

Motivation für die Entwicklung eines neuen destillationsbasierten Recyclingverfahrens

Das Recycling von metallischen Wertstoffen wird in Zukunft aufgrund der steigenden Rohstoffknappheit und der weiter folgenden Umweltfaktoren für die Basisrohstoffgewinnung immer mehr an Bedeutung gewinnen (siehe [Ref-1]). Potenzielle Recyclingverfahren, die bisher entwickelt wurden, beziehen sich auf hydrometallurgische Prozesse, wie extraktive und chromatographische Trennverfahren, die eine Vielzahl von Zusatz- und Hilfsstoffen erfordern und das Trennproblem verschärfen bzw. umweltproblematisch gestalten können. Ein neuartiges hier dargestellt und theoretisch entwickeltes Recyclingverfahren, basiert auf Chlorierung und Destillation der Chloride als thermisches Trennverfahren. Die Chlorierung bewirkt eine Verflüchtigung des zu recycelnden Materials und der zu trennenden Wertstoffe für die anschließende potentiell hochreine Stofftrennung durch Destillation. Das Trennverfahren erfordert keine Lösungsmittel oder chemischen Zusätze, mit Ausnahme von Chlorierungsmitteln, die wie Chlor nach der chemischen Reduktion oft zurückgewonnen werden können. Der Einsatz von Chlorierung und Destillation zur Abtrennung von Metallchloriden spielt auch bei der Titangewinnung aus Titanerzen eine wichtige Rolle (sogenanntes Kroll-Verfahren aus den 1940er Jahren, siehe Bild rechts für die Pilotanlage und ist eines der wichtigsten Trennverfahren weltweit), bei dem Titan tetrachlorid destilliert wird (siehe [Ref-2]). Eine weitere Anwendung ergibt sich aus der destillativen Aufreinigung von Niob-Tantal-Legierungen durch Chlorierung und fraktionierte Destillation (siehe [Ref-3]).

