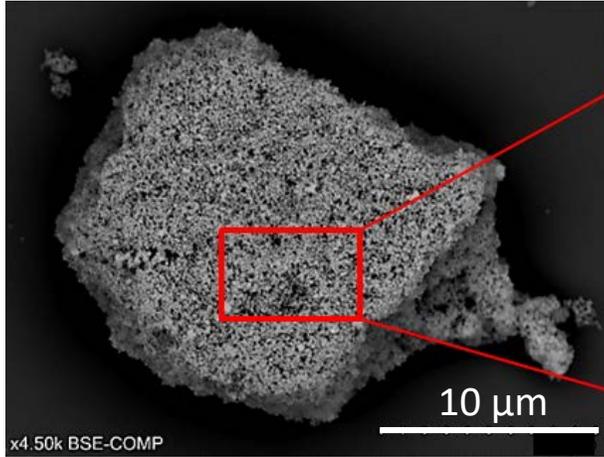
## Feststoffanalyse



- **XRD**: Anteil kristallinem Materials
- **FTIR**: Anteil amorpher Phasen und schwach-kristallinem Materials
- **SEM**: Morphologie und Partikelgrößen

# Zink - Rückgewinnung

## Feststoffanalyse



## Wässrige Lösung

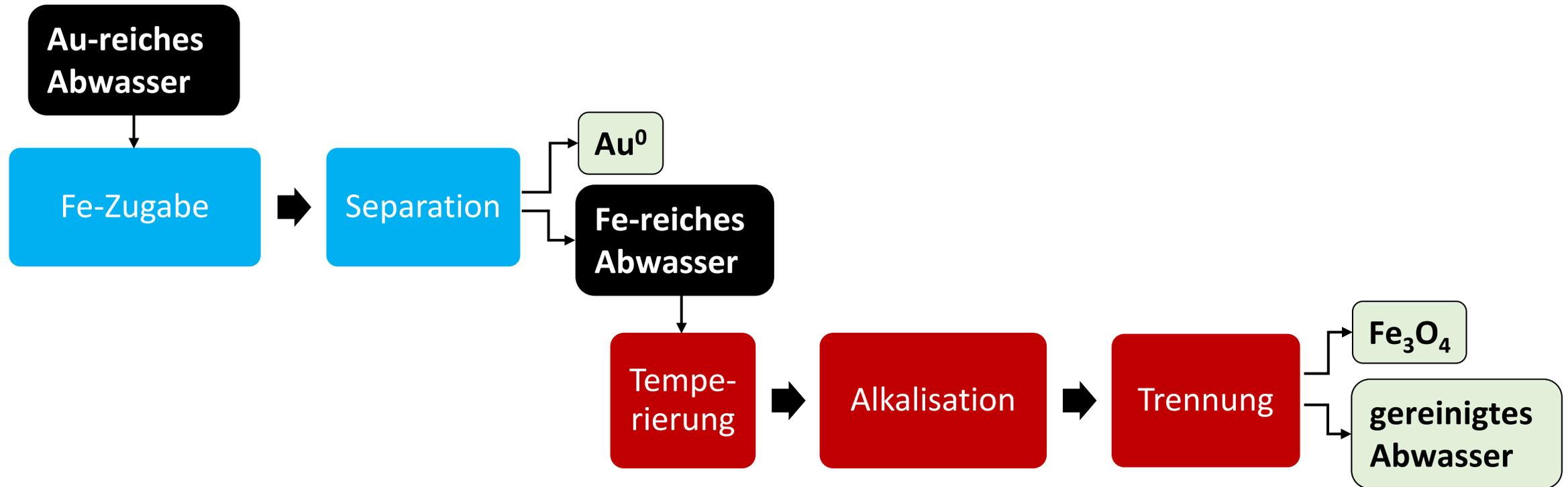
	initial	frisch	21h40°C
Grenzwert (mg/L)		2.0	
Zn-Konzentration (mg/L)	1 880,00	3,04	1,97
		(99,8%)	(99,9%)

Gealterte Proben erfüllen den Grenzwert für die Ausleitung

✓ **Zn Rückgewinnung:**  
99,9% als ZnO  
von 1 900 mg/L zu  
< 2 mg/l

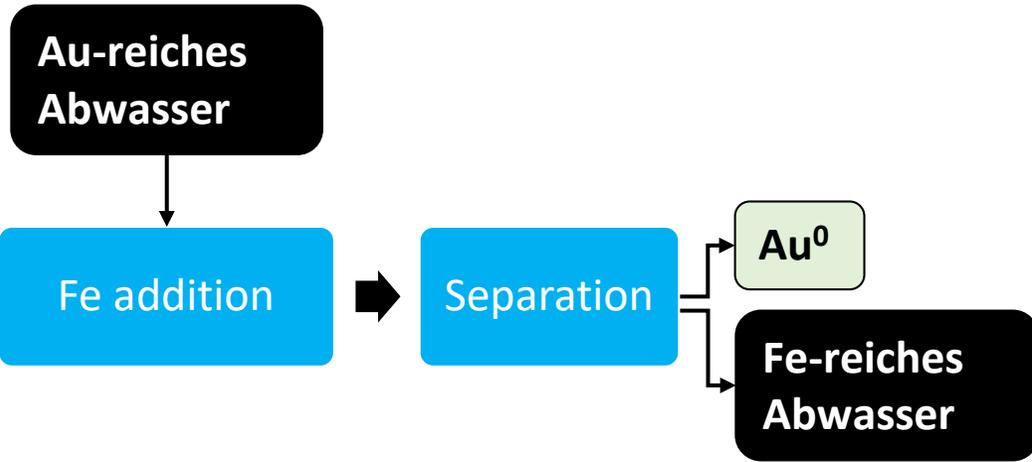
# Gold - Rückgewinnung

## Zwei-Stufen Prozess

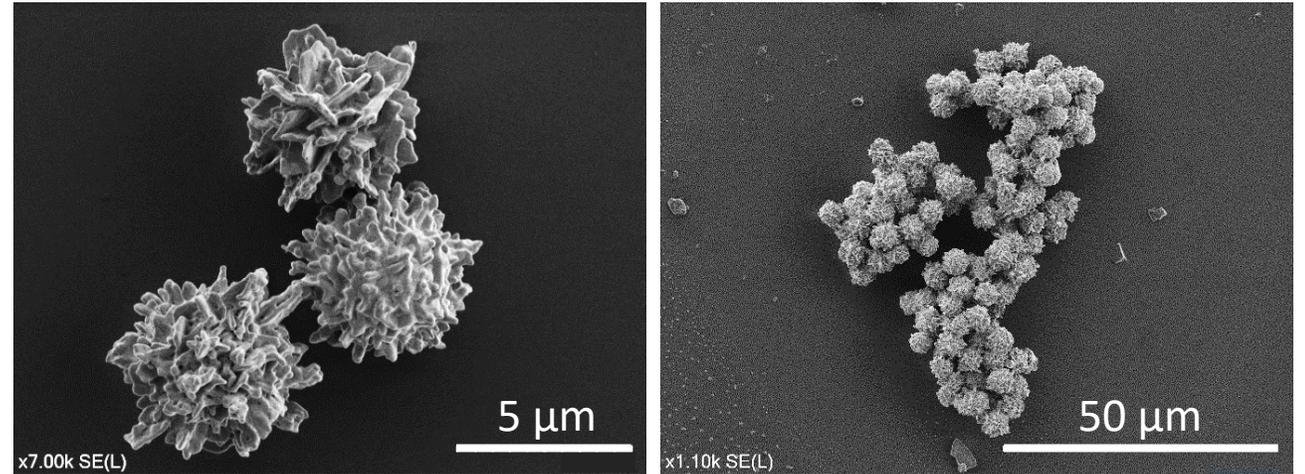


John (2019)

