

Zuwendungsempfänger:

m&k GmbH
Im Camisch 49
07768 Kahla

Förderkennzeichen:

033RK034 B

Vorhabenbezeichnung:

KMU-innovativ - Verbundvorhaben ReMets-plus: Entwicklung einer innovativen verfahrenstechnischen Apparatur zur biotechnologischen Rückgewinnung von Metallen und Edelmetallen aus dünnen Beschichtungen, Teilaufgabe: Bioleaching von edelmetallbeschichteten Strukturen

Laufzeit des Vorhabens:

01.02.2016 bis 30.06.2018

Schlussbericht

Vertraulich

erstellt von der

m&k GmbH

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt beim Autor.

Kahla, Dezember 2018

Inhalt

I.	Kurzdarstellung des Vorhabens	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Voraussetzungen der m&k GmbH, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
I.4	Wissenschaftliche und technische Ausgangssituation	6
I.4.1	Benutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte	6
I.4.2	Verwendete Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste	7
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
II.	Eingehende Darstellung	9
II.1	Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse, Gegenüberstellung Ziele/ Ergebnisse	9
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	19
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	19
II.4	Nutzbarkeit und Verwertbarkeit der Ergebnisse	19
II.5	Fortschritte bei anderen Stellen	20
II.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	21

I. Kurzdarstellung des Vorhabens

I.1 Aufgabenstellung

Die m&k GmbH verarbeitet in ihren Schmelzanlagen am Standort Kahla verschiedene edelmetallhaltige Fraktionen aus unterschiedlichen Anwendungsgebieten. Die Materialien weisen sowohl von ihrer Herkunft als auch von ihrer Zusammensetzung her eine sehr große Heterogenität auf. Neben Konsumerprodukten, wie Altschmuck, werden insbesondere auch industrielle Abfälle (z. B. Krätzen, Drähte, Kontakte, Galvanikabfälle, Stanz- und Gußabfälle etc.) sowie Produktionsabfälle aus der elektronischen Industrie und vorsortierte Elektronikschrottabfälle verarbeitet. Dabei handelt es sich zumeist jeweils um relativ kleine Chargen.

Das Ziel des mit der BTU und den weiteren Projektpartnern durchgeführten F/E-Vorhabens bestand für die m&k GmbH in der Entwicklung und technischen Umsetzung einer umweltaffizienten, innovativen verfahrenstechnischen Lösung für die umfassende und selektive Rückgewinnung von Edelmetallen aus dünnen metallischen Beschichtungen mittels biotechnologischer Verfahren sowie die Entwicklung der damit in Zusammenhang stehenden Apparatur. Im Ergebnis der Entwicklung steht nunmehr eine hocheffiziente und kostengünstige Konfiguration zur Verfügung, mit der dünne Edelmetallbeschichtungen (insbesondere Gold) sowie auch andere metallische Beschichtungen von polymeren Basismaterialien getrennt werden können und im Anschluss selektiv, umweltfreundlich und effizient zurückgewonnen werden.

Für die biologische Laugung kamen aus den bei m&k und seinen Kunden verfügbaren Recyclingmaterialien vor allem solche Komponenten infrage, die über sehr dünne edelmetallhaltige Beschichtungen verfügen und damit ein ungünstiges Verhältnis Edelmetallgehalt zu Trägermaterial aufweisen. Die vorliegenden Trägermaterialien waren dabei in den meisten Fällen Kunststoffe, die edelmetallhaltige Beschichtungen weisen lediglich Anteile von zumeist < 1 Ma.-% auf.

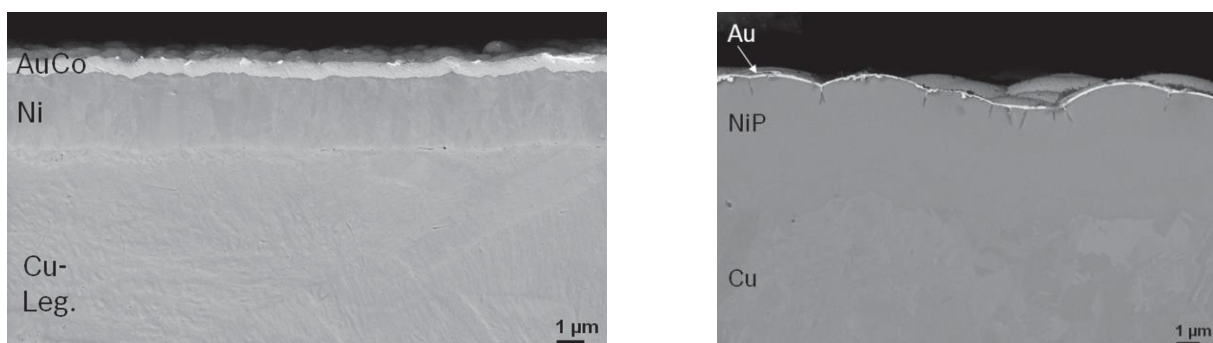


Abb. 1: Schliff durch Steckerkontaktstreifen (links) und Leiterplattenkontaktstreifen (rechts)

In den relativ kleinen Schmelzöfen der m&k GmbH wäre eine thermische Behandlung derartiger Teile in unbehandelter Form aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht möglich. Angesichts der minimalen Edelmetallgehalte und der ungünstigen Struktur der Trägermaterialien (z. T. glasfaserarmiert), würden bei der Rückgewinnung der Goldbeschichtungen zudem hohe Verluste in den thermischen Prozessen auftreten.

Bei einer thermischen Aufbereitung goldbeschichteter Polymere würden zudem verhältnismäßig große Mengen Abgas anfallen, die aufwändig nachzubehandeln sind. Hinzu kommt, dass in älteren Bauteilen oftmals die mittlerweile nicht mehr zugelassenen bromierten Flammhemmer (z. B. (PBDE, PBB, TBPE) eingesetzt wurden, die zusammen mit dem ebenfalls vorliegenden Kupfer im thermischen Prozess hochtoxische bromierte Dioxine und Furane (PBDD/F) bilden können.

