

Quelle/Source: HZDR/André Wirsig

Dr.-Ing. Martin Rudolph
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf / Helmholtz-Institut Freiberg für
Ressourcentechnologie
Leiter der Abteilung Aufbereitung
www.hzdr.de/flotation

Martin Rudolph, Dipl.-Ing. für Verfahrenstechnik (TU Bergakademie Freiberg), promovierte 2012 zur Herstellung von hochgefüllten Polymer-Nanopartikel-Kompositen. Im Anschluss wechselte er an das neugegründete Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf. Er ist seit 2016 Leiter der Abteilung Aufbereitung, lehrt zudem an der TU Bergakademie Freiberg Grenzflächenverfahrenstechnik und ist tätig als Editor bei *Minerals Engineering* und *Physicochemical Problems in Mineral Processing*.

A fine future

Flotation in Zeiten der Kreislaufwirtschaft und Energiewende

Zusammenfassung: Die Erfindung der Flotation vor etwa 140 Jahren war eine der großen Errungenschaften der modernen Aufbereitungstechnik. Für viele metallisch/mineralische Rohstoffe wäre eine Aufbereitung ohne Flotation undenkbar. Dieser Artikel zeigt die Besonderheiten im Bereich der Grundlagenforschung und technologischen Entwicklung der Flotation in Zeiten der Kreislaufwirtschaft und Energiewende auf.

Flotation in times of circular economy and energy transition

Summary: The invention of flotation about 140 years ago was one of the great achievements of modern processing technology. For many metallic/mineral raw materials, processing without a flotation stage would be unthinkable. This article presents the especially important topics in the field of basic research and technological development of flotation in times of the circular economy and energy transition.

1 Ressourcentechnische Herausforderungen in der Kreislaufwirtschaft und Energiewende

Die Menschheit sieht sich seit jeher im Spannungsfeld zwischen innovativen technologischen Entwicklungen, welche die Lebensqualität positiv beeinflussen sollten, der Begrenztheit von Ressourcen und der mitunter zerstörerischen Beeinflussung Umwelt. Die Politik hat auf Grund der nachweislich gravierenden Beeinflussung des Erdklimas durch Treibhausgase, wie CO₂ in Konsequenz der Verbrennung fossiler Rohstoffe, als auch wegen der Atomreaktorkatastrophe von Fukushima, 2011 die Energiewende ausgerufen. Dies hat zur Folge, dass in großem Umfang neue Technologien, wie zum Beispiel E-Autos, effiziente Windkraftanlagen mit Magneten, die Seltene Erde enthalten oder hochvernetzte, miteinander kommunizierende Systeme im Rahmen der Digitalisierung, zum Einsatz kommen müssen, welche den Materialmix und somit Rohstoffbedarf stark beeinflussen. Die Komplexität der Materialverbünde mit

1 Resource-related challenges in the context of circular economy and energy transition

Humanity has always felt itself to be in the area of conflict between innovative technological developments aimed at positively influencing the quality of life, the limited available resources and the sometimes destructive effects on our environment. In 2011, motivated by the demonstrably severe impact on the Earth's climate of greenhouse gases, such as CO₂ produced by the burning of fossil fuels, as well as the nuclear reactor disaster in Fukushima, political leaders called for a transition to renewable energies. This necessitates the large-scale employment of new technologies, such as electric cars, efficient wind turbines with magnets containing rare earths and highly networked, intercommunicating systems in the context of digitization. This development is strongly influencing the material mix and thus the raw material requirements. The complexity of the composite materials, with their



Important aspects of this are the topics of exploration, processing and metallurgy, as well as the interdisciplinary topic of recycling, combined with a fundamental analytical understanding of raw materials and complex mathematical modeling in the field of geometallurgy. There is a clear trend that in both the primary raw materials (natural mineral phases in ores) and the secondary raw materials (synthetic phases in end-of-life products) the intergrowths, i.e. the size of the phases, are getting

festzustellen, dass die Verwachsungen, also die Größe der Phasen, immer feiner werden. Für die Aufbereitung bedeutet dies die Herausforderung, feinste Partikel ressourcen- und energieeffizient trennen zu können, damit die Zukunft nicht nur fein, sondern auch gut wird (engl. fine) in Anlehnung an ein Wortspiel bei der Flotationstagung von 2015 „The future will be fine“ (Wei Sung Ng, University of Melbourne, @MEI Flotation'15).

finer and finer. For the raw material processing, this presents the challenge of being able to separate the ultrafine particles in a resource-efficient and energy-efficient manner, so that the future is not only fine-sized, but also fine in the sense of “good”, based on the play on words used at the flotation conference in 2015 “The future will be fine” (Wei Sung Ng, University of Melbourne, @MEI Flotation'15).



