

Zuwendungsempfänger:

Brandenburgische Technische Universität Cottbus - Senftenberg
Fachgebiet Aufbereitungstechnik
Fachgebiet Technische Mikrobiologie
Platz der Deutschen Einheit 1

03046 Cottbus

Förderkennzeichen:

033RK034 D

Vorhabenbezeichnung:

KMU-innovativ - Verbundvorhaben ReMets-plus: Entwicklung einer innovativen verfahrenstechnischen Apparatur zur biologischen Rückgewinnung von Metallen und Edelmetallen aus dünnen Beschichtungen, Teilaufgabe: Biologische Laugung und Laborreaktor

Laufzeit des Vorhabens:

01.03.2016 bis 30.06.2018

Schlussbericht

Vertraulich

erstellt von:

Brandenburgische Technische Universität
Cottbus - Senftenberg
Fachgebiet Aufbereitungstechnik

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt beim Autor.

Cottbus, Dezember 2018

Inhalt

I.	Kurzdarstellung des Vorhabens	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Voraussetzungen der BTU, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	4
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
I.4	Wissenschaftliche und technische Ausgangssituation.....	5
I.4.1	Benutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte	5
I.4.2	Verwendete Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste.....	6
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
II.	Eingehende Darstellung	9
II.1	Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse, Gegenüberstellung Ziele/ Ergebnisse	9
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	28
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	28
II.4	Nutzbarkeit und Verwertbarkeit der Ergebnisse	29
II.5	Fortschritte bei anderen Stellen	29
II.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	30

Anlage:

III.	Erfolgskontrollbericht BTU	
------	----------------------------	--

I. Kurzdarstellung des Vorhabens

I.1 Aufgabenstellung

Zielstellung des Verbundvorhabens war es, eine effiziente Verfahrenstechnik zu entwickeln, die es erlaubt, dünne metallische Beschichtungen (insbesondere aufgalvanisierte Schichten aus Chrom, Nickel, Gold und anderen Edelmetallen sowie Kupfer) von den polymeren Basismaterialien zu trennen und alle Komponenten selektiv, umweltfreundlich und in hoher Qualität und Reinheit zurück zu gewinnen.

Gemeinsam mit den industriellen Projektpartnern wurden durch die beiden involvierten Fachgebiete Aufbereitungstechnik und Technische Mikrobiologie die theoretischen Grundlagen für die Entwicklung der Anzucht-, Laugungs-, Rückgewinnungs- und Regenerationssysteme erarbeitet, die dann in den folgenden Schritten in konkrete technologische Abläufe und anlagentechnische Lösungen umgesetzt wurden. Alle einzelnen Abläufe wurden im Labor umfassend untersucht und in den Gesamtkontext integriert. Die Aufgaben der BTU im Projekt waren zum einen im Kontext mit denen der Projektpartner zu sehen, zum anderen umfassen sie die Gewinnung wissenschaftlicher Erkenntnisse und deren Übertragung in die technologische Umsetzung.

Mit der im Vorhaben entwickelten Technologie, die ganz wesentlich auf biotechnologischen Prozessen basiert, wurde eine völlig neue innovative Recyclinglösung aufgezeigt, mit der hochwertige Sekundärrohstoffe erzeugt und gleichzeitig die stoffliche Verwertung aller Materialien gesichert werden kann. Wesentliche Schwerpunkte des Verbundprojektes waren aus Sicht der BTU:

- die Grundlagenermittlung zur Eignung des Bioleachings für die Behandlung metallbeschichteter Polymere einschl. Prüfung und Auswahl geeigneter Bakterienstämme
- die Ermittlung optimaler Reaktions- und Arbeitsbedingungen für die biologische Laugungslösung und von technologischen Grenzen (Korngrößen und -formen, Laugungsbedingungen)
- die Entwicklung einer speziellen apparativen Lösung für die biotechnologische Laugung von metallisch beschichteten Kunststoffbauteilen im Labormaßstab
- die selektive Abscheidung und Rückgewinnung von Metallen und Metallverbindungen sowie der abgereinigten Kunststoffteile
- das Upscaling und die technologische Entwicklung einer Apparatur im Technikumsmaßstab, Vorgabe der technischen und apparativen Parameter und der Ausführung
- Betrieb und Optimierung der Technikumsanlage

I.2 Voraussetzungen der BTU, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die im Jahre 2013 neu gegründete BTU Cottbus - Senftenberg ist eine speziell auf die Forschung ausgerichtete Technische Universität, die durch ihren historischen Hintergrund in einzigartiger Weise universitäre und fachhochschulische Elemente vereint. Daraus leiten sich wesentliche Leitmotive ab, wie z. B. exzellente, national und überregional anerkannte Forschung, Unabhängigkeit und Integrität der Forschung, enge Verzahnung von angewandter und grundlagenorientierter Forschung sowie von Forschung und Lehre sowie ein von der dualen Ausbildung bis zur Qualifizierung des wissenschaftlichen Nachwuchses durchlässiges und modernes Lehrangebot. Forschung, Lehre, Weiterbildung, Wissens- und Technologietransfer stellen dabei eine untrennbare Einheit dar. Die Universität erreicht ihre Ziele durch eine Interdisziplinarität, in der die Fachrichtungen eng zusammenwirken.

Neben ihrer Aus- und Weiterbildungsfunktion ist die BTU als forschungsintensive Universität mit einer starken Anwendungsorientierung konzipiert.

Am Fachgebiet Aufbereitungstechnik wurde seit mehr als zehn Jahren systematisch umfangreiches Knowhow zur Trennung komplexer Verbunde und zur Gewinnung von Kunststoffen und Metallen für die Rückführung in den Wirtschaftskreislauf aufgebaut. Spezifische Erfahrungen liegen z. B. aus der Aufbereitung und Verwertung von Fraktionen aus Altfahrzeugen, Elektronikschrott, Li-Ionen-Traktionsakkus, Brennstoffzellen und Kunststoff-Metall-Gemischen vor. Durch die Integration spezieller Sortier- und Trennaggregate werden komplexe Aufbereitungstechnologien entwickelt. Am Fachgebiet existieren umfangreiche Labor- und Technikskapazitäten, u. a. zum Stoffaufschluss, zur Fraktionierung, zur Agglomeration, zur Analyse sowie zur Polymerverarbeitung und -prüfung.

Im Fachgebiet Technische Mikrobiologie wird ein breites Spektrum industrierelevanter Fragestellungen bearbeitet, bei denen der Einsatz von Pilzen und Bakterien im Vordergrund steht. Einen besonderen Schwerpunkt nimmt dabei die Erforschung von eisen- und schwefeloxidierenden Bakterien ein. Dabei stehen dem Fachgebiet in dem neu errichteten Komplex Biotechnologie umfangreiche Laborkapazitäten und Ausrüstungen für den Aufschluss, die Analyse und die Kultivierung von Bakterien zur Verfügung.

In zwei F/E-Verbundvorhaben [BTU, 2008], [BTU/ Erlos, 2007] wurden im Zeitraum 2004-2008 bereits Untersuchungen zur biologischen Laugung von Leiterplatten durchgeführt, bei denen jedoch die Rückgewinnung von Kupfer, Zinn und Blei im Vordergrund stand.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das gesamte Verbundvorhaben wurde gemäß dem erarbeiteten Projektablaufplan durchgeführt. Die Gesamtprojektleitung erfolgte durch die ERLOS GmbH, zunächst durch deren Ge-

schäftsführer, Herrn Pempel, nach dem Wechsel der Geschäftsführung im Jahre 2017 durch Herrn Dr. Schmidt. Die Teilprojektleitung wurde durch den Lehrstuhlinhaber Aufbereitungstechnik, Herrn Prof. Ay, vorgenommen; nach dessen Pensionierung durch Frau Prof. Martienssen. Die Organisation und fachliche Begleitung der mikrobiellen Grundlagenermittlung erfolgte durch den Leiter des Fachgebietes Technische Mikrobiologie, Herrn Prof. Stahmann. Alle Teilaufgaben konnten durch die beiden Fachgebiete der BTU vollständig und termingerecht erfüllt werden.

Im April und im November 2016 sowie im Oktober 2017 erfolgten zur Abstimmung der Arbeitsschritte und zur Information über den Arbeitsfortschritt Projektbesprechungen mit allen Partnern. Daneben erfolgten häufige bilaterale Treffen und Abstimmungen mit den einzelnen Partnern, zunächst vorwiegend mit Erlos und m&k, ab Mitte 2017 verstärkt mit Silberland.

I.4 Wissenschaftliche und technische Ausgangssituation

I.4.1 Benutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Bei der Entwicklung der biotechnologischen Aufbereitung und den damit in Zusammenhang stehenden vor- und nachgeschalteten Schritten wurde auf Technologien, Geräte, Rezepturen und Aggregate zurück gegriffen, die den Stand der Technik verkörpern. Dabei flossen auch Erfahrungen und Erkenntnisse aus dem BMBF-Projekt zur Elektronikschrottaufbereitung (2004-2008) und dem SAB-Projekt zur Reaktorkonstruktion (2006-2007) ein.

Für die Becherglasversuche an der BTU wurde handelsübliches Laborequipment (Schüttler, Wärmehaube etc.) benutzt. Die Vorbereitung und Anzucht der Laugungslösung für die Laborversuche erfolgte in drei belüfteten Fermentern mit jeweils 3 Liter Fassungsvermögen. Dabei handelt es sich um eigene Konstruktionen der BTU-Aufbereitungstechnik. Als Nährlösung für die Mikroorganismen wurde eine 9K-Suspension nach [Silvermann/Lundgren, 1959] eingesetzt.

Als Einsatzmaterial für die Laugungsversuche kamen jeweils Chargen aus der laufenden Produktion der ERLOS (verchromte Kunststoffteile) sowie von m&k (vorsortierte und vorbehandelte Elektronikschrottkomponenten) zum Einsatz.