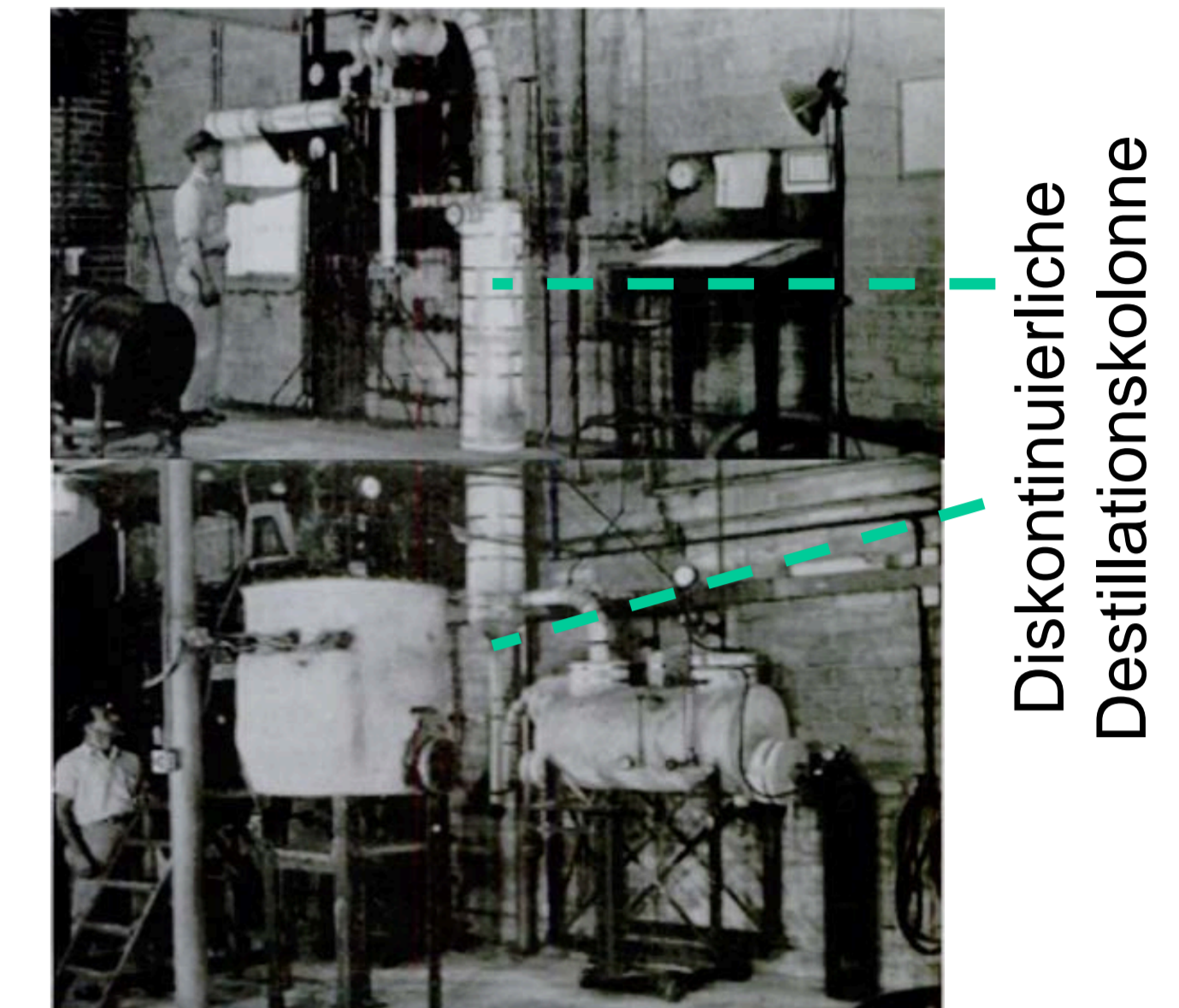


Abb. (1) (Foto): Pilotanlage zur Abtrennung von Titan aus Titanerzen durch Chlorierung und Destillation. Quelle: [Ref-2]

Das Fließschema für den gesamten theoretisch entwickelten Trennungsprozess

Das Trennfließbild umfasst eine Chlorierungseinheit (PB-1) mit elementarem Chlor, eine Druckentspannungsverdampfungseinheit (Flashverdampfung PC-1 mit Druckventil V1), eine Konzentrations- bzw. Kristallisationseinheit (S1), zwei Kondensationsstufen C1 & C2 und zwei diskontinuierliche Destillationskolonnen DC-1 und DC-2 zur stofflichen Feintrennung.

Das Trennschema: Nach der Chlorierung in PB-1 ist der Flüchtigkeitsbereich der verschiedenen Chloride zu groß für eine Trennung in einer Destillationskolonne, so dass eine Vorfraktionierung in eine flüchtige und eine weniger flüchtige Fraktion durch Flash-Verdampfung (PC-1) vorgenommen werden muss. Dies ist auch deshalb notwendig, weil einige Chloride, wie z. B. Zirkontetrachlorid oder Selentetrachlorid, unter Atmosphärendruck keine flüssige Phase aufweisen. In PC-1 ist der Trennschnitt nicht so trennscharf zu erreichen wie erfordert, so dass in C1 die verbleibenden nichtflüchtigen Chloride auskondensiert werden müssen. Nichtchloriertes Material, sowie thermisch instabile Chloride werden in S1 abgezogen. Damit ist die stoffliche Feintrennung in den diskontinuierlichen Destillationskolonne DC-1 für flüchtige Chloride und DC-2 für schwerersiedende Chloride nun technisch einfacher umsetzbar.

Druckverhältnisse: Normalerweise herrscht ein atmosphärischer Druck von etwa 1 bar. Nur für DC-2 können höhere Drücke erforderlich sein, z. B. für die NdFeB-Magnetreinigung von Zirkontetrachlorid bei 25 bar, während für das NdFeB-Magnetrecycling dieser Trennungsschritt für das Recycling seltener Erden nicht zwingend erforderlich ist.

