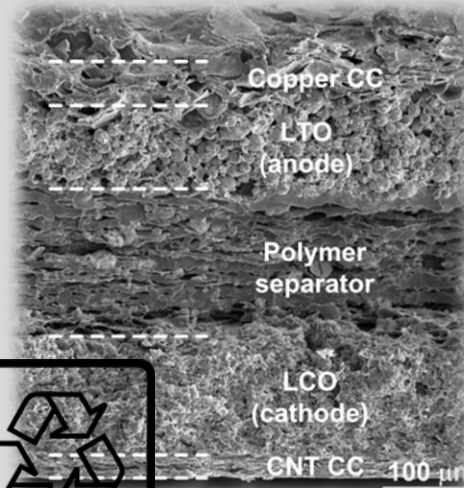
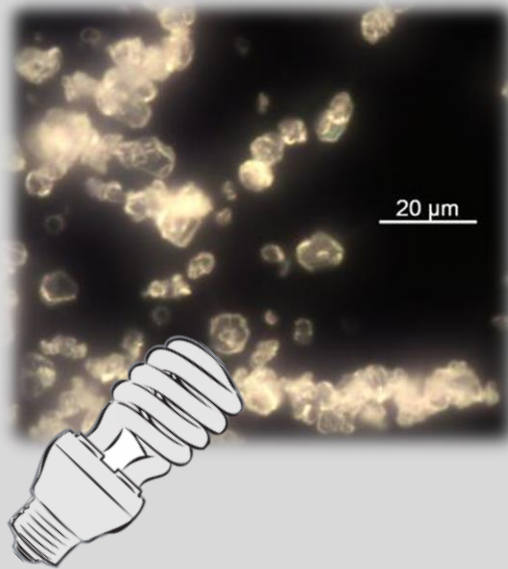




Bent Babel / Dr. Martin Rudolph:

Kleinste Partikel im Stoffkreislauf: Herausforderungen und Chancen durch moderne Aufbereitungskonzepte

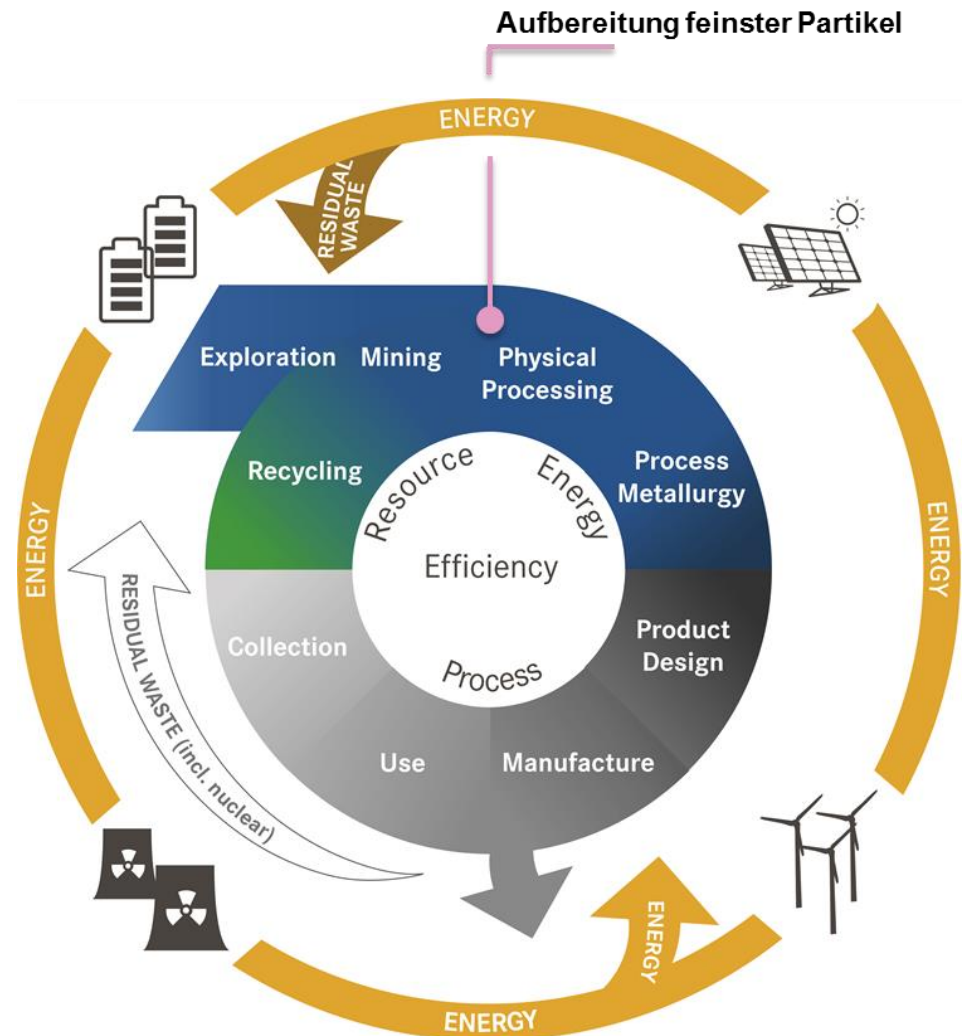
Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie



HZDR-Lehrerfortbildung, 16.2.2018, Freiberg

Die Kreislaufwirtschaft aus Sicht des Helmholtz-Institut Freiberg

- sowohl primäre Rohstoffe (Erze), als auch sekundäre Wertstoffe werden immer feiner
- bei primären Rohstoffen liegt es an der immer währenden Ausschöpfung hochwertiger Lagerstätten
- bei den sekundären Rohstoffen liegt es an den besonderen funktionellen Eigenschaften, speziell von Hochtechnologiematerialien (Produkt-Design)



Aufbereitung – das Aschenputtel-Prinzip

„Die Guten ins Töpfchen, die Schlechten ins Kröpfchen.“

- das Prinzip wird „Klauben“ genannt und funktioniert nur bei großen Partikeln (im Bereich mehrerer Millimeter und größer)
- bei feinen Partikeln ($< 1 \text{ mm}$) und feinsten Partikeln ($< 100 \mu\text{m}$) wird Aschenputtel durch einen verfahrenstechnischen Apparat ersetzt, welcher auf Basis physikalischer Partikeleigenschaften das Gute vom Schlechten trennt (Größe, Dichte, Form, magnetische Eigenschaft, elektrische Eigenschaft, Benetzbarkeit)



Von Alexander Zick - Märchen, Grot'scher Verlag, Berlin 1975, Gemeinfrei,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6329982>

Aufbereitung – schon in der Renaissance im Bergbau durch Georgius Agricola beschrieben

- 1556 Veröffentlichung der Buchreihe „De re metallica“ zur Renaissance-Technologie des Bergbaus und Hüttenwesens

Wesentliche Bestandteile der Aufbereitungstechnologie für primäre und sekundäre Rohstoffe:

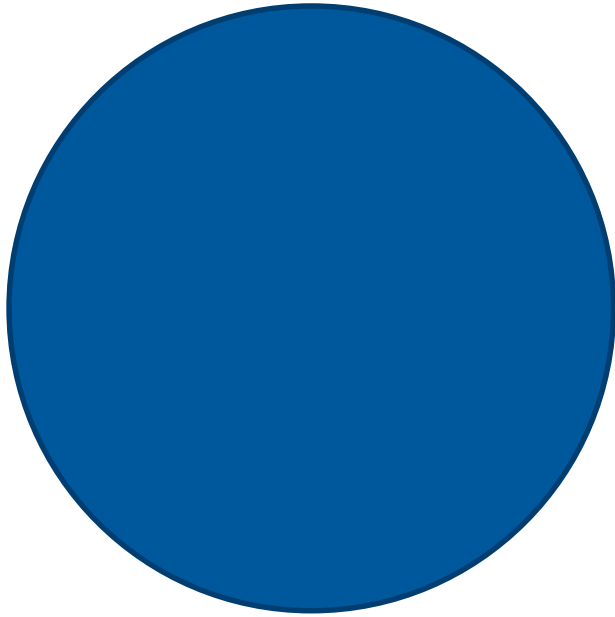
- **Zerkleinerung**, zum Freilegen der werthaltigen Bestandteile
- **Klassierung**, d.h. Trennung nach Größe
- **Sortierung**, d.h. Trennung nach physikalischen Partikeleigenschaften



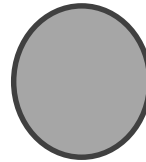
GEORG AGRICOLA

http://wellcomeimages.org/indexplus/obf_images/af/4a/23dfe73faeb7ed05ccd1742aadb6.jpg

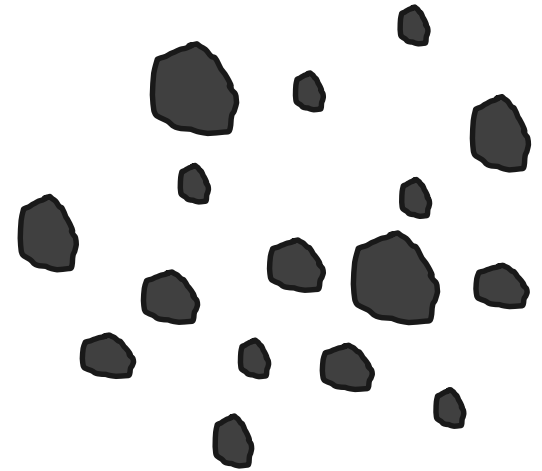
Was sind feinste Partikel? Größenverhältnisse