Die für die Konstruktion und Ausführung des Laborreaktors verwendeten Einzelaggregate (z. B. Pumpen, Behälter, Heizungen etc.) entsprechen dem Stand der Technik und werden für verschiedene Anwendungen in der Biotechnologie sowie in der chemischen Verfahrenstechnik genutzt. Sie unterliegen keinen Nutzungseinschränkungen. Dies gilt in gleicher Weise für die im Rahmen des Projektes verwendete Nährlösungsrezeptur (9-K-Lösung nach [Silverman/Lundgren, 1959]). Die Laugungslösung für die Durchführung der Labor- und Techni-

kumsversuche wurde sowohl mit der Rezeptur aus einer Mischkultur, bestehend aus *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* und *Acidithiobacillus thiooxidans* als auch Einzelkulturen (insb. *Ac. ferrooxidans*) als auch einzeln aus *Ac. ferrooxidans* gebildet. Die Mischkultur wurde von der Universität für Bergbau und Geologie Sofia (Prof. Groudev) bezogen und im Juni 2017 durch eine beim Kolloquium an der Universität Lüttich übergebene, identisch zusammengesetzte Mischkultur (Bereich, GEMME, Prof. Gaydarchev) aufgefrischt. Die Einzelkulturen stammen von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover und wurden der BTU von der Bergakademie Freiberg (Bereich Prof. Schlömann) zur Verfügung gestellt.

Die Compoundierversuche zur Zumischung von rückgewonnenen ABS-Kunststoffen in den Extrusionsprozess wurden mit Kunststoffgranulat NOVODUR P2MC des Herstellers INEOS Styrolution durchgeführt. Als Aggregat kam ein Laborextruder KETSE 20/40 (Hersteller: Brabender) mit 3-mm-Düse und Schmelzefilter zum Einsatz. Der 3-D-Druck erfolgte auf einem German RepRap X400 v3 beim Fraunhofer IAP im Technikum Schwarzheide.

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

Folgende Informations- und Literaturquellen wurden unter anderem für die Verfahrensentwicklung und die Durchführung des Vorhabens verwendet:

- Hoppe, T., Die tribologischen Eigenschaften von vergoldeten elektrischen Kontakten, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Maschinenbau, KIT Scientific Publishing, Oktober 2013
- Sand, W., Wie Bakterien Metalle zerstören oder Kupfer gewinnen, Universität Duisburg-Essen, Aquatic Biotechnology, Biofilm centre, 19.1.2012
- Rossi, G., The design of bioreactors, Elsevier, Hydrometallurgy 59, 2001, S. 217–231
- Kohler, D., Willkommen im wunderbaren Land der Galvanik, den faszinierenden Oberflächen und dem Gefühl von Wertigkeit und Perfektionismus, den beherrschbaren Gesetzen der Elektrochemie, Fischer Surface Technologies, 02.09.2010

- 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
- Bio-Hydro-Metallurgical Beneficiation of Non-Ferrous Polymetallic Shredder Residues, An integrated process of bio-metallurgy that converts low grade shredder residues into various highly valuable metals. Developed by Comet Traitements SA and GeMMe Laboratory of the University of Liège with the support of Eco-Innovation, Call Identifier: CIP-EIP Eco-Innovation-2011, BIOLIX Eco/11/304470, Layman Report, 30.11.2014
- INEOS-Styrolution, NOVODUR P2MC, Technical Datasheet, Rev. 2018.10.08
- 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
- 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
- Struwe, J., Schindler, E., Bedeutung von Nanomaterialien beim Recycling von Abfällen, Hans-Böckler-Stiftung, Arbeitspapier 270, Düsseldorf, November 2012
- Antonijevic, M. M., Dimitrijevic, M. D., Stevanovic, Z. O., Serbula, S. M., Bogdanovic, G. D., Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching, Elsevier, Journal of Hazardous Materials 158 (2008), 23-34

Von der BTU wurden im Rahmen des Projektes keine Informations- und Dokumentationsdienste in Anspruch genommen. Die erforderliche Literatur war über das IKMZ der BTU zugänglich.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während des gesamten Projektverlaufes gab es vielfältige Kontakte, Informationsaustausch und Zusammenarbeit mit anderen Instituten, Hochschulen und Firmen, sowohl zu den biotechnologischen Verfahrensschritten als auch zur Aufbereitung und Verwertung der Komponenten.

Folgende Kontakte sind in diesem Zusammenhang insbesondere zu nennen:

Gesperrt aufgrund vertraulicher Angaben zu den anderen Stellen

Tab. 1: Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Einrichtung	Schwerpunkte der Zusammenarbeit

II. Eingehende Darstellung

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

Verwendung der Zuwendung

Die Verwendung der öffentlichen Zuwendung erfolgte durch die BTU entsprechend den jeweils geltenden Gesetzen, Richtlinien und sonstigen Bestimmungen des Bundes und des Landes Brandenburg sowie der internen Richtlinien der BTU. Der Personaleinsatz war gemäß den jeweiligen Erfordernissen und entsprechend der fachlichen Qualifikation. Unteraufträge wurden durch die BTU im Rahmen des Projektes nicht vergeben.

Für die benutzten Geräte sowie Verbrauchsmaterialien erfolgte im Verlauf des Vorhabens im Bedarfsfall eine Anpassung an den technischen Projektfortschritt und den jeweiligen fachlichen Arbeitsstand. Vorhandene Geräte wurden für die speziellen Aufgaben im Rahmen des Vorhabens umgebaut/ angepasst. Die notwendigen Chemikalien, Messfühler etc. wurden entsprechend Projektfortschritt beschafft.

Die im Projektantrag vorgesehenen Investitionen erfolgten jeweils planmäßig. Dabei fanden die zum jeweiligen Zeitpunkt geltenden Vorschriften zur Ausschreibung und Beschaffung Anwendung.

Für die zu investierenden Geräte sowie die Verbrauchsmaterialien erfolgte im Verlauf des Vorhabens im Bedarfsfall eine Anpassung an den technischen Projektfortschritt und den jeweiligen fachlichen Arbeitsstand. Vorhandene Geräte des Fachgebietes wurden für die speziellen Arbeits-, Mess- und Prüfaufgaben ertüchtigt und zum Teil aufgerüstet, das Bedienpersonal entsprechend qualifiziert.

Tab. 2: Liste der investierten Geräte und Aggregate

Lfd. Nr.	Bezeichnung
1	Feinstpartikel Messgerät MAZ 3000 (Malvern Instruments GmbH)
2	Fermenter und Behälter für Laborreaktor
3	pH- und Redoxmessgerät Hanna instruments HI 3220 incl. Elektroden
4	Schichtdicken-Messprogramm FP-Coating für Analyticon XL3 incl. Barracuda data-hunter

Erzielte Ergebnisse

Im Verbundvorhaben konnten durch die BTU folgende wichtige Ergebnisse erreicht werden:

- Neuentwicklung einer technisch vorteilhaften biotechnologischen Verfahrenstechnik zur schonenden und selektiven Trennung von Metall-Kunststoff-Verbunden
- Ermittlung von geeigneten Reaktions- und Umgebungsbedingungen für die biologische Laugung, daraus abgeleitet die Gestaltung der Reaktions- und Regenerationsbehälter
- Vollständige Abtrennung der metallischen Beschichtungen von den Trägermaterialien und Rückgewinnung der Einzelkomponenten (in fester und gelöster Form),
- Erarbeitung der Trenntechnologien für die in fester Form vorliegenden Metallfitter und apparative Umsetzung
- Vollständige Rückgewinnung der abgelösten Goldfitter zur weiteren Verwertung in der Edelmetallschmelze
- Anpassung der Zementation von gelöstem Kupfer an die vorliegenden Bedingungen, Umsetzung in speziellem Reaktor
- Aufbereitung und stoffliche Verwertung aller Komponenten und Materialien

Aufbereitung der Inputmaterialien

Die verwendeten Einsatzmaterialien haben als Trägerschicht für die dekorativen bzw. funktionalen Gold- bzw. Chrom-Nickelschichten generell kupferhaltige Schichten. Nach der Vorauswahl und Sortierung der Probematerialien bestand deshalb für die Verarbeitung im Bioleaching-Prozess die Notwendigkeit, die durch die Leachingflüssigkeit zu lösenden Kupferschichten benetzbar bzw. zugänglich zu machen. Damit die verwendeten Mikroorganismenkulturen ihre kupferlösenden Eigenschaften zur Anwendung bringen können, ist es notwendig, sie in direkten Kontakt mit den Cu-Schichten zu bringen.

Goldkontakte, z. B. an Schaltern und Leiterplatten, sind extrem dünn und weisen eine relativ unregelmäßige Oberfläche auf. Die Betrachtung im hochauflösenden Bereich zeigt, dass sie vielfach keine durchgehend geschlossene Oberfläche besitzen [Hoppe, 2014]. Die Laugungsflüssigkeit kann somit durch mikroskopisch kleine Öffnungen durch die Goldschichten eindringen und direkt lösend auf die darunter befindlichen Kupferschichten einwirken.

Bei benutzten Schaltkontakten ist zudem die Goldbeschichtung mikroskopisch beschädigt bzw. aufgeraut, so dass die frei zugängliche Kupferoberfläche noch größer ist.

Die folgende Abbildung zeigt einen typischen Aufbau einer metallischen Beschichtung auf ABS-Kunststoff, wie er für verchromte Bauteile im Automobil genutzt wird.