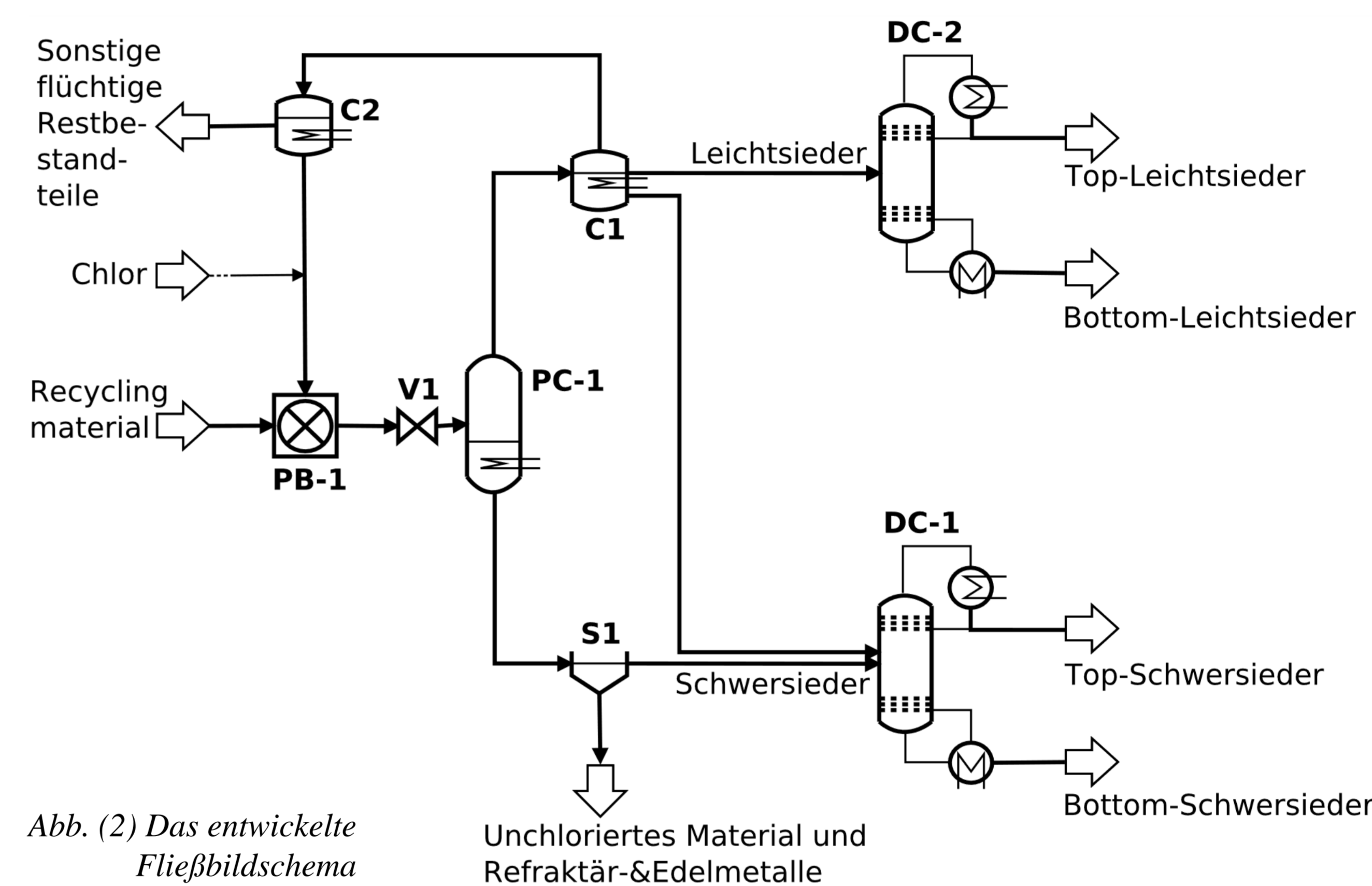


Abb. (2) Das entwickelte Fließbildschema

Repräsentative Trennbeispiele und Simulationsergebnisse

Auszug Trennbeispiele & Simulationsergebnisse:

- NdFeB-Recycling: 77,57% Fe_nCl_m , 15,21% $NdCl_3$, 1,63% BCl_3 , 4,25% $DyCl_3$, sonstige: $CoCl_2$, $CuCl$, $CuCl_2$, $ZrCl_4$

- FeCr-(TiNbMo)-Legierungen: 73,25% $Cr&CrCl_2$, 19,09% Fe_nCl_m , 0,87% $TiCl_4$, 2,92% $NbCl_5$, 3,85% $Mo&MoCl_5$, 0,02% $MnCl_2$

- Elektrodenmaterial von Lithium-Ionen Batterien: 34,90% $LiCl$, 5,89% $CoCl_2$, 20,46% Fe_nCl_m , 28,86% $MnCl_2$, 0,31% $TiCl_4$