Bisher wurden derartige Teile von der m&k GmbH deshalb nur in angemieteten entsprechend zertifizierten Verbrennungsanlagen anderer Unternehmen verascht und die erhaltenen Gröben in der Schmelzanlage geschmolzen. Die in der Asche enthaltenen Edelmetalle können nur begrenzt nach deren Auflösung mittels Trennelektrolyse aus Bädern zurückgewonnen werden. Aufgrund der aufwändigen (Zeit und Kosten) Arbeit ist diese Methode nur interessant, wenn der Gehalt an Edelmetallen mindestens diese Kosten deckt. Mit der Möglichkeit des Bioleaching besteht erstmals eine geeignete Perspektive zur Verarbeitung größerer Mengen von goldbeschichteten Materialien mit geringerem Edelmetallgehalt.

Wesentliche Schwerpunkte des Vorhabens waren aus Sicht von m&k:

- die Entwicklung einer apparativen Lösung für die biotechnologische Laugung von Materialien mit dünnen Edelmetallbeschichtungen
- die selektive Abscheidung und Rückgewinnung der Edelmetalle und des gelöst vorliegenden Kupfer-Trägermaterials
- die Abreinigung und biotechnologische Aufbereitung der Laugungslösung zur mehrfachen Verwendung
- die Planung, Konstruktion, Realisierung und Einrichtung sowie der Betrieb einer Demonstrationsapparatur im Technikumsmaßstab zur Behandlung verschiedener Materialien, besonders aus dem Automobil- und Edelmetallrecycling

Die Prozesskette wurde im Projektverlauf zunächst durch Laborversuche in verschiedenen Größenmaßstäben entwickelt und erprobt und anschließend in Form einer Technikums-Demonstrationsanlage dargestellt.

I.2 Voraussetzungen der m&k GmbH, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die m&k GmbH beschäftigt sich seit über fünfzehn Jahren mit dem Edelmetallrecycling und dem Vertrieb von Edelmetallhalbzeugen. Die Schwerpunkte im Recyclinggeschäft der m&k sind die Verarbeitung industrieller Edelmetallabfälle, wie z. B. Komponenten aus Gold, Silber, Platin, Palladium sowie deren Legierungen. Weiterhin werden Drähte, Kontakte, Elektrolyt-Silber, Galvanikabfälle, Elektronikschrott, Stanz- und Gußabfälle, Gekrätz u. a. verarbeitet.

Spezifische Voraussetzungen für die Durchführung des F/E-Vorhabens waren u. a.:

- Erfahrungen bei der Errichtung und Inbetriebnahme von Industrieanlagen sowie Test- und Demonstrationsanlagen im Recyclingbereich, speziell für das Edelmetallrecycling
- Vorhandensein geeigneter Kleinschmelzanlagen für die Behandlung von edelmetallhaltigen Materialien
- Durchführung von F/E-Vorhaben in verschiedenen Größenordnungen, insbesondere auch in Zusammenarbeit mit Universitäten und Hochschulen
- Unterhaltung einer eigenen Metallanalytik auf der Basis stationärer RFA-Geräte sowie nass-chemischer Verfahren
- Kooperation mit Unternehmen verschiedener Größenordnungen sowie wissenschaftlichen Einrichtungen für spezifische Projektbestandteile

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das gesamte F/E-Projekt wurde gemäß Projektablaufplan durchgeführt. Die Gesamtprojektleitung und -koordination erfolgte durch die ERLOS GmbH (Herrn Pempel bzw. Herrn Dr. Schmidt), die Teilprojektleitung durch den ehemaligen Gesellschafter der m&k gmbH, Herrn B. Müller. Alle Teilaufgaben konnten von m&k vollständig und auch weitestgehend termingerecht erfüllt werden.

Zur Abstimmung mit den Projektpartnern erfolgten im April und im November 2016 sowie im Oktober 2017 Projektbesprechungen mit allen Partnern. Das Treffen am 8.11.2016 fand am Standort Kahla statt und wurde durch die m&k gmbH vorbereitet und durchgeführt. Neben der Durchführung und Demonstration einzelner Versuche dienten die Projekttreffen insbesondere zur Abstimmung der weiteren Vorgehensweise. Daneben erfolgten häufige bilaterale Treffen und Abstimmungen mit der BTU Cottbus-Senftenberg.

Die Zwischenberichte wurden entsprechend den mit dem Projektträger PtJ getroffenen Vereinbarungen jeweils zum Halbjahr (Stichtage 30.6. bzw. 31.12.) erstellt.

I.4 Wissenschaftliche und technische Ausgangssituation

I.4.1 Benutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Zur Entwicklung der einzelnen biotechnologischen Aufbereitungsschritte und der peripheren Prozesse wurde für die ersten Laborarbeiten u. a. auf Technologien, Geräte, Rezepturen und Aggregate zurück gegriffen, die von den Projektpartnern BTU und Erlos im Rahmen eines BMBF-Projektes zur Elektronikschrottaufbereitung entwickelt wurden und die den Stand der Technik verkörpern. Durch m&k wurde dafür Versuchsmaterial speziell sortiert und aufbereitet. Dabei handelte es sich unter anderem um Abfälle aus der Leiterplattenherstellung, nicht bestückte Leiterplatten, demontierte CPU mit goldbeschichteten Kontaktfüßen, kleine bestückte Leiterplatten, v. a. mit goldbeschichteten Kontaktstreifen

Alle für Konstruktion und Ausführung des an der BTU betriebenen Laborreaktors und des im Ergebnis des Projektes entwickelten und realisierten Technikumsreaktors verwendeten Einzelaggregate (z. B. Pumpen, Behälter, Heizungen etc.) entsprechen dem Stand der Technik und werden für verschiedene Anwendungen in der Verfahrenstechnik genutzt. Sie unterliegen deshalb keinen Nutzungseinschränkungen.

Auch die im Rahmen des Projektes verwendete Nährlösungsrezeptur (9-K-Lösung nach Silverman/ Lundgren)¹ ist bereits seit vielen Jahrzehnten Standard und wissenschaftlich umfangreich beschrieben. Als Laugungslösung für die Durchführung der Versuche mit den goldbeschichteten Materialien wurden sowohl Rezepturen aus einer Mischkultur, bestehend aus *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* und *Acidithiobacillus thiooxidans* als auch Einzelkulturen (insb. *Ac. ferrooxidans*) verwendet. Die Mischkultur wurde durch die BTU von der Universität für Bergbau und Geologie Sofia (Prof. Groudev) bezogen aufgefrischt. Die Einzelkulturen stammen von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover und wurden ebenfalls vom Projektpartner BTU (Fachgebiet Technische Mikrobiologie) zur Verfügung gestellt.