# Gold - Rückgewinnung (Stufe 1)



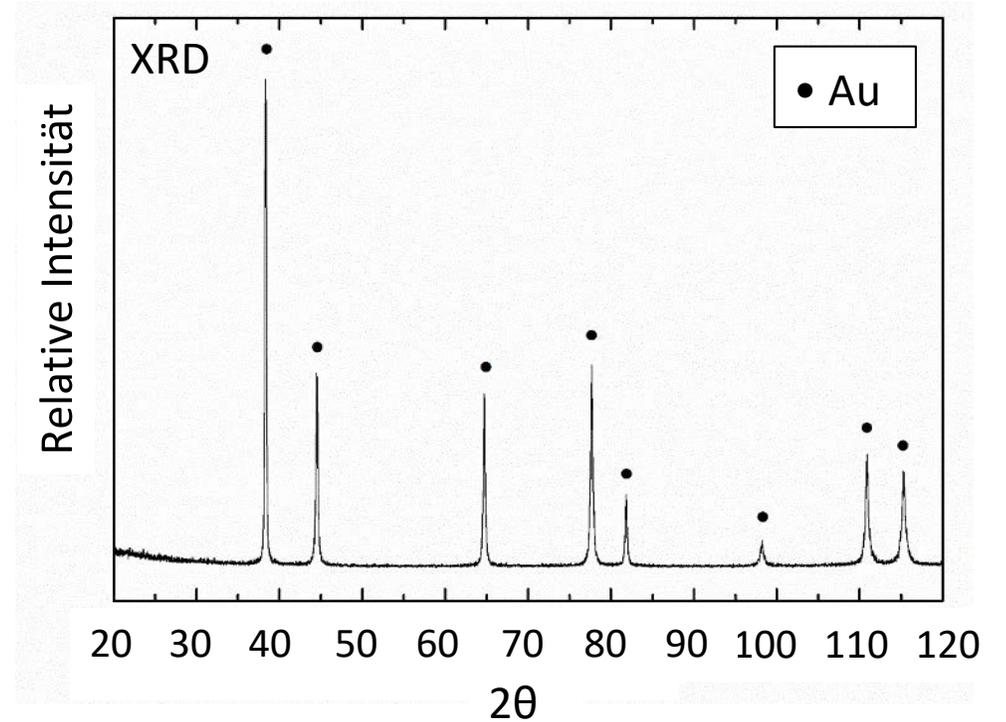
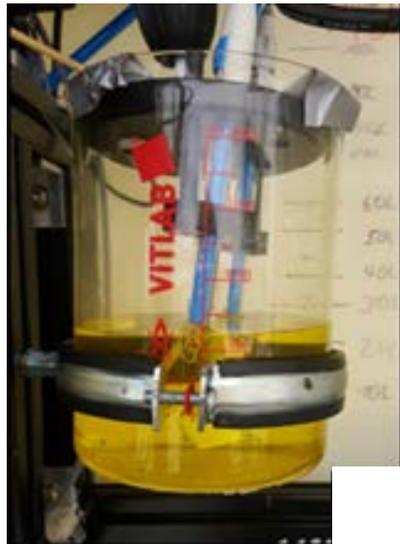
Au Kugeln



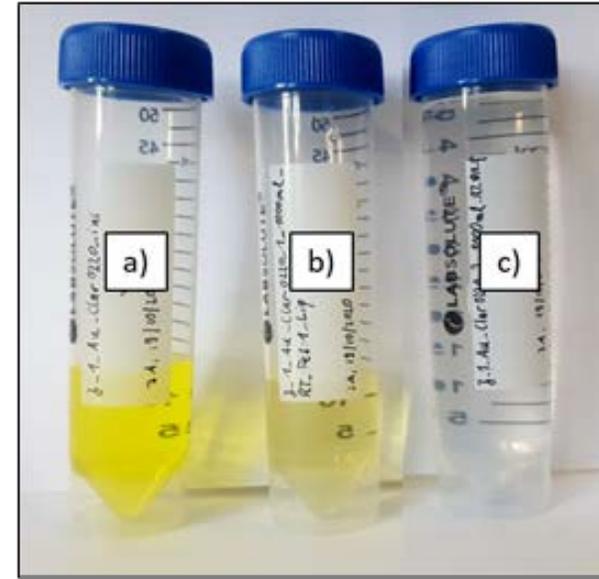
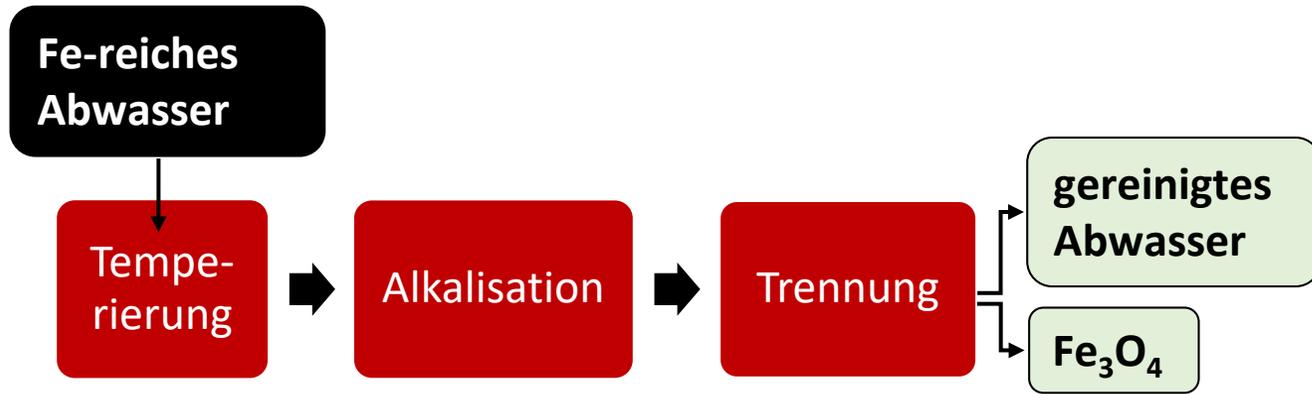
Au-Abwasser

Fe<sup>2+</sup> Zugabe

Getrenntes Au-Pulver



# Gold - Rückgewinnung (Stufe 2)

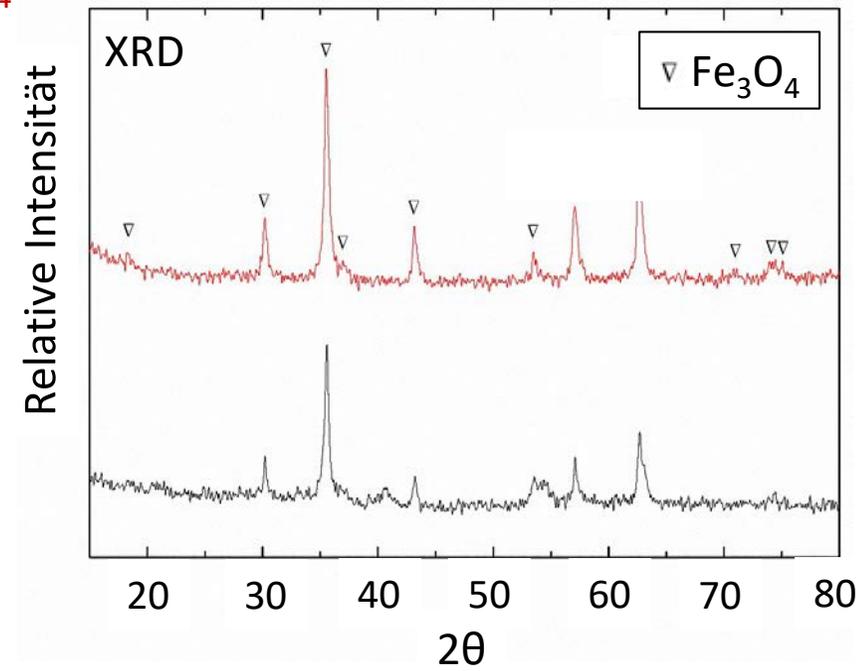
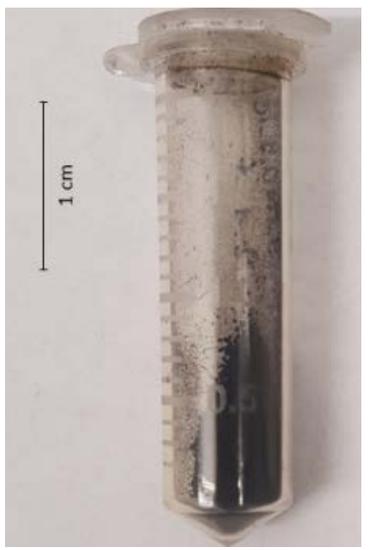


