

# Das ferroDECONT-Verfahren zur Altlastensanierung und recyclingorientierten Abwasserbehandlung

Daniel Höllen · Philipp Sedlazeck · Peter Müller · Robert Mischitz · Roland Pomberger

**Zusammenfassung** Im Bereich der Altlastensanierung wird das Verfahren, das sich bei der Behandlung der ungesättigten Bodenzone bewährt hat, nun auf die gesättigte Bodenzone übertragen. Hydrogeologisch-hydrogeochemische Modellierungen der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Konzentration der Cr-Spezies sollen eine Abschätzung des zeitlichen Rahmens einer Sanierung ermöglichen. Langfristig scheint auch im Bereich der Altlastensanierung die Anwendung der Technologie auf andere Elemente als Chrom, z. B. Arsen, möglich.

Das ferroDECONT-Verfahren basiert auf der Fixierung gelöster Metalle mittels Reduktion und/oder Adsorption und/oder Fällung an nullwertigem Eisen in einer Wirbelschicht. Aufgrund der Vielzahl der fixierbaren Metalle bietet sich ein weites Spektrum von Anwendungsfeldern, sowohl in der Altlastensanierung als auch in der recyclingorientierten Abwasserbehandlung.

Im Bereich der Abwasserbehandlung zeigen erste Ergebnisse aus Laborversuchen, dass die meisten kritischen und potenziell kritischen Metalle mit dem ferroDECONT-Verfahren aus dem Wasser entfernt werden können.

## The ferrodecont Process for Remediating Contaminated Sites and Recycling-oriented Wastewater Treatment

**Abstract** In the field of remediation of contaminated sites the process, which has been tried and tested in the unsaturated soil zone, has now been applied to saturated zones. Hydrogeological and hydrochemical modeling of the changes in the concentration and physical spread of Cr species over time will make it possible to estimate how long decontamination will take. In the long term, it will be possible to use the technology for elements other than chromium, e.g. for arsenic.

The ferroDECONT process is based on fixing dissolved metals using reduction and/or adsorption and/or precipitation by zero-valent iron in a fluidized bed. Thanks to the large number of fixable metals, it has a broad range of applications, both in the remediation of contaminated sites and in recycling-oriented wastewater treatment. With regard to wastewater treatment, initial laboratory tests have shown that most critical and potentially critical metals can be successfully removed from water using the ferroDECONT process.

### 1. Einleitung

Die Fixierung von Metallen aus wässrigen Lösungen ist ein interdisziplinäres Forschungsthema, bei dem Grundlagen aus der Chemie, der Physik, den Material- und Geowissenschaften zur Entwicklung verfahrenstechnischer Innovationen genutzt werden können. In diesem Beitrag soll die Anwendung einer derartigen Technologie auf zwei abfallwirtschaftliche Fragestellungen dargestellt werden, die den Wandel von der Entsorgungs- zur Recyclingwirtschaft dokumentieren:

In der Altlastensanierung stellt sich oftmals die Herausforderung, im Boden- oder Grundwasser gelöste Metalle

in eine andere Form (Spezies/Phase) zu überführen, die durch eine geringere Bioverfügbarkeit und Umweltschädlichkeit gekennzeichnet ist. Dabei gehen Prozesse, welche die Umweltschädlichkeit verringern, z. B. Reduktion, oft mit solchen, welche die Bioverfügbarkeit begrenzen, z. B. Fixierung in Form von Adsorption oder Fällung, einher. Die derart unschädlich gemachten Metalle verbleiben dann entweder – bei einer In-situ-Behandlung – fest in die Kristallstruktur entsprechender Speicherminerale (Kolitsch und Pring 2001) gebunden im Boden oder werden – bei einer Ex-situ-Behandlung – in einer Feststofffraktion angereichert.

In der Abwasserbehandlung ist das Ziel, die Abtrennung eines Metalls aus einer wässrigen Lösung, ähnlich. Jedoch werden anstelle von Boden- und Grundwasser kommunale und industrielle Abwässer betrachtet. Diese unterscheiden sich von natürlichen Wässern insbesondere durch ihren höheren Gehalt an organischen Verbindungen. Dennoch lassen sich entsprechende Verfahren der Altlastensanierung teilweise auf die Abwasserbehandlung übertragen, da sie ebenfalls die Fixierung von Metallen aus wässrigen Lösungen beinhalten. Das gemeinsame Ziel von Altlastensanierung und Abwasserbehandlung ist somit die Anreicherung der adsorbierten oder gefällten Metalle in einer Feststofffraktion.

Die Behandlung der bei der Altlastensanierung anfallenden Rückstände erfolgt bisher oft in Form der Beseitigung auf entsprechenden Deponien, um somit potenziell umweltschädliche Elemente aus den anthropogenen Stoffkreisläufen zu entfernen. Auch die Abwasserbehandlung wird bisher v. a. unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes gesehen. Dies führt dazu, dass zum einen nur diejenigen Metalle, die in den vorliegenden Konzentrationen und Frachten negative Umweltauswirkungen haben, zielgerichtet aus dem Abwasser entfernt werden. Dagegen sind von nicht umweltrelevanten

Dipl.-Min. Dr. D. Höllen (✉) ·  
P. Sedlazeck, MSc ·

Univ.-Prof. DI Dr. R. Pomberger  
Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik  
und Abfallwirtschaft, Department für  
Umwelt- und Energieverfahrenstechnik,  
Montanuniversität Leoben,  
Franz-Josef-Straße 18,  
8700 Leoben, Österreich  
E-Mail: daniel.hoellen@unileoben.ac.at

DI P. Müller · R. Mischitz  
ferroDECONT GmbH,  
Peter-Tunner-Straße 19,  
8700 Leoben, Österreich

ten Elementen oft nicht einmal die Konzentrationen bekannt, obwohl diese eine wirtschaftliche Bedeutung haben können.

Das zunehmende Bewusstsein der Begrenztheit der Lagerstätten primärer Rohstoffe sowie deren abnehmende Qualität, Quantität und Bonität und die damit verbundenen Kostensteigerungen haben zu einem Paradigmenwechsel in der Abfallwirtschaft geführt. Unter Qualität versteht man dabei die Wertstoffgehalte, unter Quantität die Fördermengen und unter Bonität die durch räumliche Lage und geologischen Aufbau bedingte Abbaubarkeit sowie die Aufbereitbarkeit der Erze.

Abfälle und Abwässer sind sekundäre Rohstoffe, die im Sinne der Abfallhierarchie besser stofflich genutzt als deponiert werden sollten. Diese Kreislaufwirtschaft steht jedoch in einem Spannungsverhältnis zum Umweltschutz, da verschiedene chemische Elemente, die in einer bestimmten Form (Spezies/Phase) negative Umweltauswirkungen haben, nicht – wie in der traditionellen Abfallwirtschaft – beseitigt, sondern im Stoffkreislauf geführt werden. Dabei gilt: Je vollständiger das Recycling, desto geringer die Ausschleusungsquote potenziell umweltgefährdender Elemente und Stoffe. Dadurch birgt vollständiges Recycling die latente Gefahr einer Umweltverschmutzung durch im Kreislauf geführte Schadstoffe mit sich, da diese möglicherweise aus den Produkten in die Umwelt freigesetzt werden.