Alle verwendeten Aggregate, Verfahren oder Technologien, soweit sie nicht im Rahmen des Vorhabens neu entwickelt wurden, unterliegen keinen Nutzungseinschränkungen oder frem-

¹ Silverman MP, Lundgren DG. 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal for Bacteriology* 77: 642 – 647

den Schutzrechten. Die gemeinsam mit den anderen Projektpartnern entwickelte verfahrenstechnische Lösung zur biotechnologischen Laugung von dünnen Metallschichten stellt in ihrer Gesamtheit und in der ausgeführten Kombination verschiedener Aggregate eine Neuentwicklung dar.

I.4.2 Verwendete Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste

Durch m&k wurden für die Vorbereitung und Durchführung des Projektes keine Informations- und Dokumentationsdienste in Anspruch genommen.

Folgende Fachliteratur und Websites wurden u. a. verwendet:

- Hoppe, T., Die tribologischen Eigenschaften von vergoldeten elektrischen Kontakten, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Maschinenbau, KIT Scientific Publishing, Oktober 2013
- Hewitt, A., Keel, T., Tauber, M., Le-Fiedler, T., The Ups and Downs of Gold-Recycling - Understanding Market Drivers and Industry Challenges, The Boston Consulting Group, March 2015
- Nurmi, P., Ozkaya, B., Kaksonen, A. H., Tuovinen, O. H., Riekkola-Vanhanen, M. L., Puhakka, J. A., Process for biological oxidation and control of dissolved iron in bioleach liquors, Elsevier, Process Biochemistry 44 (2009) 1315–1322
- Pollmann, K., Kutschke, S., Matys, S., Kostudis, S., Hopfe, S., Raff, J., Novel Biotechnological Approaches for the Recovery of Metals from Primary and Secondary Resources Minerals-Open Access Journal of Mining & Mineral Processing, 13.06.2016
- Bütof, L., Wiesemann, N., Herzberg, M., Altschner, M., Holleitner, A., Reith, F., Nies, D. H., Synergistic gold–copper detoxification at the core of gold biomineralisation in *Cupriavidus metallidurans*, Metalomics-Journal, published by the Royal Society of Chemistry, Issue 2, 2018
- Thomson Reuters GFMS "GFMS Gold Survey 2017 - H1 Update & Outlook", abgerufen am 3.8.2017 unter <http://financial-risk-solutions.thomsonreuters.info/GFMS>
- Metal Focus, Precious Metals Weekly, <http://www.kitco.com/news/2017-07-25/Reasons-Why-Gold-Will-Break-Out-Of-Its-Range-Metals-Focus.html> abgerufen am 3.8.2017

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die wichtigsten im Rahmen der Zusammenarbeit mit anderen Stellen von m&k genutzten Kontakte sind in der folgenden Übersicht dargestellt.

Gesperrte Information

Tab. 1: Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Einrichtung	Schwerpunkte der Zusammenarbeit

In Vorbereitung und Durchführung des Projekts wurden Leiterplatten aus Produktionsabfällen u.a. o. g. Firmen mittels konventioneller Methodik und biologischer Aufarbeitung verarbeitet und analysiert, um verfahrenstechnologische Fragen zu klären und Lösungen zu finden. Diese Quelle von Recyclingmaterial erscheint als „Einstieg“ in die Technologie im geplanten Maßstab optimal, alle Voraussetzungen zu erfüllen:

- keine Kostendeckung durch die Rückgewinnung von Gold (ungünstiges Verhältnis Edelmetall zu Trägermaterial), also ineffektive konventionelle Aufarbeitung
- frei von „Verunreinigungen“ (insb. Lacke) sowie von elektronischen Bauteilen
- frei zugängliche Goldschichten (Leiterbahnen) und damit keine Aufwendungen zur Vorbereitung der Leiterplatten für das Bioleaching.

II. Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse, Gegenüberstellung Ziele/ Ergebnisse

Verwendung der Zuwendung

Die Verwendung der Zuwendung erfolgte durch die m&k GmbH entsprechend den geltenden Gesetzen, Richtlinien und sonstigen Bestimmungen. Der Personaleinsatz im Projekt erfolgte gemäß den jeweiligen zeitlichen und fachlichen Erfordernissen und entsprechend der jeweils erforderlichen fachlichen Qualifikation.

Für die Verbrauchsmaterialien erfolgte im Verlauf des Vorhabens im Bedarfsfall eine Anpassung an den technischen Projektfortschritt und den jeweiligen fachlichen Arbeitsstand. Vorhandene Anlagen der m&k und Geräte wurden für die speziellen Aufgaben angepasst und das Bedienpersonal entsprechend qualifiziert.

Erzielte Ergebnisse

Im Verbundvorhaben ReMets+ konnten durch m&k bzw. durch Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern folgende wichtige Ergebnisse erreicht werden:

- Nachweis der biologischen Laugung von verschiedenen edelmetallhaltigen Abfällen ohne vorherige Feinzerkleinerung bzw. Vermahlung im Becherglas und im Laborreaktor
- Optimierung der Laugungsbedingungen (insb. Untersuchung des Einflusses von Temperatur, pH-Wert und Lösungskonzentration auf den Laugungsvorgang und die Laugungszeiträume)
- Goldanteile im Feststoff zwischen 40 und 80% realisiert, damit Abscheidung der Goldflitter in einer für die Schmelzanlagen der m&k geeigneten Qualität
- Minimierung des Abwasseranfalls:
 - Regeneration und mehrfache Wiederverwendung der Laugungslösung
 - Verwendung des Spülwassers für Neuansatz
- Auswahl geeigneter Materialien für die Behälter und die Rohrleitungen und Armaturen an der Technikumsanlage
- Realisierung und Erprobung der Technikumsanlage; Verbesserung/ Optimierung der Behälterheizung

Aufbereitung der Inputmaterialien

Die m&k GmbH bereitet edelmetallhaltige Fraktionen aus verschiedenen Herkunftsbereichen auf. Die Materialien sind sowohl von ihrer Herkunft als auch von ihrer Zusammensetzung her sehr heterogen. Neben Altschmuck u. ä. werden auch industrielle Abfälle (z. B. Krätzen, Drähte, Kontakte, Galvanikabfälle, Stanz- und Gußabfälle etc.) sowie Ausschussteile aus der elektronischen Industrie bzw. vorsortierte/ vorbehandelte Elektronikschrottabfälle verarbeitet.