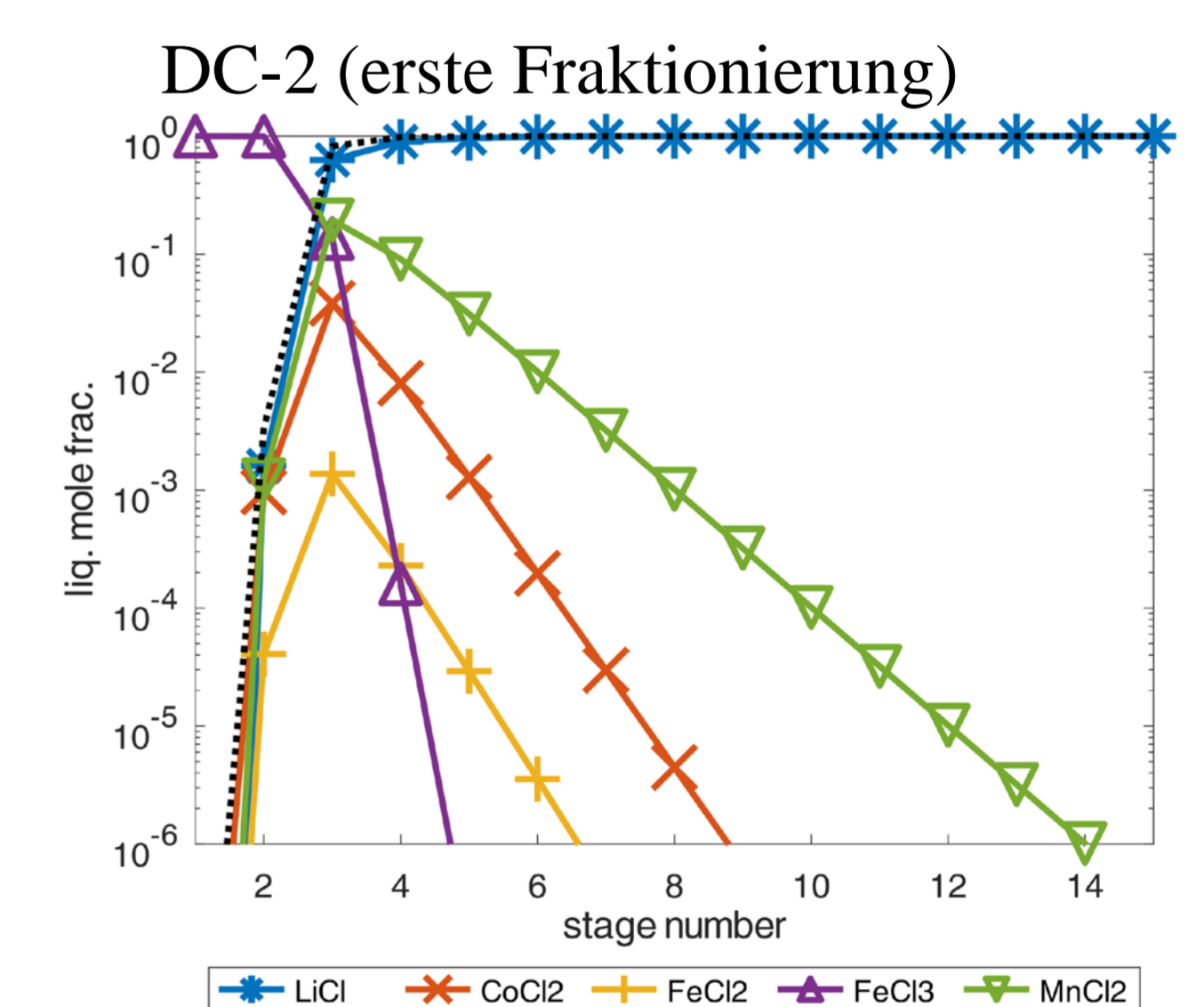
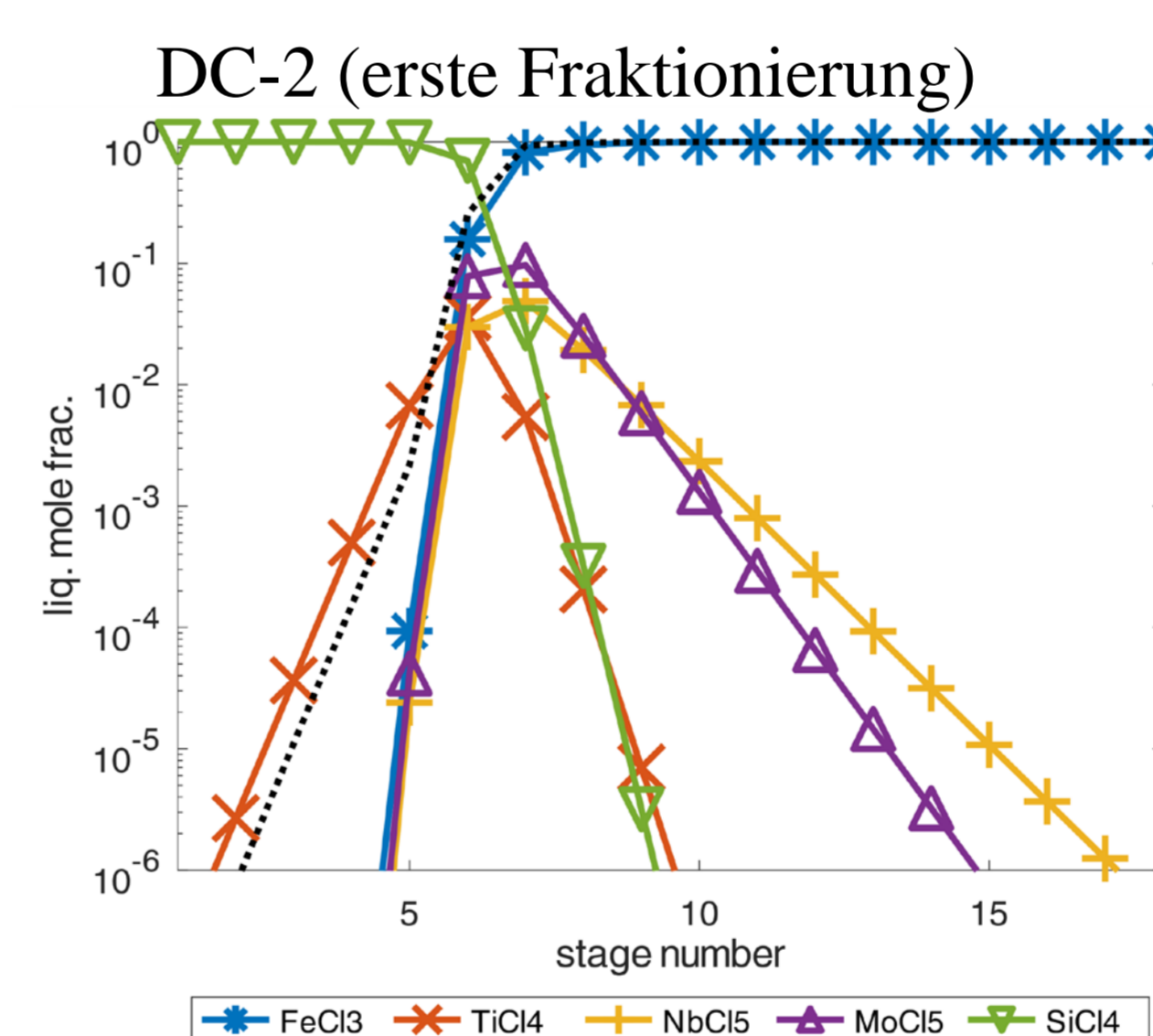