Diesem Spannungsverhältnis liegt die Annahme zugrunde, dass es Umweltauswirkungen gibt, die auf Eigenschaften eines bestimmten Stoffes zurückzuführen sind. Im Fall organischer Stoffe ist dabei unter „Stoff“ eine bestimmte chemische Verbindung gemeint. Dies ist in diesem Fall ein sinnvoller Ansatz, da die Schadwirkung auf die molekulare Struktur eines organischen Schadstoffes zurückgeht. Im Fall der anorganischen Schadstoffe wird jedoch nicht ausreichend auf die Struktur, d. h. in diesem Fall die gelöste Spezies oder die Kristallstruktur der festen Mineralphase, Rücksicht genommen. Stattdessen werden die Gesamtgehalte an einem bestimmten Element als Maßstab genommen, obwohl die Umweltauswirkungen maßgeblich von den genannten Aspekten abhängen. Beispielsweise sind in der Deponieverordnung (Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Deponieverordnung 2008) Grenzwerte für den Gesamtgehalt an Chrom für die Ablagerung auf Massenabfalldeponien festgelegt, obwohl die Umweltverfügbarkeit und Toxizität von

Chrom maßgeblich von seiner Bindungsform und Wertigkeit abhängt (Höllens und Pomberger 2014). Demzufolge muss das Motto „Abfall ist Rohstoff am falschen Ort“ (Rinschede und Schöne 1991) um den Zusatz „... und in der falschen Form“ erweitert werden.

In diesem Sinne ist das Ziel der Fixierung von Metallen aus wässrigen Lösungen darin zu sehen, diese am falschen Ort (verteilt im Boden-, Grund- oder Abwasser) und in der falschen Form (gelöst, z. T. zudem in einer ökotoxikologisch ungünstigen Spezies) vorliegenden Metalle an den richtigen Ort (konzentriert in metallurgisch verwertbaren Sekundärrohstoffen sowie schließlich in deren Produkten) sowie in die richtige Form (i. d. R. als metallische oder oxidische Phasen) zu überführen. Bei der im Folgenden vorgestellten ferroDECONT-Technologie erfolgt diese Überführung bereits dort, wo die entsprechenden Metalle in der Umwelt verteilt vorliegen, d. h. direkt auf einer Altlast (on-site) oder im Fall der Abwasserbehandlung direkt in einer chemisch-physikalischen Behandlungsanlage beim Abwassererzeuger.

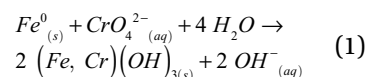
Das ferroDECONT-Verfahren wurde seit 2006 am damaligen Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE), dem heutigen Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) der Montanuniversität Leoben (MUL), im Rahmen des Projekts „In-situ-Sanierung von Chromschäden über Reduktionsprozesse“ entwickelt (Müller 2012, Müller et al. 2014) und mündete 2013 in die Gründung der ferroDECONT GmbH. Die Weiterentwicklung des Verfahrens erfolgt im Rahmen zweier Projekte:

Das Projekt „ChromSan – Weiterführende Untersuchungen zur in-situ Sanierung von Chromschäden über Reduktionsprozesse“ (gefördert im Rahmen der Altlastenforschung durch das Ministerium für ein lebenswertes Österreich über die Kommunalkredit Public Consulting) wird von der Montanuniversität Leoben und der ferroDECONT GmbH durchgeführt und behandelt den Einsatz in der Altlastensanierung. Am Projekt „RECOMET – Recovery of Metals“ (gefördert als Sondierungsprojekt im Rahmen der Förderschiene „Produktion der Zukunft“ durch die FFG), das den Einsatz in der recyclingorientierten Abwasserbehandlung zum Thema hat, ist zudem die AVR Abfallverwertungs- und Rohstoffwiedergewinnungs-Ges.m.b.H. beteiligt.

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Allgemeines

Das ferroDECONT-Verfahren basiert auf der Fixierung gelöster Metalle durch nullwertiges Eisen (Fe(0)) mittels Reduktion und/oder Adsorption und/oder Fällung. Dabei kommen Eisengranalien, ein Nebenprodukt der Eisenerzeugung, zum Einsatz. Diese interagieren in einer Wirbelschicht mit den metallführenden wässrigen Lösungen. Das nullwertige Eisen wird dabei oberflächlich oxidiert, während gelöste Metalle, wie z. B. Cr(VI), reduziert werden. In diesem Fall kommt es zur Bildung eines amorphen Niederschlages gemäß



modifiziert nach (Müller et al. 2014; Palmer und Wittbrodt 1991).

Der Einsatz von nullwertigem Eisen in der Altlastensanierung ist in Form permeabler reaktiver Barrieren bereits länger bekannt, jedoch aufgrund der Passivierung der Oberfläche sowie der Verstopfung der Bodenporen durch die Ausfällungsprodukte wartungsaufwendig (Müller et al. 2014). Das ferroDECONT-Verfahren löst dieses Problem durch seine innovative Wirbelschichttechnologie in Form eines Fließbettreaktors, welcher in einer Pilotanlage auf einem Cr(VI)-belasteten Altstandort in Kärnten bereits erprobt wurde (Müller et al. 2014). Dabei wird kontaminiertes Grundwasser mittels Pumpen gefördert, durch die Anlage geleitet, dort behandelt, und teilweise wieder reinjiziert („Pump & Treat“). Zusätzlich erfolgt durch den Einsatz eines Reduktionsmittels eine In-situ-Behandlung, welche langfristig ein reduzierendes Milieu im Boden erzeugt und den Sanierungserfolg somit nachhaltig sicherstellt. Das ferroDECONT-Verfahren in der Altlastensanierung ist somit ein zweistufiges Verfahren, während es in der Abwasserbehandlung ein einstufiges Verfahren ist.

Im Wirbelschichtreaktor wirkt die stetige Abrasion der Eisengranalien der Passivierung der reaktiven Oberfläche entgegen. Die vom Granulat abgetragenen Korrosionsprodukte werden in einer Schlammfraktion mit den an ihnen adsorbierten und/oder in sie eingebauten Metallen ausgetragen. Der Schlamm kann anschließend über Flockung und eine Kammerfilterpresse von der wässrigen Lösung abgetrennt und einer Ver-

wertung zugeführt werden (Müller et al. 2014). Beim Einsatz in der Abwasserbehandlung erfolgt das Verfahren analog, wobei das Spektrum der zu entfernenden Metalle weit vielfältiger ist. Dabei stehen insbesondere solche Elemente im Vordergrund, die von großer Bedeutung für moderne Anwendungen sind („Technologiemetalle“) und deren Versorgungssicherheit aufgrund der ungünstigen räumlichen Verteilung der derzeit abgebauten Lagerstätten sowie ungünstiger wirtschaftspolitischer Rahmenbedingungen von Versorgungsengpässen und extremen Preisschwankungen bedroht sind. Dies sind die sogenannten „kritischen Metalle“.