Für die biologische Laugung wurden solche Komponenten ausgewählt, die über sehr dünne edelmetallhaltige Beschichtungen verfügen und ein ungünstiges Verhältnis Edelmetall zu Trägermaterial aufweisen. In den kleinen Schmelzöfen der m&k GmbH wäre eine thermische Behandlung derartiger Teile wirtschaftlich nachteilig und technisch aufwändig, zudem fallen verhältnismäßig große Mengen Abgas an, die aufwändig nachzubehandeln sind.

Für die Laugungsversuche wurden bei m&k folgende Fraktionen ausgewählt:

- Abfälle aus der Leiterplattenherstellung, nicht bestückte Leiterplatten
- Demontierte CPU neuerer Bauart mit goldbeschichteten Kontaktfüßen
- Kleine bestückte Leiterplatten, v. a. mit goldbeschichteten Kontaktstreifen aus der Demontage beim Zerlegebetrieb
- CPU älterer Bauart mit Keramikgrundkörper
- RAM, alte Bauarten in verschiedenen Größen (Fehlchargen bzw. veraltete Lagerware)

Die separierten Teile wiesen vorwiegend Korngrößen bzw. Seitenlängen von < 40 mm auf, so dass für die Laugungsversuche zumeist keine Vorzerkleinerung erforderlich war. Lediglich die unbestückten Leiterplatten wurden für die ersten Versuche einer Grobzerkleinerung unterzogen. Bei späteren Versuchen im Laborreaktor konnte auch auf diese Zerkleinerung verzichtet werden, so dass die Teile weitgehend ohne Vorbehandlung verarbeitet werden konnten.

Bei den CPU mit keramischen Grundkörpern erfolgte die Zerstörung der Oberfläche mittels mechanischer Einwirkung, um die im Innern befindlichen vergoldeten Strukturen freizulegen und für den Angriff der biologischen Laugungslösung verfügbar zu machen.

Aufgrund der hohen Werthaltigkeit der Ausgangsmaterialien und der relativ geringen Mengen muss nach Auffassung von m&k die Vorbehandlung generell manuell erfolgen. Neben einer zielgenauen Bearbeitung ist damit auch eine Minimierung von Verlusten garantiert. Die Zerkleinerung mittels Mühle oder Einwellenzerkleinerer wäre zwar grundsätzlich möglich, würde aber aufgrund des anfallenden Feinkorns und der damit auftretenden Wertmaterialverluste

sowie der zusätzlichen Kosten (hohe Beanspruchung der Zerkleinerungswerkzeuge/ Messer) das Gesamtverfahren negativ beeinflussen.

Die Laugung der Versuchsmaterialien war mit einer Ausnahme bei allen eingesetzten Probekörpern erfolgreich. Zumeist konnte die Goldschicht innerhalb weniger Stunden bis Tage abgelöst werden. Insbesondere die unbestückten Leiterplatten und die CPU neuerer Bauart zeigten ein ausgezeichnetes Laugungsverhalten. Für die weitere Entwicklung und technische Umsetzung der Laugungstechnologie kommen demzufolge vor allem diese Einsatzmaterialien infrage. Bei den Versuchen zur biologischen Laugung konnten rückgewinnbare Goldmengen zwischen 1 mg/g und 3,7 mg/g (bezogen auf das Einsatzmaterial) realisiert werden. Außerdem war es möglich zwischen 2 und 27 mg/g elementares Kupfer abzuscheiden, mit einer Reinheit von > 90%.

Generell zeigte sich, dass die biologische Laugung bei den eingesetzten Versuchsmaterialien gut bis sehr gut funktionierte. Bei allen eingesetzten Versuchsmaterialien konnte eine Ablöserate der Edelmetalle und des Kupfers von >90% erreicht werden. Edelmetallverluste traten beim eigentlichen Laugungsvorgang kaum auf. Insbesondere bei den unbestückten Leiterplatten, den vergoldeten Kontaktstreifen und den CPU waren sehr gute Rückgewinnungsraten zu verzeichnen. Die reinen Goldgehalte der abgelösten Partikel bewegten sich zwischen 32% bei den CPU-Füßen und 54% bei den Leiterplatten.

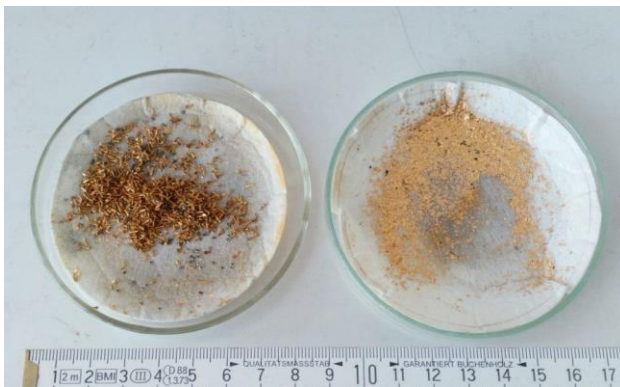


Abb. 2: Rückgewonnene Goldflitter von CPU (links) und von Leiterplatten (rechts)

Lediglich bei den RAM alter Bauart konnte auch nach mehrfachen Versuchen kein vollständiger, sondern lediglich ein ansatzweiser Laugungserfolg erreicht werden. Bauartbedingt besitzen diese Bauteile einen Kühlkörper aus Stahlblech, auf dem eine sofortige Zementation des Kupfers unmittelbar nach der Lösung bereits innerhalb des Laugungsreaktors erfolgte. Diese Reaktion führte wiederum zur Hemmung der eigentlichen Laugungsreaktion und führt im Endeffekt zur Verzögerung bzw. Erliegen des gesamten Prozesses. Da diese Ein-

satzmaterialien Kantenlängen von lediglich 1-3 mm aufweisen, wäre auch die Laugung nach einer Vorzerkleinerung und folgenden Fe-Abscheidung in den im Projekt entwickelten Apparaturen nicht möglich, sondern müsste in einem konventionellen Rührreaktor erfolgen. Die apparativen Aufwendungen sind allerdings angesichts der Tatsache, dass es sich um bereits technisch veraltete und in der Form nicht mehr produzierte elektronische Bauelemente handelt, nicht sinnvoll. Die biologische Behandlung von RAM älterer Bauart wird deshalb nicht weiterverfolgt.