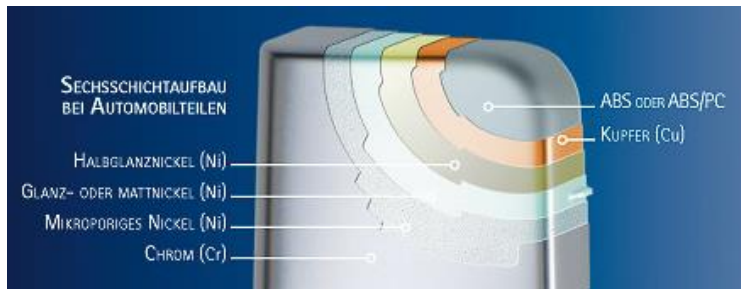


Abb. 1: Beispiel für den Aufbau einer metallischen Kunststoffbeschichtung im Bereich Automotive (Abbildung: C. Hübner GmbH, Marktoberdorf)

Da auf den metallischen Schichten zumeist keine weiteren Schutzschichten (Lacke, Wachse o. ä.) aufgebracht sind, die den Laugungsprozess behindern könnten, sind zunächst keine weiteren Maßnahmen zur Freilegung der Oberflächen notwendig. Die bei der Zerkleinerung durch die Schneid- und Bruchvorgänge entstandenen Kanten und Risse in der Oberfläche sind für den Angriff der Laugungsflüssigkeit zunächst ausreichend.

Die bei der ERLÖS separierten Teile waren im Anfallzustand für die Verwendung in den Becherglasversuchen aufgrund ihrer Kantenlängen von > 800 mm nicht geeignet und mussten deshalb vor der Laugung zerkleinert werden. Die Zielstellung für die Zerkleinerung war so formuliert, dass die Komponenten in einen Zustand zu bringen sind, der zum einen den direkten Einsatz im Laugungsprozess erlaubt und zum anderen möglichst keine Nachbehandlung der thermoplastischen Kunststoffpartikel vor der Weiterverarbeitung (z. B. mittels Extruder) erfordert. Weiterhin ist im Hinblick auf die Konzipierung der Laugungsaggregate und die Nachbehandlung ein geringer Feinkornanteil < 3 mm erwünscht.

Für den Einsatz in Rührreaktoren, die im industriellen Bioleaching von Primärrohstoffen den Stand der Technik verkörpern [Rossi, 2001], wäre eine Feinvermahlung erforderlich. Damit könnte eine Vergrößerung der Kantenflächen erreicht werden, womit auch eine optimale Angriffsfläche für die Laugungslösung geschaffen wird. Nachteilig ist dabei, dass dies eine mehrstufige, intensive Zerkleinerung (z. B. in Kombination von Schneidmühle und Cryomühle) erfordern würde, die neben hohen Investkosten auch hohe Energiekosten mit sich bringt. Ein weiterer Nachteil des Einsatzes von Rührreaktoren bei der biologischen Laugung von abrasiven Materialien, wie sie die vorgesehenen Edukte darstellen, besteht darin, dass die Rührorgane und Behälterwände einer sehr starken mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind. Nachteilig ist ebenfalls, dass das Handling des Trägermaterials (ABS bzw. PC-ABS) in der Folge enorm erschwert wird. Für eine Weiterverarbeitung müssen die Kunststoffpartikel getrocknet werden; anschließend würden sie ein stark staubendes und elektrostatisch aufgeladenes Pulver darstellen. Die weitere Verarbeitung (Einbringen in den Extruder) würde sich mit einem derartigen Material schwierig darstellen.

Aus den diskutierten Gründen sollten die vorsortierten Teile eine für die Laugung ausreichende, aber nicht zu feine Korngröße aufweisen.

Die Bauteile aus dem Kfz-Recycling wiesen nach der Demontage keinerlei harte Stellen oder Anbauteile auf, die beim Zerkleinerungsvorgang problematisch werden könnten. Die Zerkleinerung erfolgte mit einem Labor-Einwellenzerkleinerer FRITSCH mit 10-mm-Siebeinsatz. Damit konnte eine für die Becherglasversuche ausreichende Korngröße nahezu ohne Feinkornanfall erreicht werden.



Abb. 2: Inputmaterial ERL0S vor und nach der Zerkleinerung

Die von m&k übergebenen Testmaterialien benötigten nur zum Teil eine vorherige Aufbereitung. Nur die unbestückten Leiterplatten wiesen Kantenlängen von teilweise > 100 mm auf und musste für die Versuche einer manuellen Grobzerkleinerung mittels Handhebelschere unterzogen werden. Bei den CPUs mit den keramischen Grundkörpern war eine Zerstörung der Oberfläche erforderlich, um die im Innern befindlichen vergoldeten Streifen frei zu legen und für den Angriff der biologischen Laugungslösung verfügbar zu machen. Dies erfolgte durch punktuelle mechanische Einwirkung. Eine weitere Aufbereitung der Teile war nicht erforderlich.

Für die Versuche mit dem Laborreaktor bestand die Zielstellung, mit größeren Partikeln zu arbeiten, um zum einen eine größere Praxisnähe zu erreichen und zum anderen den Feinkornanfall weiter zu minimieren. Eine weitere Zielstellung bestand darin, bei den Versuchen zu ermitteln, inwieweit auf eine aufwändige und teure Feinzerkleinerung verzichtet werden kann, wenn an der Oberfläche der Materialien genügend alternative Diffusionsmöglichkeiten für die Mikroorganismenlösung (feine Haarrisse) existieren.

Die Inputmaterialien wurden deshalb für die Versuche im Laborreaktor auf eine Kantenlänge von etwa 30 mm zerkleinert. Die Versuche im Laborreaktor zeigten, dass ein Zusammenhang zwischen der Korngröße und dem Laugungserfolg nicht zwingend vorhanden ist. Ausschlaggebend für den Laugungserfolg ist vielmehr die Stärke und Unversehrtheit der Metallbeschichtung. So konnte bei den Versuchen mit den verchromten Fahrzeugteilen beobachtet

werden, dass an einigen Teilen die innere Beschichtung bereits nach weniger als 8 Stunden komplett abgelöst war, während die äußere Beschichtung noch fast unversehrt erschien. Die äußere Beschichtung wurde im Verlauf der Laugung auch zumeist nur von den äußeren Kanten nach innen abgelöst, was darauf hindeutet, dass in der Mitte der Oberfläche keine Angriffsmöglichkeiten für die Mikroorganismen bestanden.

Becherglasversuche zur biologischen Laugung

Die Laugung von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien wurde in der Vergangenheit nur durch wenige Prozessparameter definiert (pH-Wert, Temperatur, Durchmischung). Schrittweise wurden nun einzelne Parameter, begonnen mit der Temperatur, auf optimierte Bedingungen untersucht. Dafür wurden Laborversuche bei 28 °C, 38 °C und 48 °C durchgeführt (Abb. 3). Eine Erhöhung der Laugungstemperatur um 10 °C bzw. 20 °C hatte jeweils eine höhere Kupferausbeute zur Folge. Dabei lag das Optimum für die Lösung (Mischkultur) aus Fermenter F9 bei 38 °C (7,06% Kupfer) und für *A. ferrooxidans* ATCC19897 bei 48 °C (6,77% Kupfer). Außerdem wurde gleichzeitig die Laugungsleistung der Mischkultur aus dem Fermenter F9 mit einer Reinkultur von *A. ferrooxidans* ATCC19897 verglichen. Es zeigten sich beim Laugungsprozess nur geringfügige Unterschiede zwischen beiden Lösungen.

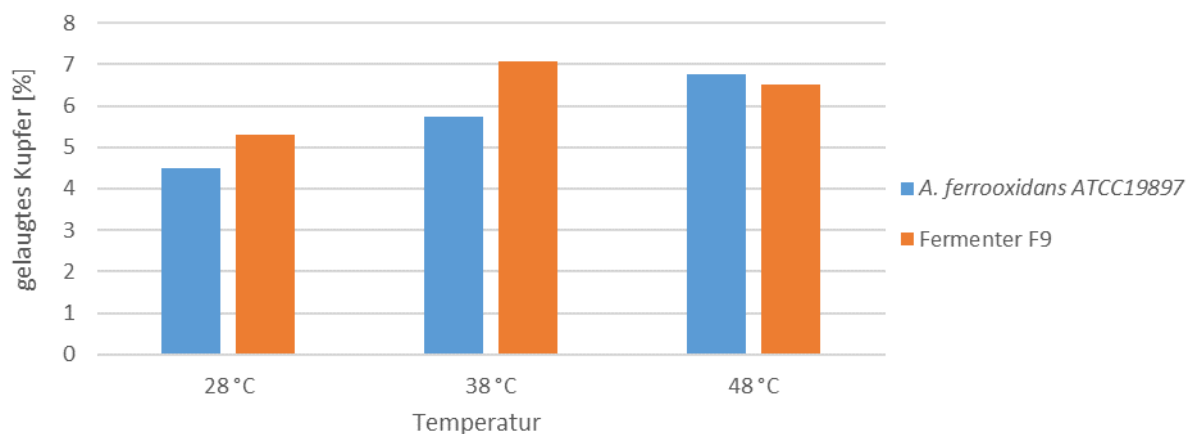
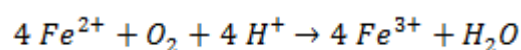
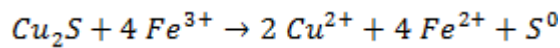


Abb. 3: Optimierung der Laugungstemperatur für Fermenter F9 und *A. ferrooxidans* ATCC19897

Neue Erkenntnisse konnten während der Versuche insbesondere bezüglich der Prozessparameter pH-Wert und Redoxpotential gewonnen werden. Ein Anstieg des pH-Wertes ist ein Indikator für eine aktive Laugung - die Umwandlung von Eisen(II) in Eisen(III). Bei der Oxidation von Eisen(II) werden Protonen verbraucht, woraufhin der pH-Wert ansteigt.



Die Verteilung von Eisen(II) zu Eisen(III) ist messbar über das Redoxpotenzial. Ein deutlicher Anstieg des Redoxpotenzials kann somit als Indikator für eine Beendigung der Laugung angesehen werden, da Eisen(III) akkumuliert. Eisen(III) wird bei der Laugung wieder in Eisen(II) umgewandelt und bewirkt dadurch die Überführung von Kupfer in einen löslichen Zustand.