Quelle/Source: Links: HZDR/3D Kosmos, rechts: HZDR/Frank Schinski

1 Schwerpunkte der Flotationsforschung in Deutschland liegen u.a. auf der physikochemischen und hydrodynamischen Erweiterung des Flotationsprozesses in den Bereich der Feinstpartikel • Focal points of flotation research in Germany include the physicochemical and hydrodynamic extension of the flotation process into the sector of ultrafine particles

Ein Prozess, welcher seit über 100 Jahre feine und feinste Partikel zu trennen vermag, ist die Flotation [1], welche 1877 in Grundzügen in Dresden für die Aufbereitung von Graphit patentiert wurde. Aus diesem Grund hat man sich dazu entschlossen, am HIF diesen Aspekt in der Aufbereitungsforschung in den Vordergrund zu rücken, auch weil in der Nachwendezeit die Flotationsforschung in Deutschland nahezu zum Erliegen kam. In den folgenden Punkten, wird auf die aktuellen Themengebiete in diesem spannenden Forschungsfeld eingegangen.

2 Zum Stand der Flotationswissenschaft

Die Flotation ist nach Heinrich Schubert ein verfahrenstechnischer Prozess, der den Heterokoagulationstrennungen zuzuordnen ist [2]. Es ist das einzige mechanische Trennverfahren, bei dem durch die Grenzflächenchemie auf das Trennmerkmal der Benetzbarkeit Einfluss genommen werden kann.

Aktuell sind die international führenden Institute mit Schwerpunkt der Flotationsforschung vorwiegend in Australien, Südafrika, Chile, Brasilien, China, den USA und Kanada zu finden. Aber auch in Europa ist durch das europäische Forschungsrahmenprogramm Horizon 2020 sowie durch die neu gegründete Knowledge and Innovation Community (KIC), d.h. dem EIT Raw Materials, eine verstärkte Aktivität, speziell in Polen, Frankreich, Großbritannien, Skandinavien und eben auch Deutschland (Bild 1), festzustellen.

Die Schwerpunkte in der Forschung liegen hierbei besonders bei der physikochemischen und auch hydrodynamischen Erweiterung des Prozesses in dem Bereich der Feinstpartikel,

One process that has been successfully separating fine and ultrafine particles for more than 100 years is flotation [1], which in its essential characteristics was patented in Dresden in 1877 for the processing of graphite. For this reason, the HIF decided to place a particular focus on this aspect of minerals processing research, partly due to the fact that flotation research had almost come to a standstill in post-reunification Germany. In the following sections, the current topics being dealt with in this especially interesting field of research are discussed.

2 The status of flotation science

According to Heinrich Schubert's definition, flotation is a process engineering process that numbers among the heterocoagulation separation methods [2]. It is the only mechanical separation process in which interfacial chemistry can influence the separation characteristic of wettability.

Currently, the leading international institutes focusing on flotation research are predominantly located in Australia, South Africa, Chile, Brazil, China, the USA and Canada. However, in Europe too, especially in Poland, France, Great Britain, Scandinavia and also Germany (Fig. 1), an increased activity in this field is taking place under the auspices of the European Research Framework Program Horizon 2020, and driven by the newly established Knowledge and Innovation Community (KIC), i.e. the EIT Raw Materials.

The areas of focus in this research are particularly in the physicochemical and hydrodynamic extension of the process into the area of ultrafine particles, i.e. particles < 10 µm. In

d.h. Partikel $< 10 \mu\text{m}$. Zudem beschäftigen sich immer mehr Kollegen mit der Möglichkeit, komplexe polymetallische und unkonventionelle Verbünde besser aufbereiten zu können. Hierzu zählen Komplexerze, aber auch verstärkt die feinstpartikulären Stoffströme des Recyclings. Hinzu kommen Aktivitäten, die sich mit dem effizienteren Nutzen von Prozesswasser beschäftigen, bis hin zur Nutzung von Brauch-, Bohr- und Meereswässern.

3 Themen der Flotationsforschung am Helmholtz-Institut Freiberg

Das HIF begann ab April 2012 mit dem Aufbau der Forschungsinfrastruktur für Flotationsforschung nahezu bei Null, obwohl bis 1990 mit Prof. Heinrich Schubert (1926 – 2018) und bis 2003 mit Dr. Hans Joachim Schulze (1938 – 2003) zwei weltweit führende Flotationsforscher und deren Gruppen in Freiberg tätig waren und wesentliche Akzente gesetzt hatten. Nach nunmehr sechs Jahren gibt es mehrere Forschungsschwerpunkte, die hier dargestellt werden sollen.