Abb. 3: RAM mit teilweise abgelöster Goldbeschichtung (rechts auf dem Filterblatt) und Cu-Ablagerungen auf den Bauteilen

Entwicklung Abscheideverfahren zur selektiven Metallrückgewinnung

Die Rückgewinnung der Goldfitter aus der Laugungslösung wurde in den Laugungsapparaturen vorzugsweise durch Bodenabzug realisiert, da sich zeigte, dass sich die abgetrennten Goldpartikel sehr schnell auf dem Reaktorboden absetzen und somit gut aus dem Reaktor abgezogen werden können. Die ausgetragene Fluid-Feststoff-Mischung wurde vollständig über eine Filtergarnitur, bestehend aus einem 1-mm-Sieb und einem aufliegenden Flachfilter geleitet. Die im abgelösten Goldfitter konnten bei den Tests im Labormaßstab sehr gut mit Hilfe eines Gewebefilters aus der Lösung entfernt werden. Aus dem Test verschiedener Filtermaterialien wurde **Gesperrte Information**

als geeignet ausgewählt.

Auf dem Flachfilter konnten die gelösten Goldfitter vollständig zurückgehalten werden. Die analytische Untersuchung des Filterdurchganges zeigte, dass im Fluid keine Goldpartikel mehr nachweisbar waren. Dazu erfolgte im Filtrat eine quantitative Bestimmung der Elemente Au, Cu, Fe sowie ein Screening. Als Analysenverfahren kam dazu die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) mit einem iCAP 6500 Duo (Hersteller Thermo Scientific) zum Einsatz.

Tab. 2: Ergebnisse der ICP-OES (Angaben in mg/L in der Lösung)

Probe	Au [mg/L]	Cu [mg/L]	Fe [mg/L]
1117-75	nicht nachweisbar	331	5440

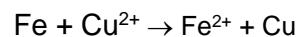
Gold (Au) konnte trotz einer geringen Verdünnung (Vdf10) nicht nachgewiesen werden. Das Screening ergab neben Kupfer (Cu) und Eisen (Fe) einen positiven Nachweis bei Al, Ca, Mg, Mn, Na, K, Ni, P, S, Ti, V, Zn, Zn, Zr, Mg. Dabei sind jedoch Interferenzen möglich; auf eine weitere Unterersetzung wurde jedoch mit Hinblick auf die Zielstellung der Untersuchung verzichtet. Negativ war der Nachweis für As, Au, B, Pb, Pd, Pt, Rh, Cd, Ba, Sr.

Die folgende Abbildung zeigt separierte Goldfitter verschiedener Einsatzmaterialien. Die unterschiedlichen Strukturen und vorhandene Verunreinigungen sind dabei gut erkennbar. So werden beispielsweise die KontaktfüÙe von CPU komplett abgetrennt, was jedoch im Schmelzprozess nicht störend wirkt.

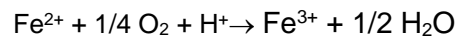


Abb. 4: Selektiv gewonnene Goldfitter aus verschiedenen Einsatzmaterialien

Für die Rückgewinnung des gelösten Kupfers nach der Laugung wird das Verfahren der Zementation verwendet, wobei in einem speziell gestalteten Zementationsreaktor die kupferhaltige Lösung nach Abtrennung der Goldfitter ein Eisenfestbett (Stahlblech) anströmt. Dabei wird das Kupfer an den Eisenkörpern in elementarer Form ausgefällt und das Eisen gelöst.



Das Ende dieser Reaktion wird erreicht, wenn das Kupfer auf den Eisenkörpern eine undurchlässige Schicht ausgebildet hat. Zur Rückgewinnung des Kupfers sowie zur Weiterführung der Reaktion ist es daher von Bedeutung, dass sich das elementare Kupfer von den Eisenkörpern ablösen kann, so dass die Reaktion fortgesetzt wird und das Kupfer leicht aus dem Reaktor zurückgewonnen werden kann. Dies wird durch die Anwesenheit von *Ac. ferrooxidans* erreicht, welches ohnehin durch den Laugungsvorgang noch in der Lösung vorhanden ist und auf dem Eisenkörper eine Schicht ausbildet, die das Festsetzen des elementaren Kupfers auf der Oberfläche der Eisenkörper verhindert.



An der Eisenoberfläche fällt das gelöste Kupfer in elementarer Form aus. Dafür wird aus dem Stahlblech elementares Eisen als Fe^{2+} gelöst. *Ac. ferrooxidans* oxidiert zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem Eisen. Durch das dreiwertige Eisen wird dann ein kleiner Teil des bereits elementar vorliegenden Kupfers zurückgelöst. Die Kupferanlagerung am Stahlblech wird dadurch porös, so dass das sich weiterhin anlagernde elementare Kupfer leicht von den Eisenkörpern ablöst.

Die Kupferausfällung erfolgt trotz der zeitweiligen Rücklösung nahezu vollständig, sofern die stofftransportlimitierte Geschwindigkeit der Kupferanlagerung an die Eisenfläche höher ist als die Geschwindigkeit der mikrobiellen Reaktion und damit der Rücklösung.

Weitere Aufbereitung der selektiv gewonnenen Edelmetalle

Für die weitere Verarbeitung der selektiv gewonnenen Edelmetalle stellte sich die Frage, inwieweit eine Abtrennung der aufgefangenen Edelmetallflitter vom Filtermaterial sinnvoll und möglich ist. Aufgrund des sehr geringen spezifischen Gewichts besteht bei einer Veraschung der beladenen Filtermaterialien die Gefahr, dass beim gemeinsamen thermischen Behandeln der goldbeladenen Filtermaterialien leichte Goldpartikel mit in den Abgasstrom gerissen werden und damit für den Schmelzprozess verloren gehen.