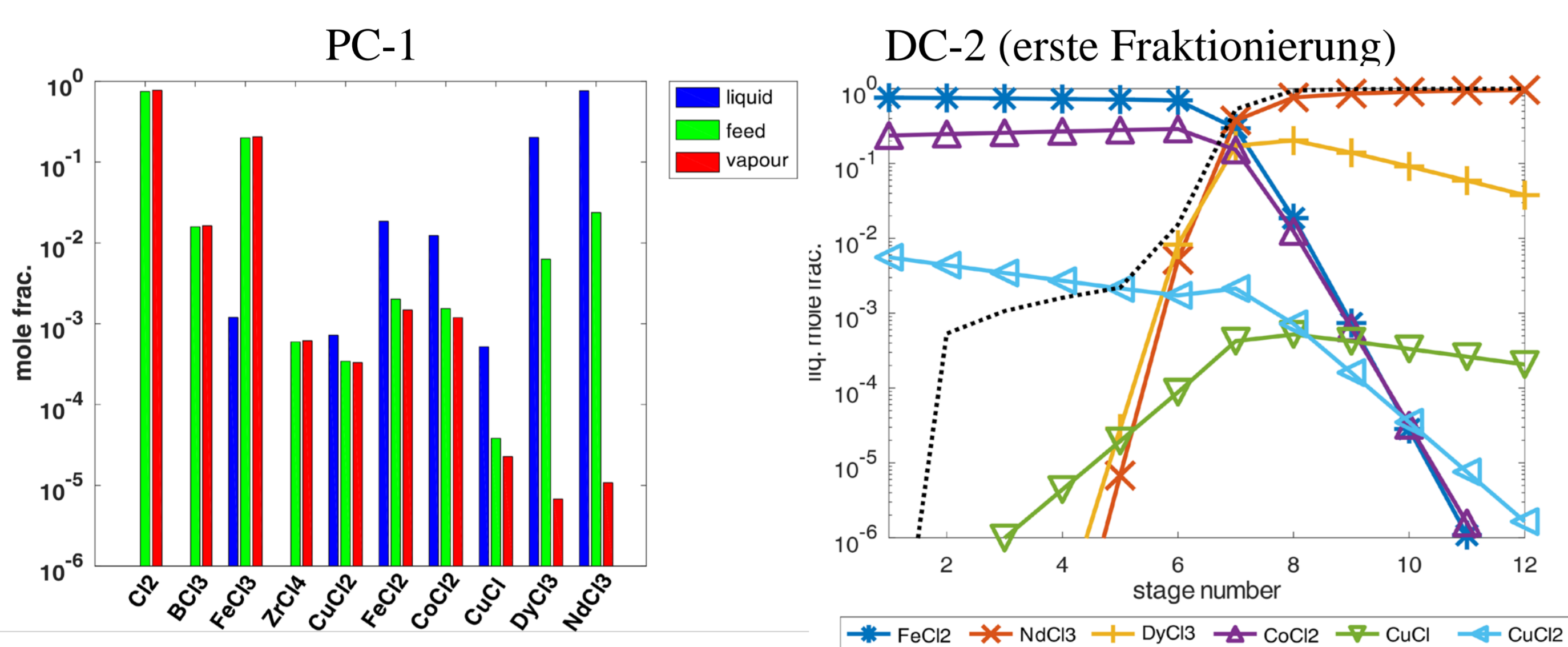