Dabei hatte eine erhöhte Kupferkonzentration im Medium nur einen minimalen Einfluss auf das Redoxpotenzial. Durch diese beiden Indikatoren kann in Zukunft der Laugungsfortschritt besser eingeschätzt werden sowie durch vorzeitiges Abbrechen der Versuche Zeit eingespart werden.

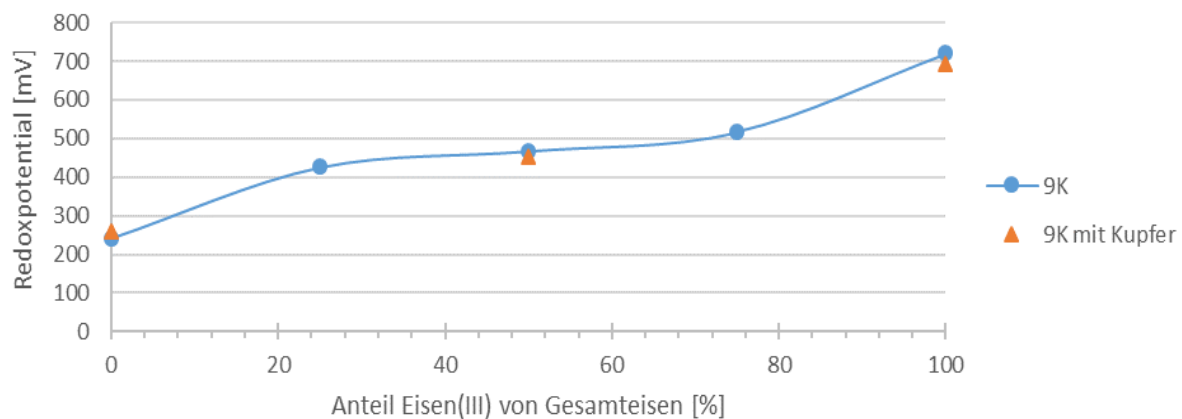


Abb. 4: Redoxpotential in Abhängigkeit von der Verteilung zwischen Eisen(II) und Eisen(III)

Neben den bereits beschriebenen Prozessparametern wurde der Einfluss der Zellzahl auf die Geschwindigkeit des Leachingvorgangs untersucht. Dafür wurden Proben aus dem Fermenter F9 und von der Reinkultur *A. ferrooxidans* ATCC19897 durch Zentrifugation angereichert und die Zellzahl mittels Fluoreszenz bestimmt. Zunächst zeigte sich eine deutlich geringe Zelldichte im Fermenter F9 mit 420 rfu im Vergleich zur Stammkultur mit 9250 rfu. Des Weiteren konnte durch die Konzentrierung der Zellen die notwendige Laugungszeit drastisch verringert werden. Nach 28 h konnten bereits 4,4% an Kupfer gewonnen werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Kupfermenge nach 78 h bei 28 °C mit einer *A. ferrooxidans* ATCC19897 Kultur. Somit ist die Anzucht von Mikroorganismen mit hoher Zellzahl ein entscheidender Faktor für den Bioleachingprozess.

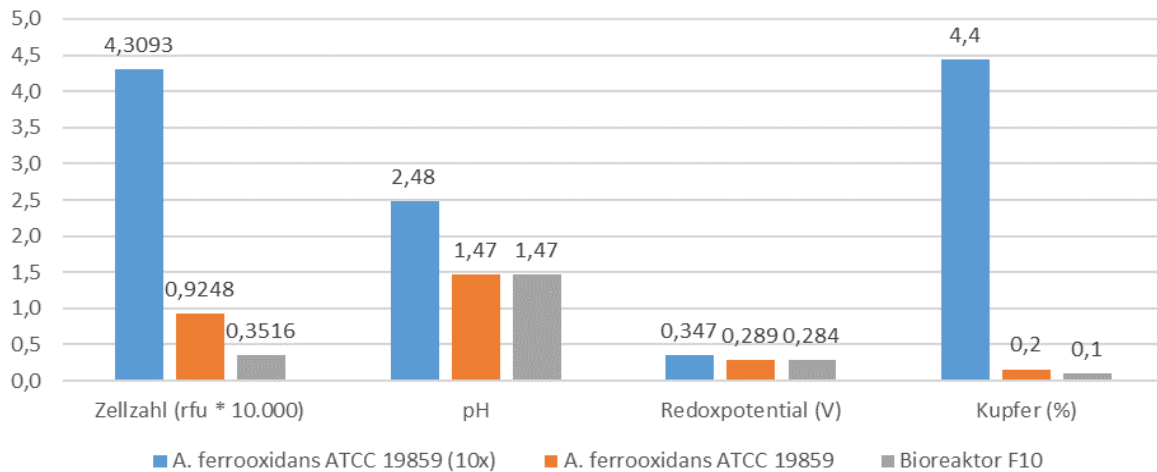


Abb. 5: Einfluss der Zellzahl auf die Geschwindigkeit des Bioleachingprozesses.

Neben der bereits etablierten „most-probable-number“-Methode zur Bestimmung der Lebendzellzahl wurde die Bestimmung der Zellzahl innerhalb weniger Stunden durch Fluoreszenzmessung etabliert. Basierend auf der Arbeit von [Giebner et al., 2015] wurden die Zellen aufgearbeitet. Da der Fluoreszenzfarbstoff sehr teuer ist, wurden alternative, DNA-interkalierende Farbstoffe getestet. Die Fluoreszenzfärbung mit DAPI war erfolgreich (mikroskopisch bestätigt), jedoch ist DAPI nicht sensitiv genug, um eine ausreichende Fluoreszenz in Mikrotiterplatten hervorzurufen. Dies war mit SYBR Green möglich. Es konnte eine klare lineare Abhängigkeit zwischen Zellzahl und gemessener Fluoreszenz gezeigt werden. Trotz der gewählten Aufarbeitungsmethode (Entfernung von Überstand schwierig, weil das Pellet sehr „lose“ ist) liegt die Standardabweichung bei parallel bearbeiteten Proben einer Kultur bei nur 7,4 %. Insgesamt erlaubt die Methode eine relative Bestimmung der Zellzahl, da keine definierten Zellzahlen zur Kalibrierung bestimmt werden können.

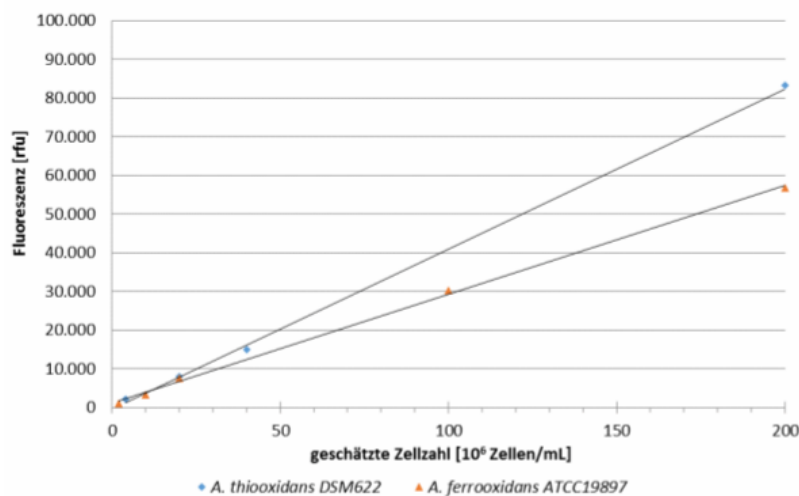


Abb. 6: Kalibrierung vom SYBR-Test zur Bestimmung der Zellzahl mit Stammkulturen

Entwicklung Abscheideverfahren zur selektiven Metallrückgewinnung

Zur Rückgewinnung der während der biologischen Laugung abgelösten Metallfitter und -schlämme wurden zunächst Siebe mit verschiedenen Lochungen mit der Zielstellung getestet, eine An- bzw. Abreicherung von einzelnen Metallen in den Siebfractionen zu erreichen. Im Ergebnis dieser Versuche musste jedoch festgestellt werden, dass eine Anreicherung in den einzelnen Siebfractionen nicht erfolgte und die Klassierung damit als Selektions- und Abscheideverfahren nicht eingesetzt werden kann.

Die Dichte der metallischen Komponenten (6-7 g/cm³) liegt deutlich über denen der Kunststoffe (1,1 bis 1,3 g/cm³). Damit wäre eine Sortierung nach der Dichte in einem Trennmedium gut möglich. Gute Ergebnisse wurden bei der Trennung in einer Kaliumsulfat-Lösung mit einer Dichte von 1,4 g/cm³ erreicht. Nachteilig ist dabei, dass vor der Dichtentrennung eine intensive Spülung der Kunststoffpartikel mit demineralisiertem Wasser erfolgen muss, da sonst eine chemische Reaktion der noch anhaftenden Laugungsflüssigkeit mit dem Trennmedium erfolgt und das Trennmedium nach der einmaligen Anwendung nicht weiterverwendet werden kann. Zudem zeigte sich bei den Laborreaktorversuchen, dass die Metallfitter eine deutlich von den Becherglasversuchen abweichende Struktur und feinere Körnung aufwiesen, so dass ein Bodenabzug sich als die praktikabelste Möglichkeit anbot. Die Abtrennung wurde deshalb sowohl beim Labor- als auch beim Technikumsreaktor so ausgeführt, dass der gesamte Reaktorinhalt mit dem Fluid über den Bodenablauf ausgetragen wird und anschließend über ein Polymerfilter geführt wird, wobei die festen Partikel vom Fluid getrennt werden. Insbesondere auch bei den Versuchen mit dem Goldfitter zeigte sich, dass eine vollständige Separation der Partikel im Filter erfolgt; im Fluid war anschließend kein Gold nachweisbar.

