

BMUB-UMWELTINNOVATIONSPROGRAMM  
Abschlussbericht zum Vorhaben

■ **Optimierung der Ammoniummetawolframat-Konzentrierung über  
Umkehrosmose (AMW-OSMO)**

■  
KfW-Az: NKa3 – 3334

Zuwendungsempfänger(-in)

H.C. Starck Tungsten GmbH

■ Umweltbereich

■  
Wasser/Abwasser/Ressourcen/Klimaschutz

Laufzeit des Vorhabens

(19.09.2018 bis 30.09.2020; verlängert bis 31.12.2023)

Autoren

■ Dr. Armin Olbrich  
■ Dr. Julia Meese-Marktscheffel  
■ Dr. Andreas Wittig  
■ Johanna Köthe  
■ Dr. Hagen Poddig

Gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau  
und  
Reaktorsicherheit

(31. August 2023)

## Berichts-Kennblatt

<b>Aktenzeichen UBA:</b>	<b>Projekt-Nr.:</b> KfW-Az: NKa3 - 3334
<b>Titel des Vorhabens:</b> Optimierung der Ammoniummetawolframat-Konzentrierung über Umkehrosmose (AMW-OSMO)	
<b>Autoren (Name, Vorname):</b> Dr. Armin Olbrich Dr. Julia Meese-Marktscheffel Dr. Andreas Johanna Köthe Dr. Hagen Poddig	<b>Vorhabenbeginn:</b> 19.09.2018
	<b>Vorhabenende (Abschlussdatum):</b> 30.09.2023
<b>Zuwendungsempfänger/-in (Name, Anschrift):</b> H.C. Starck Tungsten GmbH Im Schleeke 78-91 38642 Goslar	<b>Veröffentlichungsdatum:</b> 25.06.2020
	<b>Seitenzahl:</b> 27
<b>Gefördert im BMUB-Umweltinnovationsprogramm des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit.</b>	
<b>Kurzfassung:</b> <p>Ziel des Vorhabens war es, einen großtechnischen Prozess zur Herstellung von Ammoniummetawolframat (kurz AMW) energetisch zu optimieren, um Kosten zu sparen und gleichzeitig den CO<sub>2</sub>-foot-print des Produktes nachhaltig zu verbessern. AMW wird aus wässrigen Lösungen durch Kühlkristallisation in besonders reiner Form als Dihydrat auskristallisiert. Es zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Wasserlöslichkeit aus, die bei höheren Temperaturen noch bedeutend steigt. Im Herstellprozess fällt das AMW zunächst als sehr verdünnte Lösung an, die daher durch Entfernen von Wasser zunächst aufkonzentriert werden muss, bevor die Kristallisation durch Temperaturabsenkung angewendet werden kann. Für die Entfernung des Wassers wurde bis zur Umsetzung des Vorhabens die Destillation eingesetzt. Die dafür benötigte thermische Energie wurde der Lösung über Wärmetauscher aus kondensierendem Prozessdampf zugeführt. Unter Berücksichtigung von Wirkungsgraden, Verlusten und Kreislauf-führungen, resultierte ein hoher spezifischer Energieverbrauch für das Produkt. Ziel des Vorhabens war es somit, die Wasserverdampfung durch Abtrennung mittels einer Hochdruckumkehrosmose zu substituieren, um den hohen spezifischen Energieverbrauch bedeutend zu senken. Nach erfolgreichen Versuchen im Labor und an einer Pilotanlage wurde die Produktionsanlage errichtet und in Betrieb genommen. Die Anlage wurde bislang über einen Zeitraum von 2 Jahren unter Produktionsbedingungen erfolgreich betrieben. Während dieser Zeit sind keine dauerhaften Einbußen der Membranperformance festgestellt worden.</p>	

Verglichen mit der Verdampfung der äquivalenten Menge Wasser konnte durch die Hochdruckumkehrosiose eine Einsparung von über 97% der Energie erzielt werden. Vergleicht man den Prozess vor und nach der Einführung der Hochdruck-Umkehrosiose-Anlage kommt es zu einer Einsparung von 974 kg CO<sub>2</sub>-Äq pro t AMW bzw. sogar 1021 kg CO<sub>2</sub>/t AMW bei Verwendung von ausschließlich grünem Strom.

**Schlagwörter:**

Hochdruckumkehrosiose, Energieeinsparungen, Carbon Footprint

**Anzahl der gelieferten Berichte**

**Papierform:**

Elektronischer Datenträger: 1

**Sonstige Medien:**

Veröffentlichung im Internet unter [www.hcstarck.com](http://www.hcstarck.com) am 17.09.2021.

## Report Coversheet

<b>Reference-No. Agency:</b>	<b>Federal Environment</b>	<b>Project—No.:</b> KfW-Az: NKa3 - 3334
<b>Report Title:</b> Optimization of ammonium meta tungstate concentrating via reverse osmosis (AMW-OSMO)		
<b>Authors (Family Name, First Name):</b> Dr. Armin Olbrich Dr. Julia Meese-Marktscheffel Dr. Andreas Wittig Johanna Köthe Dr. Hagen Poddig		<b>Start of project:</b> 19.09.2018
		<b>End of project:</b> 30.09.2023
<b>Performing Organisation (Name, Address):</b> H.C. Starck Tungsten GmbH Im Schleeke 78-91 38642 Goslar		<b>Publication Date:</b> 25.06.2020
		<b>No. of Pages:</b> 27
<b>Funded in the Environmental Innovation Programme of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety.</b>		
<p><b>Summary:</b></p> <p>Target of this project was the energetic optimization of a production process for ammonium meta tungstate (AMT). Pure solid <math>APT \cdot 2H_2O</math> crystals are obtained by cooling down concentrated aqueous solutions, due to the strong temperature dependence of its solubility. According to the chemical production process, AMT evolves from a precursor initially as diluted solution, that needs to be concentrated by removal of water. In the old process this was done by evaporation and heat absorption from condensing steam via heat exchanger.</p> <p>To save energy and cost and to protect the environment by lowering the <math>CO_2</math> footprint, alternatives for removal the water have been considered. Besides improved cooling including heat pumps, the high-pressure reverse osmosis seemed to be most effective method for that. After first lab tests and pilot trials, a reverse osmosis production plant was built. The process was successfully running for 2 years: membrane winding modules were opened, and no damage could be observed. Compared to evaporating, high pressure reverse osmosis saved over 97% of the energy. This corresponds to a saving of 974 kg <math>CO_2</math> eq per t AMW or even 1021 kg/ t AMW, using green electricity exclusively.</p>		
<p><b>Keywords:</b></p> <p>Highpressure reverse osmosis, energy savings, carbon footprint</p>		

# INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung .....	1
1.1 Kurzbeschreibung des Unternehmens und ggf. der Projektpartner .....	1
1.2. Ausgangssituation .....	2
2. Vorhabenumsetzung.....	5
2.1 Ziel des Vorhabens.....	5
2.2 Technische Lösung (Auslegung und Leistungsdaten).....	5
2.3 Umsetzung des Vorhabens .....	5
2.4 Behördliche Anforderungen (Genehmigungen).....	7
2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten .....	7
2.6. Konzeption und Durchführung des Messprogramms .....	8
3. Ergebnisdarstellung zum Nachweis der Zielerreichung .....	9
3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung .....	9
3.2. Stoff- und Energiebilanz .....	12
3.3. Umweltbilanz .....	14
3.4. Wirtschaftlichkeitsanalyse .....	14
3.5. Technischer Vergleich zu konventionellen Verfahren .....	15
4. Übertragbarkeit.....	18
4.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung.....	18
4.2 Modellcharakter / Übertragbarkeit (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/der Anlage/des Produkts).....	18
5. Zusammenfassung / Summary.....	20
5.1 Zusammenfassung: .....	20
5.2 Summary: .....	21
6. Literatur.....	23
7. Anhang.....	24
7.1 Pressemitteilung H. C. Starck Tungsten GmbH .....	24

# 1. Einleitung

## 1.1 Kurzbeschreibung des Unternehmens und ggf. der Projektpartner

Die H.C. Starck Tungsten GmbH (nachfolgend „H.C. Starck Tungsten“) mit Sitz in Goslar, produziert aus Recyclingmaterialien und Erzen hochleistungsfähige Pulver des Refraktär-Metalls Wolfram und dessen Verbindungen nach kundenspezifischen Vorgaben, z.B. für den Maschinen- und Werkzeugbau, die Automobil- und Energieindustrie, Luftfahrt, sowie die Chemische Industrie. Das Unternehmen beschäftigt weltweit 550 Mitarbeiter.

Konkrete Produktbeispiele sind:

- Wolframcarbidpulver für Hartmetallwerkzeuge und Verschleißteile
- Wolframcarbid- und Wolframschmelzcarbidpulver für Öl- und Gasbohrer
- Wolframmetallpulver für Schwermetalllegierungen
- Wolframchemikalien als Vorstoffe für Katalysatoren für die Petrochemie oder als Additiv für Aktivmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien

Im Recycling und der chemischen Aufbereitung von Wolfram ist das Unternehmen weltweit führend. Trotz der schwierigen wettbewerblichen Situation und einem hohen Preisdruck bedingt durch die teilweise unter Marktpreisen anbietenden asiatischen Mitbewerber, kann sich H.C. Starck Tungsten durch die konsequente Weiterentwicklung der Recycling-Aktivitäten und -kompetenz in einem schwierigen Marktumfeld behaupten. Diese Kompetenz basiert auf langjähriger Entwicklungsarbeit, denn das Recycling und die Verarbeitung von Wolfram ist technisch sehr anspruchsvoll und ressourcenintensiv.