In den weiteren Versuchen konnte jedoch festgestellt werden, dass sich die auf der Filteroberfläche abgelagerten Goldpartikel leicht mittels Sprühstrahl entfernen lassen. Ein derart grob abgereinigter Filter kann anschließend mehrfach wieder zum Einsatz kommen. Das Filtermaterial wird durch das saure Laugungsmedium nicht angegriffen und zeigte im Versuch Standzeiten von mehreren Monaten.

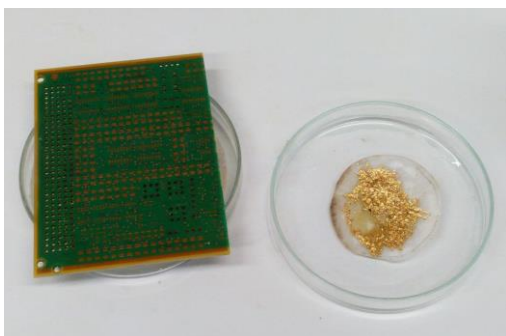


Abb. 5: Beispiel einer entmetallisierten Leiterplatte und der davon gewonnenen Goldflitter

Nach mehrfacher Verwendung ist es allerdings empfehlenswert den Filter auszutauschen, da sich auch im Inneren des Filters Feinstpartikel absetzen, die nach längerer Nutzung den Filter zusetzen würden.

Upscaling Anlagentechnik, Darstellung Gesamtverfahren

Basierend auf den umfangreichen Versuchen mit dem Laborreaktor erfolgte im weiteren Projektverlauf die Konzipierung und technische Umsetzung der Technikumsreaktorconfiguration. Dabei wurde ein Upscaling um den Faktor 4 von etwa 3 Liter nutzbarem Behältervolumen im Laborreaktor zu 12 Liter im Technikumsreaktor vorgenommen.

Die Technikumsapparatur wurde von der Größe und der Anordnung der Komponenten so gestaltet, dass eine Aufstellung sowohl im Laborgebäude der BTU als auch in den Produktionsräumen von m&k zur Durchführung weiterer Versuche möglich ist. Zur Sicherung einer guten Transportfähigkeit ist die komplette Apparatur in einem Stahlrahmengerüst untergebracht, welches mit Rädern versehen ist.

Die Technikumsapparatur weist den folgenden grundlegenden Aufbau auf:

Vorlage-/ Regenerationsbehälter (B101): Mit Belüftung und Dosiereinrichtungen zur Einstellung des pH-Wertes und zur Temperierung mit einem Doppelmantel, Heizelementen sowie Isolierung versehen.

Laugungsbehälter (B102): Ebenfalls belüftet, beheizbar und isoliert sowie mit Beschickungs- und Entnahmeöffnungen versehen, über die geeignete Haltekörbe eingebracht werden können. Der Laugungsbehälter wird aus dem Vorlagebehälter (B101) über eine Pumpe (P103) mit dem vorgewärmten und ggf. regenerierten Laugungsfluid beschickt.

Abtrenneinrichtung für die edelmetallhaltigen Feststoffe (F101): Filtration und Abtrennung der Goldflitter vom Fluid

Zementationsreaktor (B103): Umwandlung des in Lösung vorliegenden Kupfers in elementares Cu und Absetzen des Feststoffes auf dem Behälterboden.

Abscheideeinrichtung für elementar ausgefallenes Cu (F102): Filtereinrichtung zur Trennung des nach der Zementation in fester Form vorliegenden Cu und dem verbleibenden Fluid. Die Lösung wird danach mit einer weiteren Pumpe (P102) in den Regenerationsbehälter (B101) gepumpt.

Bypass Zementationsreaktor: Über die Stellung eines Mehrwegeventils (V106) kann das vom elementaren Kupfer befreite Fluid mittels Pumpe (P102) wahlweise zur erneuten Zementation in den Zementationsbehälter (B103) zurückgeführt werden oder in den Vorlage- und Regenerationsbehälter (B101).

Aufbereitung und Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte

Das während der biologischen Laugung in Lösung gegangene Kupfer wird nach der Abscheidung der Goldflitter in dem speziell gestalteten Zementationsreaktor zurückgewonnen. Indem zweiwertiges Eisen durch den Einfluss der Bakterien (*Ac. ferrooxidans*) zu dreiwertigem Eisen oxidiert wird, fällt das gelöste Kupfer als elementares Kupfer an der Oberfläche der im Reaktor hängenden Stahlblechstreifen aus. Dafür wird dann elementares Eisen aus den Stahlblechstreifen als Fe^{2+} gelöst. Unter Einwirkung von *Ac. ferrooxidans* oxidiert das Fe^{2+} zu Fe^{3+} , durch welches ein Teil des elementaren Kupfers zurückgelöst wird und die Kupferanlagerung so porös wird, so dass das weiterhin anlagernde elementare Kupfer bei Bewegung der Lösung oder der Stahlblechstreifen leicht abfällt und sich auf dem Behälterboden sammelt. Das über den Bodenabzug abgetrennte elementare Kupfer wird anschließend in demineralisiertem Wasser gespült, wodurch noch anhaftende Fe-Ionen ausgezogen werden. Die RFA-Analyse zeigt einen Gehalt von fast 99% Kupfer ohne weitere Behandlung.

Tab. 3: RFA-Analyse des zementierten Kupfers bei der Goldlaugung

Element		%
Kupfer	Cu	98,74
Eisen	Fe	0,84
Phosphor	P	0,37
Titan	Ti	0,017

Das mittels Zementation gewonnenen elementare Kupfer genügt bereits nach einer einfachen Spülung mit Wasser ohne weitere Nachbehandlung den Anforderungen der weiterverarbeitenden Industrie. Recherchen im Rahmen des Projektes ergaben, dass für das separierte Kupfer Erlöse in Höhe von etwa 4,00 €/kg möglich sind. Die m&k GmbH verfügt über entsprechende Kundenkontakte zu weiterverarbeitenden Unternehmen, die in der Lage sind, diesen Stoffstrom zu verarbeiten.