3.1 Feinstpartikel Flotation

In seiner Promotion beschäftigte sich Dipl.-Ing. Tom Leistner von 2013 bis Anfang 2018, jetzt bei Omya tätig, intensiv mit Möglichkeiten, durch Zugabe von wasserunlöslichen Ölen feinste Partikel trennen zu können (engl. oil assisted flotation) bis hin zur Nutzung der Flüssig-Flüssig Flotation [3]. Seine Untersuchungen führten zudem zur, bis dahin nicht beschriebenen Erkenntnis, dass die hydrophoben Feinstpartikel sehr wohl gut flotieren, deren Anreicherung im Flotationsschaum jedoch durch die verminderte Blasenkollision und Blasenhaftung in der Trübe durch feinste hydrophile Bergpartikel gestört wird [4]. Für diese Forschungsergebnisse wurde bei der zweijährlichen Flotationskonferenz MEI Flotation'17 der Preis für Grundlagenuntersuchungen von Prof. James Finch und Prof. Barry Wills überreicht. Die Entwicklungen der „oil assisted flotation“ fanden auch Anwendung [5] bei der Wiederaufbereitung historischer sächsischer Bergbauhalden in dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten r3 Projekt SMSB, deren Lagerstätten zu den komplexen polymetallischen Rohstoffen zählen.

In Fortführung der Erkenntnisse der Feinstpartikelflotation beschäftigt sich M.Sc. Johanna Sygusch seit Ende 2017 im neuen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten HIF-Projekt MultiDimFlot, im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms 2045 MehrDimPart, mit der mehrdimensionalen Trennung feinsten Partikel $< 10 \mu\text{m}$ nach Benetzbarkeit, Größe und Form. Hier kommt auch eine apparatetechnische Neuentwicklung einer kombinierten turbulenten Rotor-Stator Maschine mit Schaumfraktionierung in tiefen Schäumen, begleitet von Grundlagenuntersuchungen zu den Partikeleigenschaften, zum Einsatz.

3.2 Komplexe Polymetallische Rohstoffe

Auf Grund der Möglichkeiten, hochkomplexe Rohstoffe und speziell Partikelverbünde mit neuen analytischen Methoden, wie der automatischen Mineralogie und Aufschlussanalyse, d.h. speziell der MLA (engl. mineral liberation analysis) sehr detailliert und in statistisch repräsentativer Menge untersuchen zu können, wurden viele neue Entwicklungen im Bereich der Geometallurgie am HIF getätigt. Dies kommt aktuell speziell

addition, more and more researchers are dealing with the possibility of achieving better processing of complex polymetallic and unconventional composite materials. These include complex ores, but increasingly also the fine particulate material flows of recycling processes. In addition, there are activities that deal with the more efficient use of process water, which extend to the use of service water, drilling water and sea water.

3 Topics of flotation research at the Helmholtz Institute Freiberg

Starting in April 2012, the HIF started developing the research infrastructure for flotation research almost from zero, even though two of the world's leading flotation researchers – Prof. Heinrich Schubert (1926 – 2018) up to 1990 and Dr. Hans Joachim Schulze (1938 – 2003) up to 2003 – had been active in Freiberg with their groups and had set essential accents. After six years of current progress, several main research areas can now be presented here.

3.1 Ultrafine particle flotation

In his doctorate work from 2013 to the beginning of 2018, Dipl.-Ing. Tom Leistner, now working for Omya, intensively explored the possibilities of separating the ultrafine particles by adding water-insoluble oils (oil-assisted flotation) and also the application of liquid-liquid flotation [3]. His research also led to the hitherto undescribed finding that the hydrophobic ultra-fine particles actually can float well, but that their accumulation in the flotation froth is disturbed due to the fact that the extremely fine hydrophilic tailings particles reduce the bubble collision and bubble adhesion in the pulp [4]. These research results were rewarded by the presentation of the prize for basic research by Prof. James Finch and Prof. Barry Wills at the biennial flotation conference MEI Flotation'17. The developments in “oil assisted flotation” also found application [5] in the recovery of strategic metals and other minerals from historic mining heaps in Saxony within the framework of the r3 project SMSB funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF). The mines concerned had worked deposits of complex polymetallic raw materials.

Continuing the progress of findings regarding ultrafine particle flotation, M.Sc. Johanna Sygusch has been participating since the end of 2017 in the new HIF project MultiDimFlot, funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), as part of the DFG Priority Program 2045 MehrDimPart, investigating the multidimensional separation of ultrafine particles $< 10 \mu\text{m}$ according to wettability, size and shape. For this purpose, a new machine development is being employed – a combined turbulent rotor-stator machine that achieves froth fractionation in deep froths. This is embedded in a programme of fundamental investigations into the particle properties.

3.2 Complex polymetallic raw materials

Thanks to the possibilities for studying highly complex raw materials and particularly particle clusters in great detail and in a statistically representative quantity with new analytical methods, such as automatic mineralogy and liberation analysis, i.e. in particular the mineral liberation analysis technique (MLA), many new developments in the field of geometal-

im BMBF r4 Verbundprojekt AFK (Aufbereitung feinkörniger Komplexerze) zum Tragen.