Die mit dem ferroDECONT-Verfahren behandelbaren Materialien umfassen somit die wässrigen Anteile des Bodens („Bodenlösung“), das Grundwasser sowie verschiedene Abwässer. Der Schwerpunkt im Projekt RECOMET liegt dabei auf niedrig konzentrierten Spülwässern industrieller Prozesse. Das Verfahren wurde im Bereich der Altlastensanierung erfolgreich im Labor- und Feldversuch für die Entfernung von Cr(VI) eingesetzt. Im Labor wurden synthetische Cr(VI)-haltige Lösungen behandelt, während es sich im Feldversuch um die Bodenlösung und das Grundwasser eines Cr(VI)-belasteten Altstandorts handelte. Die Behandlung der Bodenlösung erfolgte dabei im Rahmen der In-situ-Sanierung durch Zugabe eines Reduktionsmittels, die Behandlung des Grundwassers im Rahmen des Pump-and-treat-Verfahrens durch nullwertiges Eisen. Im Bereich der Abwasserbehandlung wurde das ferroDECONT-Verfahren bisher auf synthetische Lösungen mit kritischen Metallen angewandt, eine Anwendung auf reale Abwässer in einem Wirbelschichtreaktor steht kurz bevor.

## 2.2. Einsatz in der Altlastensanierung

Der Einsatz des ferroDECONT-Verfahrens in der Altlastensanierung wurde an einem Cr(VI)-belasteten Altstandort erprobt. Chrom ist ein chemisches Element, dessen Toxizität und Bioverfügbarkeit stark von seiner Wertigkeit und Bindungsform abhängen. Metallisches, nullwertiges Chrom sowie dreiwertiges Chrom, wie es z. B. in natürlichen Chromerzen und Stahlwerksschlacken vorkommt, ist schwer löslich und nicht toxisch (Barceloux 1999). Bei Säugetieren führte Chrommangel sogar zu Gefäßverengungen, Wachstumsstörungen und Diabetes (Müller 2012). Dagegen ist sechswertiges Chrom, wie es für die

Produktion von Chromgerbsäure für die Ledererzeugung verwendet wurde, sowohl gut löslich als auch höchst toxisch (Barceloux 1999). Die Toxizität besteht sowohl bei dermalen als auch bei oraler Aufnahme und sowohl in akuter als auch in chronischer Weise (Müller 2012). Durch fehlerhaften Umgang mit sechswertigen Chromverbindungen ist in der Vergangenheit an mehreren Industriestandorten Cr(VI) in die Umwelt gelangt. Dies betrifft u. a. Altstandorte von Galvanik-Betrieben (Dichromsäure  $H_2Cr_2O_7$  für die Verchromung), holzverarbeitenden Unternehmen (Cr(VI)-Verbindungen als Imprägnationsmittel) und Gerbereien (Rüdel et al. 2001). Bei der Freisetzung von Cr(VI) in Böden kommt es zu komplexen Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix in Form von Fällungs-, Lösungs- Adsorptions- und Desorptionsprozessen (Palmer und Puls 1996). Ein Beispiel für einen Cr(VI)-kontaminierten Altstandort ist ein Industrieareal in Österreich.

Die Geologie dieses Areals ist durch postglaziale Bändertone gekennzeichnet, die von größeren Flusssedimenten überlagert sind. Die letztgenannten Sedimente bilden dabei den Grundwasserleiter, die darunter liegenden Tone und Schluffe in 19 m Tiefe den Grundwasserstauer. Als anthropogene Anschüttung treten sandige Anschüttungen mit eingelagerten Fremdstoffen und einer Mächtigkeit von 0,5 bis 1,75 m auf (mag. erhard neubauer zt gmbh 2011).

Im Zweiten Weltkrieg kam es durch einen Bombenangriff zu einer Freisetzung von sechswertigen Chromverbindungen in Boden und Grundwasser (Müller 2012). Von 2006 bis 2012 führte die Montanuniversität Leoben das Projekt „In-situ-Sanierung von Chromschäden durch Reduktionsprozesse“ durch und errichtete im Zuge des Projekts eine Pilotanlage an diesem Standort, um das zuvor im Labor entwickelte Verfahren im Feld zu erproben (Müller 2012).

Der Boden („ungesättigte Zone“) des kontaminierten Altstandorts an der Pilotanlage wies nahe der Pilotanlage Konzentrationen von 9 g/kg Cr in den oberen beiden Metern und von rund 4 g/kg im Bereich darunter bis zum Grundwasserpegel in 8 m Tiefe auf (Müller et al. 2014). Die hohen Konzentrationen im Oberboden spiegeln sich auch in der Bildung eigener Cr(VI)-Phasen wider (Abb. 1). Die Löslichkeit derartiger sekundärer Mineralphasen, wie z. B. Chromatit ( $CaCrO_4$ ) sowie von Mischkristallen mit anderen Phasen, wie z. B.  $Ba(S, Cr)O_4$ , bestimmen



**Abb. 1** Cr(VI)-Ausblüfung (gelb) in einer kontaminierten Bodenprobe. (Foto: Peter Müller)

letztlich die Löslichkeit von Cr(VI) (Cornelis et al. 2008).

Aufgrund der relativ hohen Löslichkeit derartiger Phasen ergaben sich auch in den nach DIN 30405-5 hergestellten Eluat-ten Cr(VI)-Konzentrationen von rund 45 bzw. 10 mg/kg Trockensubstanz. Das geförderte Grundwasser ist durch Konzentrationen von bis zu 0,7 mg/L Cr(VI) gekennzeichnet (Müller et al. 2014).

Als erster Schritt zur Verfahrensentwicklung wurden Versuche mit  $Fe^0$ -Festbett-schüttungen im Labor durchgeführt. Diese zeigten hohe Reduktionsraten von Cr(VI), bestätigten jedoch auch das Problem der Passivierung der reaktiven Oberfläche (Müller 2012).

Daraufhin wurde ein  $Fe^0$ -Fließbettreaktor im Labor errichtet. Durch das Fließbett wurden Abrasionsprozesse zwischen den Eisengranalien ausgelöst, die der Passivierung der reaktiven Oberfläche entgegenwirken. Aus einem Behälter wurden 100 L einer Cr(VI)-haltigen Lösung ( $c=2,98$  mg/L Cr(VI)) mit einem Volumenstrom von 15,8 L/min über mehrere Zyklen à ca. 6,3 min durch zwei in Serien geschaltete Reaktoren mit jeweils 5.200 g Eisengranalien gepumpt. Die Lösung wurde nach jedem Zyklus mittels eines 0,45- $\mu$ m-Filters vom Feststoff getrennt und photometrisch auf ihre Cr(VI)-Konzentration hin untersucht (Müller et al. 2014).

In einem dritten Schritt wurden die Erkenntnisse am genannten Altstandort in die Praxis umgesetzt. Dabei wurde zusätzlich auch eine In-situ-Behandlung des Bodens mit einem Reduktionsmittel durchgeführt. Dieses diente dazu, nachhaltig reduzierende Bedingungen im Boden herzustellen und eine Re-Oxidation des reduzierten Chroms langfristig zu vermeiden. Somit lässt sich der Einsatz des Verfahrens in der Altlastensanierung wie folgt beschreiben: Aus einem Förderbrunnen wird Grundwasser in die Be-