- a) Initiales Abwasser
- b) Nach Stufe 1
- c) Nach Stufe 2

Fe-reiches Abwasser

Alkalisierung

Getrenntes Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



✓ **Au<sup>0</sup> zu 99.9% rückgewonnen von 5 200 mg/L auf 6 mg/L**

✓ **Fe zu 99.9% als Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rückgewonnen von 7 600 mg/L auf 1,1 mg/L**

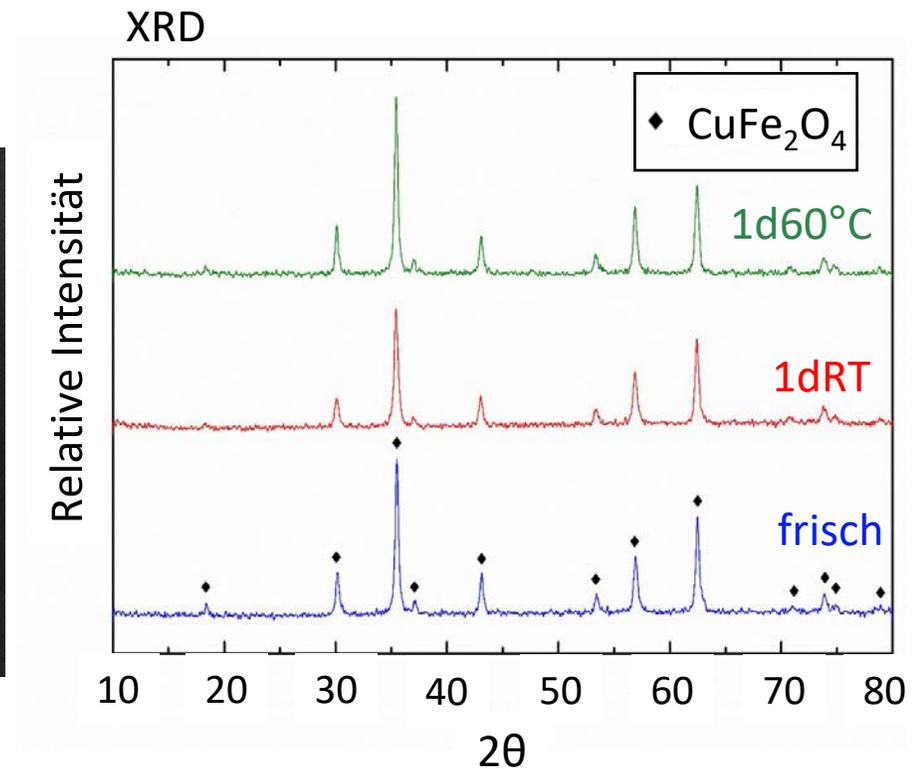
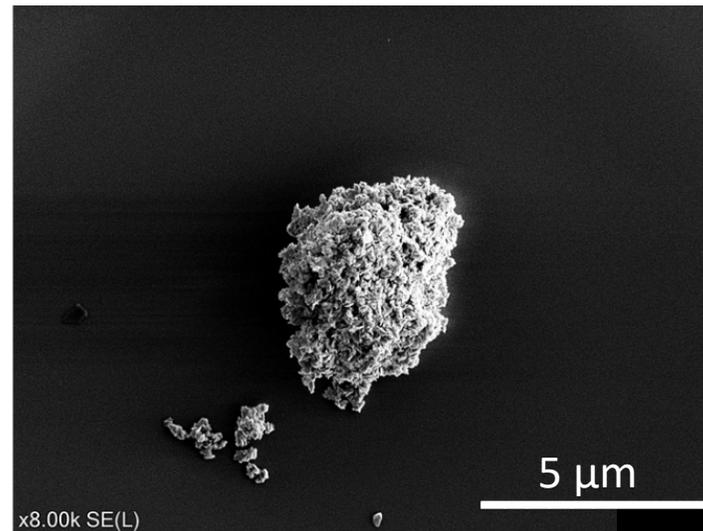
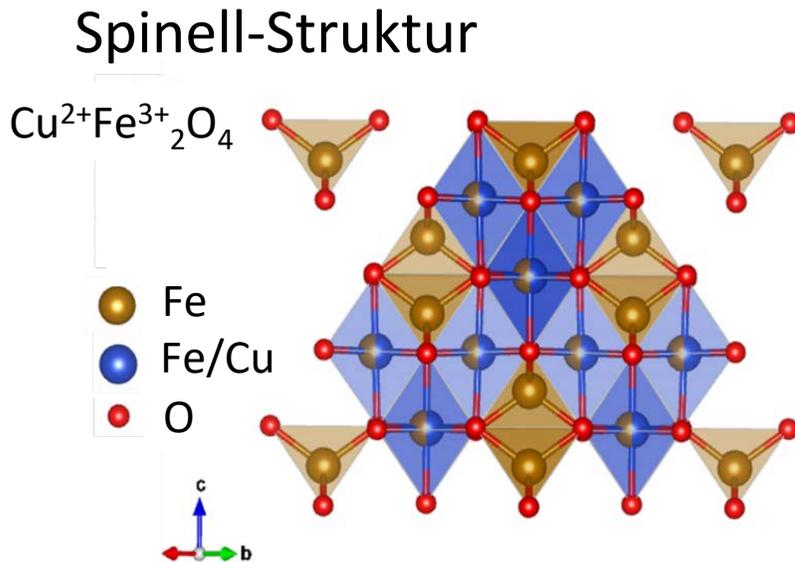
# Kupfer - Rückgewinnung

**Option 1: Zugabe von  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow$  Bildung von Cu-Ferrit ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )**