Wie in **Bild 2** zu sehen, finden zum Abschluss des Projektes, an dem neben dem HIF, der TU Bergakademie Freiberg und der Freiburger UVR-FIA GmbH auch das Bergbauunternehmen Saxore und die RWTH Aachen beteiligt sind, unter Mitwirken des EU Verbundprojekts FAME, unter der Leitung des britischen Bergbauberatungsunternehmens Wardell Armstrong, nun in Freiberg Pilotversuche an einem Komplexerz statt. Die Flotation ist hierbei ein wichtiger mehrstufiger Prozess, da es sich nicht nur um feinverwachsene Minerale handelt, sondern zusätzlich auch die Wertmetalle (speziell Zinn, Zink und Indium) sowohl in sulfidischen als auch nichtsulfidischen Mineralen verbunden sind. In der letzten Stufe der Pilotuntersuchungen, betreut durch M.Sc. Edgar Schach, wird auch die in Europa einzigartige und am HIF neu angeschaffte Flotation Mini Pilot Plant (Eriez) zum Einsatz kommen.

Im Rahmen des EU Horizon 2020 Projekts OptimOre, welches sich 2014 – 2018 mit komplexen Wolfram- und Tantal Lagerstätten beschäftigte, hat sich M.Sc. Nathalie Kupka mit der Flotation von Scheelit auseinandergesetzt [6]. Als Ergebnis steht nicht nur die Weiterentwicklung von geometallurgischen Flotationsmodellen, sondern auch das bessere Verständnis der selektiven Trennung von Calciummineralen. Diese physikochemischen Forschungsschwerpunkte bei nicht-sulfidischen komplexen polymetallischen Erzen fand und findet auch Fort-

lurgy have been undertaken at the HIF. The benefits of these developments are currently being especially brought to bear in the BMBF r4 joint project AFK (processing of fine-grained complex ores).

As depicted in **Fig. 2**, this project involving the HIF, the TU Bergakademie Freiberg and the Freiberg company UVR-FIA GmbH, as well as the mining company Saxore and the RWTH Aachen, and also under participation of the EU joint project FAME, under the direction of the British mining consultancy Wardell Armstrong, is now being brought to a conclusion in Freiberg with pilot tests on a complex ore. In these pilot tests, flotation is an important multi-step process, since it involves not just finely-intergrown minerals, but additionally precious metals (especially tin, zinc and indium) that are bonded in both sulfidic and non-sulfidic minerals. In the final stage of the pilot studies, supervised by M.Sc. Edgar Schach, the HIF's new acquisition – a Flotation Mini Pilot Plant (Eriez) – which is unique in Europe, will be used.

Within the framework of the EU Horizon 2020 OptimOre project, which from 2014 to 2018 dealt with complex tungsten and tantalum deposits, M.Sc. Nathalie Kupka studied the flotation of scheelite [6]. The result is not only the further development of geometallurgical flotation models, but also a better understanding of the selective separation of calcium minerals. These physicochemical research topics involving non-sulfidic complex polymetallic ores have been and con-



Quelle/Source: HZDR/Martin Rudolph

2 Mehr als 150 t Anfang Juli 2018 gefördert Komplexerz der Lagerstätte Pöhla/Hämmerlein vor der pilotechnischen Weiterverarbeitung im Hinterhof des HIF • More than 150 tonnes of the complex ore extracted from the Pöhla/Hämmerlein deposit at the beginning of July 2018, stored in the backyard of the HIF prior to further processing in a pilot plant

setzung in Projekten, die sich mit der Flotation von Seltene Erden Mineralen auseinandersetzen, wie z.B. aktuell im BMBF Projekt „REE NamXe“ wo der Mechanismus der selektiven Heißflotation für das Seltene Erden Mineral Parisit näher untersucht wird. Bezüglich der Aufbereitung von sedimentären feinstpartikulären Apatiterz hat M.Sc. Duong Huu Hoang einige Untersuchungen publiziert, die sich auch der speziellen analytischen Infrastruktur des HIFs zu Nutze machen [7].

3.3 Graphitflotation beim Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

Im Zusammenhang mit dem Anstieg im Bereich der mobilen Elektronik (Smartphones, Tablets, etc.) und besonders der Elektromobilität (Fahrräder, Busse und PKW) ist in Zukunft mit einem erhöhten Aufkommen an gebrauchten Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zu rechnen. Diese Produkte sind wahre polymetallisch, komplexe und feinstpartikuläre Sekundärrohstoffe und beinhalten strategisch bedeutsame Metalle, wie Lithium, Kobalt, Mangan und Nickel, aber auch in großen Mengen veredeltes sphärisches Graphit. Besonders zum Recycling des Graphits, vor der zumeist pyrometallurgischen Verwertung der metallischen Komponenten, gibt es bis dato noch kein effizientes Trennverfahren, also kein Recycling.