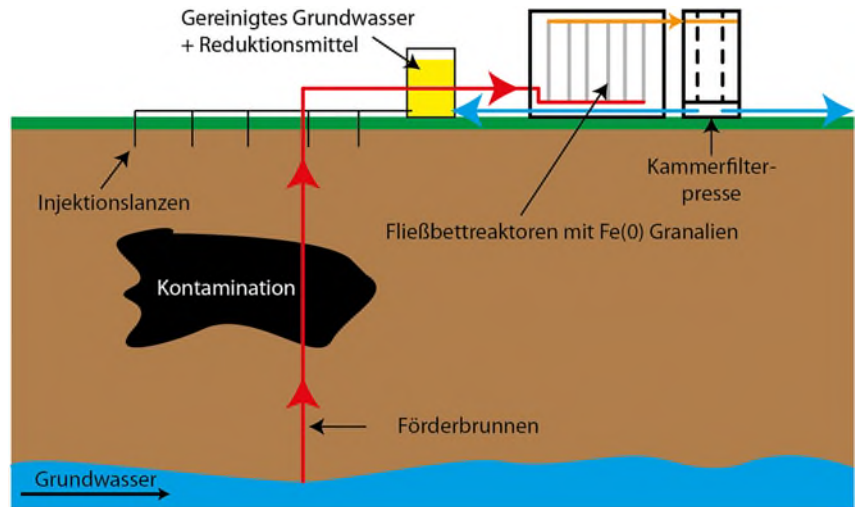
**Abb. 2** Dünnschlamm aus Schrägklärer. (Foto: Peter Müller)

handlungsanlage gepumpt. Dort erfolgt in einer Kaskade von Kolonnen, in denen nullwertiges Eisen eine Wirbelschicht bildet, die Reduktion des toxischen Cr(VI) in ungefährliches Cr(III). Dieses bildet Mischkristalle mit den Korrosionsprodukten des Eisens in Form eines feinen Schlammes (Abb. 2), der durch die Zugabe eines Flockungshilfsmittels leichter mit einem Schrägklärer von der Lösung getrennt werden kann.

Der Schlamm wird dann über eine Kammerfilterpresse entwässert. Bisher wird dieser Schlamm entsorgt, langfristig ist bei hohen Konzentrationen wertvoller Metalle wie z. B. Cr eine Verwertung in der Sekundärmetallurgie denkbar. Somit könnten Altstandorte und Altdeponien mit hohen Metallkonzentrationen saniert und der wertvolle Stahlveredler Chrom, der sich in einer Altlast sowohl am falschen Ort als auch in der falschen Form (nämlich als gelöstes oder adsorbiertes Cr(VI) befindet, im Sinne des „Landfill Mining“ an den richtigen Ort (in die Metallurgie) und in die richtige Form (als ungiftiges Cr(III) und schließlich als Stahl) überführt werden. Das gereinigte Wasser wird teils mit einem Reduktionsmittel versetzt und mittels Injektionslanzen in die ungesättigte Bodenzone injiziert. Der Anlagenzulauf wurde mittels Online-Grundwasseranalytik auf die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, Sauerstoffgehalt und Redoxpotenzial untersucht. Zudem wurde die Cr(VI)-Konzentration photometrisch bestimmt (Müller 2012). Eine schematische Darstellung des Einsatzes des ferroDECONT-Verfahrens in der Altlastensanierung liefert Abb. 3.

### 2.3. Einsatz in der recyclingorientierten Abwasserbehandlung

Im Bereich der Abwasserbehandlung wurden ausgehend von den Erkenntnissen aus der Altlastensanierung Spülwässer aus der Industrie im Hinblick auf



**Abb. 3** Schematische Darstellung des Einsatzes des ferroDECONT-Verfahrens in der Altlastensanierung (Sedlazeck und Höllen 2014)

die Rückgewinnung kritischer Metalle untersucht. Unter kritischen Rohstoffen versteht man solche, die von großer wirtschaftlicher Bedeutung sind und bei denen zusätzlich die Gefahr von Versorgungsengpässen besteht. Daneben gibt es potenziell kritische Rohstoffe, bei denen eine Veränderung der Marktsituation eine Einstufung als „kritisch“ nach sich ziehen könnte (FFG 2012). Folgende Metalle wurden von der EU (Europäische Union 2010) oder der FFG (2012) als (potenziell) kritisch definiert: Be, Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cr, Al, Ga, In, SEE, Ge, Sb, Nb, Ta, W, V, Mo und PGE. Damit wird das ferroDECONT-Verfahren mit vorhandenem Know-how aus der Abwasserreinigung (AVR) im Sinne einer Abkehr von der Abfall- und Zuwendung zur Ressourcenwirtschaft (MUL) adaptiert, um so den Grundstein für spätere F&E-Projekte zur Metallrückgewinnung aus Spülwässern zu legen (Abb. 4).

Diese Methodik dient der Erreichung folgender Ziele:

1. Identifizierung, Quantifizierung und Charakterisierung geeigneter Abwässer,
2. Identifizierung technisch und wirtschaftlich fixierbarer kritischer Metalle,
3. Beschleunigung der Reaktionskinetik durch Optimierung des Strömungsregimes,
4. Minimierung des Chemikalieneinsatzes durch physikalische Phasentrennung,
5. chemische und mineralogische Charakterisierung der Filtrerrückstände.

Damit legt das Projekt wichtige Grundlagen, um kritische Metalle aus der Hochtechnologie aus den Abwässern dieser Betriebe zurückzugewinnen und in die Produktionsprozesse zurückzuführen (Abb. 5).

Im Projekt RECOMET wurden durch Auflösung entsprechender Salze (sowie im Fall von W und Nb durch Verdünnung von Kalibrierstandards) Lösungen mit einer gewünschten Anfangskonzentration von 50 mg/L von jeweils einem Element angesetzt und die Konzentration mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Be, Mg, Ga, In, Nd, Ge, Sb, Nb, Ta, W, V, Mo, Rh) oder Photometrie (Mn, Ni, Co, Zn, Cr, Al) bestimmt. Teilweise ergaben sich jedoch u. a. aufgrund einer unzureichenden Löslichkeit vom Idealwert abweichende Konzentrationen. Rhodium wurde stellvertretend für die Platingruppenelemente (PGE) und Neodym als Vertreter der Seltenerdelemente (SEE) ausgewählt, da die Elemente dieser Gruppen einander sehr ähnlich sind. Diese Lösungen wurden in einem Verhältnis von 1:1 mit Eisengranalien versetzt, sodass sich bei einem durchschnittlichen Granaliendurchmesser und einer angenommenen Kugelform der Partikel eine spezifische Oberfläche von 1,89 cm<sup>2</sup>/g bzw. ein Konzentration-zu-Oberflächen-Verhältnis von 26 µg/cm<sup>2</sup> ergibt. Nach 24 h Reaktionszeit in einem Überkopfschüttler wurden die Eisengranalien bei einer Maschenweite von 2 mm abgesiebt. Durch Reduktions-, Adsorptions- und Fällungsprozesse an den Eisengranalien und nachfolgende Abrasion kam es zur Bildung von Abriebpartikeln im µm-Bereich.