Wolfram wird über einen mehrstufigen Prozess aus wolframhaltigen Hart- und Weichschrotten zurück-gewonnen. Abbildung 1 zeigt den Ablauf des Recyclingprozesses von Wolframmetallschrotten und der anschließenden chemischen Aufbereitung (Reinigung, Solventextraktion, Kristallisation und Kalzination) der im Recyclingprozess gewonnen Natriumwolframatlösung ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) über die Zwischenstufe Ammoniumparawolframat (APW) zu Wolframoxid bzw. auch Ammoniummetawolframat (AMW) Die in der Abbildung rot gekennzeichneten Prozessschritte stehen dabei im Fokus des vorliegenden Vorhabens.

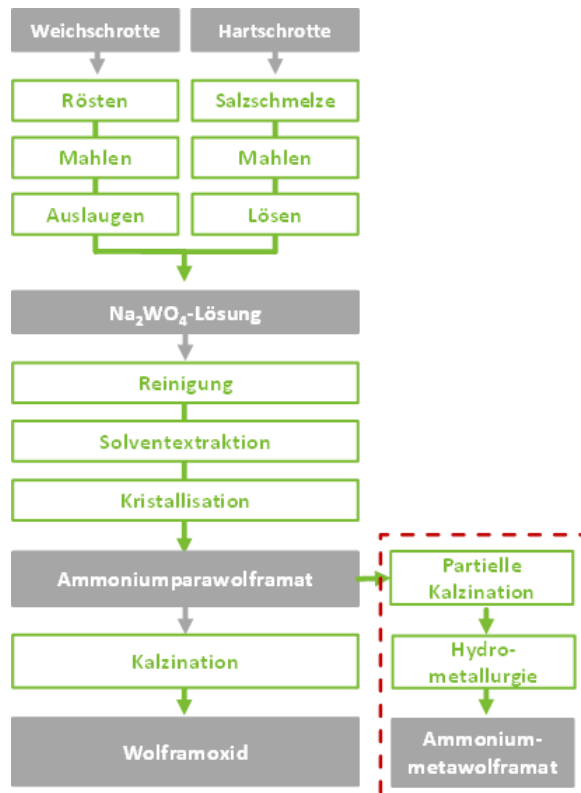


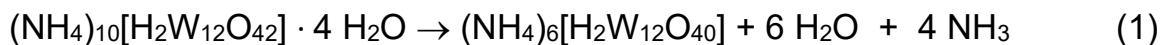
Fig. 1 Wolfram Pulver – Prozessfluss Recycling- und Chemieanlage, H.C. Starck

H.C. Starck Tungsten verfolgt bereits heute und auch zukünftig das Ziel, Produktionsprozesse und den Einsatz von Materialien zunehmend umweltfreundlicher zu gestalten, um einen Beitrag zur Reduktion von schädlichen Umwelteinflüssen zu leisten.

## 1.2. Ausgangssituation

Neben Wolframcarbid- und Wolframmetallpulver produziert HCS-Tungsten auch die sogenannten Wolfram-Chemicals wie Wolframsäure und insbesondere auch Ammoniummetawolframat (kurz AMW) als hydratisiertes Salz  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Beide Wolfram-Chemicals sind z.B. wichtige Katalysatorvorstoffe. Zum Einsatz in der Katalyse wird die in Wasser unlösliche Wolframsäure in überschüssigem Ammoniak zu Ammoniumwolframat  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  aufgelöst, um mit der erhaltenen Lösung Trägermaterialien zu tränken und nach Verdampfung von Wasser und Kalzination fein verteiltes Wolframoxid als katalytisch wirksame Komponente auf dem Trägermaterial zu erhalten. Im Gegensatz zur Wolframsäure zeichnet sich Ammoniummetawolframat durch eine außerordentlich hohe Löslichkeit in Wasser (ca. 1700 g/l bei Raumtemperatur) aus. Dadurch wird es zu einem besonders geeigneten Ausgangsmaterial für die angesprochenen wolframhaltigen Trägerkatalysatoren. Seine Herstellung ist aufwändiger und bisher auch energieintensiver als die von Wolframsäure, kommt jedoch ohne zusätzliche Hilfsstoffe wie Mineralsäuren und nicht unbedingt erwünsch-

ten Nebenprodukten aus. Ausgangsstoff für seine Herstellung ist Ammoniumparawolframat (APW) als Tetrahydrat  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Trotz der auf den ersten Blick ähnlichen Formel unterscheidet es sich fundamental von AMW, da seine Löslichkeit in Wasser sehr gering ( $<30$  g/l) ist. Um APW in AMW umzuwandeln, erfolgt in einem ersten Schritt eine partielle Kalzination bei mäßigen Temperaturen  $<300^\circ\text{C}$ , gemäß der Bruttoreaktionsgleichung (1):



Entweichendes Ammoniak wird in den Produktionskreislauf zurückgeführt und der erhaltene Feststoff wird anschließend einer Wasserlaugung zugeführt. Die angegebene Reaktionsgleichung entspricht dem Idealzustand, in der Praxis kann es vorkommen, dass partiell überkalziniert wird und sich unlösliche Wolframbronzen bilden oder aber lokal noch sehr schwerlösliches APW vorhanden ist. Nun entspricht die Formel auf der rechten Seite zwar schon dem (wasserfreien) Ammoniummetawolframat, aber diese Verbindung enthält trotz gleicher Bruttoformel wie AMW nicht dessen diskrete  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ -Ionen. Es handelt sich vielmehr um ein Isomer mit völlig anderen Eigenschaften. Insbesondere weist dieses pseudo-Ammoniummetawolframat ( $\Psi$ -AMW) nicht die bereits erwähnte hervorragende Wasserlöslichkeit auf. Diese wird erst nach Umwandlung des  $\Psi$ -AMW in das normale AMW durch Behandlung mit Wasser, bevorzugt in der Siedehitze, erreicht. Der oben als Wasserlaugung des Kalzinationsgutes beschriebene Vorgang ist also im Grunde eine chemische Reaktion, bei der ein Isomer in ein anderes Isomer überführt wird.

Diese Isomerenumwandlung verläuft nun besonders gut in verdünnten Lösungen. Daher wird, um hohe Löseausbeuten zu erhalten, eine Wassermenge eingesetzt, die zu einer AMW-Lösung mit Dichte ca.  $1,20 \text{ g/cm}^3$  (gemessen bei Raumtemperatur) führt. Dies entspricht etwa einer AMW-Konzentration von  $255 \text{ g/l}$  bzw.  $21 \text{ ma-\%}$ . Um von dieser Lösung zum festen AMW-Salz zu gelangen, müssen also erhebliche Mengen Wasser durch Verdampfen entfernt werden. Die Gewinnung eines gut kristallisierten AMW erfordert, dieses durch Abkühlung hochkonzentrierter Lösungen auszuscheiden. Die starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von AMW ermöglicht diese Weise der Kristallisation. Siehe hierzu das folgende Diagramm.



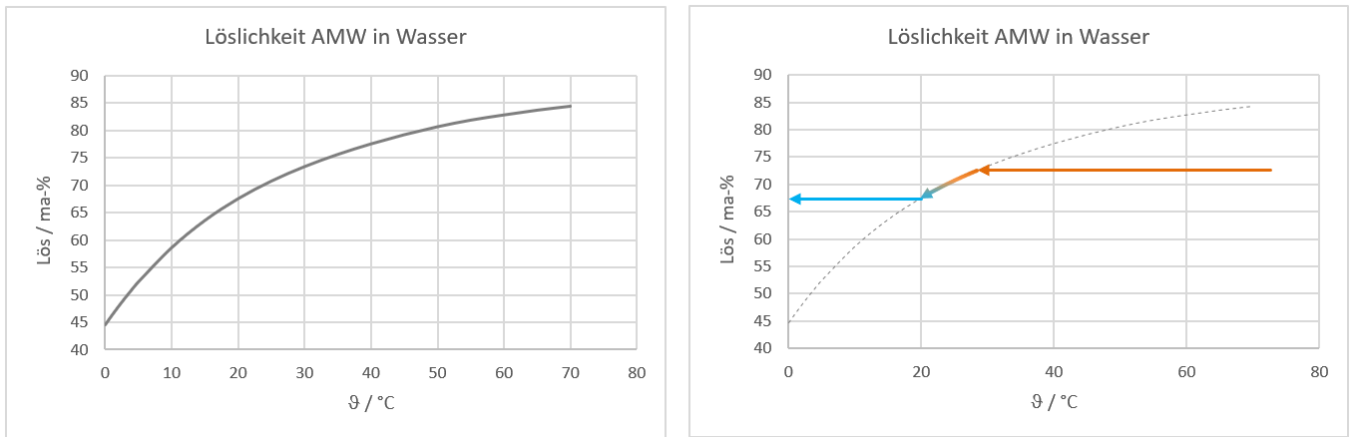


Fig. 2: Löslichkeit von AMW in Wasser

Das Diagramm zeigt die starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von AMW in Wasser. Im rechten Teil ist zusätzlich der Kristallisationsvorgang beschrieben, wie er sich zum Zeitpunkt der Antragstellung im Jahresmittel gestaltet hat. Man sieht sofort, dass nur ein kleiner Teil dieser starken Temperaturabhängigkeit ausgenutzt werden konnte. Es gäbe im Prinzip zwei Möglichkeiten, die Kristallausbeute zu erhöhen. Naheliegender wäre es zum einen, die Konzentration in der heißen Lösung durch Verdampfung von etwas mehr Wasser zu erhöhen. Dies ist jedoch unvorteilhaft, da längere Behandlung in der Siedehitze bei sehr konzentrierten Lösungen zu einer teilweisen Zersetzung des AMW führen und diese Zersetzungsprodukte unlöslich sind. Andererseits könnte man die Kristallausbeute auch durch tiefere Kristallisationstemperaturen erhöhen, wozu allerdings die Installation einer Kältemaschine notwendig wäre. Dies wurde auch in Erwägung gezogen, aber aufgrund theoretischer Überlegungen zur Umkehrosmose und dem Beweis der prinzipiellen Machbarkeit durch den mehrwöchigen Betrieb einer Pilotanlage wurde schnell klar, dass die Umkehrosmose den größeren Nutzen/Kosteneffekt zeigen sollte.