**Mol-Verhältnis für Cu-Ferrit Bildung:  $\text{Cu} : \text{Fe} = 1 : 2$**

✓ **Cu gebunden in Ferrit**

Agglomerat von plattigem  
Cu-Ferrit





# Kupfer - Rückgewinnung

## Option 2: Keine $\text{Fe}^{2+}$ -Zugabe $\rightarrow$ Bildung von Tenorite ( $\text{CuO}$ )

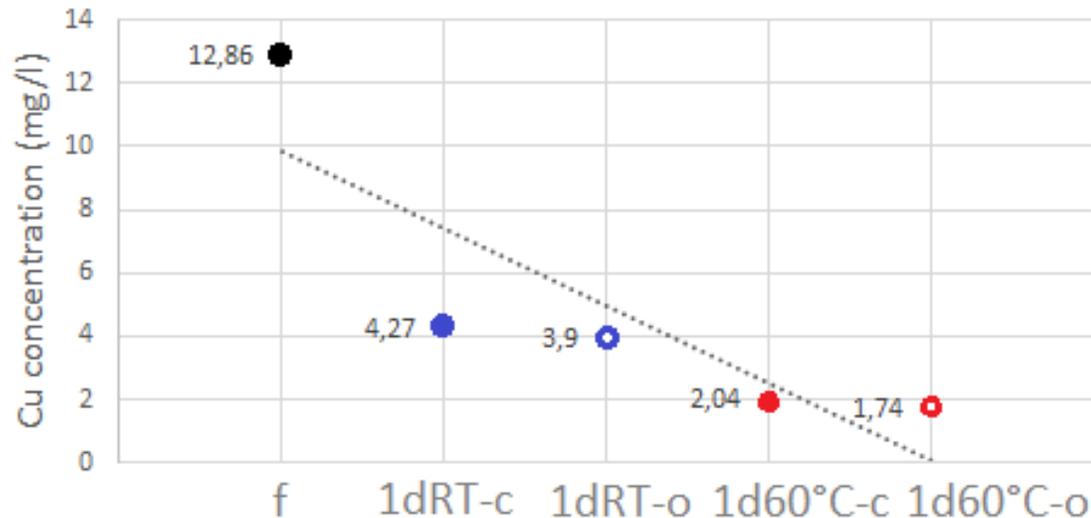
Alterung verringert die Restkonzentration aller Metalle im behandelten Abwasser.

Initiale Konzentrationen in mg/L

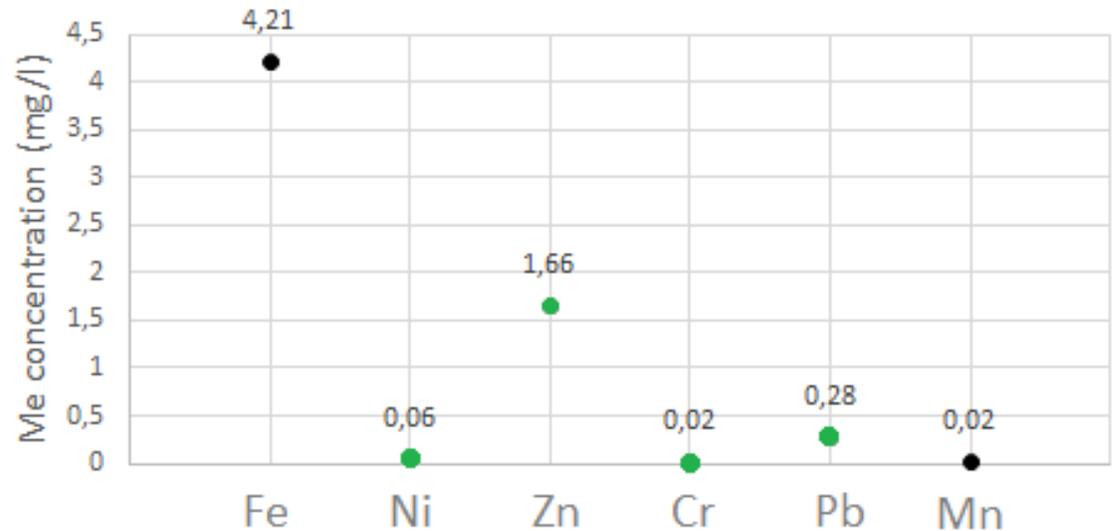
Cu	Fe	Ni	Zn	Cr	Pb	Mn
7 452,4	312,5	110	26,7	6,5	2,1	1

- Bestes Ergebnis: Alterung bei 60 °C
- Ni, Zn, Cr, Pb erfüllen die Grenzwerte
- Fe weist höchste Restkonzentrationen auf

Residual Cu



Residual Accessories

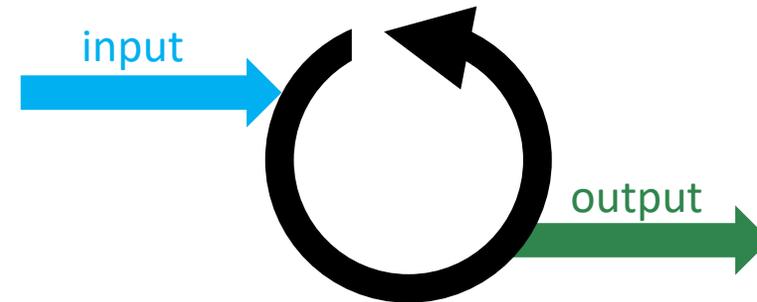
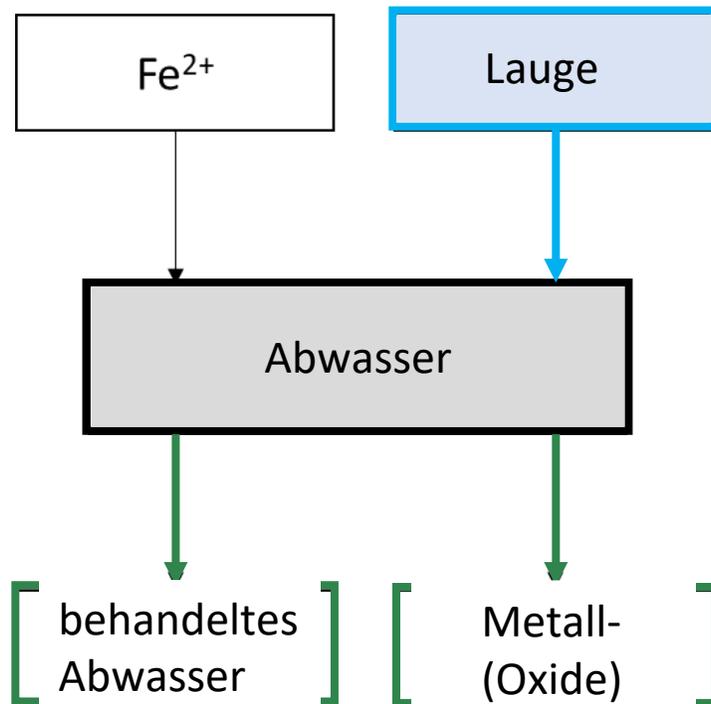