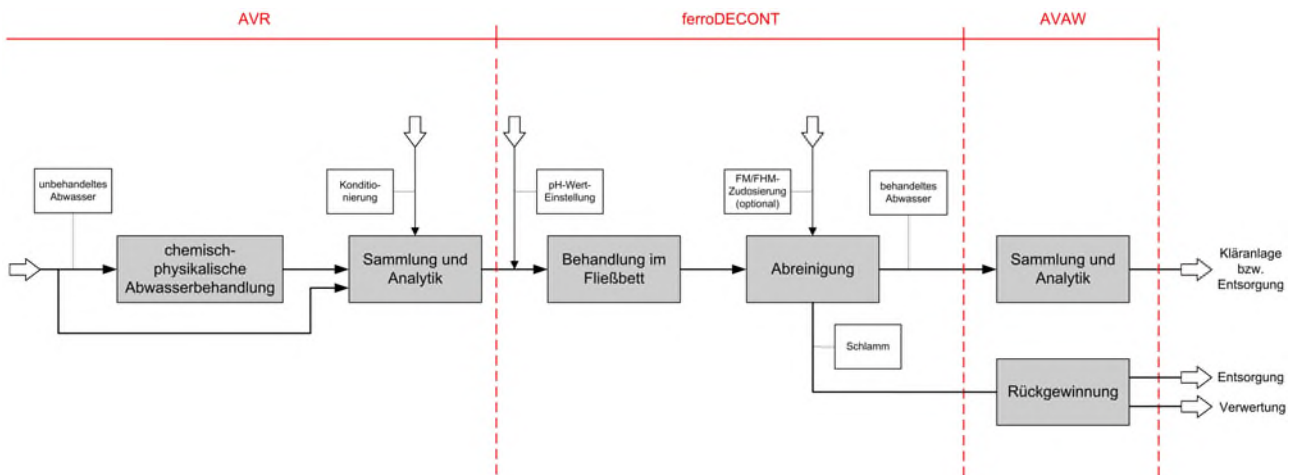


Abb. 4 Projektskizze RECOMET

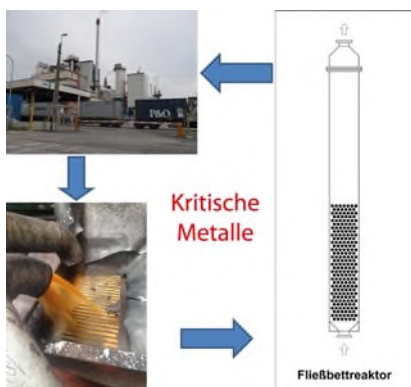


Abb. 5 Rückgewinnung kritischer Metalle aus Abwässern im RECOMET-Projekt

reich. Der durch Korrosion und Abrasion entstandene Schlamm wurde mit einem Blaubandfilter ( $d=2\ \mu\text{m}$ ) sowie einem Cellulosenitratfilter ( $d=0,45\ \mu\text{m}$ ) mittels Wasserstrahlpumpe abfiltriert (Abb. 6). Alle Fraktionen wurden getrocknet, eingewogen und es wurde eine Massenbilanz erstellt.

Basierend auf den Laborergebnissen und der wirtschaftlichen Bedeutung werden bestimmte Elemente ausgewählt und im Sinne eines „Scale-up“ in einer Versuchsanlage behandelt. Am Standort Niklasdorf wird eine Fließbett-Reaktorkaskade errichtet, in der reale Industrierwässer behandelt werden. Die Daten, die in dieser Technikumsanlage gewonnen werden, sollen anschließend die Grundlage für eine großtechnische Umsetzung bilden.

Grundsätzlich werden für die Fließbettreaktor-Tests die Proben in einem Intermediate-Bulk-Container (IBC) angeliefert. Vor Versuchsbeginn werden die Proben chemisch analysiert. Dabei werden die Parameter Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration, Redoxpotenzial und

die jeweiligen Stoffkonzentrationen bestimmt. Gegebenenfalls wird der pH-Wert durch Zudosierung von Säure bzw. Lauge eingestellt. Anschließend wird die Probe mithilfe einer Pumpe durch eine Kaskade in Serie geschalteter Fließbettreaktoren gepumpt. Der Volumenstrom wird je nach gewünschtem Fließregime, welches für den Mischprozess und die Abrasion der Oberfläche ausschlaggebend ist, eingestellt. Durch das Durchströmen dieser Eisengranulatschüttung entgegen der Schwerkraft bildet sich eine Wirbelschicht aus. Durch diesen Effekt wird eine gute Durchmischung von Probe und Eisenpartikeln erzielt, was zum intensiven Kontakt von in der Probe gelösten Stoffen und dem Reaktionspartner (nullwertiges Eisen) führt. Unerwünschter Austrag von Partikeln wird durch die Installation eines Rückhaltesystems vermieden. Der Abrieb der Eisenpartikel und feste Reaktionsprodukte werden nach Durchströmung des Fließbettes von der Probe separiert und in einem eigenen Behälter gesammelt. Die Probe wird in einen zweiten IBC geleitet,



Abb. 6 Abtrennung rückgewonnener kritischer Metalle mittels Filtration ( $0,45\ \mu\text{m}$ )

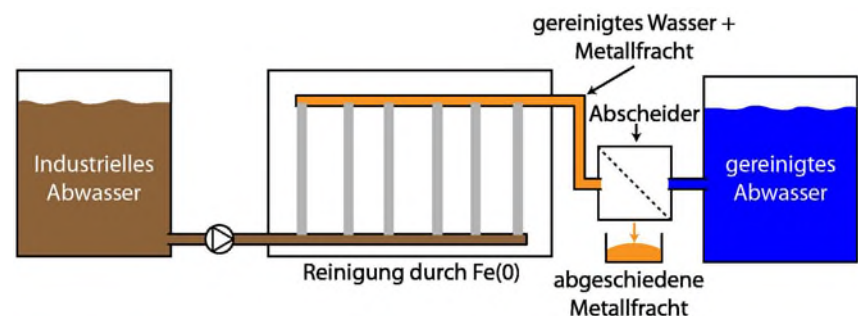


Abb. 7 Pilotanlage zur recyclingorientierten Abwasserreinigung

um dort nach erfolgter Behandlung erneut chemisch analysiert zu werden (Abb. 7).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Einsatz in der Altlastensanierung

Der Altstandort, an dem der Einsatz des ferroDECONT-Verfahrens in der Altlastensanierung erprobt wurde, war zum Zeitpunkt der Errichtung der Pilotanlage bereits gut untersucht. Zwischen 1987 und 1997 wurden wiederholt Cr(VI)-Konzentrationen oberhalb des Maßnahmenschwellenwertes von 50 mg/L (ÖNORM S 2088-1) im Grundwasser gemessen. In den Jahren 1999 und 2000 wurden 49 Bohrungen abgeteufelt, die eine rund zehnfache Überschreitung des Prüfwertes für die Gesamtkonzentration an Chrom im Boden von 500 mg/kg lieferten. Aufgrund dieser Bohrungen wurde eine Fläche von rund 250 m<sup>2</sup> als Schadenszentrum definiert. Grundwasseruntersuchungen zeigten, dass sich die Chromkonzentration ausgehend vom Schadenszentrum bis über den südlichen Rand des Altstandorts hinaus ausgebreitet hat, was einer Entfernung von mehr als 450 m entspricht. Untersuchungen aus den Jahren 2006 und 2007 bestätigten im Wesentlichen die Kontamination des Grundwassers, jedoch nicht die Cr(VI)-Belastungen des Bodens und seines Eluats. Das Standortmodell wurde daher im Hinblick auf Ausmaß und räumliche Verteilung der Kontamination adaptiert.