Der zum Zeitpunkt der Antragstellung durchgeführte und in Figur 2 veranschaulichte Kristallisationsprozess führte jedenfalls zu dem dort angegebenen Dampfverbrauch von 7,1 kg Dampf je kg AMW-Dihydrat, was in der bestehenden Konfiguration der Altanlage umgerechnet 5,2 kWh/kg AMW-Dihydrat, umgerechnet auf Erdgas, entspricht. Daraus errechnet sich dann ein CO<sub>2</sub>-footprint von ca. 1,02 kg CO<sub>2</sub>/kg AMW-Dihydrat.

## 2. Vorhabenumsetzung

### 2.1 Ziel des Vorhabens

Ziel des Vorhabens war es, durch Substitution der Wasserverdampfung durch Abtrennung desselben mittels einer Hochdruckumkehrosmose den oben angegebenen hohen spezifischen Energieverbrauch bedeutend zu senken, damit einhergehend die Fertigungskosten und gleichzeitig die CO<sub>2</sub>-Emissionen nachhaltig signifikant zu verringern.

### 2.2 Technische Lösung (Auslegung und Leistungsdaten)

Nach theoretischen Überlegungen zur Umkehrosmose wurde ein geeigneter Kooperationspartner gesucht und dieser mit der Firma Osmo auch gefunden. Nach einem ersten Laborversuch bei Osmo, bei dem die verdünnte AMW-Lösung auf eine Dichte von 2,5 g/cm<sup>3</sup> aufkonzentriert werden konnte, war klar, dass das Verfahren prinzipiell in Frage kommt, und es wurde beschlossen erste Erfahrungen mit einer Pilotanlage (Leihgerät) über mehrere Wochen zu sammeln. Diese Pilotanlage war bereits mit sogenannten Membranwickelmodulen ausgestattet, allerdings nur mit 1/10 der Membranfläche pro Modul aber gleicher Länge wie in einem Wickelmodul in Produktionsgröße mit 27 m<sup>2</sup>/Modul Membranfläche. Die positiven Erfahrungen mit der Pilotanlage führten dann in Zusammenarbeit mit Osmo zur Planung einer Produktionsanlage. Aus dieser Phase stammen auch die im Förderantrag formulierten Einsparpotentiale von >90% für Energieverbrauch und daraus resultierender Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen. Ein, wenn auch mehrwöchiger, Betrieb einer Anlage im Pilotmaßstab liefert jedoch keinerlei Aussagen über die Langzeitstabilität und Performanceeinbußen der Membran selbst und des Moduls. Dies gilt für den Normalbetrieb und auch für potenziell notwendige Reinigungszyklen unter realen Betriebsbedingungen mit unterschiedlichen Belastungen und Qualitäten der zugeführten Feedlösungen. Diese Fragestellungen können nur nach langem realem Produktionsbetrieb behandelt werden.

### 2.3 Umsetzung des Vorhabens

Ausgehend von den Ergebnissen des Pilotbetriebes und den Rahmenbedingungen der zu bewältigenden Stoffströme aus der Produktion wurde von HCS-Tungsten eine Massenbilanz erstellt, auf deren Grundlage Osmo die Auslegung der Produktionsanlage vornahm. Während der gesamten Planungsphase bestand ein intensiver Austausch zwischen dem Engineering sowie F&E beider Firmen. Während der Inbetriebnahme und in späteren Phasen wurden wir ebenfalls durch Osmo vor Ort unterstützt. Die bei H. C. Starck Tungsten betriebene Anlage ist sowohl im Anhang als auch in

der online veröffentlichten Mitteilung abgebildet. Für die Darstellung des Funktionsprinzips sei auf Figur 3 verwiesen.

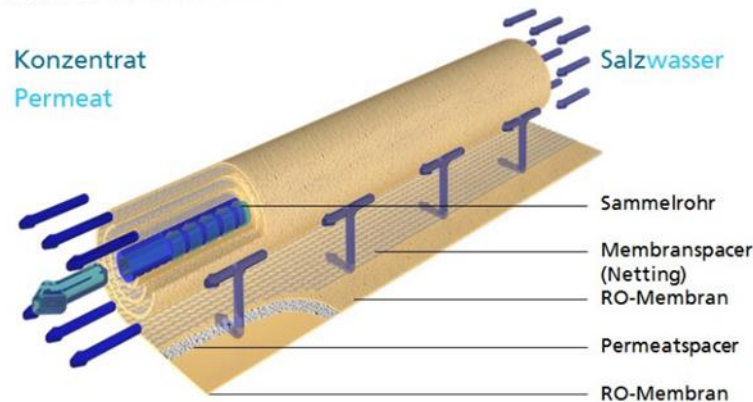


Fig 3 Prinzip-Skizze der Hochdruck-Umkehrosmose-Anlage in der Produktion (<https://www.imws.fraunhofer.de/de/kompetenzfelder/medizin-umwelt/highlights/InnovativeMembranspacer.html>)

Kern der Anlage sind zwei parallel geschaltete Druckrohre, von denen jedes mit maximal drei Membranwickelmodulen bestückt werden kann. Diese werden über eine Kreislaufpumpe von ihrer Stirnseite her mit mehreren  $\text{m}^3/\text{h}$  auf der Konzentratseite durchströmt. Durch diese hohe Überströmung sollen „fouling“ und „scaling“, also Schlamm- oder Kristallablagerungen auf oder in der Membran soweit wie möglich unterdrückt werden. Diese unerwünschten Prozesse können nicht vollständig verhindert werden, siehe dazu auch Punkt 3.1.

Diesem Kreislauf wird über eine vorgeschaltete Vordruckpumpe und eine Hochdruckpumpe Feedlösung geringerer Konzentration (vor der Kreislaufpumpe) zugeführt. Je nach AMW-Gehalt auf der Konzentrat (=Retentat)-Seite muss ein Mindestdruck, eingestellt werden um den osmotischen Druck  $p_{\text{OSM}}$  der Lösung zu überwinden. Die Druckdifferenz zwischen Pumpendruck  $p$  und osmotischem Druck bewirkt, dass Wasser durch die Membran nach außen gepresst wird und das System als Permeat verlassen kann. Der Permeatfluß  $\dot{V}_{\text{Perm}}$  ergibt sich dann nach der folgenden Gleichung:

$$\dot{V}_{\text{Perm}} [\text{l/h}] = A [(\text{l/h})/(\text{m}^2\text{bar})] \cdot S [\text{m}^2] \cdot (p-p_{\text{OSM}}) [\text{bar}] \quad (2)$$

Es ist offensichtlich, dass Auswahl der Membran (Die Membrankonstante  $A$  gibt die maximale Permeabilität für Wasser an) sowie die erforderliche Membranfläche  $S$  entscheidend für die konzeptionelle Auslegung der Anlage waren. Neben der Permeabilität für Wasser ist auch das Rückhaltevermögen für die gelösten Stoffe (Spuren können immer durch die Membran diffundieren) ein Auswahlkriterium.

Während der Versuchsphase, zunächst mit 1 Modul pro Druckrohr, nach einigen Wochen mit 2 Modulen pro Druckrohr und seit Anfang August 2023 mit 3 Modulen pro

Druckrohr wurden die Ergebnisse mit Osmo diskutiert. Bei der Umstellung auf volle Modulzahl wurden 4 neue Module eingesetzt und 2 alte. Die anderen beiden Module sind geöffnet und auf sichtbare Schäden begutachtet worden. Von Osmo wurde eine sogenannte Membranautopsie durchgeführt, die einen guten Zustand der Membranen bestätigte. Das deckt sich mit den Aussagen der Betreiber, die bisher keine signifikanten Performanceeinbußen festgestellt haben. Näheres unter Punkt 3.1 Bewertung.

## 2.4 Behördliche Anforderungen (Genehmigungen)

Für das Vorhaben war keine Genehmigung erforderlich, die Prozessänderung wurde dem GAA per Änderungsanzeige mitgeteilt.

## 2.5 Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten

Die Betriebsdaten der Hochdruckumkehrosmoseanlage wurden direkt dem Prozessleitsystem PCS7 in Form von Screenshots (Fig. 4) und aufgezeichneten Trends entnommen.