menschliches Haar
ca. 80 μm



Mehlkorn
ca. 20 μm

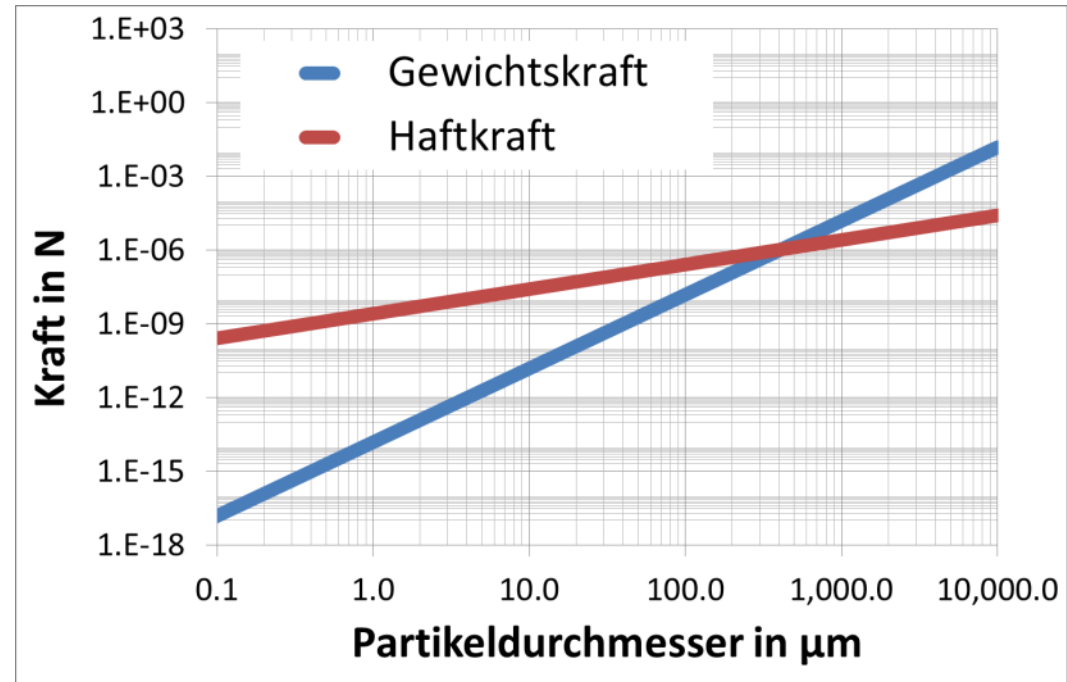


feinst gemahlenes
Erz oder
„anthropogene
Technologiestartikel“

Was sind feine Partikel?

Warum sind sie so schwierig zu verarbeiten?

- bei feinen Partikeln überwiegen die Haftkräfte
- C_H ist die sog. Hamaker-Konstante, eine Wechselwirkungskonstante einer Stoffpaarung
- z_0 ist der Kontaktabstand zweier Kugeln



- anschauliches Beispiel: Fließverhalten von Kristallzucker im Gegensatz zu Puderzucker

$$F_G = \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot g \quad \rho = 3000 \frac{kg}{m^3}$$

$$F_H = \frac{C_H}{24 \cdot z_0} \cdot d^1 \quad C_H = 1 \cdot 10^{-20} J$$

Nutzung der Haftungsneigung feiner Partikel für die selektive Trennung – Der Flotationsprozess

Phänomen:

Anhaftung von Gasblasen an hydrophobe Oberflächen

Experiment:

Rosinenlift (didaktische Beschreibung für Lehrzwecke im Link unten)



<http://maxpixel.freegreatpicture.com/A-Glass-Of-Sparkling-Water-Winogrony-Vitamins-210250>

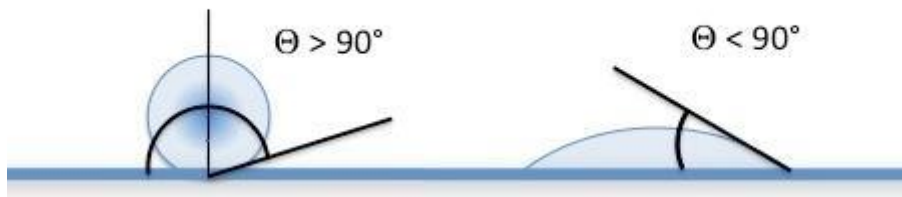
<https://www.uni-kassel.de/fb10/institute/physik/forschungsgruppen/didaktik-der-physik/materialboerse/physikalische-experimente-fuer-den-sachunterricht/experimente-zu-schwimmen-schweben-sinken/rosinenlift.html>

Die Flotation

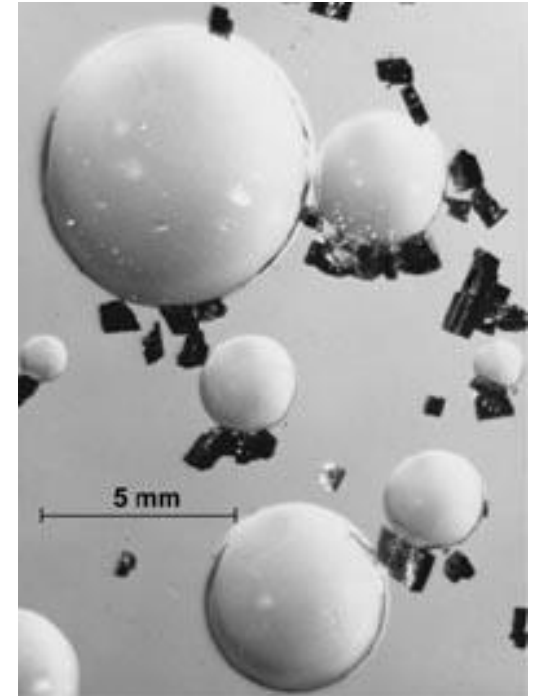
Was ist Benetzbarkeit?