✓ Rückgewinnungsraten von Fe-freiem und Fe-reichem System sind ähnlich gut

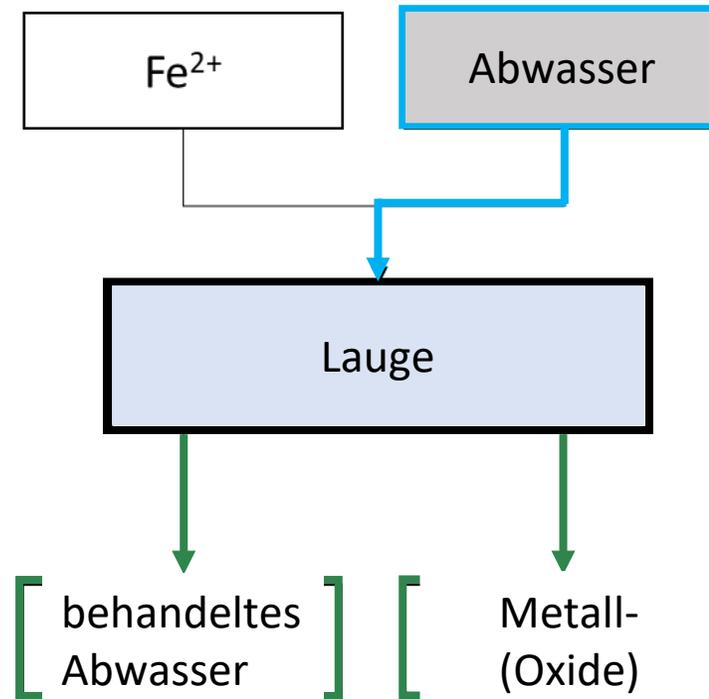
# Batch vs. Durchlaufverfahren



**Batch**



**Durchlaufverfahren**

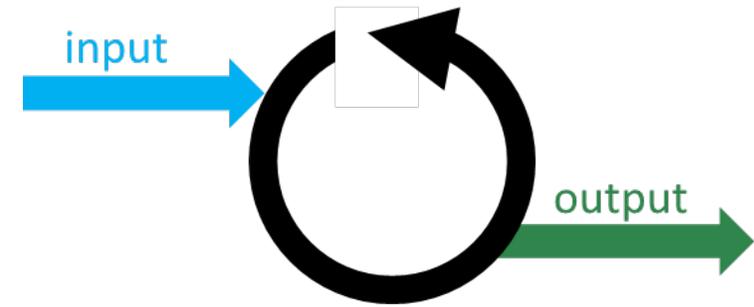


# Durchlaufverfahren

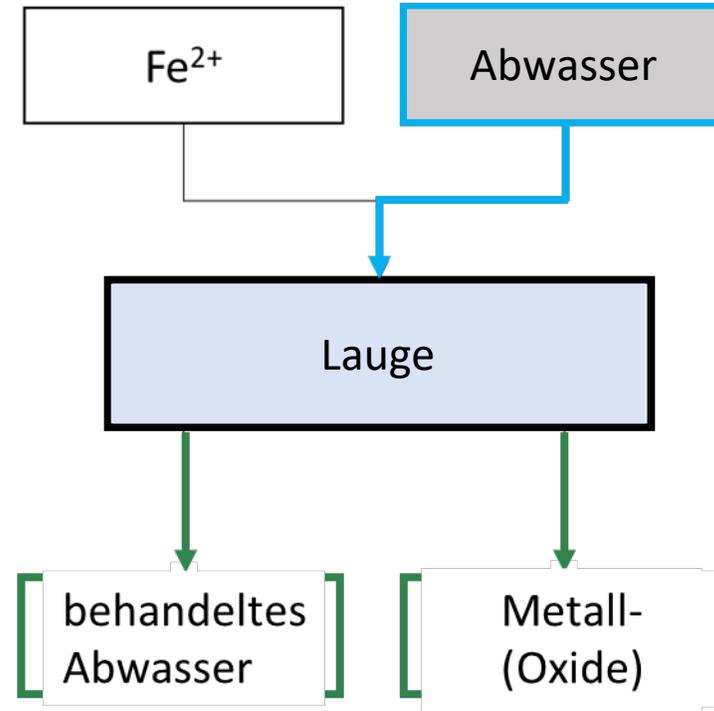


160 cm

60 cm



## Durchlaufverfahren

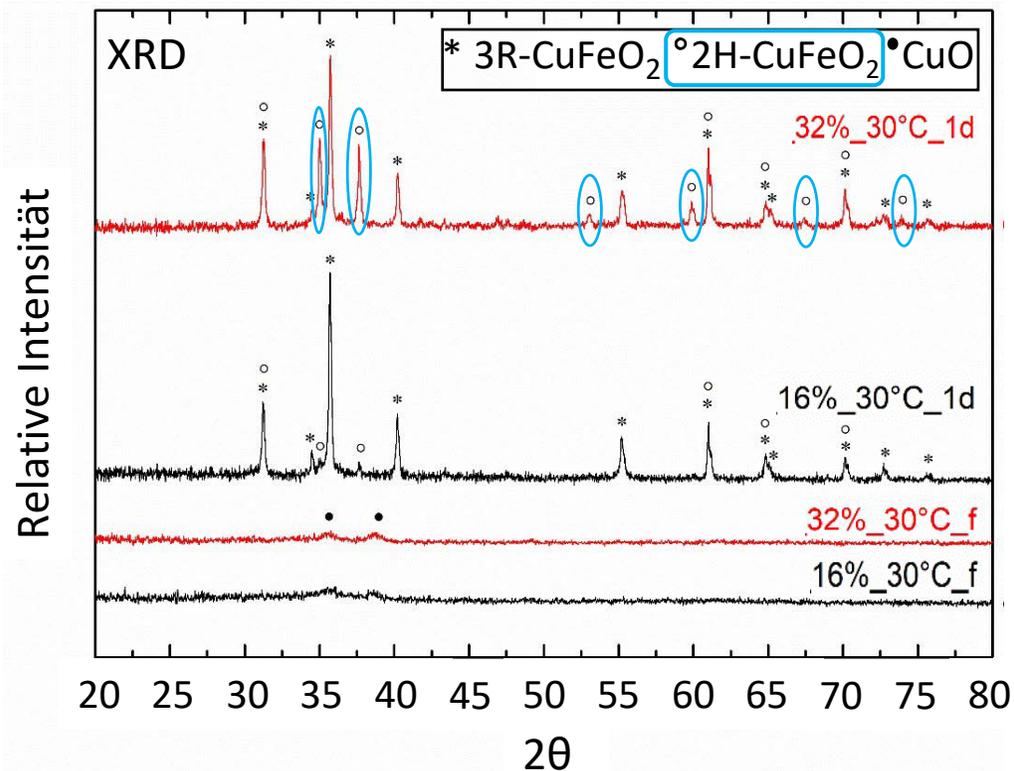


# Durchlaufverfahren

## Option 3: Material Design: Bildung von Delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ )

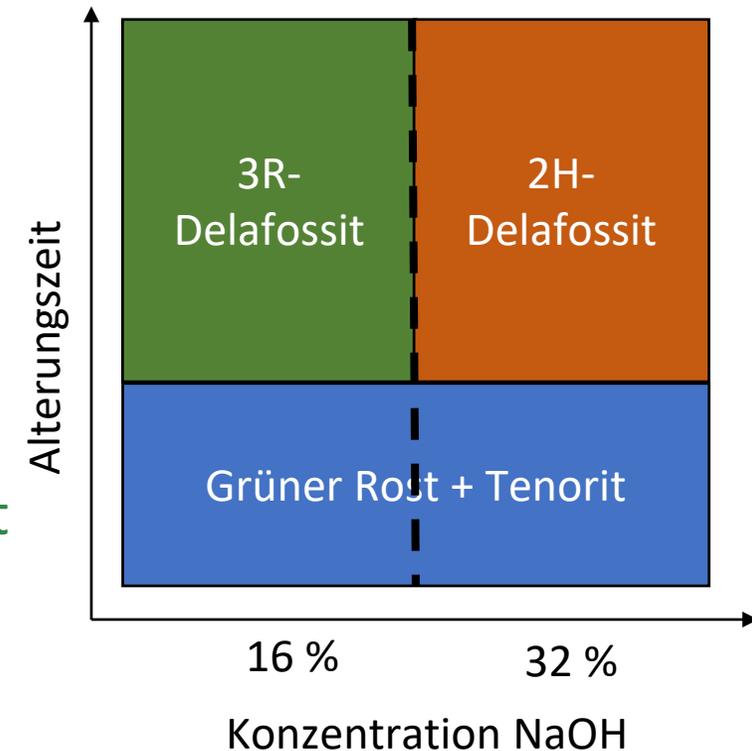
Nanopartikulärer Delafossit hat viele technische Anwendungen