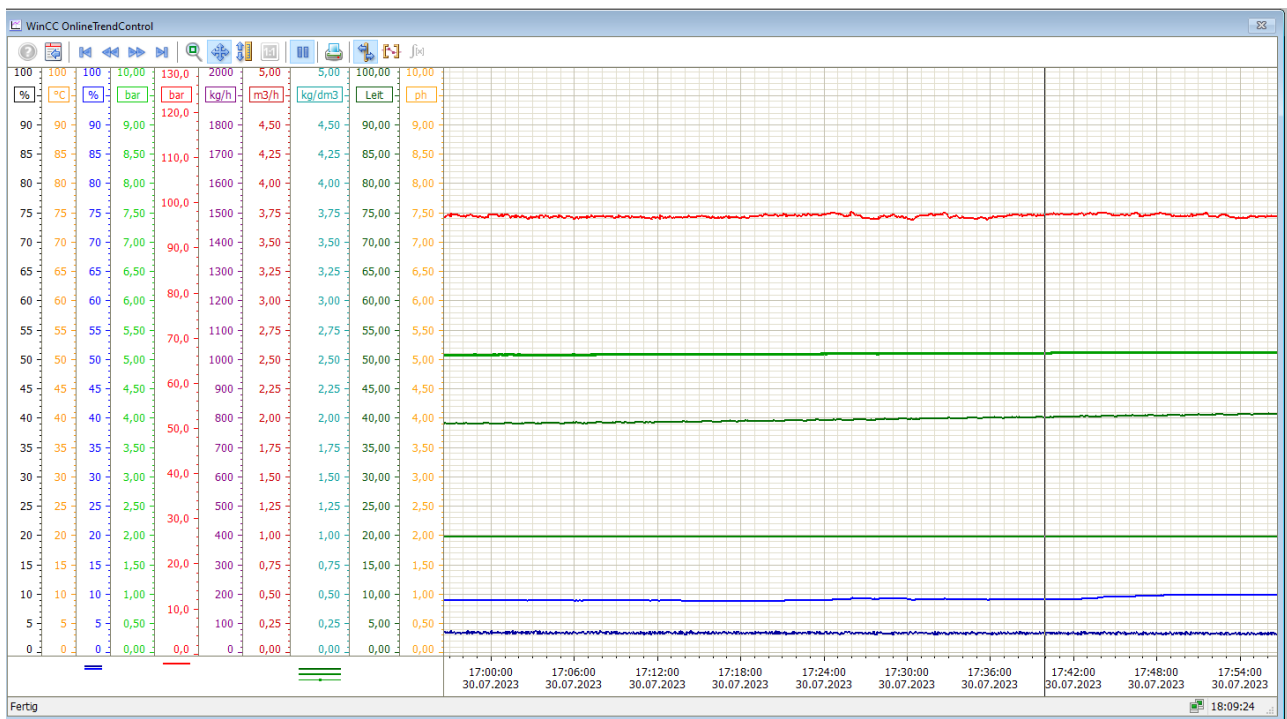


Fig. 4 Beispiel zur Datenerfassung.

Die Daten aus stationären Zuständen der Anlage wurden in Exceltabellen überführt und dort ausgewertet. Jeder Zustand wurde mehrere Stunden aufrechterhalten, um die Stationarität sicher zu stellen. Die Auswertung ist unter Punkt 3.1 in Form der

wichtigsten Diagramme dargestellt. Alle relevanten Prozessparameter aus der laufenden Produktion werden kontinuierlich im Datenerfassungssystem „Akron“ längerfristig gespeichert und können über das firmeninterne Netz von jedem dafür eingerichteten Rechner jederzeit eingesehen werden.

## 2.6. Konzeption und Durchführung des Messprogramms

Vor Inbetriebnahme wurde ein Versuchs-/Mess-Programm geplant, um möglichst viele Konzentrationsbereiche und Druckbereiche systematisch in der Anlage abzufahren. Dies konnte jedoch nicht vollständig, aber zu einem großen Teil umgesetzt werden. Das lag daran, dass die Versorgung der Anlage mit frischer Lösung natürlich in den logistischen Ablauf des Tagesgeschäftes eingebunden werden musste und eben auch von der Auftragslage beim Verkauf von AMW abhängig war und flexibel auf diese Randbedingungen reagiert werden musste.

### 3. Ergebnisdarstellung zum Nachweis der Zielerreichung

#### 3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung

Das Verfahren konnte erfolgreich umgesetzt werden. An technischen Problemen tauchte nur ein fehlerhaftes Bauteil (Ventil in Hochdruckpumpe) auf, was schnell behoben werden konnte, und kein konzeptionelles Problem darstellte.

Im Folgenden werden die Resultate des Versuchsprogramms in den Diagrammen zusammengefasst, welche die Wirksamkeit des Hochdruckumkehrosmoseverfahrens zur Aufkonzentrierung von AMW-Lösungen am besten veranschaulichen.

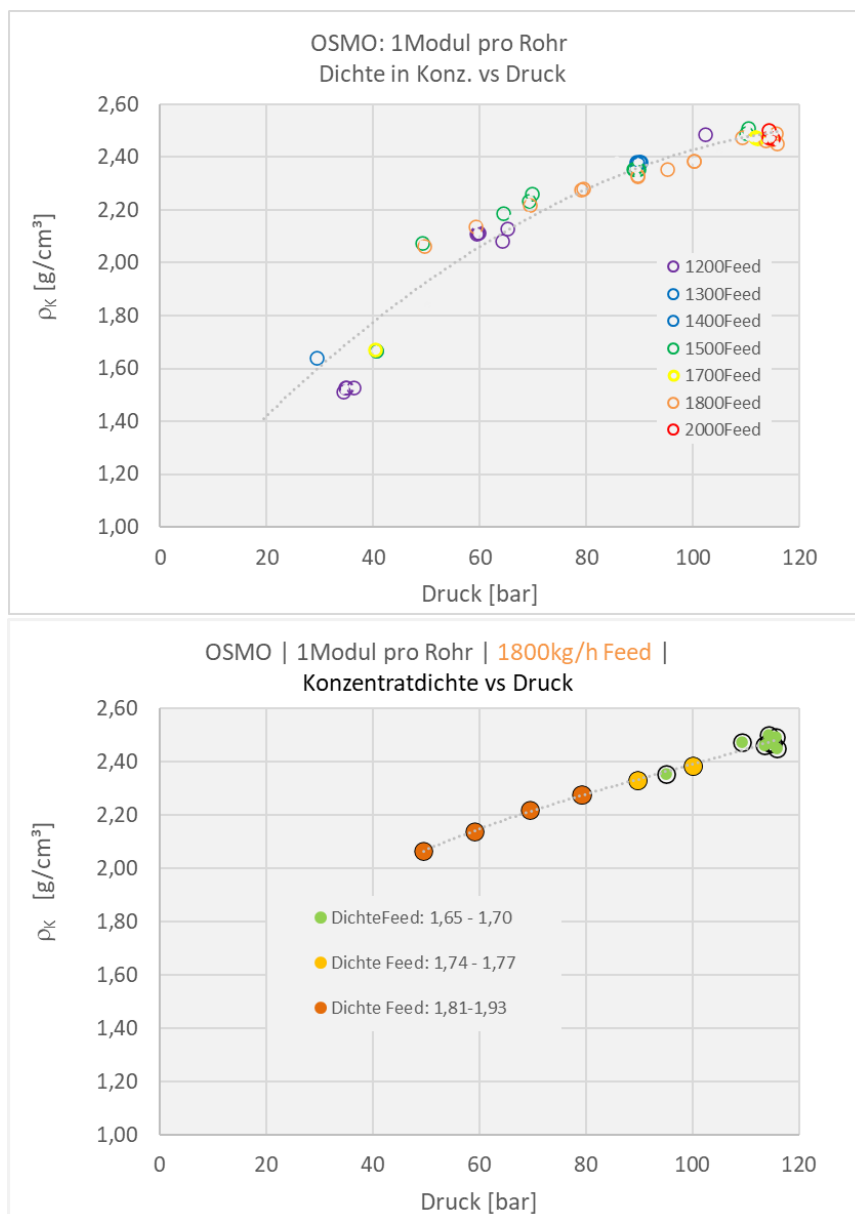


Fig. 5 Dichten im Konzentrat vs. Anlagendruck für 1 Modul/Druckrohr.

In den beiden Diagrammen in Figur 5 sind die erreichten Dichten im Konzentrat über dem Anlagendruck aufgetragen. Im linken Diagramm sind alle Versuche für die Fahr-

weise mit 1 Modul/Druckrohr abgebildet und farblich nach unterschiedlichen Feedflüssen (kg/h) markiert. Im rechten Diagramm wurde der Feedfluss von 1800 kg/h herausgegriffen und eine Differenzierung nach Dichtebereichen im Feed vorgenommen. Insbesondere aus dem rechten Diagramm erkennt man, dass aufgrund der oben genannten Rahmenbedingungen nicht alle Feed-Konzentrationen über den gesamten Druckbereich abgefahren werden konnten. Trotzdem treten die Zusammenhänge klar hervor. Die Solldichte von 2,5 g/cm<sup>3</sup> wird erreicht, wenngleich erst bei einem Druck von 115 bar und damit an der Grenze des definierten Arbeitsbereiches für Dauerbetrieb.

Erwartungsgemäß senkt der Betrieb der Anlage mit 2 Modulen pro Druckrohr das Druckniveau ab, wie das folgende Diagramm Fig. 6 zeigt.