Wassertropfen (hydrophil) auf einem hydrophoben Stoff, (rechts – Lotuseffekt)



Benetzungswinkel Θ kennzeichnet die Benetzbarkeit, links: nicht benetzend, rechts: benetzend



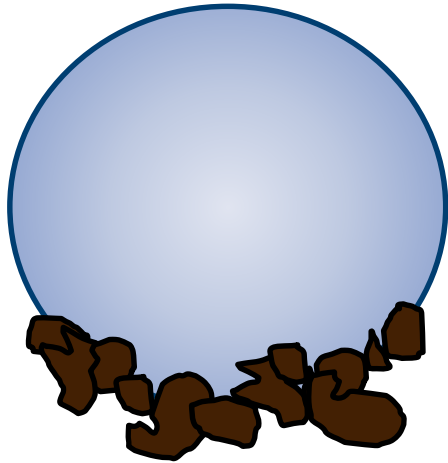
hydrophobe
Kohlepartikel an
Luftblasen haftend in
Wasser

Die Flotation

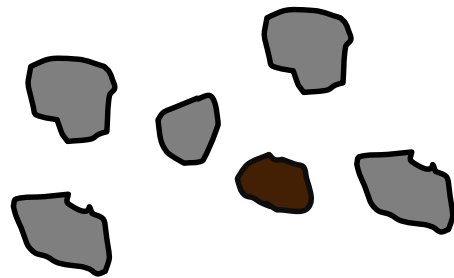
- Die Trennung nach physikalischen Eigenschaften ist meistens nur ab einer minimalen Korngröße von 100 μm möglich. Jedoch liegen viele Wertminerale feinst verwachsen vor und die Aufschlusskorngröße ist kleiner als oder im Bereich von 100 μm .
- Für feine Partikel mit Korngrößen kleiner 100 μm findet die Flotation Einsatz. Dieser Prozess gehört zu den sogenannten Heterokoagulationstrennungen und basiert auf der unterschiedlichen Benetzbarkeit von Wertstoffmineralen und Gangmineralen unter Einsatz von organischen Reagenzien.
- Das Prinzip ist die selektive Anhaftung von Körnern (hydrophobe Teilchen) an Luftblasen und dem gemeinsamen Aufstieg in einem Schaum, welcher von der Suspension abgetrennt wird, welche die hydrophilen Teilchen beinhaltet.

Die Flotation

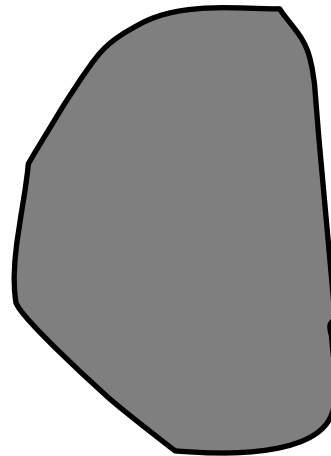
Das Grundprinzip



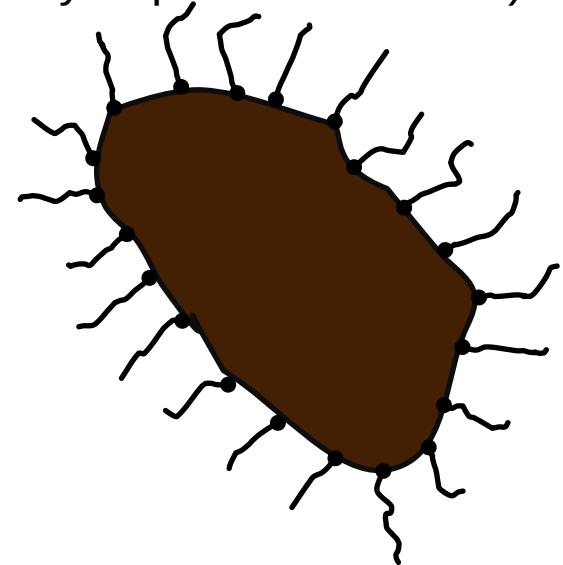
aufsteigende Luftblase mit
anhaftenden hydrophoben Teilchen



Selektive Anlagerung von
oberflächenaktiven Molekülen
(hydrophiler Kopf und hydrophober Schwanz)



hydrophiles
Bergemineral Korn



hydrophobisiertes
Wertstoffmineral Korn

Die Flotation

Trennung über selektive Hydrophobierung

Experiment: Flotieren von Magnetit (Fe_3O_4) gegen Quarz (SiO_2)

Material:

- je Behälter 15 ml Wasser, 1g Magnetit ($< 50 \mu\text{m}$), 1g Quarz ($< 50 \mu\text{m}$)
- in einem Behälter zusätzlich fünf Tropfen 1% aq. Natriumoleat-Lösung

Vorgehen und Beobachtung:

- ✓ gut vermischen
- ✓ stark schütteln, es bilden sich Blasen
- ✓ in dem Behälter mit Natriumoleat werden die Magnetitpartikel hydrophobiert (Chemisorption des Carboxylats durch Reaktion mit Fe^{3+} auf Magnetitoberfläche)
- ✓ Magnetit lagert sich selektiv an den Gasblasen an
- ✓ ein Teil des Magnetit bleibt sehr stabil, trotz hoher Partikeldichte in einem Schaum auf der Suspension liegen, das Carboxylat wirkt zudem als Tensid, reduziert die Oberflächenspannung des Wassers und stabilisiert den Schaum

Die Flotation

Ein Prozess zuerst patentiert 1877 in Dresden



PATENTSCHRIFT

1877. — N. 42 — Klasse 22.