Der Einsatz des ferroDECONT-Verfahrens in der Altlastensanierung führ-

te zu vielversprechenden Ergebnissen. Die Cr(VI)-Konzentration in den Laborversuchen im Fließbett konnte durch die Verwendung zweier hintereinander geschalteter Reaktoren nach nur sieben Zyklen von 2,98 mg/L auf unter die Nachweisgrenze von 0,05 mg/L gesenkt werden, was einer Entfernung von mehr als 98% des gelösten Cr(VI) entspricht. Dieser Behandlungserfolg geht weit über das in vergleichbaren Studien mit Festbettreaktoren (Chen et al. 2008) erzielte Maß hinaus. Die Reaktorkaskaden wurden zudem einem Chromat-Stresstest unterzogen, um die maximal behandelbare Chromatkonzentration im Zulauf zu bestimmen. In einem siebenstündigen Dauertest zeigte sich, dass bei einem kontinuierlichen Durchsatz von 3,5 L/s Wasser mit Konzentrationen von bis zu 0,73 mg/L Cr(VI) gut behandelt werden konnten (Abb. 8):

Aufgrund der guten Ergebnisse der Laborversuche wurde im Folgenden auf einer Fläche, unter der eine starke Cr(VI)-Belastung festgestellt wurde, eine Pilotanlage errichtet. Zur Beweissicherung war es erforderlich, die Bodenlösung regelmäßig zu beproben. Zu diesem Zweck wurden Unterdruckstationen errichtet, mit denen aus unterschiedlichen Tiefen (1 m, 2,5 m und 4 m) Proben entnommen werden konnten. Der Grundwasserpegel wurde um den Förderbrunnen abgesenkt, um einen Zustrom zur Behandlungsanlage zu gewährleisten und eine Ausbreitung der Kontamination zu verhindern. Der entstehende Grundwasserpegel und eine eventuelle Ausbreitung

der Kontamination wurden über die Beprobung von vier Beweissicherungspiegeln überwacht.

Die Injektion des Reduktionsmittels hatte im Feldversuch zwei Effekte: Einerseits wurde das gelöste Cr(VI) wie gewünscht zu ungiftigem Cr(III) reduziert. Andererseits entstanden als Produkte dieser Redoxreaktion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Anionen, welche ein Gleichgewicht mit den an die Bodenmatrix adsorbierten CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Anionen ausbildeten. Dadurch kam es zur Ausbildung einer Desorptionsfront, die sich in Richtung Grundwasser bewegte (Müller 2012). Dieses strömte jedoch aufgrund des Grundwassertrichters dem Förderbrunnen zu, sodass eine Ausbreitung der Kontamination vermieden wurde. Vielmehr wurde das gefördert Grundwasser mit dem ferroDECONT-Verfahren im Fließbettreaktor behandelt, wobei die Cr(VI)-Konzentration im Ablauf der Anlage stets unter der Bestimmungsgrenze der Analyseprobe von 0,05 mg/L lag (Müller 2012). Im Laufe des Feldversuchs wurden knapp acht Porenvolumina des kontaminierten Bodens ausgetauscht. Die Untersuchungen an Bohrkernen zeigen, dass dadurch im besonders stark kontaminierten Oberboden 88% und in den darunterliegenden Horizonten bis zu einer Tiefe von 6 m immerhin 74% des vorhandenen Cr(VI) entfernt wurden. Die Gesamtkonzentration an Chrom bewegte sich aufgrund der Desorption adsorbierter CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Anionen, die nachfolgend durch die Wirkung des Reduktionsmittels in unschädliche Cr(III)-Verbindungen umgewandelt wurden, nach unten. Unmittelbar oberhalb des Grundwasserpegels hatte sich während der Behandlung noch kein reduzierendes Milieu ausgebildet, sodass der Behandlungserfolg in diesem Bereich noch ausbaufähig ist (Abb. 9).

#### 3.2. Einsatz in der recyclingorientierten Abwasserbehandlung

Erste Ergebnisse der Laborversuche zeigen, dass das ferroDECONT-Verfahren auch für die recyclingorientierte Abwasserbehandlung großes Potenzial besitzt: Nahezu alle kritischen Metalle konnten mittels nullwertigem Eisen in ersten Versuchen zurückgewonnen werden. Es konnten mehr als 99% des gelösten Ge, Be, Sb, Zn, Cr, W, Ni, V, Co, Ta und Rh aus der Lösung entfernt werden (Abb. 10). In, Nd, Al, Mo, Nb und Ga sind in der Lösung nach Versuchsende selbst mittels ICP-MS nicht mehr nachweisbar.

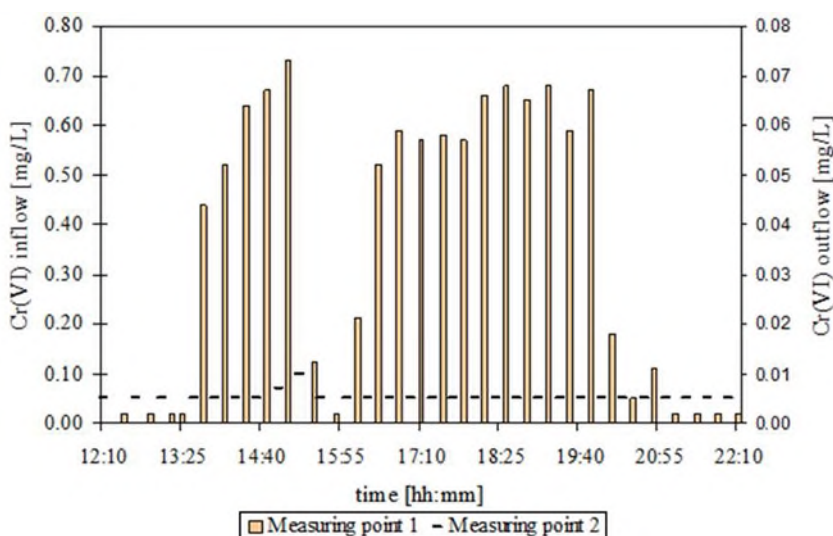


Abb. 8 Ein- und Ausgangskonzentrationen von Cr(VI) bei kontinuierlichem Betriebsmodus ( $q=3,5$  L/s) (Müller und Lorber 2012)

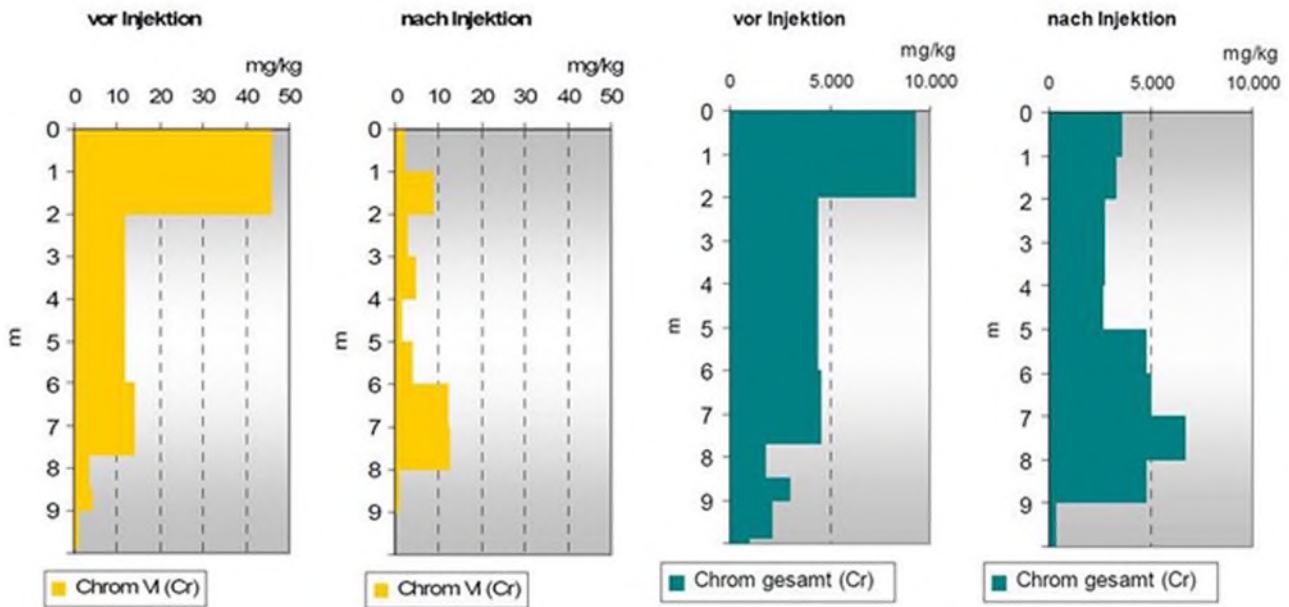


Abb. 9 Cr-Verteilung über das Bodenprofil vor und nach dem ersten Feldversuch in der ungesättigten Bodenzone (Müller et al. 2012)