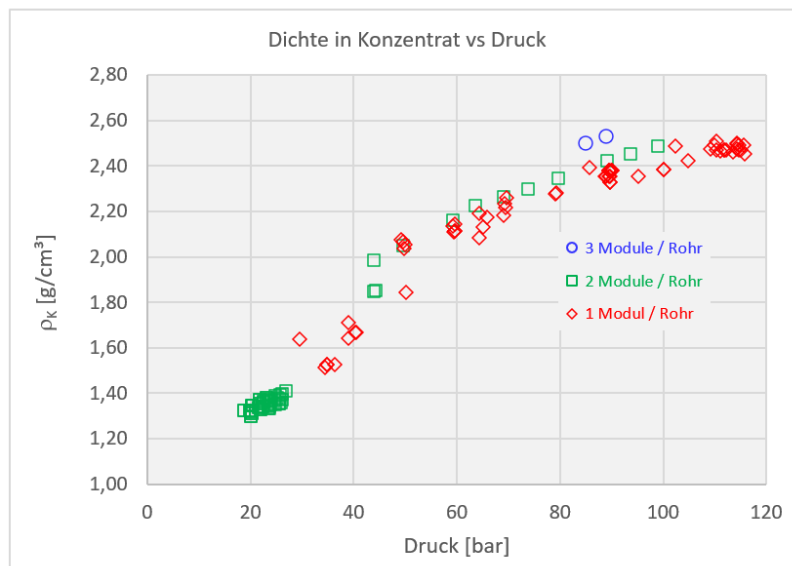


Fig. 6 Dichte im Konzentrat vs. Druck für verschiedene Anzahl an Membranmodulen

Das Diagramm in Figur 6 zeigt in roter und grüner Farbe die Messpunkte aus dem Versuchsprogramm, das im Zeitraum von April 2021 bis September 2021 durchgeführt wurde. Danach wurde die Anlage im regulären Produktionsbetrieb mit 2 Modulen pro Druckrohr weitergefahren. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen aus der Versuchsphase. In regelmäßigen Abständen von einigen Wochen wurde die Anlage mit verdünntem Ammoniak gespült, um geringe Ablagerungen wieder in Lösung zu bringen. Diese Reinigungszyklen ließen sich gut durch pH-Messung kontrollieren und verliefen schnell und unproblematisch. Über die gesamte Produktionsdauer konnte kein signifikanter Verlust an Performance festgestellt werden.

Anfang August 2023 wurden die Module entnommen, 4 neue Module und 2 alte Module wieder eingebaut. Die anderen beiden alten Module wurden einer Begutachtung nach Öffnung unterzogen. Die ersten Messwerte mit 3 Modulen, im obigen Diagramm in blau dargestellt, zeigen, dass die Solldichte von 2,5 g/cm<sup>3</sup> bei noch niedrigerem Drücken von ca. 90 bar erreicht werden, was für die Hochdruckumkehrosrose einen komfortablen Arbeitsbereich bedeutet.

Nachdem gezeigt wurde, dass die gewünschten hohen Dichten und damit AMW-Gehalte auf der Konzentrat-Seite erreicht wurden, folgt als nächstes ein Blick auf das Permeat, denn eine hohe Zurückhaltung von AMW im Konzentrat (Retentat) ist für eine erfolgreiche Umsetzung des Verfahrens unbedingt erforderlich.

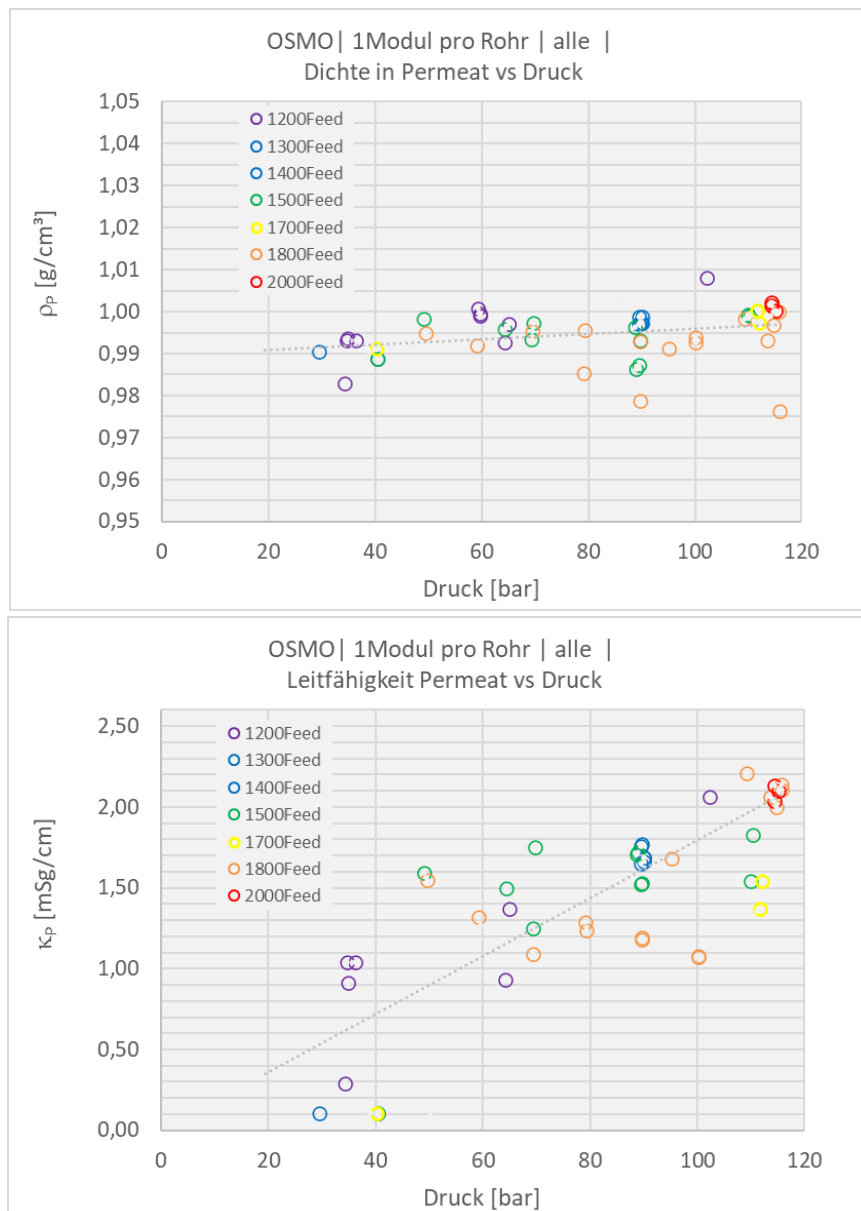


Fig. 7 Qualität des Permeats vs. Druck.

Im linken Diagramm von Figur 7 ist die Dichte des Permeats über dem Druck aufgetragen. Man sieht, dass im Wesentlichen die Dichtewerte von Wasser gemessen werden. (Ausreißer nach unten sind Fehlmessungen durch Luftblasen). Der Trend ist mit dem Druck ansteigend und zeigt an, dass bei höherem Drücken und damit höheren Gehalten im Konzentrat, mehr Wolfram durch die Membran hindurch diffundiert. Das entspricht den Erwartungen. Besser noch ist dieser Trend im rechten Diagramm von Fig 7 zu beobachten, wo die Leitfähigkeit des Permeates gegen den Druck aufgetragen ist. Die höchsten Leitfähigkeitswerte entsprechen etwa 7 g/l AMW entsprechend der aufgenommenen Kalibrierungskurve und chemischer Analyse. Im



Konzentrat haben wir unter diesen Bedingungen etwa 1850 g/l AMW. Daraus errechnet sich ein Rückhaltevermögen von mindestens 99,6%. Die geringen W-Gehalte im Permeat stören den Gesamtprozess überhaupt nicht, denn das Permeat wird wieder zur Laugung des Kalzinationgutes eingesetzt.

Zur Standzeit:

Wie schon weiter oben erwähnt, ist im Betrieb bisher keine dauerhafte Abschwächung bzw. ein Nachlassen der Membranaktivität festgestellt worden. Anfang August 2023 wurden 2 Membranwickelmodule geöffnet- Durch Begutachtung per Augenschein und im Mikroskop haben wir keine Schädigung der Membran oder der Spacer feststellen können. Auch die von Osmo durchgeführte Membranautopsie hat das bestätigt. Aus der bisherigen Betriebszeit ergeben sich also keinerlei Bedenken bezüglich Robustheit und Wirtschaftlichkeit des neuen Prozesses.



Fig. 8 Mikroskopaufnahme der Membran

Somit wurde das Ziel des Vorhabens in vollem Umfang erreicht!

### 3.2. Stoff- und Energiebilanz

Massenbilanz:

Die Verfahrensänderung von Verdampfung zu Umkehrosmose ergibt keine relevanten Änderungen in der äußeren Massenbilanz bei der Eindickung der Salzlösung.

## Energieverbrauch:

Eine Fahrweise mit kontinuierlicher Kristallisation ist im Gegensatz zur batch-Fahrweise für die Umkehrosmose bezüglich Kapazität zwar etwas ungünstiger, entlastet aber die Kristallisation und bietet im finalen Konzept des Vollkontiprozesses (inklusive Unterstützung der Kühlkristallisation durch Wärmepumpe) letztendlich hinsichtlich Kosten und Energieverbrauch den größten Effekt.

Zur energetischen Beurteilung muss der Energieverbrauch der für die Umkehrosmose relevanten Pumpen betrachtet und zunächst auf 1kg abgetrenntes Wasser (entspricht dem Permeat) bezogen (normiert) werden. Für Vordruckpumpe, Hochdruckpumpe und Kreislaufpumpe wurde folgende Werte (aus dem Prozessleitsystem PCS7) ausgelesen: PA-762: 1,97 kW; PA-763: 3,22 kW; PA-764: 1,72 kW. Die Gesamtleistung der Pumpen betrug also 6,91kW und führte für diese Konfiguration zur Abtrennung von 337kg/h Permeat bzw. Wasser. Der spezifische Energieverbrauch bezogen auf Wasserabtrennung berechnet sich also zu  $6,91 \text{ kWh}/337 \text{ kg Wasser/h} = 0,0205 \text{ kWh/kg H}_2\text{O}$  ( $W_{el}$ ).