Auf Grund der fein- bis feinstpartikulären Natur der Verbünde in der sogenannten Schwarzmasse (Fraktion < 1 mm nach Aufschluss der Batterien) und der oberflächlichen Eigenschaften eignet sich eine Untersuchung der Anwendung der Flotation der Fraktion < 100 µm, die die Hälfte des Materials ausmacht, hier besonders um die metallhaltigen Funktionspartikel vom Graphit zu trennen, wie anschaulich in **Bild 3** dargestellt. In der noch sehr neuen Forschungsrichtung, vorangetrieben durch die Tätigkeiten von M.Sc. Anna Vanderbruggen, ist es nicht nur gelungen, die Machbarkeit der Trennung unter Beweis zu stellen, sondern es wurde die für primäre Rohstoffe entwickelte komplexe Rohstoffanalytik auf diesen sehr komplexen Sekundärstoffstrom der Schwarzmasse erweitert, mit einem stark verbesserten Rohstoffverständnis.

In diesem Bereich sind in den kommenden drei Jahren wegweisende wissenschaftliche Publikationen sowie recyclingtechnische Entwicklungen in Zusammenarbeit mit Partnern der deutschen Industrie und Wissenschaft zu erwarten.

3.4 Bioflotation

In Zusammenarbeit mit der HIF Abteilung für Biotechnologie werden seit 2016 Möglichkeiten untersucht, gezielt Mikroorganismen und/oder deren Stoffwechselprodukte als ökofreundliche Flotationsreagenzien zu nutzen. M.Sc. Sylvi Schrader untersucht hierbei die Nutzung von amphiphilen Siederophoren, das sind aus marinen Bakterien gewonnene Metabolite, als effiziente und hochselektive Biosammler für die Anwendung in der Seltene Erden Gewinnung [8].

Im Rahmen des BMBF Projekts „BS2, bioflotation of sulfides in sea water“ erforscht M.Sc. Guillermo Luque Consuegra seit 2017 den Einsatz von Marinobakterien und deren Metabolite als selektive Biodrücker für Pyrit in der Aufbereitung von chilenischen Cu/Mo Lagerstätten unter Einsatz von Meereswasser. Hierbei konnten schon mehrere Bakterien, für diesen Einsatz bisher nicht untersucht, identifiziert werden.

continue to be pursued in projects dealing with the flotation of rare earth minerals. One current example is the BMBF project “REE NamXe”, where the mechanism of selective hot flotation of the rare earth mineral Parisit is being examined in detail. M.Sc. Duong Huu Hoang has been studying the flotation beneficiation of fine grained sedimentary apatite ore from Vietnam, as well making use of the special analytic capabilities of HIF [7].

3.3 Graphite flotation used in the recycling of lithium-ion batteries

In connection with the increasing importance of the field of mobile electronics (smartphones, tablets, etc.) and especially that of electromobility (bicycles, buses and cars) a great quantity of spent lithium-ion batteries (LIB) can be expected in future years. These products are truly polymetallic, complex and fine particulate secondary raw materials and contain strategically important metals such as lithium, cobalt, manganese and nickel, as well as large quantities of refined spherical graphite. Especially for the recycling of graphite prior to the generally pyrometallurgical utilization of the metallic components, there is still no efficient separation process, meaning that no recycling takes place.

In view of the fine to ultrafine particulate nature of the composites in the so-called black mass (fraction < 1 mm after crushing of the batteries) and owing to the surface properties of the composites, an appropriate field of study is the application of flotation for the fraction < 100 µm, which makes up half of the material. This research is aimed particularly at separating the metal-containing functional particles from the graphite, as depicted in **Fig. 3**. This still very new field of research, driven by the activities of M.Sc. Anna Vanderbruggen, has not only succeeded in proving that separation of these materials is feasible, but has also extended the complex raw material analysis developed for primary raw materials into this field of the very complex secondary stream of black mass, greatly improving our understanding of raw materials.

In the next three years, pioneering scientific publications as well as developments in recycling technology in cooperation with partners from German industry and science can be expected in this area.

3.4 Bio flotation

Since 2016, possibilities have been studied in collaboration with the HIF Department for Biotechnology for the specific use of microorganisms and/or their metabolites as eco-friendly flotation reagents. In this context, M.Sc. Sylvi Schrader is investigating the use of amphiphilic siderophores, which are metabolites derived from marine bacteria, as efficient and highly selective biocollectors for use in rare earth recovery [8].

As part of the BMBF project “BS2, Bioflotation of Sulfides in Seawater”, M.Sc. Guillermo Luque Consuegra has been researching marine bacteria and their metabolites since 2017 for use as selective biodepressant for pyrite in the processing of Chilean Cu/Mo deposits using seawater. During this project, several bacteria have been identified that had previously not been investigated for this application.