GEBRÜDER BESEL IN DRESDEN

Verfahren zur Reinigung von Graphit.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 2. Juli 1877 ab.

Der rohe unreine Graphit wird mit einer geringen Menge (1 bis 10 pCt.) einer organischen Substanz vermischt, welche, wenn flüssig, mit Wasser nicht, oder doch nur wenig mischbar ist, wenn fest, von Wasser nicht aufgelöst bzw. nicht benetzt wird.

Diese Substanzen, soweit sie praktisch zur Anwendung kommen können, sind nun folgende:

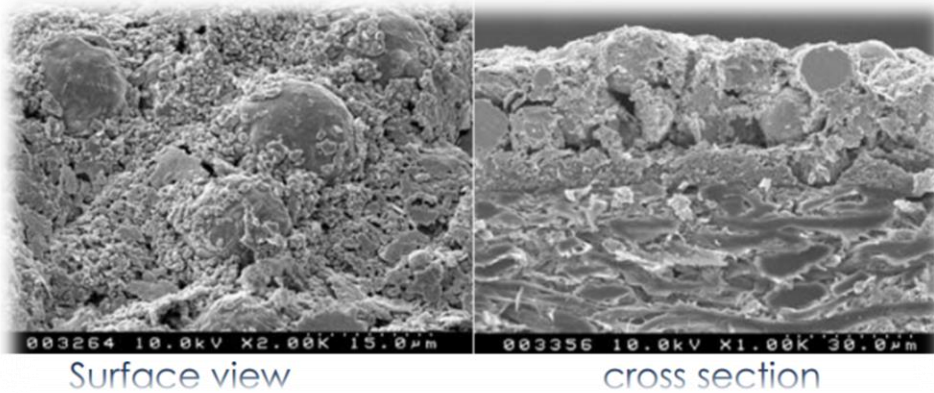
1. Alle fetten Oele und starren Fette des Thier- und Pflanzenreiches und die daraus gewinnbaren fetten Säuren.
2. Alle ätherischen Oele.
3. Alle Harze des Pflanzen- und Mineralreiches, deren Auflösungen und die aus denselben durch trockene Destillation gewinnbaren Oele.
4. Die Kautschukkörper, deren Auflösungen und daraus durch trockene Destillation gewinnbaren Oele.
5. Die sogenannten Balsame des Handels.
6. Rohes und raffiniertes Petroleum, die Nebenprodukte der Refination, sowohl die flüchtigeren, wie Ligroin, Petroleumspiritus und Petroleumäther, wie auch die weniger flüchtigen, das sogenannte Vulkanöl und Maschinenöl.
7. Theer von Braunkohle, Steinkohle, Holz und Torf, ebenso die öligen Producte der Destillation dieses Theeres, wie auch der bei der Destillation verbleibenden Rückstände.
8. Pech des Handels.
9. Paraffin.
10. Benzin.

11. Kartoffel-Fuselöl.
 12. Bienen- und Pflanzenwachs, auch aus demselben durch trockene Destillation gewinnbaren Oele.
 13. Steinöl und Bergtheer.
 14. Ozokerit.
 15. Walrath.
 16. Durch trockene Destillation, ebenso wie durch Amskochen von Knochen gewinnbare Knochenöle.
 17. Käsearten des Handels.
 18. Endlich Mischungen und Auflösungen der vorstehend aufgeführten Körper untereinander.
- Die Mischung des Graphits mit dem gewählten Körper wird möglichst innig gemacht, damit alle Theile des Ersteren mit diesem in Berührung kommen. Darauf wird diese Mischung in Wasser eingetragen und letzteres bis zum lebhaften Kochen erhitzt. Bei diesem Kochen sieht man die Blättchen des Graphits in der Flüssigkeit in die Höhe steigen, während die erdigen Substanzen am Boden zurückbleiben. Man schöpft den oben schwimmenden Graphit ab und trocknet ihn. Wenn man ohne vorherige Mischung mit einem der angeführten Stoffe den Graphit einfach mit Wasser kocht, so findet eine solche Trennung nicht statt, ebenso wenig erreicht man dieselbe durch Schlämmen.

Die Operation gelingt vorzugsweise mit den schuppigen Varietäten des Graphits.

Flotation in der Kreislaufwirtschaft

Bewährter Prozess im Papierrecycling / Deinking



Reagenzien:

- NaOH
- Na_2SiO_3
- H_2O_2
- Carboxylat-Sammler
- Schäumer

Prozessziel:

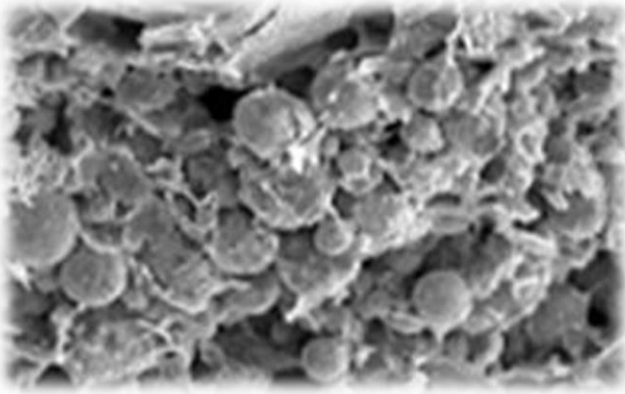
- hoher Weißgrad
- geringer Faserverlust
- geringe