30 °C, 16% & 32% NaOH



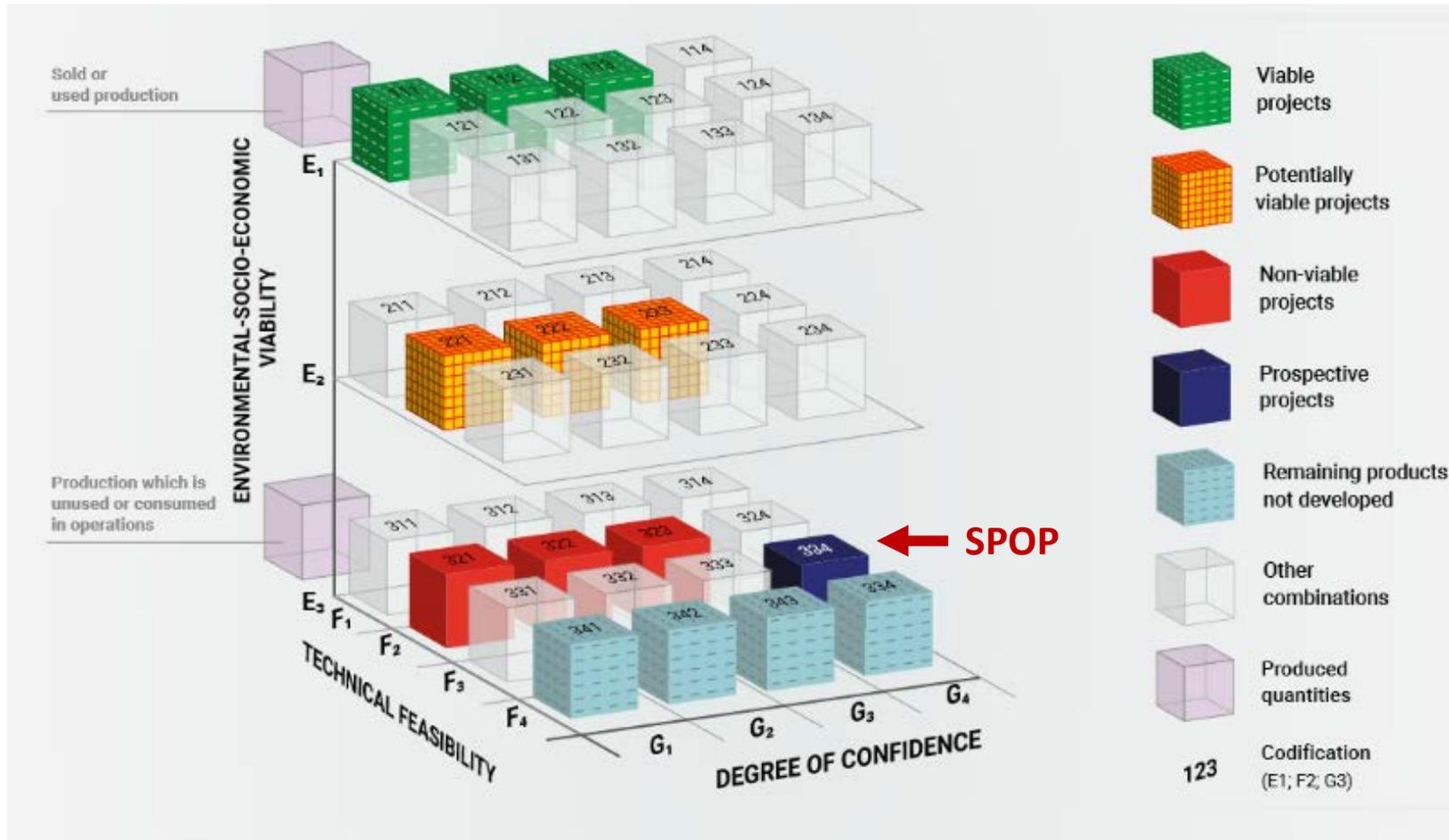
**Umkristallisation**  
während **Alteration**

Die **Reaktions-**  
**temperatur** bestimmt  
die **Primärphasen-**  
**bildung**



# Klassifikation in der UNFC

Klassifikationssystem von Projekten auf Basis Umwelt-Sozio-Ökonomischer Durchführbarkeit und technischer Machbarkeit zur Erschließung von Ressourcen.



## Die EFG-Matrix

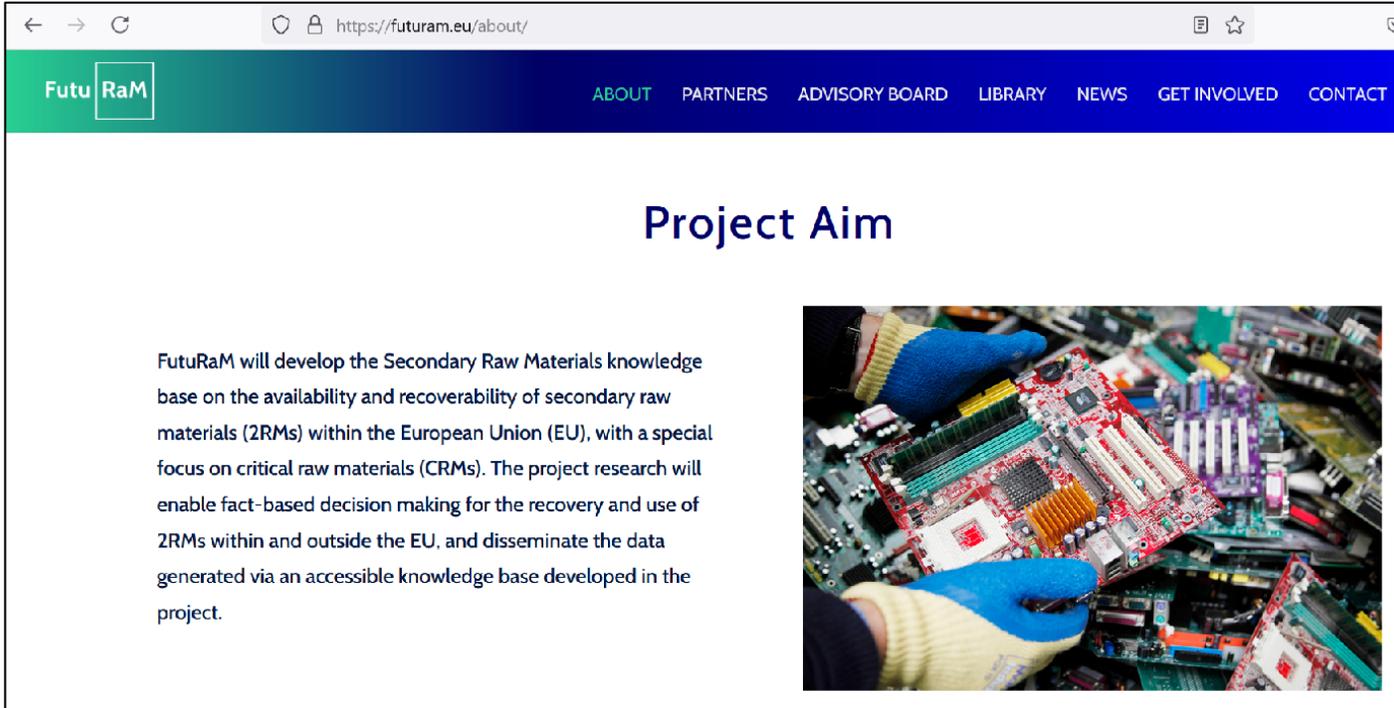
E-Achse: Umwelt-Sozio-Ökonomische Durchführbarkeit

F-Achse: technische Machbarkeit

G-Achse: Grad des Vertrauens in der Produktionsmenge steht

# Klassifikation von Rückgewinnungsprojekten

## FutuRaM Anwendung von UNFC zur Projekt-Bewertung



The screenshot shows the FutuRaM website with the following content:

**Project Aim**

FutuRaM will develop the Secondary Raw Materials knowledge base on the availability and recoverability of secondary raw materials (2RMs) within the European Union (EU), with a special focus on critical raw materials (CRMs). The project research will enable fact-based decision making for the recovery and use of 2RMs within and outside the EU, and disseminate the data generated via an accessible knowledge base developed in the project.