Wir ziehen an dieser Stelle schon einmal den Vergleich zu einer idealen Wasserverdampfung, also ohne jegliche Dampfverluste und einmaliges Aufheizen (also ohne Berücksichtigung von Mutterlaugekreisläufen und dadurch bedingt mehrfaches Aufheizen). Mit einer spez. Wärmekapazität  $c$  von  $4,18 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$  sowie der Verdampfungsenthalpie  $h_{100^\circ\text{C}} = 2257 \text{ kJ/kg}$  errechnet sich der spezifische minimale Dampfverbrauch zur Abtrennung von Wasser über Verdampfung zu  $0,7198 \text{ kWh/kg H}_2\text{O}$ .

In Figur 9 ist der oben beschriebene Vergleich zwischen Osmose und Verdampfung schematisch dargestellt.

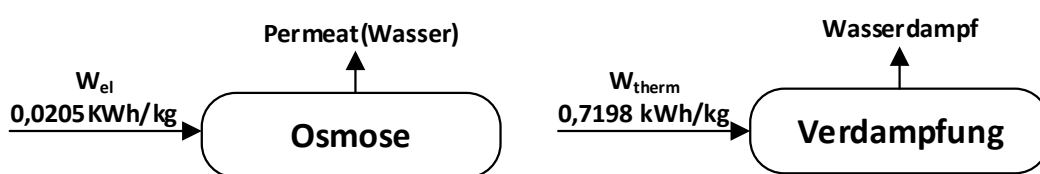


Fig. 9 Energetischer Vergleich Osmose (links) und Verdampfung (rechts)

Der Vergleich zeigt, dass die reale Umkehrosmose im Vergleich zu einer idealen Verdampfung der gleichen Menge Wasser nur  $0,0205/0,7198 \cdot 100\% = 2,85\%$  verbraucht, entsprechend einer Mindesteinsparung  $>97\%$ !

### 3.3. Umweltbilanz

Durch die Hochdruck-Umkehrosiose wird das Verdampfen mittels Dampfs nicht mehr benötigt. Vergleicht man den Prozess vor und nach der Einführung der Hochdruckumkehrosioseanlage kommt es zu einer Einsparung von tatsächlich 5600 MWh Energie bei einer jährlichen Produktion von 1100 t AMW und damit einer Einsparung von ca. 1021 t-CO<sub>2</sub>-Äq. pro Jahr, bei Verwendung von grünem Strom. Berücksichtigt man die zugrunde gelegten Zahlen für den Strommix gemäß Förderantrag beträgt die CO<sub>2</sub>-Einsparung 974 t/Jahr.

Zusätzlich zur Einsparung von elektrischer Energie und den damit verbundenen CO<sub>2</sub>-Äquivalenten kann ebenfalls die Menge an Neutralsalz im Abwasser reduziert werden. Vor der Umstellung des Verfahrens auf den Prozess der Hochdruck-Umkehrosiose fielen ca. 61 t/Jahr an Ausschussmaterial an, die durch das Auflösen in Natronlauge dem Wolframrecycling wieder zugeführt werden. Durch die Steigerung der Ausbeute ist die Menge an Natronlauge um ca. 39 t/Jahr (50 % NaOH) gesenkt worden, wodurch wiederum die Menge an Neutralsalz (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), die über das Abwasser ausgeschleust wird, um etwa 35 t/Jahr gesenkt wurde. Dies wirkt sich entsprechend positiv auf die Emissionen der H.C. Starck Tungsten GmbH aus.

Prozess	Einsatz Dampf pro kg Produkt	Einsatz el. Energie pro kg Produkt	Energiekosten pro kWh	Energiekosten pro kg Produkt	CO <sub>2</sub> -Emissionen pro kg Produkt
Verdampfer	5,2 kWh	-	0,055 EUR*	0,29 EUR	1023 g
Umkehrosiose	-	0,06 kWh	0,149 EUR*	0,02 EUR	0**

Tab. 1. Vergleich des Energiebedarfs und der CO<sub>2</sub>-Emissionen vor und nach der Einführung der Hochdruck-Umkehrosiose normiert auf 1000 t AMW.

\* Preise zum Termin der Antragsstellung

\*\* H.C. Starck bezieht Strom zu 100% aus regenerativen Quellen

### 3.4. Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die Investitionskosten für die Osmose-Anlage inkl. Einbindung in die Bestandsanlage betragen ca. 1,1 Mill €.

Wie in Tabelle 1 gezeigt, werden durch Einführung der Umkehrososetechnologie ca. 7.700 t Dampf pro 1.000 t AMW eingespart. Somit haben wir nicht nur den Effekt der signifikanten Absenkung des CO<sub>2</sub>-Fußabdruckes, sondern zudem auch noch eine spürbare Absenkung der Produktionskosten.

Bei einer Jahres-Produktion von 1.100 t AMW ergibt sich bei einem Dampfprijs von 150 €/t Dampf und einem Strompreis von 20 ct/kWh eine Amortisationszeit von 13 Monaten ohne Berücksichtigung von Zinseffekten.

### 3.5. Technischer Vergleich zu konventionellen Verfahren

Nach aktuellem Kenntnisstand der H.C. Starck Tungsten GmbH ist der Einsatz eines Umkehrosmostechnologien mit Wickelmodulen bei der Aufkonzentration von AMW als ionisch vorliegender, hochmolekularer Stoff eine völlig neue, erstmalige Anwendung in Deutschland. Auch in anderen Ländern ist davon auszugehen, dass Wettbewerber z.B. in Asien/China, weiter das gängige Verdampfungsverfahren zur Aufkonzentration anwenden und nicht mit der hier beschriebenen Umkehrosmostechnologie arbeiten. Das Verdampfungsverfahren stellt somit nach Kenntnis von H.C. Starck den derzeitigen Stand der Technik in der Aufkonzentration von AMW dar.

In diesem Zusammenhang sei hier noch erwähnt, dass in 12/2018 eine Patentanmeldung zur Herstellung von AMW unter Nutzung von Membrantechnologie von der H.C. Starck Tungsten beim Europäischen Patentamt eingereicht wurde, die dann nach entsprechender Dunkelphase am 25.6.2020 international auch unter der WO 2020/127571 A1 veröffentlicht wurde. In Russland wurde das Patent bereits erteilt, die anderen Patentverfahren sind noch anhängig.

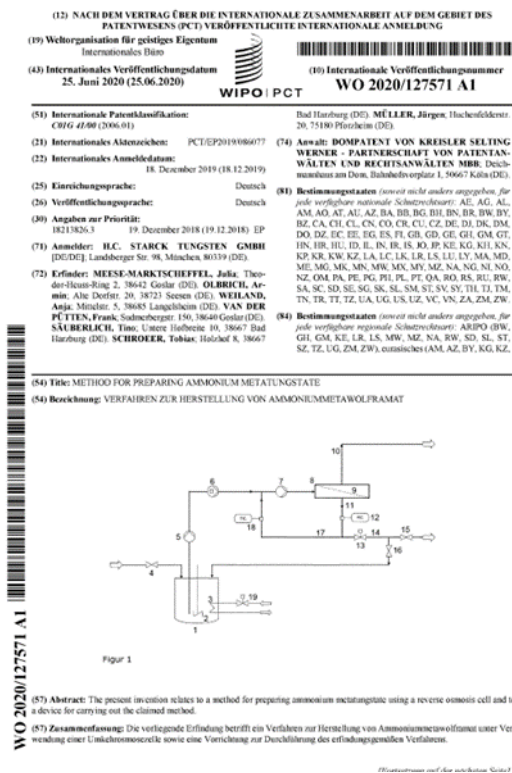


Fig 10 Patent zur Herstellung von AMW unter Nutzung von Membrantechnologie.

Der Einsatz der Umkehrosmose bei der Aufkonzentration von AMW geht daher über den aktuell am Markt erhältlichen Stand der Technik hinaus. Langzeiterfahrungen mit der Prozessierung von mit AMW vergleichbaren, hochmolekularen Stoffen existieren nicht. Diese neuartige Anwendung erfordert daher den Einsatz innovativer Lösungen für den Einsatz von Membranen und komplexer Anpassungen der Membrantechnologie und des Umkehrosmoseverfahrens auf die spezifischen Anforderungen der AMW-Produktion.

Die besondere Herausforderung bei dem Anwendungsfall H.C. Starck war die Aufkonzentration des Produktes AMW auf eine produktionstechnisch weiter verarbeitbare Konzentration (überwacht und gemessen über die Dichte des Produktes) unter der wichtigen Bedingung, dass keine Produktveränderung stattfindet.