Beanspruchung
der Fasern

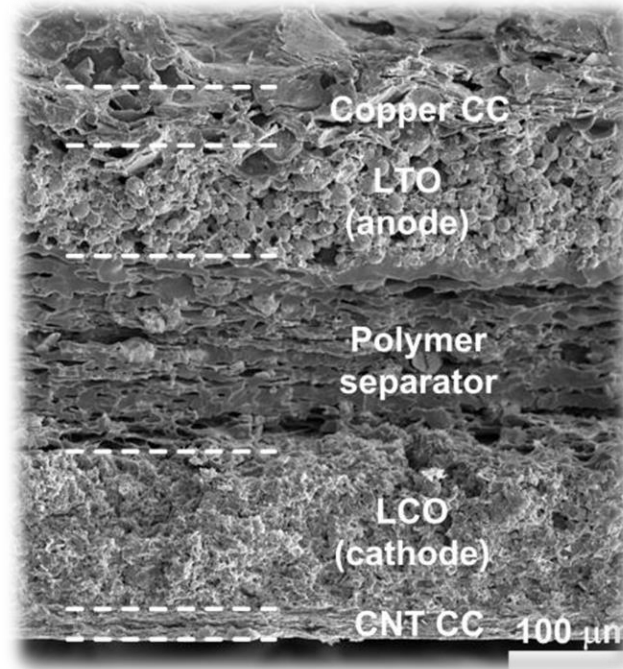


Flotation in der Kreislaufwirtschaft

Graphitflotation beim Lithiumbatterie-Recycling



gekugelter natürlicher
Graphit ($< 30 \mu\text{m}$)



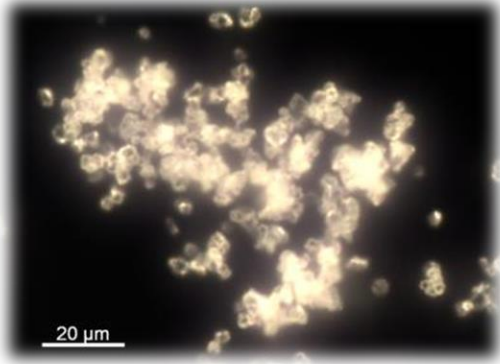
© AjayanLab / Rice University

- ✓ Lithium-Ionen-Batterien enthalten viele wichtige Wertstoffe
- ✓ als Rohstoffe in feinen Partikeln liegen vor: Graphit (Anode), Nickel, Cobalt und Lithium (Kathode)
- ✓ Graphitflotation von sogenannter „Schwarzmasse-Fraktion“ ($< 1 \text{ mm}$) wird aktuell intensiv erforscht (in 2017 schon mehr als 500 t Schwarzmasse, großer Anstieg erwartet)

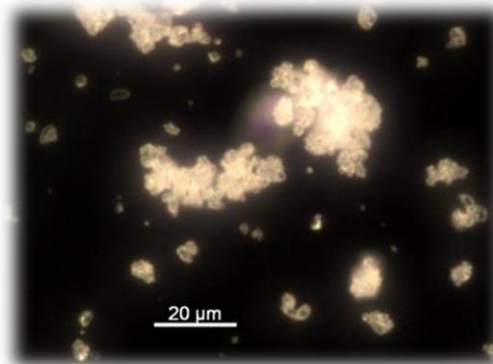


Flotation in der Kreislaufwirtschaft

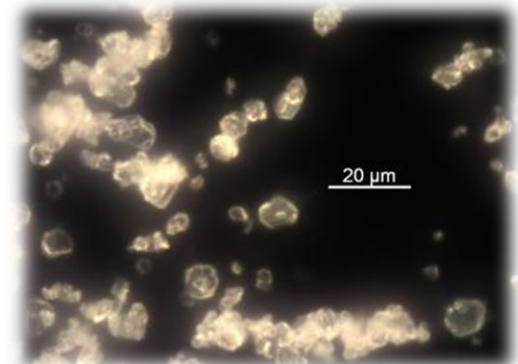
Kritische Elemente in Leuchtmitteln



ROT (Yttrium-haltig)



GRÜN (Terbium-haltig)