Stoffliche Bilanzierung

Die m&k GmbH geht nach eigenen Marktrecherchen und ersten Akquisitionsaktivitäten davon aus, jährlich mindestens 300 kg Inputmaterial für die biologische Laugung (z. B. unbestückte Leiterplatten oder Kontaktstreifen) aus dem unmittelbaren Umfeld des Unternehmens beschaffen zu können.

Bei einer Anlagengröße von 100 Liter (Größe des Laugungsreaktors nach dem nächsten Upscaling) könnten dabei bis zu 5 kg in einer Charge verarbeitet werden. Aufgrund der Spezifik der Anlagentechnik und der relativen Neuheit wird von einer jährlichen Betriebszeit von max. 6.000 h/a ausgegangen. Die in der Anlage abgelösten Goldfitter werden unmittelbar ohne weitere Vorbehandlung in der Schmelzanlage von m&k eingesetzt. Das zementierte Kupfer wird abgetrennt, gespült, getrocknet und einer Scheideanstalt (Bestandskunde von m&k) zur weiteren Verarbeitung übergeben.

Tab. 4: Stoffliche Bilanzierung (feste Stoffe) für die Entmetallisierung unbestückter Leiterplatten

Bezeichnung	Anteil [Ma.-%]
Unbestückte Leiterplatte	100,00%
Leiterplattengrundkörper	98,55%
Goldfitter (wf)	0,20%
Kupfer nach Zementation (wf)	1,25%

Die Berechnung zeigt, dass mit der biologischen Laugung in der angesetzten Konfiguration ca. 600 g Goldfitter pro Jahr gewonnen werden können, was einem bereinigten Marktwert von ca. 9.000 - 13.000 €/a entspricht. Die Erlöse aus der Cu-Rückgewinnung sind im Vergleich dazu marginal und können für die Bilanzierung vernachlässigt werden.

Gegenüberstellung der Projektziele und –ergebnisse

Die beabsichtigten Projektziele des gemeinsamen F/E-Vorhabens wurden nach Ansicht von m&k vollständig erreicht. Mit Abschluss des Vorhabens steht eine Technologie und eine geeignete Technikums-Versuchsapparatur mit dem Entwicklungsstatus TRS 5-6 zur Verfügung. Die für m&k wichtigste Zielstellung des Projektes wurde erreicht. Mit den vorliegenden Ergebnissen können die beabsichtigten weiteren Arbeiten zur großtechnischen Umsetzung der biotechnologischen Laugung bis zur Produktionsreife weitergeführt werden. Im Einzelnen stellt sich die Gegenüberstellung von Projektzielen und -ergebnissen aus Sicht der m&k wie folgt dar:

Tab. 5: Gegenüberstellung der Projektziele und –ergebnisse im Teilprojekt

Zielstellung/ zu lösende Problematik	Ergebnis
Bereitstellung und Aufbereitung der edelmetallhaltigen Versuchsmaterialien	Auswahl und Beschaffung geeigneter Materialien und Materialverbunde, insb. auch im Hinblick auf spätere großtechnische Umsetzung
Separate Rückgewinnung, Aufarbeitung und stoffliche Verwertung der metallischen Zwischenprodukte	Separate Rückgewinnung der Goldflitter durch Dekantieren und Filtern,
Entwicklung geeigneter Abscheidetechnologien für die selektiv gelaugten Metalle und Metallverbindungen	Goldgehalte der abgetrennten Materialien von 30-55%, Separation des zementierten metallischen Cu in fester Form
Überprüfung der Verarbeitungsfähigkeit der Edelmetalle in den Schmelzanlagen von m&k	Goldgehalte für die Verarbeitung in den Schmelzanlagen für ausreichend eingeschätzt
Bilanzierung und Analytik	Ist im Zusammenhang mit der geplanten technischen Umsetzung erfolgt.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Zahlenmäßiger Nachweis m&k GmbH

- siehe detaillierter Verwendungsnachweis -

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Sämtliche durchgeführte Arbeiten waren aus Sicht der m&k für den Gesamterfolg des F/E-Vorhabens essentiell notwendig. Mit den umfangreichen Laborversuchen, den Versuchen zur Weiterverarbeitung der Materialien und den Optimierungsarbeiten sowie der begleitenden Analytik konnte eine im Sinne der Gesamttechnologie umfassend ausgeführte Technikumsapparatur entwickelt werden.

II.4 Nutzbarkeit und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die grundsätzliche Realisierbarkeit der biotechnologischen Aufbereitung von edelmetallhaltigen Abfällen und der Nachbehandlung konnte im Verlauf des Projektes mit der entwickelten technologischen Verfahrenskette erfolgreich nachgewiesen werden. Die im Vorhaben ReMets+ erarbeitete Technologie stellt eine ökologisch sinnvolle Alternative zu der bisher praktizierten Verwertung derartiger Abfälle dar und erschließt darüber hinaus für m&k bisher nicht verwertbare Abfallstoffe. So konnten im Rahmen der weiteren Akquisition durch m&k bereits drei produzierende Unternehmen gewonnen werden, die ihre edelmetallhaltigen Produktionsabfälle bislang nicht sinnvoll aufbereiten können, da die Goldbeschichtungen zu dünn sind. Alle drei Unternehmen wären an der Belieferung einer biotechnologischen Aufbereitung interessiert.

Auf der Nachfrageseite wird perspektivisch von den entsprechenden Analysten sowohl von einer kurz- und mittelfristigen Erhöhung der Goldproduktion insgesamt als auch von höheren Goldpreisen ausgegangen. Fitch Solutions beispielsweise prognostizieren, dass die weltweite Goldproduktion von 104 Millionen Unzen im Jahr 2018 bis 2022 auf 115 Millionen Unzen ansteigen wird. Das bedeutet ein durchschnittliches Wachstum von 2,6% pro Jahr. Es wird erwartet, dass der Goldpreis wieder leicht ansteigt und nach den durchschnittlichen 1.275 Dollar je Unze im Jahr 2018 bis 2022 1.400 Dollar je Unze erreichen wird².