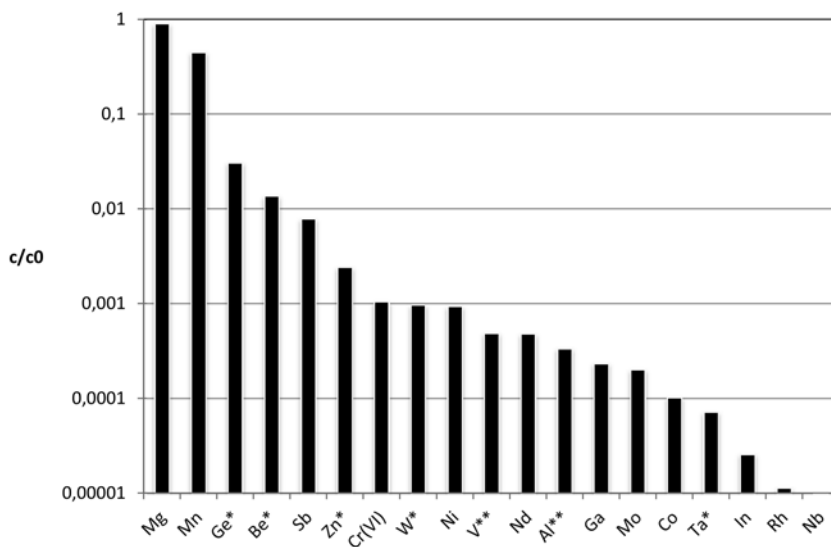


Abb. 10 Relative Konzentrationsabnahme der gelösten kritischen Metalle nach 24 h im Überkopfschüttler mit nullwertigem Eisen (\*  $c_0 < 30$  mg/L, \*\*  $c_0 > 70$  mg/L, sonst  $30 \text{ mg/L} < c_0 < 70 \text{ mg/L}$ )

Abbildung 10 zeigt das Konzentrationsverhältnis vor und nach dem Versuch. Dabei werden für die Elemente In ( $< 0,001$  mg/L), Nd ( $< 0,02$  mg/L), Mo, ( $< 0,01$  mg/L) Nb ( $< 0,0005$  mg/L) und Ga ( $< 0,01$  mg/L) sowie für Cr(VI) ( $< 0,05$  mg/L) die Bestimmungsgrenzen als Endkonzentrationen herangezogen. Dies bestätigt die Ergebnisse der Literaturstudie, geht jedoch darüber hinaus: Eine wesentliche neue Erkenntnis liegt

in der hohen Entfernungsrates ( $> 99\%$ ) von Ga und Ta mittels nullwertigem Eisen aus Abwässern. Nur im Falle von Mg und Mn ist die Rückgewinnung mit der angewandten Methode wenig erfolgversprechend. Erste Zeitreihenanalysen, bei denen nach definierten Reaktionszeiträumen die Konzentration in der Lösung bestimmt wurde, lassen es zudem wahrscheinlich erscheinen, dass die Reaktion keinesfalls die bisher veranschlagten 24 h

benötigt, sondern weit schneller abläuft, was im Hinblick auf eine wirtschaftliche Anwendung von größter Bedeutung ist.

Die bisherigen Ergebnisse lassen keine Rückschlüsse auf die reaktionsbestimmenden Parameter zu. Somit sind weitere Untersuchungen erforderlich, um die unterschiedliche Effizienz der Rückgewinnung kritischer Metalle mit dem gegenständlichen Verfahren wissenschaftlich fundiert zu erklären und auf elementare Parameter wie Ionenradius und -ladung, Dehydrationsenergien der Ionen, pH-Wert und Oberflächenbeschaffenheit der sich bildenden Korrosionsprodukte zurückzuführen. Dabei ist auf die konkrete Spezies der betreffenden Elemente in der Lösung in Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit der Korrosionsprodukte des Eisens Rücksicht zu nehmen, welche maßgeblichen Einfluss auf die Fixierung der gelösten kritischen Metalle haben sollten. Gegenstand weiterer Untersuchungen wird zudem sein, in welcher Form die fixierten Metalle vorliegen. Grundsätzlich kommt dabei die Adsorption an den Oberflächen der Korrosionsprodukte ebenso in Betracht wie die Ausbildung eigener Phasen oder der Einbau in die Struktur der Korrosionsphasen. Insbesondere im Hinblick auf die Anwendung des Verfahrens auf polymetallische Abwässer wird zu klären sein, ob mehrere fixierte Metalle in derselben oder in unterschiedlichen Phasen auftreten, da dies eine erforderliche Auf-

trennung in nachfolgenden Verfahrensschritten maßgeblich beeinflusst.

Ein weiterer Faktor bei der Interpretation der Ergebnisse ist die Variation des pH-Wertes aufgrund der unterschiedlichen eingesetzten Metallsalze. Daher wird in weiteren Versuchen mit ausgewählten Elementen (Mo, V, Nb, Co, Ni, Nd) der pH-Wert entsprechend eingestellt werden, sodass sein Einfluss auf die Verfahrenseffizienz bestimmt werden kann und letztendlich bei der technischen Anwendung des Verfahrens entsprechende Reagenzien hinzugefügt werden können.

Der Abrieb der Eisengranalien betrug für die Versuche mit In, Nd, Mo, Be und Mg rund 0,3 M.-%, für Sb und Ga rund 0,4%, für Co, Ta, Nb, Ge und Rh rund 0,5 M.-%, für W sogar 0,6 M.-%. Daraus ergeben sich zu erwartende Konzentrationen der kritischen Metalle von 1-1,7 M.-%. Vergleicht man diese Werte beispielsweise mit den In-Gehalten in natürlichen Erzen, insbesondere im Sphalerit (ZnS) (Cook et al. 2011), so sind die im Projekt erzeugten Konzentrationen als überdurchschnittlich reich einzustufen. Im Falle der Versuche mit In, Nd, Sb, Nb, Rh, Ta und Be sind rund ein Drittel des Schlammes feiner als 2 µm, im Falle von Ge, Ga, Al, Co, Mg, Mo und W ein deutlich geringerer Anteil. Entsprechend dem hohen und stark schwankenden Anteil von Partikeln <2 µm wurden unterschiedlich lange Filtrationszeiten von einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden beobachtet. Im Hinblick auf die Anwendung stellt die geringe Korngröße metallführender Partikel eine technische Herausforderung dar, der entweder durch eine mehrstufige Filtration, durch hohe Filtrationsdrücke oder durch die Zugabe von Flockungshilfsmitteln begegnet werden könnte.