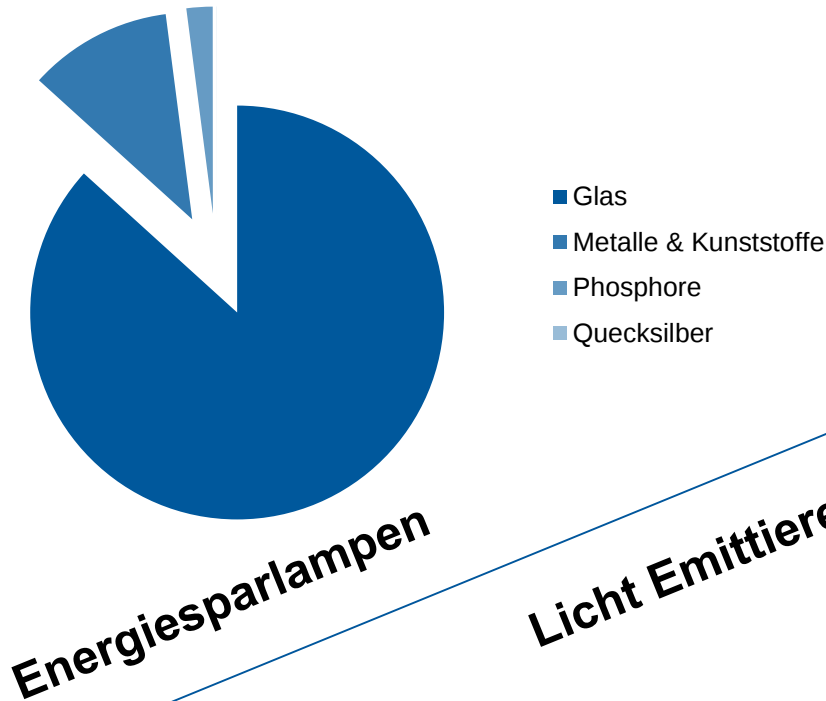


BLAU (Europium-haltig)

- bisher werden die Seltenen-Erden-haltigen Phosphore aus alten Energiesparlampen als Sondermüll (belastet mit Quecksilber) verklappt
- es gibt basierend auf der Flotation Möglichkeiten, diese Wertstoffe in den Kreislauf zurückzuführen
- auch kleinste Gehalte an kritischen Elementen machen bei Massenware, wie Leuchtmitteln, eine große Menge an Wertstoffen, die der Kreislaufwirtschaft erhalten bleiben müssen

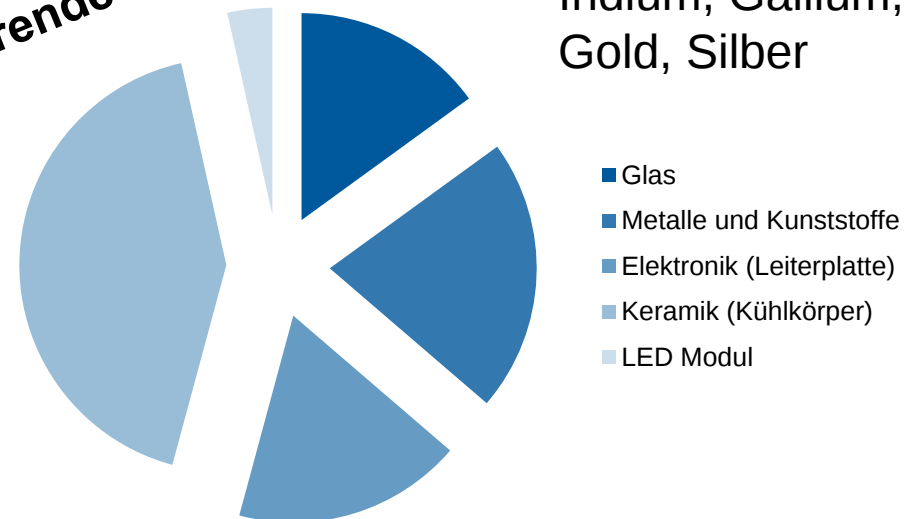
Feine Partikel in der Kreislaufwirtschaft

Kritische Elemente in Leuchtmitteln Vergleich



Yttrium,
Europium,
Terbium,
u.a.

Licht Emittierende Dioden (LED)