## Vortrag, Donnerstag, 14.11.2014

### Anthropogene Ressourcen (24)

Erzherzog-Johann-**Auditorium** (1. OG)  
Chairperson: David Laner, Universität Kassel, Deutschland

- 14.10 Erschließung des Sekundärrohstoffpotenzials in anthropogenen Ressourcen mittels UNFC  
Soraya Heuss-Aßbichler, University of Munich, Deutschland

### Poster, Gang 1, OG

A web-based tool to apply the UNFC for the assessment and classification of anthropogenic resource recovery projects as a basis for decision-making

Soraya Heuss-Aßbichler, University of Munich, Deutschland

# Zusammenfassung

- **BAT erfüllt nicht** die Umweltziele; **Abfälle werden deponiert** und **Rohstoffe gehen verloren**.
- **SPOP kann Rohstoffe rückgewinnen**
  - Die Pilotanlage – Skalierung von (Batch) Laborversuchen
  - Zn and Cu können als Oxide, und Au metallisch, zurückgewonnen werden
  - Grenzwerte zur Einleitung können oft erfüllt werden: Rückgewinnung > 99%
- Das **Durchlaufverfahren** zeigt gute Ergebnisse zur **Bildung wertvoller Phasen** wie z.B. Cu-Delafossit.
- Der Prozess ist **robust hinsichtlich Temperaturschwankungen**, aber **Alkalisationsbedingung müssen genau eingestellt werden**.
- Klassifikation nach UNFC mittels FutuRaM WebTool ergibt Einordnung in **“zukünftig mögliches Projekt” (prospective project)**.

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**



finanziert durch  
**Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz**



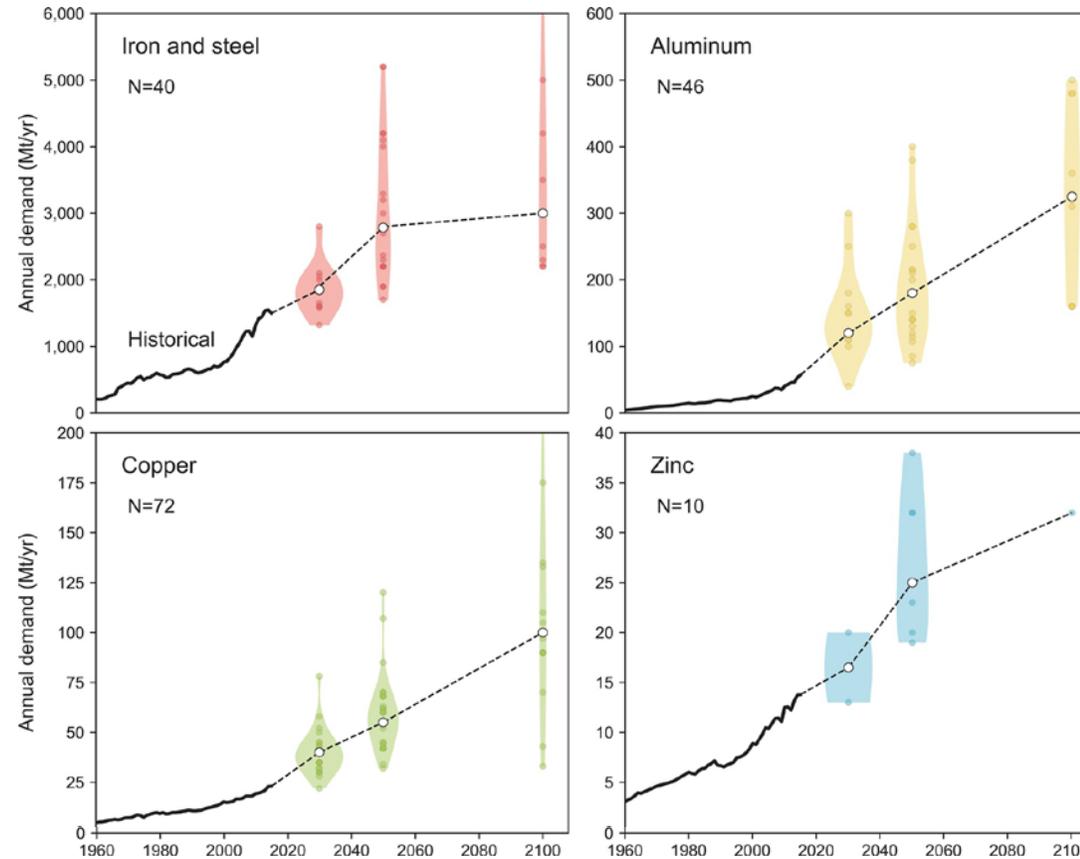
**W A F A**  
DEMME L GRUPPE

**CLARIANT**

# Future metal demand and imports in the EU

Demand outlook for major metals through 2030, 2050, and 2100 at the global scale.

N: number of data points;  
Open circles: median of the data.



The demand for all major metals is likely to increase continuously over the 21<sup>st</sup> century.

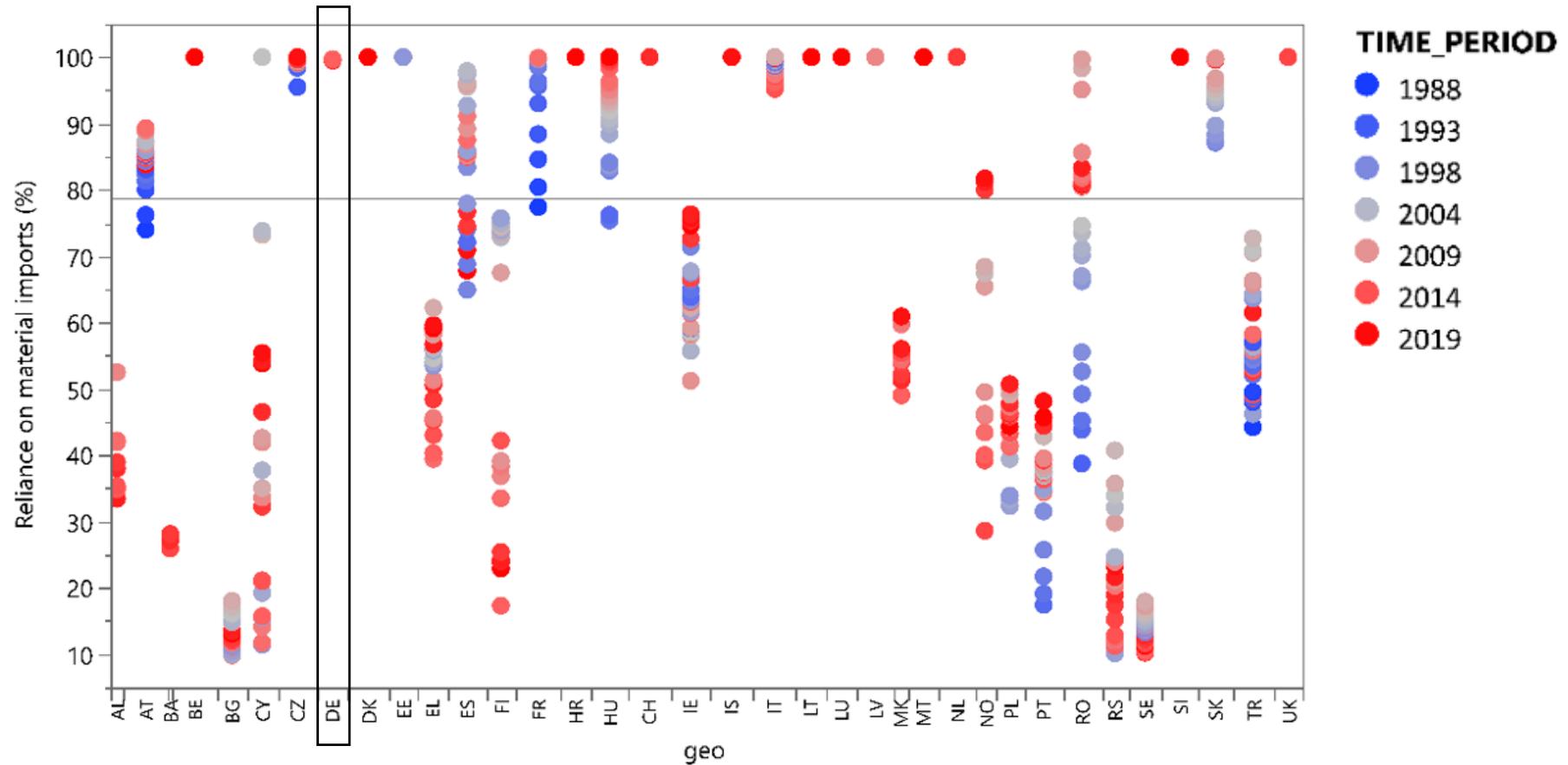
Largest growth rate in 2050 (relative to 2010):