In späteren Versuchen werden Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Elementen untersucht und schließlich auch reale Industrieabwässer

ausgewählter Betriebe, welche kritische Metalle verarbeiten, einer Behandlung unterzogen. Aufbauend auf diesen Laborversuchen wird eine Technikumsanlage errichtet werden. Dabei wird wie bereits bei der Altlastensanierung die Fließbetttechnologie zum Einsatz kommen. Dadurch können die Reaktionskinetik beschleunigt, der Durchsatz erhöht und realistische Versuchsbedingungen erreicht werden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das ferroDECONT-Verfahren basiert auf der Fixierung gelöster Metalle mittels Reduktion und/oder Adsorption und/oder Fällung an nullwertigem Eisen in einer Wirbelschicht. Aufgrund der Vielzahl der fixierbaren Metalle bietet sich ein weites Spektrum von Anwendungsfeldern, sowohl in der Altlastensanierung als auch in der recyclingorientierten Abwasserbehandlung.

Im Bereich der Altlastensanierung wird das Verfahren, das sich bei der Behandlung der ungesättigten Bodenzone bewährt hat, nun auf die gesättigte Bodenzone übertragen. Hydrogeologisch-hydrogeochemische Modellierungen der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Konzentration der Cr-Spezies sollen eine Abschätzung des zeitlichen Rahmens einer Sanierung ermöglichen. Langfristig scheint auch im Bereich der Altlastensanierung die Anwendung der Technologie auf andere Elemente als Chrom, z. B. Arsen, möglich.

Im Bereich der Rückgewinnung kritischer Metalle aus dem Abwasser zeigen erste Ergebnisse, dass selbst unter einfachsten Bedingungen die große Mehrzahl der kritischen Metalle effizient aus der Lösung entfernt und einer Verwertung zugeführt werden können. Bei der Berücksichtigung technologischer und rohstoffwirtschaftlicher Aspekte er-

scheint insbesondere die Rückgewinnung von Mo, V, Co, Ni, Nd und Nb aussichtsreich. Aus diesen Gründen wird in einem nächsten Schritt für diese ausgewählten Elemente der Einfluss des pH-Wertes, des Festkörper-Lösungs-Verhältnisses und der Ausgangskonzentration untersucht werden, wobei der Reaktionszeitraum zur Erhöhung der Effizienz verkürzt wird.

Die genannten Elemente treten z. B. in den Abwässern von Schleifmittelproduzenten (Nd), Stahlwerken (Mo, V, Nb), Leiterplattenherstellern (Ni) und der Textilindustrie (Co) auf. Diese Bandbreite an Industriezweigen verbunden mit der zunehmenden Bedeutung des Recyclings und der durch politische Instabilität und den steigenden Eigenbedarf der Förderländer bedrohten Versorgungssicherheit verdeutlichen das Potenzial dieses Verfahrens. Zudem ist zu beachten, dass viele kritische Metalle, insbesondere die SEE, bisher nicht im Fokus der Abwasserbehandlung standen, da diese in den üblichen Konzentrationen keine negativen Umweltauswirkungen haben, sodass keine Grenzwerte für die Einleitung in Kläranlagen und Gewässer existieren. Somit gibt es auch keine standardmäßig eingesetzten Technologien für deren Rückgewinnung aus Abwässern, was den Innovationsgrad des Verfahrens aufzeigt.

Weitergehende Untersuchungen werden sowohl die Mechanismen der Rückgewinnung auf einer grundlegenden Ebene besser verständlich machen und die Wechselwirkung verschiedener Metalle eruieren als auch die verfahrenstechnischen Parameter im Hinblick auf eine effiziente Anwendung optimieren. Somit wird das Projekt „RECOMET - Recovery of Metals“ die Grundlagen legen, um mittelfristig die Recyclingquoten kritischer Metalle zu erhöhen und die Versorgungssicherheit der österreichischen Wirtschaft insgesamt, insbesondere jedoch von Hochtechnologieunternehmen, zu gewährleisten.

## Literatur

**U. Kolitsch und A. Pring:** Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, Bd. 96, Nr. 2, p. 67, 2001. Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Deponieverordnung, 2008.

**D. Höllen und R. Pomberger:** Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken, in: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle - Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, Berlin, 2014.

**A. Rinschede und H. Schöne:** Abfall ist „Rohstoff“ am falschen Ort, *Technische Rundschau*, Bd. 83, Nr. 2, pp. 36-38, 1991.

**P. Müller, K. E. Lorber, R. Mischitz und C. Weiß:** Implementation of fluidized granulated iron reactors in a chromate remediation process, *Science of the Total Environment*, Bd. 485-486, pp. 748-754, 2014.

**C. Palmer und P. Wittbrodt:** Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites, *Environmental Health Perspectives*, Nr. 92, pp. 25-40, 1991.

**D. Barceloux:** Chromium, *Clinical Toxicology*, Bd. 37, Nr. 2, pp. 173-194, 1999.

**P. Müller:** In-Situ Sanierung von Chromschäden durch Reduktionsprozesse, 2012.

**H. Rüdell, W. Hammel und A. Wenzel:** Verteilung und Wirkung von Cr(VI) am Beispiel unterschiedlich belasteter Böden. Forschungsbericht 29873247, Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmalenberg, 2001.

**C. Palmer und R. Puls:** Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils, *EPA Groundwater Issue*, Bd. EPA/540/5-94/505, 1996.



**mag. erhard neubauer zt gmbh:** Forschungsprojekt Nr. A420011 In-Situ Sanierung von Chromschäden durch Reduktionsprozesse. Untergrundmodell & Versuchsdurchführung, Graz, 2011.

**G. Cornelis, C. Johnson, T. van Gerven und C. Vandecasteele:** Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review, *Applied Geochemistry*, Bd. 23, pp. 955-876, 2008.

**K. P. Sedlazeck und D. Höllen:** Altlastensanierung und Metallrückgewinnung aus Abwässern, in: *WerWasWo 2014*, Leoben, 2014.

**FFG:** Definition: Kritische Rohstoffe und Potentiell Kritische Rohstoffe mit Bezug zu Österreich, 2012.

**Europäische Union:** Defining Critical Raw Materials, 2010.

**S. Chen, B. Hsu und L. Hung:** Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor, *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 152, Nr. 3, pp. 1092-1097, 2008.

**P. Müller und K. Lorber:** Innovative Remediation Method for Cr(VI)-Contaminated Sites: Application of Fluidized Iron for Chromate Reduction in Effluents, in: 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, 2012.

**P. Müller, K. Lorber, R. Mischitz, M. Schubernig, R. Leitner, S. Hohl, J. Novak und A. & Kubicek:** In-Situ Sanierung von Chromschäden durch Reduktionsprozesse, BMLFUW (Hrsg.), Wien, 2012.

**N. Cook, C. Ciobanu und T. Williams:** The mineralogy and mineral chemistry of indium in sulphide deposits and implications for mineral processing, *Hydrometallurgy*, Bd. 108, pp. 226-228, 2011.

**P. Müller:** Verfahrensentwicklung einer chemikalienfreien Chromatreduktion mit Fe<sub>0</sub>-Partikeln. Poster ÖWAV-Tagung, Linz, 2012.