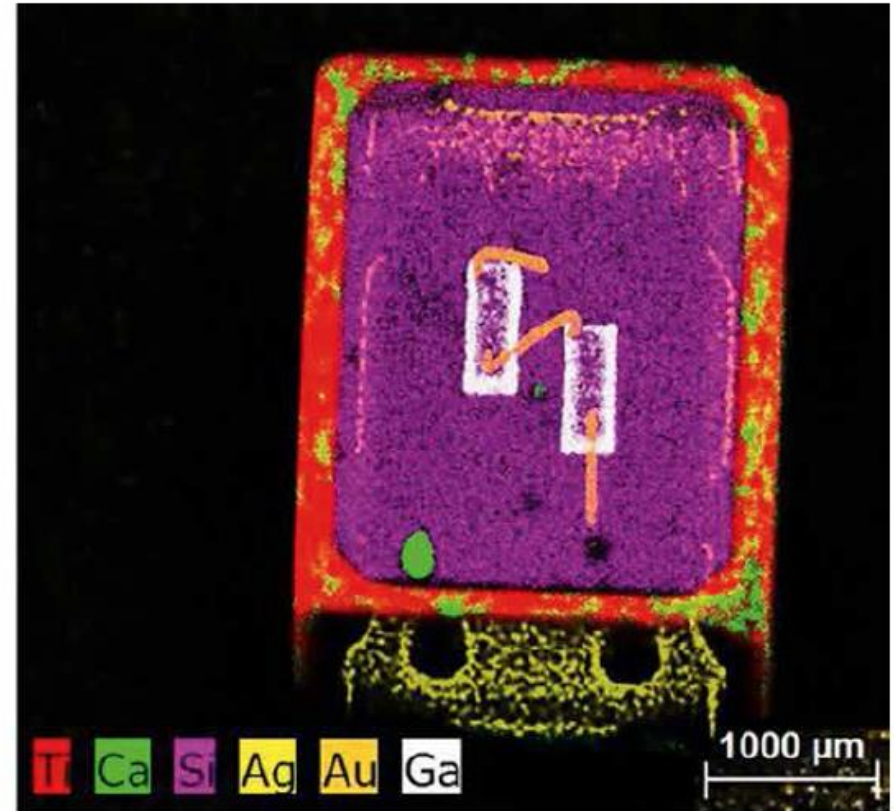
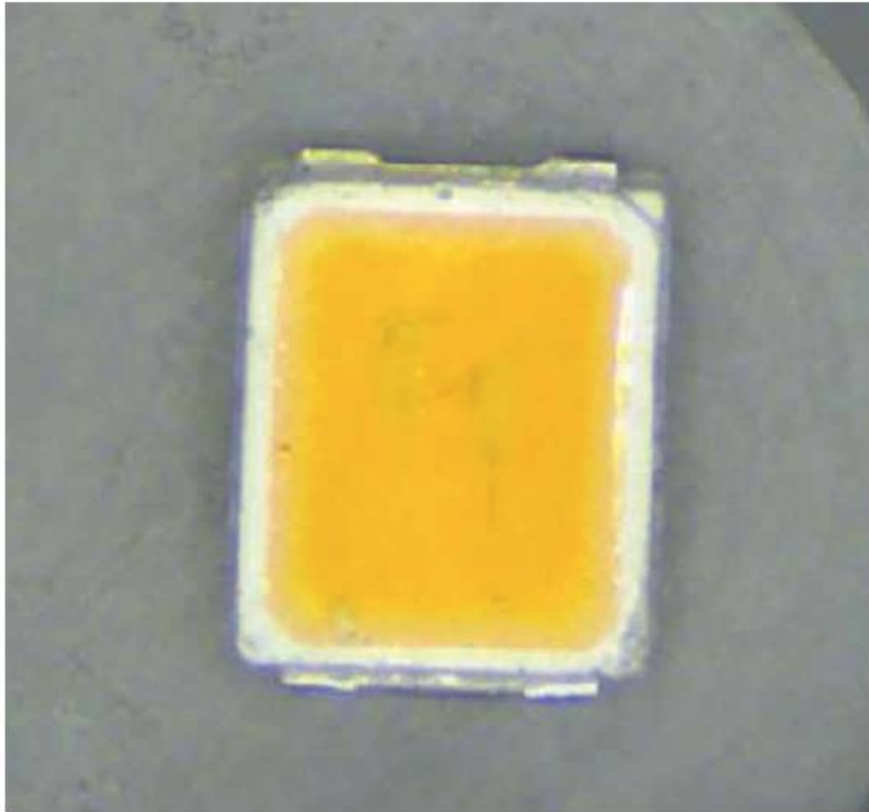


Yttrium, Zinn,
Lutetium,
Scandium,
Indium, Gallium,
Gold, Silber



Feine Partikel in der Kreislaufwirtschaft

Feinste „Verwachsungen“ in Leuchtdioden



typische weiße LED, Foto (links) mit einer Messung der Elemente (rechts)

<https://www.led-professional.com/resources-1/articles/led-lamps-recycling-technology-for-a-circular-economy>

Ausblick

Innovative Biotechnologie in der Kreislaufwirtschaft

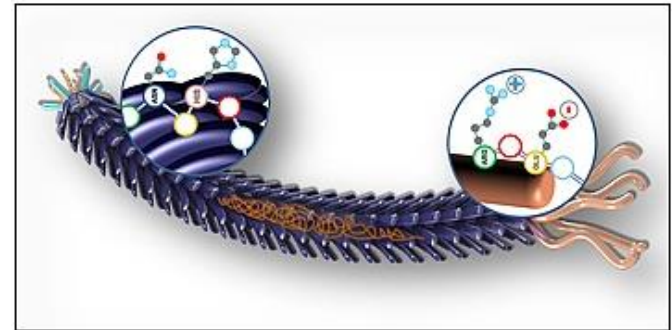
Biolaugung



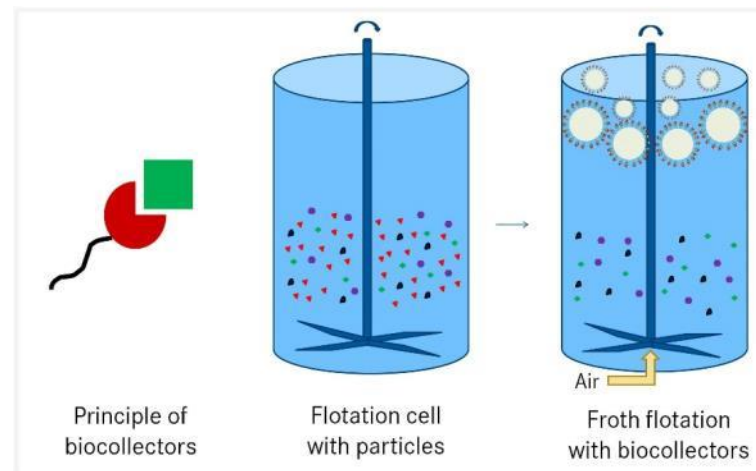
Mikroorganismen können durch ihre Stoffwechselprozesse Metalle aus Rohstoffen herauslösen

Foto: HZDR/Sander

Biosorption



Phagenpartikel als Werkzeug für die Identifizierung von metallspezifischen Peptiden



Bioflotation

Prinzip der Bioflotation mit Biokollektoren

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!