3.5 Wassermanagement im Flotationsprozess

In Zusammenarbeit mit der HIF Abteilung für Systemintegrierte Metallproduktion von Prof. Markus Reuter und der Abteilung für Modellierung und Bewertung von Prof. Gerald van den Boogaart arbeitet M.Sc. Bruno Michaux an der Integration von Prozesswasserkreisläufen in der Simulation von flotativen Aufbereitungsanlagen [9]. Dies ist eine hochaktuelle Richtung in der Flotationsforschung. Hierbei konnte die Leistungsfähigkeit von neuen Modellierungs- und Simulationsansätzen zusammen mit der Firma Outotec schon unter Beweis gestellt werden und aktuell wird die Herangehensweise an großtechnischen industriellen Anlagen weiterentwickelt und erprobt. Die Konsequenz ist eine nachhaltigere Nutzung der wichtigen Ressource Wasser im Flotationsprozess.

3.6 Grundlagenuntersuchungen von Mineralgrenzflächen in der Flotation

Das Trennmerkmal der Flotation ist die unterschiedliche Benetzbarkeit von Mineraloberflächen, welche durch die Flotationsreagenzien, d.h. Sammler, Drücker und Regulatoren beeinflusst und gesteuert wird. Die hydrophobisierten Minerale können durch die noch nicht hinreichend verstandenen attraktiven hydrophoben Wechselwirkungen an Gasblasen anhaften und abgetrennt werden. Die HIF Flotationsforschung stellt sich



Quelle/Source: Oben: HZDR/Martin Rudolph, unten HZDR/Anna Vanderbruggen

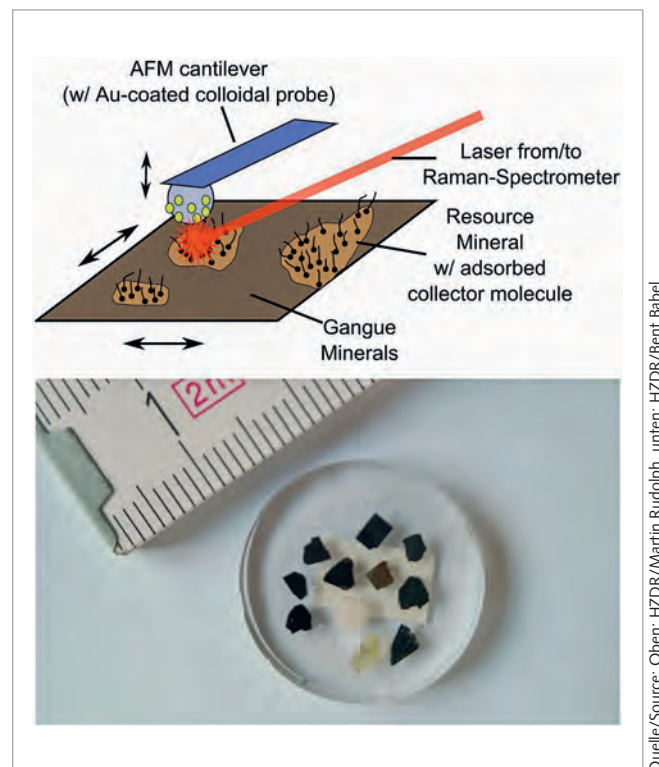
- 3 Oben: Konzentrat und Berge von flotierter < 100 µm Schwarzmasse von aufgeschlossenen, pyrolysierten Lithium Ionen Batterien
Unten: Falschfarbendarstellung aus Überlagerung von Sekundärelektronen und Rückstreuerelektronen-Rasterelektronenmikroskopie der MLA der Graphitpartikel des Konzentrats (links) und metallhaltigen (Co, Ni, Mn und Li) Batterieaktivmaterialien (rechts)
Top: Concentrate and tailings of floated <100 µm black mass of crushed, pyrolyzed lithium ion batteries.
False color representation of superposition of secondary electrons and backscattered-electron scanning electron microscopy of the MLA of the graphite particles of the concentrate
Bottom: (left) and metal-bearing (Co, Ni, Mn and Li) active materials of the batteries (right)

3.5 Water management in the flotation process

In collaboration with the HIF Department for System Integrated Metal Production led by Prof. Markus Reuter and the Department for Modeling and Evaluation led by Prof. Gerald van den Boogaart, M.Sc. Bruno Michaux has been working on the integration of process water circuits in the simulation of flotation systems in ore processing plants [9]. This is a highly topical field of flotation research. In collaboration with Outotec, the effectiveness of new modeling and simulation approaches has already been demonstrated, and currently the approach to large-scale industrial plants is being further developed and tested. This work will have the consequence that water as an important resource will be more sustainably used in the flotation process.