- Al (215%)
- Cu (140%)
- Fe (86%)
- Zn (81%)

Takuma et al., (2021) *Major metals demand, supply, and environmental impacts to 2100: A critical Review*. Resources, Conservation & Recycling, 164, 105107. Data taken from World Bureau Metal Statistics (2015).

# Metal imports in the EU

Dependency of metal ore imports in EU countries between 1988 and 2019



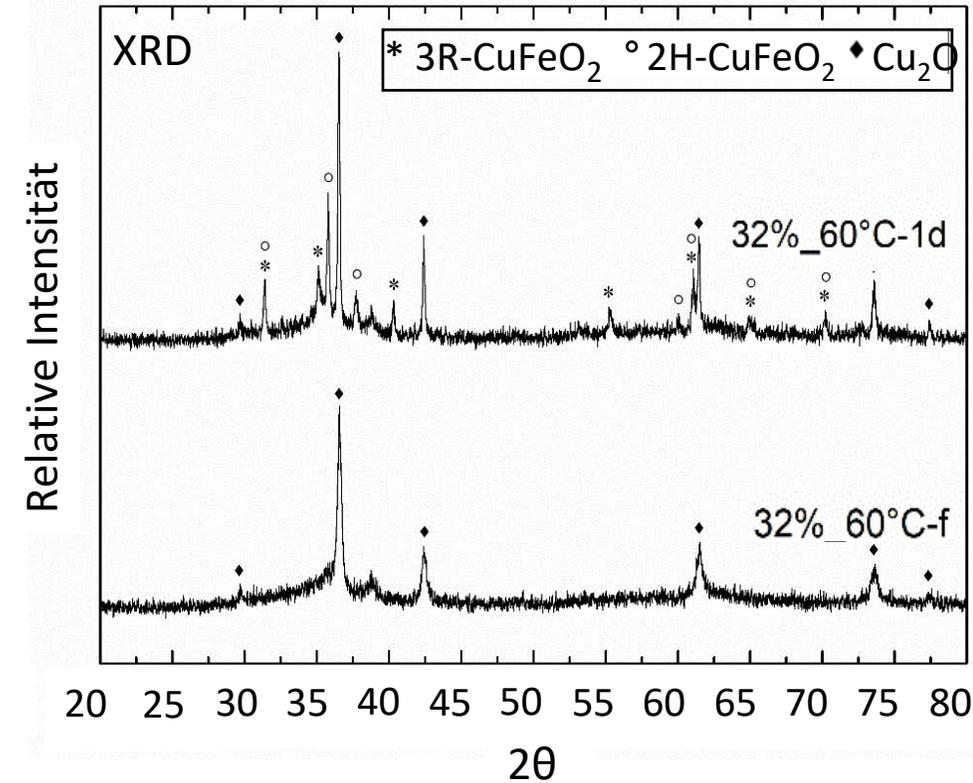
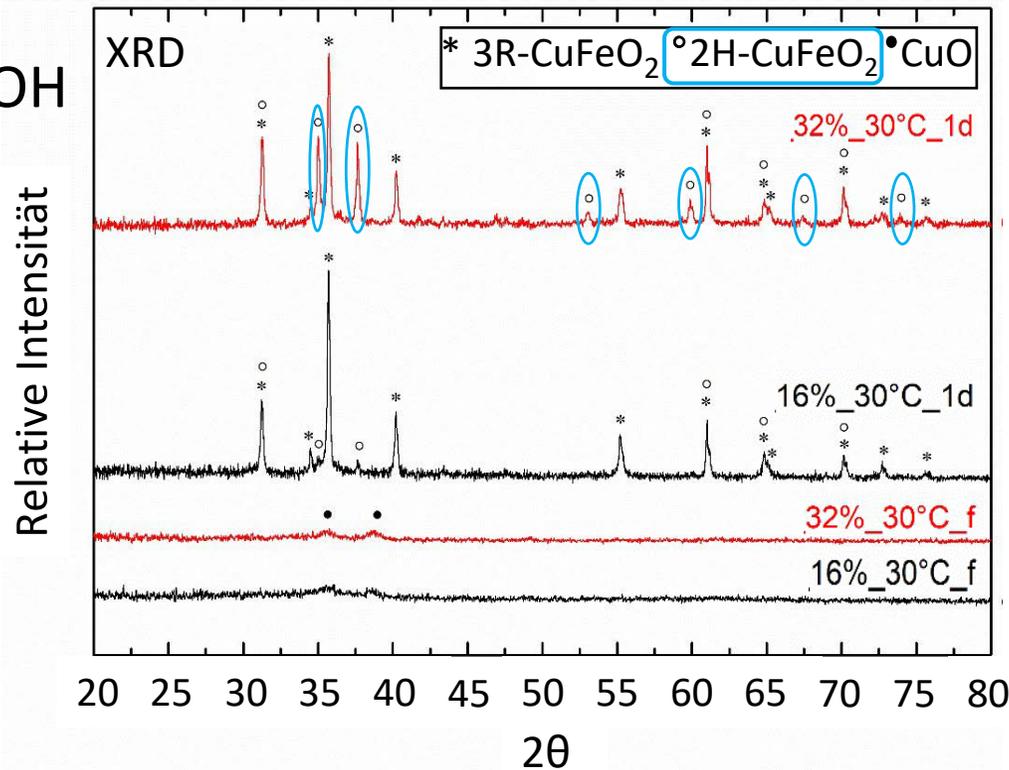
Domaracka, L. et al., 2022, *Efficient Use of Critical Raw Materials for Optimal Resource Management in EU Countries*. Sustainability 2022, 14, 6554. Data taken from Eurostat.

# Durchlaufverfahren

## Material Design: Bildung von Delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ )

30 °C, 16% & 32% NaOH

Nanopartikulärer  
Delafossit hat  
viele technische  
Anwendungen



Die **Reaktionstemperatur** bestimmt  
die **Primär-Phasenbildung**

GR ↘

**Umkristallisation** während  
**Alteration:**

16% NaOH bedingt 3R-delafossite  
32% NaOH bedingt 2H-delafossite

GR +  $\text{Cu}_2\text{O}$  ↘

2H & 3R-delafossite +  $\text{Cu}_2\text{O}$

# Kritische Prozessparameter



Kritikalität

- Die **Abwasserzusammensetzung** und Konzentration
- **Reaktionstemperatur**: Robust für **Schwankungen von  $\pm 10$  °C** für Cu, Zn und Au-Systeme
- **Fe<sup>2+</sup>/Metal-Verhältnis**
- **Alkalisationsrate and Fällungs-pH**