Die Zementation des Kupfers unter Einfluss von *Ac. ferrooxidans* ist im Zusammenhang mit der Rückgewinnung von elementarem Kupfer aus industriellen Abwässern beschrieben [Jüsche et. al., 2003]. Dabei wird zweiwertiges Eisen als Elektronendonator verwendet und durch den Einfluss der Bakterien zu dreiwertigem Eisen oxidiert. Das gelöste Kupfer fällt als elementares Kupfer an der Oberfläche des Eisenkörpers (Stahlblechstreifen) aus; dafür wird dann elementares Eisen als Fe²⁺ gelöst. *Ac. ferrooxidans* oxidiert dann Fe²⁺ zu Fe³⁺. Durch Fe³⁺ wird ein Teil des elementaren Kupfers zurückgelöst, wodurch die Kupferanlagerung porös wird, so dass das sich weiterhin anlagernde elementare Kupfer leicht von den Blechstreifen ablöst. Die Kupferausfällung erfolgt trotz der zeitweiligen Rücklösung vollständig, sofern die stofftransportlimitierte Geschwindigkeit der Kupferanlagerung an die Eisenfläche höher ist als die Geschwindigkeit der mikrobiellen Reaktion und damit der Rücklösung. Die Ausführung des Zementationsreaktors erfolgte in Anlehnung an die bei [Jüsche et. al., 2003] beschriebene Anlage.

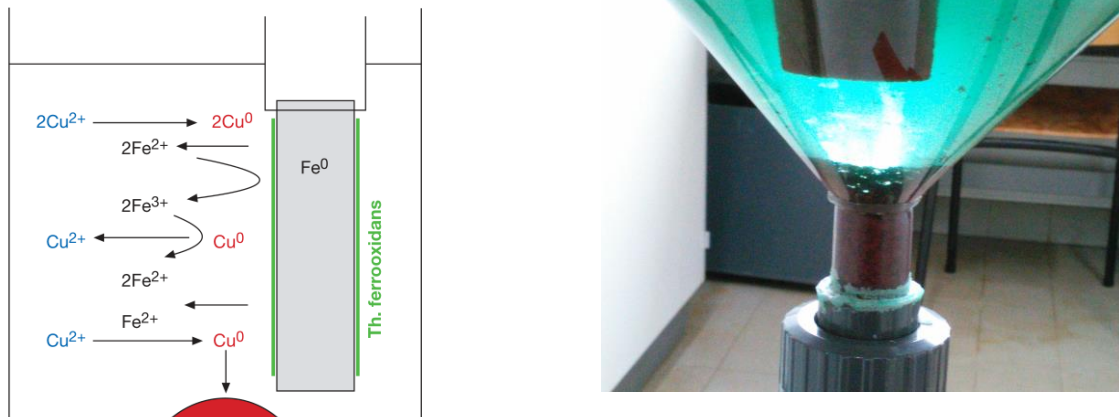


Abb. 7: Funktionsschema [Jüsche et. al., 2003] und Ausführung des Zementationsreaktors BTU

Regeneration der Laugungslösung

Für die Laugung werden große Mengen an aktiven Kulturen von eisenoxidierenden Bakterien benötigt. Ohne Wiedergewinnung der bereits eingesetzten Mikroorganismen ist dieser Prozess zum einen zeitaufwendig als auch ressourcenintensiv. Die Anzucht von *A. ferrooxidans* ATCC 19897 in DSMZ Medium 882 (20 g/L FeSO₄ x 7 H₂O) dauert mindestens zwei Tage. Außerdem müssen Mikroorganismen in der stationären Phase eingesetzt werden, da die Zugabe von Laugungsmaterialien das Wachstum der einzelnen Kulturen vermindert. Sollten sich die Kulturen noch in der Wachstumsphase befinden, würde sich somit die Zellzahl verringern, was wiederum einen negativen Einfluss auf die Laugungsgeschwindigkeit haben würde. Alternativ können die Kulturen auch schrittweise an das Laugungsmaterial und die damit einhergehenden Veränderungen im Medium adaptiert werden.

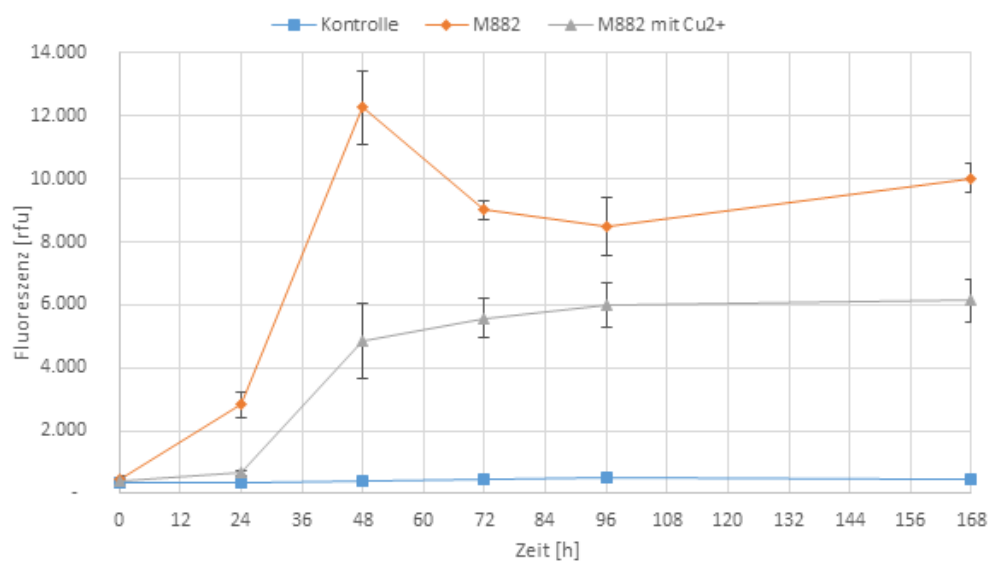


Abb. 8: Wachstumskurve von *A. ferrooxidans* ATCC 19897 in unterschiedlichen Medien

Die Versuche mit dem Laborreaktor zeigten, dass sich die Laugungslösung durch die Abscheidung der Cu-Ionen durch Einbringen von Fe-Ionen bei gleichzeitiger Belüftung relativ schnell regeneriert. So konnte in den Versuchen die gleiche Laugungslösung nach der Cu-Abscheidung bis zu fünf Mal wieder verwendet werden, wobei nur die durch Verdunstung infolge der Beheizung entstandene Flüssigkeitsverlust durch Zugabe frischer Nährlösung (ca. 10% je Zyklus) ausgeglichen werden musste. Eine positive Wirkung auf die Regeneration konnte durch die Belüftung der Flüssigkeit während des Zementationsvorganges festgestellt werden. Als Schlussfolgerung aus den Betriebsfahrten wurde beim Upscaling ein belüfteter Vorlagebehälter vorgesehen, in dem die Laugungsflüssigkeit nach der Zementation regeneriert werden kann und in dem die Laugungsparameter pH und Temperatur vor Beginn des Laugungsvorganges eingestellt werden können.

Entwicklung und Optimierung Laborreaktorsystem

Das auf der Basis der Becherglasversuche konzipierte Laborreaktorsystem besteht aus dem beheizbaren Laborreaktor, der Abscheidemöglichkeit für Metallflitter und dem Zementationsreaktor. Folgende spezielle Anforderungen waren dabei zu beachten:

- Verwendung säurebeständiger Materialien für alle produktberührenden Teile
- Separat herausnehmbarer Einsatz für das feste Einsatzmaterial (gelocht, um ein gleichmäßiges Umspülen der Teile mit der Laugungsflüssigkeit zu sichern)
- Belüftung und Beheizung des Prozessraumes
- Möglichkeit zum separaten Ablass von Laugungsflüssigkeit mit aufschwimmendem Flitter und schlammhaltigem Bodensatz (tiefste Stelle)
- gleichzeitige Messung von Temperatur, pH-Wert und Redoxpotenzial

Die Ausführung des Laborreaktors erfolgte aus den dargestellten Gründen als Kunststoffgehäuse mit integriertem Produktträger. Die entsprechenden Anschlüsse wurden mit Stutzen und Absperrventilen aus Kunststoff ausgestattet. Die Gestaltung des Bodens erfolgte konisch, so dass der Abfluss an der tiefsten Stelle liegt womit eine vollständige Entleerung ohne Ankippen des Reaktors erfolgen konnte. Der Produktträger sitzt auf den Rändern des Bodens auf und hat zum Boden sowie umlaufend ca. 5 mm Abstand zur Wand, womit eine gleichmäßige Umspülung der Einsatzmaterialien gesichert ist. Für die Temperierung des Prozessraumes mittels Stabheizer (100 W) sowie den Temperaturfühler, die pH-Elektrode und die Redoxelektrode sind im Deckel des Reaktors entsprechende Öffnungen vorgesehen.



Abb. 9: Laugungsreaktor (links) und Deckel des Reaktors mit Heizstab, Messfühler für pH und Redox sowie Temperaturfühler (rechts)

Die Versuche mit den Materialien der ERLOS und von m&k zeigten bei den Betriebsfahrten folgenden Optimierungsbedarf:

- der Ablauf für aufschwimmenden Flitter ist beim Laborreaktor zu hoch angeordnet
- die Beheizung mittels Heizpatrone ist ineffektiv, schlecht regelbar und schränkt die Befüllbarkeit des Laugungskorbes ein
- der am Laborreaktor befindliche Abzug nach unten garantiert in Verbindung mit dem schräg zulaufenden Boden eine sehr gute Entleerbarkeit des Reaktors; die Filterung und Überleitung in den Zementationsreaktor
- der Abzug am Zementationsreaktor muss größer dimensioniert werden um eine Brückenbildung des elementaren Kupfers zu vermeiden

Alle Parameter wurden bei der Gestaltung des Technikumsreaktors berücksichtigt .