Abb. (3) (a-d) Auszug Simulationsergebnisse zum entwickelten Trennprozess

Ermitteltes Gesamttrennergebnis wichtiger metallischer Komponenten zur Destillation:

Trennbeispiel	Trennkolonne	Trennstufenzahl	Temperaturbereich	Druck (gemittelt)	Top [mol-%]	Bottom [mol-%]	Mittelsieder
NdFeB-Recycling	DC-1	12-14	1029-1594 °C	~ 1 bar	71% Fe_nCl_m , 29% $CoCl_2$	93% $NdCl_3$, 3% $DyCl_3$, 4% $CuCl$	$CuCl$, $CuCl_2$
	DC-2	10	149-552 °C	25 bar	~100% BCl_3	~100% Fe_nCl_m	$ZrCl_4$
FeNiCr-(TiNbMo)-Legierungen	DC-1	22	316-1302 °C	~ 1 bar	~100% Fe_nCl_m	$Cr&CrCl_2$, $MnCl_2$	$FeCl_2$, $MnCl_2$
	DC-2	18	137-316 °C	~ 1 bar	~100% $TiCl_4$	~100% Fe_nCl_m	$NbCl_5$, ($MoCl_5$)
Li-Ionen Elektroden	DC-1	22	1026-1382 °C	~ 1 bar	87% Fe_nCl_m , 13% $CoCl_2$	~100% $LiCl$	$MnCl_2$, ($CrCl_2$)

Referenzen:

- [Ref-1]: Marscheider-Weidemann. (2016). Dera Rohstoffinformation. Berlin: Deutsche Rohstoffagentur - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- [Ref-2]: Stoddard, C. P. (1947). Pilot-Plant distillation and purification of titanium tetrachloride. United States. Bureau of Mines.
- [Ref-3]: Eckert, J. (1993-1994). Niobium Compounds and Alloys. International Journal of Refractory Metals & hard Materials, 12, 335-340. doi:10.1016/0263-4368(93)90023-9.

Kontaktperson zum Poster:

Dominik Böhm

Dual Fluid Energy Inc. (Vertretung Deutschland)

Lindower Str. 18, 13347 Berlin, Deutschland

E-Mail: dominik.boehm@dual-fluid.com

Webseite: https://dual-fluid.com/