3.6 Basic research into mineral interfaces in flotation

The separation characteristic of the flotation process is the different wettability of mineral surfaces. This is influenced and controlled by the employed flotation reagents, i.e. collectors, depressants and regulators. Due to the not yet sufficiently understood attractive hydrophobic interactions, the hydrophobized minerals can adhere to gas bubbles and are thus separated. Flotation research at the HIF is therefore concerned with the current questions of how to quantify the



Quelle/Source: Oben: HZDR/Martin Rudolph, unten: HZDR/Bent Babel

- 4 Oben: Schematische Darstellung des langfristigen Entwicklungsziels der Nutzung der Partikelsonden Rasterelektronenmikroskopie (CP-AFM) zusammen mit oberflächensensitiver Ramanspektroskopie
Unten: Ein Screening-Substrat mit unterschiedlichen Mineraleinbettungen, u.A. Scheelit, Kassiterit, Quarz, Feldspat und verschiedene Sulfide
Top: Schematic representation of the long-term development goal of the use of colloidal probe atomic force microscopy (CP-AFM) together with surface-sensitive Raman spectroscopy
Bottom: a screening substrate with different mineral embeddings, including scheelite, cassiterite, quartz, feldspar and various sulfides

daher die aktuellen Fragen, wie man die Benetzbarkeiten und die hydrophoben Eigenschaften zielgerichtet quantifizieren kann.

Hierbei kommt eine besondere Kombination moderner Forschungsinfrastruktur zum Tragen, nämlich die inverse Gaschromatographie für die Bestimmung der Oberflächenenergien und deren Verteilung sowie die Rasterkraftmikroskopie für die Bestimmung von Partikelwechselwirkungen gekoppelt an die Raman Spektroskopie für die Untersuchung von adsorbierten Flotationsreagenzien und die Mineralphasen. Ein Schwerpunkt der letzten Jahre am HIF ist die Nutzung und Weiterentwicklung der Technik der Partikelsonden Rasterkraftmikroskopie (engl. colloidal probe atomic force microscopy CP-AFM) als Werkzeug für die Entwicklung neuer Reagenzformulierungen und für die Grundlagenuntersuchungen zum hydrophoben Effekt an Mineraloberflächen durch Dipl.-Ing. Bent Babel [10], exemplarisch verdeutlicht in [Bild 4](#).

Es ist bereits gelungen, die CP-AFM soweit zu entwickeln, dass sie prinzipiell als Screening Werkzeug für die Erprobung neuer Flotationsreagenzien in-situ am Mineral des relevanten Erzes eingesetzt werden kann. Wir können eine präzise Kartierung von hydrophoben Wechselwirkungen in-situ und mit hoher Ortsauflösung aufnehmen. Hier liegt daher ein großes Interesse der Spezialchemieunternehmen, die im Markt der Flotationsreagenzien tätig sind, da die Entwicklung und Erprobung neuer Reagenzregime bisher sehr aufwendig ist. Zudem sind wir in der Lage, durch die Messergebnisse das Verständnis

wettabilities and the hydrophobic properties in a targeted manner.

These studies make use of a special combination of modern research infrastructure, namely inverse gas chromatography for the determination of surface energies and their distribution, together with atomic force microscopy for the determination of particle interactions, coupled to Raman spectroscopy for the investigation of adsorbed flotation reagents and the mineral phases. A research focus of recent years at the HIF, under the leadership of Dipl.-Ing. Bent Babel, has been the use and further development of the technique of colloidal probe atomic force microscopy (CP-AFM) as a tool for the development of new reagent formulations and for the basic research into the hydrophobic effect on mineral surfaces [10], as exemplified in [Fig. 4](#).

It has already been possible to develop the CP-AFM so far that it can be used in principle as a screening tool for the in situ testing of new flotation reagents on the mineral of the relevant ore. Using this tool, we are able to undertake precise mapping of hydrophobic interactions in situ and with high spatial resolution. This has prompted great interest on the part of the specialty chemicals companies that are active in the flotation reagent market, since the development and testing of new reagent regimes has up to now been very expensive. In addition, the measurement results place us in the position of being able to improve the understanding of the hydrophobic properties of mineral surfaces.

der hydrophoben Eigenschaften von Mineraloberflächen zu verbessern.

Untersuchungen mit der neuartigen Methode der inversen Gaschromatographie konnten an unterschiedlichen Mineralen zeigen, dass die Benetzbarkeit eine verteilte und komplexe Größe [11] aufweist. Auf Basis der Verteilung der Oberflächenenergieanteile wurde eine neue Quantifizierung der Benetzbarkeit entwickelt, der freien Wechselwirkungsenthalpie von in Wasser dispergierten Mineralen mit Gasblasen, die sich vom bisher meist genutzten Kontaktwinkel gegen Wasser unterscheidet. Es konnte gezeigt werden, dass nur kleinste Anteile der Mineraloberfläche darüber entscheiden, ob ein Partikel an eine Blase haftet, oder nicht.