Weitere Aufbereitung der selektiv gewonnenen Metalle

Rückgewinnung metallisches Kupfer

Die Rückgewinnung des gelösten Kupfers erfolgt im speziell dafür konstruierten Reaktor mittels Zementation. Dabei wird zweiwertiges Eisen als Elektronendonator verwendet und durch den Einfluss der Bakterien (*Ac. ferrooxidans*) zu dreiwertigem Eisen oxidiert. Das gelöste Kupfer fällt als elementares Kupfer an der Oberfläche des Eisenkörpers (Blechstreifen) aus; dafür wird elementares Eisen als Fe^{2+} gelöst. *Ac. ferrooxidans* oxidiert dann das Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Durch Fe^{3+} wird ein Teil des elementaren Kupfers zurückgelöst, wodurch die Kupferanlagerung porös wird, so dass das weiterhin anlagernde elementare Kupfer bei Bewegung der Lösung oder der Blechstreifen leicht abfällt und sich auf dem Behälterboden sammelt. Anschließend wird das elementare Kupfer in Wasser gespült, wodurch noch anhaftende Fe-Ionen ausgetragen werden.

Tab. 3: RFA-Analyse des zementierten Kupfers aus einem Laborreaktorversuch mit ERLoS-Material

Element		%	±	2σ
Kupfer	Cu	97,793	±	0,176
Eisen	Fe	1,570	±	0,035
Phosphor	P	0,436	±	0,014
Nickel	Ni	0,041	±	0,016
Titan	Ti	0,040	±	0,004
Chrom	Cr	0,040	±	0,006
Vanadium	V	0,016	±	0,003

Bei den Laborreaktorversuchen konnten auf 200,58 g Inputmaterial 20,14 g elementares Kupfer gewonnen werden, das entspricht etwa 10 Ma.-%.

Das mittels Zementation gewonnenen elementare Kupfer genügt bereits zum jetzigen Zeitpunkt den Anforderungen der weiter verarbeitenden Industrie. Recherchen ergaben, dass für das Cu-Pulver Erlöse in Höhe von ca. 4 €/kg möglich sind.

Rückgewinnung und Aufarbeitung Metallflitter

Die festen metallischen Rückstände wurden mittels speziellem Filterpapier aus der Lösung gewonnen. Als Filtermaterial hat sich dabei das 1,0 mm starke Grade FP 0048 (130 g/qm, Polyester) der Fa. Hahnemühle Fineart gut bewährt. Die Metallflitter wurden nach der Abscheidung ebenfalls mit Wasser gespült und anschließend getrocknet (24 h, 65°). Aufgrund des optisch erkennbaren höheren Feinanteils wurde nach der Trocknung eine Absiebung bei 600 µm vorgenommen. Dadurch konnte in der Feinfraktion eine signifikante Anreicherung der Cr-Anteile und Abreicherung der Ni-Anteile erreicht werden.

Tab. 4: RFA-Analyse des Feinanteils < 600 µm (ERLOS-Material)

Element		%	±	2σ
Chrom	Cr	48,255	±	0,198
Eisen	Fe	35,893	±	0,288
Nickel	Ni	9,809	±	0,151
Kupfer	Cu	3,588	±	0,077
Phosphor	P	1,673	±	0,050
Zirkon	Zr	0,310	±	0,007
Silizium	Si	0,207	±	0,068
Mangan	Mn	0,201	±	0,091

Tab. 5: RFA-Analyse des Überkorns > 600 µm (ERLOS-Material)

Element		%	±	2σ
Nickel	Ni	32,923	±	0,255
Eisen	Fe	31,047	±	0,190
Chrom	Cr	26,487	±	0,131
Kupfer	Cu	3,325	±	0,074
Phosphor	P	3,154	±	0,046
Schwefel	S	2,805	±	0,042
Silizium	Si	0,147	±	0,062
Zirkon	Zr	0,038	±	0,003
Titan	Ti	0,036	±	0,008
Vanadium	V	0,028	±	0,009

Aufarbeitung der polymeren Rückstände

Die polymeren Rückstände der verchromten Materialien sind nach dem Laugungsprozess weitgehend metallfrei. Lediglich mikroskopisch kleine Metallpartikel haften an den Teilen an. Die weitere Verarbeitung soll mittels Extruder (Typ BRABENDER KETSE 40/60) erfolgen, wobei zunächst eine Aufbereitung der Partikel (Kantenlänge ca. 30 mm), erforderlich ist.

Im Versuch erprobt wurde die folgende Herangehensweise:

- Waschen der entmetallisierten Teile mit demineralisiertem Wasser
- Trocknung bei 65°C für 24 h
- Zerkleinerung mittels Schneidmühle und 6-mm-Sieb
- Trocknung der Recyclate unmittelbar vor der Verarbeitung im Extruder



Abb. 10: Aufbereitetes Recyclat (Splittergranulat) vor der Verarbeitung im Extruder

Die Compoundierung erfolgte im Gemisch mit ABS-Neuware (NOVODUR P2MC, Hersteller INEOS Styrolution).



Abb. 11: Extrudierter Strang mit NOVODUR mit 20% Recyclatzumischung

Die Oberflächen der thermoplastischen Recyclate aus dem Bioleaching zeigten im mikroskopischen Bild deutliche Beanspruchungen/ Degradierungen, die vornehmlich auf die Behandlung bei der metallischen Beschichtung (Sputtern und Säurebehandlung im Zusammenhang mit der Galvanisierung) zurückzuführen sind. Nicht beschichtete Bereiche wiesen eine derartige Oberflächenbeanspruchung nicht auf. Es kann deshalb ausgeschlossen werden, dass die Kunststoffoberflächen beim Bioleaching durch die Mikroorganismen angegriffen wurden. Das Recyclat wurde mittels Schneidmühle auf die gleiche Größe wie das Novodur nachzerkleinert und unmittelbar vor der Verarbeitung getrocknet (1 h, 70°C). Anschließend erfolgte die Herstellung der Versuchschargen mit 10 bzw. 20% Recyclatzumischung.

Die Verarbeitung erfolgte mittels Doppelschnecken-Laborextruder Brabender KETSE 20/40 bei 50 min⁻¹ mit folgenden Zonentemperaturen:

Zone	1	2	3	4	5	6 (Düse)
Temperatur [°C]	220	225	225	230	230	230



Abb.12: Laborextruder Brabender KETSE 20/40 mit Kühlbad

Der an der Düse gleichmäßig abgezogene Strang wurde im Wasserbad gekühlt und für die Versuche mit dem 3-D-Drucker aufgewickelt. Die hergestellten Filamente wiesen eine relativ

schlechte Maßhaltigkeit auf. Die Durchmesser schwankten zwischen 1,0 und 2,0 mm, was der manuellen Abnahme des Filaments geschuldet war. Durch eine geeignete Apparatur (z. B. automatisierte Spule) ließe sich die geringe Maßhaltigkeit korrigieren.

Die Recyclat-Filamente weisen im Vergleich mit dem weißen Novodur-Extrudat eine leicht dunkle Verfärbung auf, die bei dem Filament mit 20% Recyclatanteil deutlicher ausgeprägt ist und auf die Graufärbung einiger Recyclatpartikel zurück zu führen ist. Die Oberflächen beider Filamente zeigen bei der visuellen Bemusterung auch unter dem Mikroskop keine auffälligen Merkmale. Alle Oberflächen sind selbst bei 200-facher Vergrößerung sehr eben und ohne Einfurchungen oder Kerben. Festzustellen waren in beiden Recyclatfilamenten punktförmige metallische Einschlüsse, die offensichtlich den Schmelzefilter ungehindert passieren konnten. Aufgrund der deutlich höheren Schmelztemperaturen der metallischen Bestandteile (Kupfer, Nickel, Chrom) bleiben diese Einschlüsse durch den Extrusionsvorgang unberührt und es sind keine Schlieren o. ä. festzustellen. Die Einschlüsse resultieren aus metallischen Partikeln, die bei Galvanisierungsvorgang in die bei der Vorbehandlung gezielt gebildeten Kavernen hinein diffundieren und beim Bioleaching zwar möglicherweise vom Kunststoff abgelöst, aber aus der Kaverne nicht entfernt werden. Eine Zählung der Einschlüsse ergab, dass mit Verdopplung des Recyclatanteils auch eine annähernde Verdopplung der Anzahl der Einschlüsse erfolgt.



Abb. 13: Mikroskopaufnahmen des Filaments mit 10% Rezyklatanteil (links: 100-fache, rechts: 200-fache Vergrößerung)

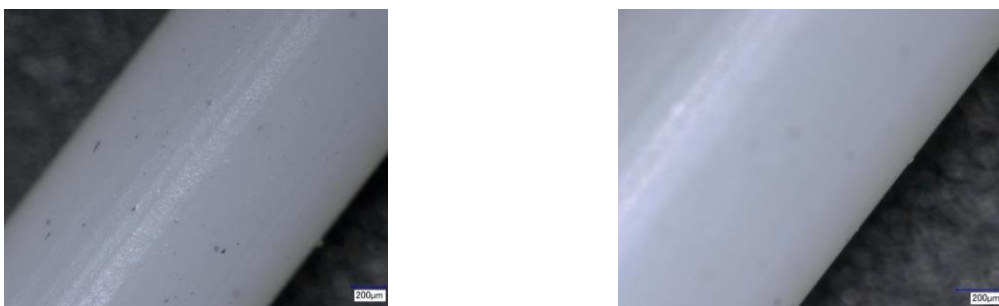


Abb. 14: Mikroskopaufnahmen des Filament mit 20 % Rezyklatanteil (links: 150-fache Vergrößerung, rechts: 200-fache Vergrößerung)

In beiden Filamenten wurden vereinzelt eingeschlossene, axial ausgerichtete, annähernd kreisförmige Hohlräume gefunden (Durchmesser 400 bis 1000 μm), die wahrscheinlich auf eine ungenügende Trocknung des Kunststoffgranulates vor der Extrusion oder eine unzureichende Durchmischung/ Verweilzeit im Extruder zurückzuführen sind. Durch Einbau von rückfördernden Schneckenelementen oder weiteren Knetelementen sowie längere Trocknung und bessere Durchmischung vor der Extrusion) kann dieses Problem beseitigt werden.