Aufgrund der Erkenntnisse aus den eigenen Akquisitionsarbeiten und den Projektergebnissen hat sich die Geschäftsführung der m&k GmbH entschlossen, die Technologie der biolo-

² Leontaud, V. R., Gold production to grow in the next few years, 25.11.2018, Mining.com, aufgerufen am 26.11.2018 unter <http://www.mining.com/gold-production-grow-next-four-years-report/>

gischen Laugung von edelmetallbeschichteten Materialien weiter zu verfolgen. In diesem Zusammenhang sollen für den Zeitraum von einem Jahr weitere Sicherheit im Anlagenbetrieb mit der Technikumsanlage gewonnen werden und anschließend eine erste Pilotanlage zur Verarbeitung von goldhaltigen Produktionsabfällen sowie weiteren edelmetallhaltigen Abfällen konzipiert und errichtet werden. Aufgrund des enormen unternehmerischen Risikos und des erforderlichen weiteren Upscalings auf den 100-Liter-Maßstab wurde gemeinsam mit der BTU und der Fa. Rhode+Wagner GmbH im Juli 2018 eine Projektskizze im F/E-Programm "R+ Impuls" eingereicht.

Im Zusammenhang mit Errichtung und Betrieb dieser Pilotanlage ist im weiteren Verlauf auch die Gewinnung und Veredlung bisher nicht bearbeiteter Sekundärrohstoffmetalle und -verbindungen möglich und vorgesehen. In Abhängigkeit vom technischen und unternehmerischen Erfolg können danach weitere Aufbereitungslinien installiert werden. Der im Verwertungsplan ab 2021 vorgesehene Aufbau neuer Geschäftsverbindungen und Vertriebskanäle erfolgt in ersten Schritten bereits im Zusammenhang mit dem Anlagen-Upscaling zur Pilotanlage.

II.5 Fortschritte bei anderen Stellen

Bisher konnten durch m&k keine konkurrierenden Entwicklungen zur biotechnologischen Behandlung von edelmetallhaltigen Abfällen recherchiert werden. Es ist diesbezüglich keine Entwicklung in der Fachpresse oder auf Messen bzw. Konferenzen erwähnt. Konkurrierende Anwendungen favorisieren nach wie vor die thermische oder die nass-chemische Aufbereitung. Die bei der pyrometallurgischen Aufarbeitung entstehenden Schmelzprodukte müssen im Anschluss einer aufwändigen Aufbereitung unterzogen werden, um die edelmetallhaltigen Komponenten zu gewinnen. Biotechnologische Verfahren befinden sich in der Mehrzahl im Forschungsstadium; mit Abfällen wird in dieser Branche generell kaum gearbeitet. Lediglich im Altlastenbereich sind Laugungsvorhaben bekannt. Die biotechnologische Laugung von edelmetallhaltigen Abfällen ist als industrielles Vorhaben bisher nicht bekannt.

Interessant im Sinne einer konkurrierenden Entwicklung ist eine auf dem internationalen Kongress des kanadischen Institut of Mining 2017 vorgestellte Entwicklung³. Dabei werden ähnliche Materialien, wie sie von m&k biologisch behandelt wurden, mittels einer Ammonium-Pesulfatlösung unter gleichzeitiger Druck- und Temperatureinwirkung im Autoklaven nass-chemisch verarbeitet. Die bei der Conference of Metallurgists im Jahre 2017 vorgestell-

³ Alzate, A., Lopez, E., Serna, C., Holuszko, M., Gonzalez, O., A systematic experimental study on gold recovery from electronic waste using selective ammonium persulfat oxidation, COM2017, The Conference of Metallurgists hosting World Gold & Nickel Cobalt, Proceedings, ISBN: 978-1-926872-36-0, Published by the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, August 2017

te Entwicklung weist vielversprechende technische Laborergebnisse auf. So konnten die Goldbeschichtungen in sehr kurzer Zeit (ca. 1 h) vollständig abgelöst werden. Allerdings konnten zur Wirtschaftlichkeit noch keine Angaben gemacht werden und die vorgestellten Ergebnisse basierten ausschließlich auf Laborversuchen. Das Verfahren wird durch m&k hinsichtlich einer möglichen Anwendung weiter beobachtet.

II.6 Erfolge und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die m&k GmbH war an den im Zusammenhang mit dem Projekt durchgeführten Veröffentlichungen nicht direkt beteiligt, da eine Veröffentlichung von Ergebnissen der Edelmetall-Laugung nicht im unternehmerischen Interesse von m&k ist. Da eine Umsetzung der biologischen Laugung in einer ersten Pilotanlage vorgesehen ist, sollte nach Auffassung von m&k vorerst keine Veröffentlichung mit eventuellen relevanten Inhalten erfolgen. Dieser Bitte sind die Projektpartner, insbesondere die BTU, auch nachgekommen.

Zum Vorhaben ReMets+ insgesamt erfolgten die beiden folgenden Veröffentlichungen:

- Markowski, J., Ay, P., Pempel, H., Logsch, F., Recycling of metal-coated plastic parts from end-of-life-vehicles (ELV) with biotechnological methods, XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC 2016), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Paper 191, ISBN 978-1-926872-29-2, 11.-15.9.2016, Québec (Kanada)
- Markowski, J., Pempel, H., Ay, P., Recovery of nickel-containing coatings with hydrobiotechnological methods, COM 2017, The 56th Annual Conference of Metallurgists, hosting World Gold and Nickel-Cobalt, ISBN 978-1-926872-36-0, 27.-30.8. 2017, Vancouver (Kanada)

Beide Konferenzpapers bezogen sich auf das Gesamtprojekt und die Technologie; allerdings wurde die Eignung für die Edelmetall-Laugung beabsichtigterweise nicht explizit erwähnt.

Generell hat das Projekt großes Interesse sowohl im Inland als auch im Ausland gefunden. In Gesprächen bei diversen Veranstaltungen und mit Kunden von m&k wurde das Vorhaben interessiert aufgenommen. Das Bioleaching mit Abfällen wurde mit Respekt bedacht, da sich die Arbeiten im Bioleaching weltweit nach wie vor weitgehend auf den Laborbereich und die Arbeit mit erzbasierten Materialien beschränken. Die Gesprächspartner von m&k waren etwa zu 15% Wissenschaftler, über 50% aus der Recycling- und edelmetallverarbeitenden Industrie, ca. 10% aus Ingenieurbüros sowie 15% Behörden.

Weitere Veröffentlichungen sind vorgesehen; jedoch erst nach Realisierung der Anwendung bei m&k.