Die generelle Machbarkeit des Einsatzes der Umkehrosmose wurde von H.C. Starck Tungsten im Rahmen der beschriebenen Labor- und Pilottests bereits nachgewiesen. Ab Oktober 2016 wurde für drei Monate (mit Unterbrechungen) am Standort Goslar eine Pilotanlage des Herstellers OSMO Membrane Systems GmbH betrieben, und damit die Umkehrosmoseanlage hinsichtlich ihrer generellen Funktionsfähigkeit bzw. Eignung für die Aufkonzentration der AMW-Lösung erforscht. Die damit verbundenen Tests in der Pilotphase haben gezeigt, dass das Verfahren der Hochdruckumkehrosmose für den Einsatz bei der Verarbeitung von Ammoniummetawolframat grundsätzlich geeignet und eine erhebliche Energieeinsparung gegenüber dem bisher genutzten Verdampfungsprozess realisierbar ist. Neben der signifikanten Energie- und CO<sub>2</sub>-Einsparung brachte die Pilotphase auch Grund zur Annahme, dass der Einsatz der Umkehrosmoseanlage eine zukünftig flexiblere Fahrweise des Aufkonzentrationsprozesses ermöglichen wird. Das Umkehrosmoseverfahren bietet bezüglich der Durchsätze höhere Flexibilität in der Fahrweise und läuft kontinuierlich sowie vollautomatisiert. So ist es in der Regel kein größeres Problem, wenn aufgrund wechselnder Löseausbeuten oder durch notwendige Spülprozesse in anderen Aggregaten der AMW-Produktion deutlich verschiedene Volumenströme mit deutlich unterschiedlichen Konzentrationen anfallen. Die Umkehrosmoseanlage wird die nötigen Kapazitätsreserven bezüglich der Volumenströme haben und fährt sozusagen jede Anfangskonzentration automatisch geregelt auf die gewünschte Endkonzentration hoch.

Die verschiedenen Komponenten (bspw. Umwälzpumpe, Membranen) der Gesamtanlage mussten in intelligenter und neuartiger Weise zusammengebaut, ausgerichtet, kombiniert und verschaltet werden, um den speziellen Anforderungen an die Aufkonzentration der AMW-Lösung gerecht zu werden. Durch den verfahrenstechnisch optimalen Einsatz verschiedener Pumpsysteme, welche auf das einstufige Verfahren angepasst werden, wurde eine zeitlich stabile Erzeugung des ausreichend hohen Drucks ermöglicht und gleichzeitig die Überströmung der Membrane ermöglicht. Der notwendige Arbeitsdruck von ca. 100 bar wird durch integrierte Verschaltung der Förderpumpen erreicht. Das Regelkonzept stellt eine gleichmäßige Produkt-Aufkonzent-

ration sicher. Auch dies ist eine lösungsorientierte, anwendungstechnische Notwendigkeit, die aber von der Fa. Osmo eigens für die vorliegende Trennaufgabe entwickelt wurde und über den Stand der Technik hinausgeht. Durch den Einsatz einer Umwälzpumpe werden Verstopfungen der Membran durch fouling oder scaling fast vollständig verhindert. Die intelligente Verknüpfung der verschiedenen Pumpen stellt eine kostengünstige und energieeffiziente Lösung für eine optimale Fahrweise des Umkehrosmoseprozesses dar. Zudem ist der Einsatz der bei OSMO entwickelten Wickelmodule, die bei der Umkehrosmoseanlage bei H.C. Starck Tungsten zum Einsatz kommen, als sehr fortschrittlich und innovativ für die AMW Aufkonzentration zu bewerten, da diese einem Arbeitsdruck von über 100 bar über lange Zeiträume standhalten können sollten. Das Modul ist speziell für die hohen Drücke und die hohe Dichte der Salzlösung weiterentwickelt worden.

## 4. Übertragbarkeit

### 4.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung

Die Projektumsetzung wurde aufgrund der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen mehrfach unterbrochen, was zu Mehrkosten geführt hat. Der größte Teil der Kostenerhöhungen gegenüber der ursprünglichen Kostenschätzung hat sich daraus ergeben, dass die Einbindung der Osmose-Anlage in die Bestandsanlage komplexer als erwartet war und diverse neue Sicherheitseinrichtungen in der Bestandsanlage nachgerüstet werden mussten.

Die Abstimmung der Vordruck- und der Hochdruckpumpe aufeinander bei sich kontinuierlich ändernden Medien-Eigenschaften (vor allem Dichte) bei der Inbetriebnahme war schwierig und hat zu mehreren Pumpenausfällen geführt, die teilweise längere Stillstände der Osmose-Anlage aufgrund fehlender Ersatzteile verursacht haben. Insbesondere für empfindliche Komponenten der Hochdruckpumpe und je nach Pumpentyp für Gehäuse und Laufräder der Vordruckpumpen, sollten entsprechende Ersatzteile vorgehalten werden, da diese Komponenten nicht sehr teuer sind, aber in der heutigen Zeit lange Lieferzeiten haben können.

Für jede Anwendung müssen basierend auf den Erfahrungen der Membran-Hersteller geeignete Membranen mit ausreichender Performance und Standzeit durch Labor- und/oder Pilotanlagen-Versuche gefunden werden. Sind solche einmal gefunden, so können vergleichbare Umkehrosmose-Anlagen für die Eindickung von vielen Salz-Lösungen und anderen Lösungen neutraler Moleküle höchstwahrscheinlich vorteilhaft verwendet werden.

### 4.2 Modellcharakter / Übertragbarkeit (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/der Anlage/des Produkts)

Wir konnten zeigen, dass die Umkehrosmose auch auf Systeme mit komplizierter, pH-Wert abhängiger Chemie, wie das Wolframatsystem, insbesondere das Ammoniumwolframatsystem, mit seinen vielen verschiedenen Isopolyanionen anwendbar ist und nicht nur für einfache Salzlösungen. Eine ursprüngliche befürchtete Veränderung der chemischen Zusammensetzung trat nicht auf, die Membran zeigte über einen langen Zeitraum keine Abschwächung der Arbeitsfähigkeit. Somit ist auch die Standzeit der Membranen, die ohne Praxistest nicht im Voraus abgeschätzt werden konnten, kein Problem im Hinblick auf eine wirtschaftliche Nutzung. Wir gehen davon aus, dass auch andere ähnliche Systeme wie Molybdate und Vanadate lohnend zu untersuchen sind. Da sich die chemischen Systeme aber natürlich im Detail unterscheiden, wären auch hier entsprechend vorgeschaltete F&E-Arbeiten notwendig. Der erfolgreiche Einsatz der Umkehrosmose bzw. sogar Hochdruckumkehrosmose bzw. sogar Hochdruckumkehrosmose bei komplizierten chemischen Systemen wie

im Falle der Wolframate sollte dazu führen, dass diese moderne Technologie insgesamt zukünftig weitere Verbreitung finden und dass eine ggf. noch bestehende „skeptische“ Einstellung mancher Unternehmen zu innovativen Membrantechnologien Schritt für Schritt überwunden werden könnte.

Die im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Ergebnisse werden der Öffentlichkeit in branchenüblicher Form vorgestellt. Dazu ist unter anderem ein entsprechendes Patent offengelegt (WO 2020/127571 A1), sowie eine Pressemitteilung von H. C. Starck Tungsten GmbH herausgegeben worden. Zusätzlich soll die Anwendung der Hochdruck-Umkehrosmose, sowie die damit verbundenen technischen Herausforderungen und Vorteile, einem Fachpublikum vorgestellt werden. Dazu ist ein Vortrag im Rahmen des vierten Innovationstages des ChemieNetzwerk Harz e.V. am 14.03.2024 geplant. Das ChemieNetzwerk Harz e.V. setzt sich sowohl aus Unternehmen als auch aus Institutionen zusammen und dient als Plattform für den Austausch von innovativen Ideen sowie für mögliche Kooperationen.



## 5. Zusammenfassung / Summary

### 5.1 Zusammenfassung:

Die H.C. Starck Tungsten GmbH mit Sitz in Goslar, produziert hochleistungsfähige Pulver des Refraktär-Metalls Wolfram. Neben Wolframcarbid- und Wolframmetallpulver produziert HCS-Tungsten auch die sogenannten W-Chemicals wie Wolframsäure und insbesondere auch Ammoniummetawolframat, kurz AMW. Dieses liegt nach dem Löseschritt in Form einer wässrigen Lösung vor. Um von dieser Lösung zum festen AMW-Salz zu gelangen, mussten vor der Optimierung erhebliche Mengen Wasser durch Verdampfen entfernt werden.

Ziel des Vorhabens war es, durch Substitution der Wasserverdampfung durch Abtrennung desselben mittels einer Hochdruckumkehrosiose den oben angegebenen hohen spezifischen Energieverbrauch bedeutend zu senken, damit einhergehend die Fertigungskosten und gleichzeitig die CO<sub>2</sub>-Emissionen nachhaltig signifikant zu verringern. Nach einem ersten Laborversuch bei der Firma Osmo, bei dem die verdünnte AMW-Lösung auf eine Dichte von 2,5 g/cm<sup>3</sup> aufkonzentriert werden konnte, wurden erste Erfahrungen mit einer Pilotanlage (Leihgerät) über mehrere Wochen gesammelt. Die positiven Erfahrungen mit der Pilotanlage führten dann zur Planung einer Produktionsanlage. Kern der Anlage sind zwei parallel geschaltete Druckrohre, von denen jedes mit maximal drei Membranwickelmodulen bestückt werden kann. Diese werden über eine Kreislaufpumpe von ihrer Stirnseite her mit mehr als 10 m<sup>3</sup>/h auf der Konzentratseite durchströmt. Diesem Kreislauf wird über eine vorgeschaltete Vordruckpumpe und einer Hochdruckpumpe Feedlösung geringerer Konzentration (vor der Kreislaufpumpe) zugeführt.