Seit 2017 beschäftigen wir uns am HIF zudem mit grundlegenden grenzflächensensitiver Festkörperanalytik im Rahmen der Promotion von Dipl.-Ing. Hao Sheng Wu zusammen mit der Abteilung für Analytik am HIF und dem HZDR Ionenstrahlzentrum für ein besseres Verständnis der Flotation von Kassiterit und ein besseres Verständnis der Mineraloberflächen im Allgemeinen.

4 Ausblick

Ganz im Sinne des englischen Wortspiels „the future will be fine“ sehen wir für die Zukunft große Herausforderungen aber auch enorme Chancen für den Flotationsprozess mit dem Hintergrund der Energiewende und Kreislaufwirtschaft. Wir sind gespannt auf viele starke und mutige Partner aus Industrie und Wissenschaft, die diesen spannenden Weg gemeinsam mit uns bestreiten.

Nicht nur am HIF, sondern am HZDR allgemein wird die Flotationsforschung weiterwachsen, was spätestens durch die Etablierung der Abteilung Transportvorgänge an Grenzflächen am Institut für Fluidodynamik des HZDR unter Leitung von Prof. Dr. Kerstin Eckert verdeutlicht wurde, mit spannenden Themen in der Hydrodynamik des Flotationsprozesses.

Wir erhoffen uns, wie in früheren Jahren, dass der Prozess der Flotation und dessen Erforschung einen wichtigen internationalen Standort in Freiberg und Umgebung haben wird.

Studies of a variety of minerals using the novel method of inverse gas chromatography has succeeded in showing that wettability is a distributed and complex variable [11]. Based on the distribution of surface energy components, a new quantification of wettability was developed: the free interaction enthalpy of water-dispersed minerals with gas bubbles, which differs from the hitherto most commonly used water contact angle. It was proven that whether or not a particle will adhere to a bubble is decided by very small portions of the mineral surface.

Since 2017, the HIF has also been involved within the framework of the doctorate work of Dipl.-Ing. Hao Sheng Wu in fundamental interface-sensitive solid-state analysis in collaboration with the Department of Analytics at HIF and the HZDR Ion Beam Center. The aim of this research is to obtain better knowledge of cassiterite flotation and a better understanding of mineral surfaces in general.

4 Prospects

Absolutely in the spirit of the English play on words “the future will be fine”, we see great challenges for the flotation process in the future but also enormous opportunities with the background of the energy transition and the circular economy. We are looking forward to being joined by many strong and courageous partners from industry and science, who will accompany us on this exciting journey.

Not only at the HIF, but at the HZDR as a whole, flotation research will continue to grow. At the latest, this became abundantly clear when the Department for Transport Processes at Interface Surfaces was established at the Institute of Fluid Dynamics of the HZDR under the direction of Prof. Dr. Kerstin Eckert. This department is researching extremely interesting topics in the hydrodynamics of the flotation process.

We hope that the process of flotation and its investigation will have an important international location in Freiberg and the surrounding area, just like it did in earlier years.

Literatur • Literature

- [1] Schubert, H.: On the optimum hydrodynamics of fine and finest particle flotation, Zur optimalen Hydrodynamik der Fein- Und Feinstkornflotation. Aufbereitungstechnik, 2007, 48(7), p. 30–47
- [2] Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, hrsg. v. Schubert, H., Bd. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003
- [3] Leistner, T., et al.: Selective Separation of Ultrafine Particles Using Two-Liquid Flotation. Chemie Ingenieur Technik, 2014, 86(6), p. 831–839
- [4] Leistner, T.; Peuker, U. A. and Rudolph, M.: How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation. Minerals Engineering, 2017, 109, p. 1–9
- [5] Leistner, T., et al.: A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques. Minerals Engineering, 2016, 96–97, p. 94–98
- [6] Kupka, N. and Rudolph, M.: Froth flotation of scheelite – A review. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(3), p. 373–384
- [7] Hoang, D. H.; Kupka, N.; Peuker, U. A. and Rudolph, M.: Flotation Study of Fine Grained Carbonaceous Sedimentary Apatite Ore – Challenges in Process Mineralogy and Impact of Hydrodynamics. Minerals Engineering 121 (2018): 196–204
- [8] Schrader, S., et al.: Production of amphiphilic hydroxamate siderophores marinobactins by marinobacter sp. DS40M6 for bioflotation process, in: Solid State Phenomena. 2017, p. 413–416
- [9] Michaux, B.; Rudolph, M. and Reuter, M. A.: Challenges in predicting the role of water chemistry in flotation through simulation with an emphasis on the influence of electrolytes. Minerals Engineering, 2018, 125, p. 252–264
- [10] Babel, B. and Rudolph, M.: Characterizing Mineral Wettabilities on a Microscale by Colloidal Probe Atomic Force Microscopy. Minerals Engineering 2018, 121, p. 212–219
- [11] Rudolph, M. and Hartmann, R.: Specific Surface Free Energy Component Distributions and Flotabilities of Mineral Microparticles in Flotation – An Inverse Gas Chromatography Study. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 513, p. 380–388