3-D-Druck

Die thermoplastischen Filamente (Stränge aus der Extrusion) wurden in der Folge bei Fraunhofer IAP (Technikum) per Schmelzschichtung im 3-D-Druck verarbeitet. Der 3D-Drucker besteht im Wesentlichen aus dem beheizten Druckkopf, welcher sich in X-Y Richtung bewegt, das Filament durch eine Düse extrudiert und in einzelnen Schichten aufträgt sowie aus dem beheizbaren Druckbett, welches nach Vollendung einer Schicht seine Höhe (Z-Achse) verändern kann. Das durch die Düse extrudierte Material wird auf das Druckbett aufgetragen, verfestigt sich und anschließend wird die nächste Schicht aufgetragen. Da thermoplastische Kunststoffe in der Regel beim Abkühlprozess schrumpfen und es bei der ersten auf dem Druckbett aufgetragenen Schicht zur Verschlechterung der Haftung mit dem Druckbett kommen kann (Warping-Effekt), wird das Druckbett beheizt.

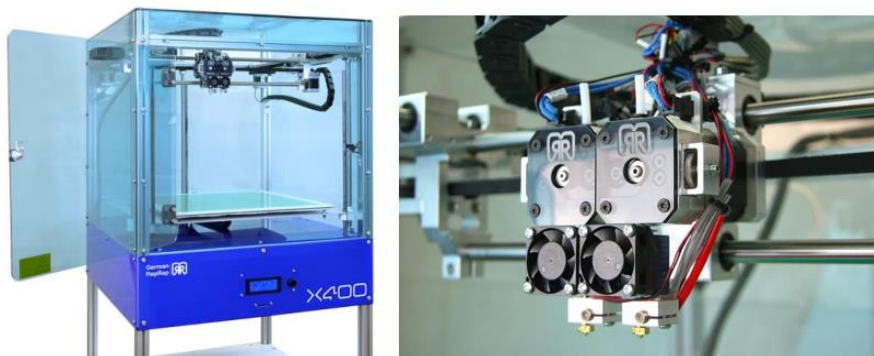


Abb. 15: 3D-Drucker (X400 v3, Hersteller: German RepRap)

Der 3-D-Druck erfolgte mit einem X400 v3 3D-Drucker (Hersteller: German RepRap) im IAP Fraunhofer Anwendungstechnikum Schwarzheide. Als Druckobjekt wurden Normprüfstäbe vom Typ 1BA in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2:2012-06 („Kunststoffe – Bestimmung von Zugeigenschaften, Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen“) ausgewählt. In der folgenden Tabelle sind die beim 3-D-Druck verwendeten Parameter zusammengefasst:

Tab. 6: Parameter für den 3-D-Druck

Bezeichnung	Parameter
Düsentemperatur	235°C
Heizbetttemperatur	85°C
Heizbettoberfläche	PET-Folie
Durchmesser Düsenöffnung	0,5 mm
Druckgeschwindigkeit	30 mm s ⁻¹
Schichtdicke	300 µm
Flowmultiplier	1,3

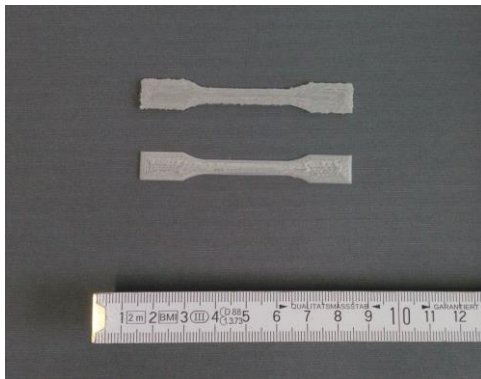


Abb. 16: Mit 3D-Druck hergestellte Prüfstäbe Typ 1BA entspr. ISO 527-2:2012-06

Unter Berücksichtigung der geringen Vorkenntnisse bei der Verarbeitung der Recyclate und Gemische (für 3-D-Druck mit Recyclaten gibt es bisher überhaupt keine Erfahrungen oder Nachweise) wiesen die hergestellten Prüfkörper eine relativ gute Qualität auf. Die Abweichungen lagen bereits bei diesen ersten hergestellten Prüfkörpern innerhalb der zulässigen Toleranzbereiche. Mit den durchgeführten Versuchen zu Extrusion und 3D-Druck konnte die grundsätzliche Eignung von Recyclingfilamenten mit bis zu 20% Zumischung zur Verarbeitung mittels Schmelzschichtungsverfahren nachgewiesen werden. Es wurden dabei in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 527-2:2012-06 maßhaltige Drucke hergestellt.

Technikumsanlage

Auf der Basis der Versuche mit der Laborreaktoranordnung erfolgte in engem Zusammenwirken mit dem Projektpartner Silberland die Konzipierung, Planung und konstruktive Umsetzung des Technikumsreaktors. Dabei wurden insbesondere die Erfahrungen aus den Becherglas- und Laborversuchen und die Erkenntnisse aus dabei aufgetretenen Problemen berücksichtigt. Der Technikumsreaktor sollte von der Anordnung der Komponenten so platzsparend

gestaltet sein, dass sowohl eine Aufstellung im Labor B0.39 als auch bei m&k möglich ist. Gleichzeitig war auf eine ausreichende Transportfähigkeit zu achten (Schwerlastträger).

Folgende Erkenntnisse und Prämissen aus den durchgeführten Versuchen sind in die Planung und Ausführung der Technikumsapparatur eingeflossen:

- Ergänzung der Apparatekonfiguration um einen Vorlage-/ Regenerationsreaktor zur
 - Entkopplung des Laugungsreaktors von den Verfahrensschritten Temperierung und pH-Wert-Einstellung vor dem eigentlichen Laugungsprozess
 - Regenerierung der Laugungsflüssigkeit zur mehrfachen Verwendung
 - Beimpfung mit frisch hergestellter Bakterienkultur um ggf. bei der Laugung erfolgte Verschiebungen in der Konzentration einzelner Bakterienstämme auszugleichen (Substitution der ggf. auftretenden Dominanz von *Ac. ferrooxidans*)
 - Ausgleich der Flüssigkeitsverluste (Nährlösung bzw. Wasser) und Optimierung der Menge, die zum eigentlichen Laugungsvorgang benötigt wird
- Temperierung der Laugungsflüssigkeit vor dem eigentlichen Bioleachingvorgang zur signifikante Verkürzung des Zeitraumes, der im Laugungsreaktor zum Erreichen einer optimalen Reaktionstemperatur benötigt wird. Damit können die Mikroorganismen schneller und effektiver zur Reaktion gebracht werden und im Endeffekt kann eine Verkürzung der Aufenthaltszeit des Materials im Reaktor erreicht werden, was eine Durchsatzerhöhung zur Folge hat.
- Doppelwandige Ausführung und thermische Isolierung von Vorlage- und Laugungsbehälter zur Minimierung der Temperaturverluste an den Behälterwänden von Vorlage- und Laugungsbehälter, Vermeidung von Temperaturgradienten im Inneren, Gleichmäßiger Temperaturverlauf im gesamten Behälter.
- Kaskadenförmige Anordnung der Behälter zur weitgehenden Ausnutzung der Schwerkraft zum Ablassen des Laugungsreaktors und Befüllen des Zementationsreaktors, Minimierung des Pumpaufwandes für die saure Laugungsflüssigkeit, damit Reduzierung des Energieeinsatzes und des Wartungsaufwandes für Pumpentechnik
- Gestaltung des Reaktorauslaufes und Abtrennung der festen Komponenten: Die Versuche mit dem Laborreaktor zeigten, dass die ursprünglich favorisierte Abtrennung der festen Metallfitter durch einen seitlichen Ablauf am Laborreaktor nicht optimal erfolgt. Als vorteilhafter hat sich der Abzug des kompletten Reaktorinhaltes durch den Bodenablauf und die anschließende mechanische Abtrennung der festen Komponenten herausgestellt. Damit konnten Materialverluste weitgehend vermieden werden. Bei der konstruktivi-

ven Gestaltung des Ablaufes am Technikumsreaktor wurde dies bereits berücksichtigt. Die Metallflitter werden durch den gewählten Polyesterfilter (FP0048, Hersteller Hahnemühle FineArt GmbH) sicher zurückgehalten und von der flüssigen Phase abgetrennt. Entsprechende Untersuchungen des Bereiches Physikalische Chemie der BTU mit Versuchsmaterial von m&k zeigten, dass in der abgetrennten Flüssigphase keinerlei Gold nachweisbar ist.



Abb. 17: Technikumsanlage nach Fertigstellung im Laborgebäude 4C der BTU

Stoffliche Bilanzierung

Bei der ERLOS fallen etwa 10.000 kg/a der zur biologischen Behandlung infrage kommenden verchromten Kunststoffteile bei den Demontagearbeiten an. Derzeit werden diese Teile ohne weitere Behandlung an einen Kunststoffverwerter abgegeben (jährliche Erlöse 3.000 €). Bei einer Anlagengröße von 300 Liter (3 Laugungsreaktoren á 100 Liter) würden bis zu 5 kg in einer Charge verarbeitet werden können. Bei einer jährlichen Betriebszeit von max. 6.000 h/a ist nach Berechnungen der ERLOS von jährlichen Kosten i. H. v. ca. 115 T€ auszugehen. Dem gegenüber stehen Erlöse von ca. 12.750 €/a, die zurzeit auch auf den Preisverfall bei Kunststoffen aufgrund der chinesischen Importbeschränkungen und die allgemein schwachen Metallpreise zurück zu führen sind. Somit können die Erlöse trotz einer Vervielfachung gegenüber dem IST-Zustand nicht die voraussichtlichen Kosten decken.