Das Verfahren konnte erfolgreich umgesetzt werden. An technischen Problemen tauchte nur ein fehlerhaftes Bauteil auf, was schnell behoben werden konnte, und kein konzeptionelles Problem darstellte. Anfang August 2023 wurden 2 Membranwickelmodule geöffnet und sowohl mittels Mikroskops als auch ohne optisch begutachtet. Hierbei konnten keine Beschädigungen der Membran oder der Spacer festgestellt werden.

Verglichen mit der Verdampfung der äquivalenten Menge Wasser konnte durch die Hochdruckumkehrosiose eine Einsparung von über 97% der Energie erzielt werden. Vergleicht man den Prozess vor und nach der Einführung der Hochdruck-Umkehrosiose-Anlage kommt es zu einer Einsparung von ca. 1.000 kg CO<sub>2</sub>-Äq pro t AMW. Bei einer Jahres-Produktion von 1.100 t AMW ergibt sich eine Amortisationszeit von 13 Monaten.

Die Projektumsetzung wurde aufgrund der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen mehrfach unterbrochen, was zu Mehrkosten geführt hat. Die Abstimmung der Vor-

druck- und der Hochdruckpumpe aufeinander bei sich kontinuierlich ändernden Medien-Eigenschaften (vor allem Dichte) bei der Inbetriebnahme war schwierig und hat zu mehreren Pumpenausfällen geführt.

Für jede Anwendung müssen basierend auf den Erfahrungen der Membran-Hersteller und Anlagenbauer geeignete Membranen mit ausreichender Performance und Standzeit durch Labor- und/oder Pilotanlagen-Versuche gefunden werden. Wir konnten zeigen, dass die Umkehrosmose auch auf Systeme mit komplizierter, pH-Wert und konzentrationsabhängiger Chemie, wie das Wolframatsystem mit seinen vielen verschiedenen Isopolyanionen, anwendbar ist. Der erfolgreiche Einsatz der Umkehrosmose bzw. Hochdruckumkehrosmose bei komplizierten chemischen Systemen sollte dazu beitragen, dass diese Technologie weitere Verbreitung findet und bestehende Vorbehalte gegenüber dieser Technik überwunden werden könnten.

## 5.2 Summary:

H.C. Starck Tungsten GmbH, based in Goslar, Germany, produces high-performance powders of the refractory metal tungsten. In addition to tungsten carbide and tungsten metal powders, HCS-Tungsten also produces the so-called W-chemicals such as tungstic acid and, in particular, ammonium metatungstate (AMT). In the hydrometallurgical part of the process, it emerges after leaching of partial calcined APT as a dilute aqueous solution. To get the solid, well crystallized AMW salt, considerable amounts of water had to be removed by evaporation before optimization the old process.

The aim of the project was to significantly reduce the above-mentioned high specific energy consumption by substituting water evaporation with its separation by means of high-pressure reverse osmosis. This can significantly reduce manufacturing costs and at the same time CO<sub>2</sub> emissions. After an initial laboratory test at the Osmo company, in which the diluted AMW solution could have been concentrated to a density of 2.5 g/cm<sup>3</sup>, further experience was gained with a pilot plant (rental unit) over several weeks. The positive experiences with the pilot plant then led to the planning of a production plant. The core of the plant are two pressure pipes connected in parallel, each of capable to be equipped with a maximum of three membrane winding modules. The concentrate is circulated with a flow of more than 10m<sup>3</sup>/hr from the front face by a centrifugal pump inside the high-pressure section of the device. To this circuit fresh diluted AMT solution is added on the suction side of said circulation pump, prior to the membrane modules. The permeate leaves the device via the collector pipe, centered in the winding modules.

The process was successfully implemented. The only technical problem was a faulty component, which was quickly rectified and did not pose a conceptual problem. At

the beginning of August, 2 membrane winding modules were opened and by inspection by eye and in the microscope, we could not detect any damage to the membrane or the spacers.

Compared to evaporating the equivalent amount of water, high pressure reverse osmosis saved over 97% of the energy. Comparing the process before and after the introduction of the high-pressure reverse osmosis system, there is a saving of about 1000 kg CO<sub>2</sub> eq per t of AMW. With an annual production of 1,100 t AMW, this results in a payback period of just under 13 months.

The project implementation was interrupted several times due to the economic conditions (low demand for AMT), which led to additional costs. The adaptation of the upstream and high-pressure pumps on each other in the face of continuously changing media properties (especially density) during commissioning was difficult and led to several pump failures in the beginning.

Based on the experience of the membrane manufacturers and plant designers, suitable membranes with sufficient performance and service life must be identified for each application by laboratory and/or pilot plant tests.

We were able to show that reverse osmosis is even applicable to systems with complicated, pH-value and concentration dependent chemistry, such as the tungstate system with its many different iso-polyanions, and not only for simple salt solutions. The successful use of reverse osmosis, respectively high-pressure reverse osmosis, for complicated chemical systems should lead to this technology becoming more widespread.

## 6. Literatur

H.D. Dörfler (1994): Grenzflächen- und Kolloidchemie. 4. Aufl. Weinheim, VCH Verlag

Müller, Streifinger, Lautenschlager (2006): Ressourcen optimal genutzt, [http://www.osmo-membrane.de/images/content/downloads/OSMO\\_pdf\\_63\\_10.pdf](http://www.osmo-membrane.de/images/content/downloads/OSMO_pdf_63_10.pdf)

Meese-Marktscheffel. J.; Olbrich, A.; Weiland, A.; Van der Pütten, F.; Säuberlich, T.; Schroer, T.; Müller, J.; (2021). Verfahren zur Herstellung von Ammoniummetawolframat, WIPO, <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2020127571>

## 7. Anhang

### 7.1 Pressemitteilung H. C. Starck Tungsten GmbH



#### PRESSEINFORMATION

#### H.C. Starck Tungsten patentiert innovatives Verfahren zur Umkehrosmose

##### Membrantechnologie senkt Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Ausstoß

Goslar, 17. September 2021 – H.C. Starck Tungsten Powders hat ein neues Verfahren zur Hochdruck-Umkehrosmose in der Produktion von Wolfram-Chemikalien entwickelt, das gegenüber herkömmlichen Prozessen den Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Ausstoß deutlich reduziert. Dabei kooperierte der Unternehmensbereich Technology & Innovation unter Leitung von Dr. Julia Meese-Marktscheffel mit dem Prozessspezialisten OSMO Membrane Systems. H.C. Starck, das zur vietnamesischen Masan High-Tech Materials Group gehört, setzt das Verfahren am Standort Goslar bereits für die Aufkonzentration von Ammoniummetawolframat-Lösungen im großtechnischen Maßstab ein. Wegen seiner positiven Umweltauswirkungen wurde das Entwicklungsprojekt vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) gefördert.



Bei der Herstellung von Ammoniummetawolframat (AMW) wird zunächst aus Ammoniumparawolframat (APW) eine sehr dünne Lösung gewonnen, die anschließend stark aufkonzentriert werden muss. Das geschieht traditionell durch Verdampfen des enthaltenen Wassers, wobei unter hohem Energieeinsatz Dampf eingeleitet wird. Das neue, zum Patent angemeldete Verfahren presst das Wasser stattdessen unter hohem Druck durch eine semipermeable Membran ab. Der dafür nötige Energieaufwand ist im Vergleich zur Verdampfung verschwindend gering.

„Unser innovativer Ansatz zur Nutzung der Membrantechnologie senkt bei einer Herstellmenge von etwa 1.000 Jahrestonnen AMW den Energieverbrauch um mehr als 95 Prozent“, sagt Julia Meese-Marktscheffel. „Gleichzeitig entstehen in diesem Szenario rund 900 Tonnen weniger an klimaschädlichen Kohlendioxid-Emissionen – eine echte Win-win-Situation für Unternehmen und Umwelt. Die positiven Auswirkungen können sich absehbar noch verstärken, weil die Anlage für höhere Kapazitäten ausgelegt ist.“

AMW ist das wichtigste Produkt im Bereich der Wolfram-Chemikalien. Das grob kristalline, hochreine, schneeweiße Salz löst sich hervorragend in Wasser. Kunden trinken mit wässrigen AMW-Lösungen zum Beispiel Trägermaterialien wie Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, die sie anschließend durch Kalzination zu hochwirksamen Wolframoxidkatalysatoren unter anderem für die Petrochemie weiterverarbeiten.

2.184 Zeichen inkl. Leerzeichen

[Pressefoto zum Herunterladen](#)

#### Pressekontakt

Ulrich Gartner, Gartner Communications  
[ulrich.gartner@gartnercommunications.com](mailto:ulrich.gartner@gartnercommunications.com)  
+49 171 56 57 953

#### Über H.C. Starck Tungsten Powders

H.C. Starck Tungsten Powders ist der weltweit führende Hersteller hochwertiger, auf individuelle Kundenbedürfnisse abgestimmter Wolfram-Pulver. Das Unternehmen verbindet einhundertjährige Erfahrung in der Wolfram-Verarbeitung mit hoher Innovationskraft und Technologiekompetenz. Jahrzehntelange Erfahrung im Recycling und der Zugriff auf die weltweit größten Wolframreserven außerhalb Chinas, die sich im Besitz des Mutterkonzerns Masan High-Tech Materials befinden, stellen die stabile Versorgung mit konfliktfreien Rohstoffen sicher. H.C. Starck Tungsten Powders beschäftigt an drei Produktionsstandorten in Deutschland, Kanada und China sowie Vertriebsbüros in den USA und Japan rund 540 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. Die Firmenzentrale ist in der größten Produktionsstätte in Goslar angesiedelt.

[www.hcstarck.com](http://www.hcstarck.com)

<https://masanhightechmaterials.com>