Eine andere Situation zeigt sich bei m&k, wo die ermittelten Goldgehalte bei den Recyclaten (ca. 30-60 Ma.-%) ausreichend sind um die Materialien in der eigenen Schmelze wirtschaftlich verwerten zu können, zumal die Inputmaterialien zu sehr geringen Ankaufpreisen akquirierbar sind. Die Erlöse aus der Gewinnung des Kupfers spielen bei m&k nur eine untergeordnete Rolle.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Tab. 7: Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ausgabenart	Bezeichnung	Betrag [€]
0812	Personal	200.507,39
0817	Lohnempfänger	11.995,12
0843	Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	1.720,91
0846	Dienstreisen	7.687,32
0850	Investitionen	78.800,02

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Beginnend bei den Laboruntersuchungen (Becherglas und Laborreaktor) bis zur Fertigstellung und Erprobung des Technikumsreaktors waren alle durchgeführten Arbeiten, insbesondere die Versuche und Tests für den Projekterfolg essentiell notwendig. Ohne die Einzelarbeiten im Labor, die biologischen Untersuchungen an den Mikroorganismenkulturen und die Untersuchungen zur Verarbeitung der Polymere wäre es nicht möglich gewesen, die Technologie in der vorliegenden Form zu entwickeln. Erst mit der vollständigen Durchführung aller Einzelprozesse konnte eine zusammenhängende Technologiekette entwickelt und in Funktion umgesetzt werden.

Ohne die erfolgte Bundesmittelförderung wäre es der BTU sowie den beteiligten mittelständischen Projektunternehmen nicht gelungen, in dem genutzten Zeitrahmen entsprechende Finanzmittel eigenständig zu generieren und für die Forschungsarbeiten zu verwenden. Durch die Konzipierung und Entwicklung der Labor- und Technikumsanlagen mussten erhebliche Finanzmittel für die Vorversuche, Anlagentechnik, Personal- und Laborkosten sowie Verbrauchsmittel im Projekt aufgebracht werden. Die hohe Komplexität des Vorhabens bedingt daher eine signifikante Bindung von finanziellen und wissenschaftlichen Ressourcen, die für die industriellen Projektpartner eine Weiterführung des Tagesgeschäfts erheblich erschwert hätten. Trotz viel versprechender positiver Marktpotenziale, verbleibt ein nicht unerhebliches Risiko für die vorwettbewerbliche Forschung und Weiterentwicklung.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass alle geleisteten Arbeiten für die Abarbeitung der Projektinhalte und damit den Nachweis der Funktionalität erforderlich waren. Es wurden keine Arbeiten durchgeführt, die nicht im Sinne des Projekterfolges notwendig waren.

II.4 Nutzbarkeit und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des durchgeführten Projektes konnte die Machbarkeit der Demontage, Zerkleinerung, Biologischen Aufbereitung und Nachbehandlung sowie die Verwertung der hergestellten Kunststoffrezyklate mit der entwickelten technologischen Verfahrenskette erfolgreich nachgewiesen werden. Die erarbeitete Technologie stellt eine ökologisch sinnvolle Alternative zu der bisher praktizierten Verwertung dar.

Während der Projektlaufzeit sind keine Erkenntnisse aus dem Netzwerk der Projektteilnehmer erkennbar geworden, die die Aussagekraft der Untersuchungen und ihrer Nutzbarkeit in der anschließenden Verwertungsphase oder einer industriellen Umsetzung grundsätzlich in einem anderen Licht darstellen würden.

Die industrielle Umsetzbarkeit der biologischen Laugung für galvanisierte Kunststoffe erscheint zwar zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund der noch fehlenden Wirtschaftlichkeit nicht möglich, jedoch ist für die biologische Laugung von Edelmetallen durch m&k geplant, eine erste Pilotanlage zur Produktionsreife zu führen. Gemeinsam mit dem Fachgebiet Aufbereitungstechnik der BTU und der Fa. Rhode+Wagner GmbH hat m&k als Kosortialführer im Juli 2018 eine entsprechende Projektskizze im Programm R+Impuls eingereicht.

II.5 Fortschritte bei anderen Stellen

Für die wesentlichen innovativen Bestandteile der im Rahmen des Verbundvorhabens ReMets+ entwickelten Recycling-Verfahrenskette konnten keine konkurrierenden Entwicklungen recherchiert werden, die über das im Verbundprojekt erreichte Niveau hinaus gehen.

Von anderen F/E-Projekten zum Bioleaching im Zusammenhang mit dem Second-Use werthaltiger Materialien/ Recyclate, sind bisher keine realisierten Industrieanlagen bekannt. Die Realisierung von ähnlichen Vorhaben ist generell nur im Altlastenbereich (Abbau von armen Erzen in Tailings im Kupferbergbau oder Sanierung von Halden im Nickelbergbau) bekannt. Dazu wurden jedoch keine speziellen Reaktoren entwickelt sondern die Laugung erfolgt zu meist insitu durch Sprinkleranlagen. Eine Nutzung der biologischen Laugung zum Untertageabbau von Kupfererzen und Gold und Silber als Begleitmetallen wird in der Lausitz aufgrund der Erkenntnisse aus dem Projekt BioMore politisch nicht durchsetzbar sein¹.

Neben dem ReMets+ Projekt ist derzeit als Verwertung für Wertstoffe aus der getrennten Sammlung von Abfällen in Europa nur die von der Universität Lüttich (Belgien) betriebenen F/E-Vorhaben zur biotechnologischen Aufbereitung von separierten Nichteisenmetallfraktionen aus dem Shredderleichtgut bekannt. Diese Projekte favorisieren jedoch eine andere technische Lösung (intensive Zerkleinerung und anschließende biologische Laugung im

¹ Gespräch mit der am BioMore-Projekt beteiligten Firma G.U.B. am 12.1.2017

Rührreaktor). Eine Verarbeitung von getrennt gesammelten Komponenten aus dem ELV-Recycling ist dabei nicht vorgesehen.

Auf dem Kongress des kanadischen Institut of Mining im August 2017 wurde eine interessante Entwicklung vorgestellt [Alzate et. al., 2017], bei der ähnliche Materialien, wie sie m&k zum Test vorlagen, mittels einer Ammonium-Pesulfatlösung unter Druck- und Temperatureinwirkung im Autoklaven nass-chemisch verarbeitet wurden. Bei dem Vortrag und im anschließenden Gespräch mit der Projektleitung wurde auf vielversprechende technische Laborergebnisse verwiesen. So konnten die Goldbeschichtungen in sehr kurzer Zeit (ca. 1 h) vollständig abgelöst werden. Allerdings konnten zur Wirtschaftlichkeit keine Angaben gemacht werden und die im Vortrag vorgestellten Ergebnisse basierten ausschließlich auf Laborversuchen. Das Verfahren wird durch die BTU gemeinsam mit m&k hinsichtlich einer möglichen Anwendung weiter beobachtet.

II.6 Erfolge und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Folgende internationale Veröffentlichungen wurden durch die BTU initiiert und ausgearbeitet:

- 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)

Der Leiter des Fachgebietes Technische Mikrobiologie, Prof. Stahmann, hat im Rahmen der 4. International Summer-School an der TU Dresden, im Bereich Mathematik und Naturwissenschaften, innerhalb der Veranstaltung "Bio-Leaching and Metal Extraction Processes for Urban Mining: From Fundamental Principles to Practical Applications" über das Projekt berichtet.

Sowohl bei Kongressen als auch anderen Veranstaltungen und Gesprächen hat das Projekt überdurchschnittliches Interesse sowohl im In- als auch im Ausland geweckt. In Gesprächen bei Konferenzen oder anderen Veranstaltungen wurden die Versuchsergebnisse interessiert aufgenommen, da sich die Arbeiten im Bioleaching weltweit nach wie vor weitgehend auf den Laborbereich und die Arbeit mit erzbasierten Materialien beschränken. Das von der BTU durchgeführte Bioleaching mit Abfallstoffen wurde mit viel Respekt zur Kenntnis genommen. Die Gesprächspartner rekrutierten sich Projektverlauf etwa zu 50% aus wissenschaftlichem

Personal, ca. 25% aus der Recyclingindustrie, der Rest verteilt sich auf Ingenieurbüros, Bundes- und Landesbehörden.

Weitere Veröffentlichungen sind von der BTU geplant, wobei auf die Befindlichkeiten hinsichtlich Veröffentlichung von technologischen Details aufgrund der geplanten Realisierung einer Pilotanlage zu beachten sind.

Literatur

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, COM 2017, The Conference of Metallurgists hosting World Gold & Nickel Cobalt, Proceedings, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, August 2017

BTU - Lehrstuhl Aufbereitungstechnik, Entwicklung eines Verfahrens zur Werkstoffrückgewinnung von Kunststoffen und Platinen aus dem Elektronikschrott, BMBF-Verbundvorhaben, FKZ 220 19 105, Abschlussbericht, 31.7.2008

BTU - Lehrstuhl Aufbereitungstechnik, Erlos GmbH, Entwicklung eines Bioreaktorsystems für die biotechnologische Gewinnung von Wertmetallen, Kooperationsforschungsprojekt zur FuE Verbundförderung im Rahmen des Operationellen Programms zur Struktur fondsförderung des Freistaates Sachsen 2000-2006, Sächsische Aufbaubank, Projekt 11275/1762, Juli 2007

Giebner, Fabian, et al., "Three adapted methods to quantify biomass and activity of microbial leaching cultures", Minerals Engineering 79 (2015): 169-175.

Rossi, G., The design of bioreactors, Elsevier, Hydrometallurgy 59, 2001, S. 217–231

Siebert, H.-M., Bioleaching im Lausitzer und Mitteldeutschen Braunkohlerevier: Mikrobiologische Bestandsaufnahme und Laborexperimente zur Hemmung der mikrobiellen Pyrit-Oxidation. Dissertation. Universität Duisburg-Essen. 2012

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