

Recycling von marinen Sekundärrohstoffen

Makrina A. Chairpoulou^{1,*}, Alex Schreiber¹, Fabian Kratzer², Sebastian Wolf¹ und Ulrich Teipel¹

DOI: 10.1002/cite.201900128

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Austernschalen stellen als Abfallprodukt eine große Umweltbelastung dar und die Wiederverwendung des Materials gewinnt zunehmend an Bedeutung. Da der Zerkleinerungsprozess beim Recycling von Sekundärrohstoffen die Eigenschaften des Materials definiert, wurden Austernschalen mit einer Planetenkugelmühle und einer Schlagradmühle zerkleinert und die gewonnenen Fraktionen in Bezug auf Größe und Form analysiert und miteinander verglichen. Ein Zerkleinerungsmaterial der Schlagradmühle wurde für eine Reihe von Benetzungsversuchen verwendet, die dazu beitrugen, die freie Oberflächenenergie des Materials nachzuweisen.

Schlagwörter: Austernschalen, Marine Rohstoffe, Recycling, Zerkleinerung

Eingegangen: 02. September 2019; *revidiert:* 04. Dezember 2019; *akzeptiert:* 23. Januar 2020

Recycling of Marine Secondary Raw Materials

As a waste product, oyster shells pose a major environmental pollution problem and the reuse of the material is becoming increasingly important. Since the comminution process in the recycling of secondary raw materials defines the properties of the material, oyster shells were grinded using a planetary ball mill and an impact mill and the fractions obtained were analyzed in terms of size and shape and compared with each other. A comminuted material from the impact mill was used for a series of wetting experiments, which helped to demonstrate the surface free energy of the material.

Keywords: Comminution, Marine raw materials, Oyster Shells, Recycling

1 Einleitung

Die deutlich steigende Nachfrage nach Nahrungsmitteln hat immer weiter zunehmende Abfallströme zur Folge. Die globale Produktion von pazifischen Austern erreicht jährlich eine Menge von 4 Mio. Tonnen [1]. Die Produktionsmengen sind in Europa geringer als in den Hauptproduktionsorten, dennoch werden in Europa jährlich 160 000 Tonnen Austern [2] und 300 000 Tonnen Miesmuscheln [3] produziert. Die Verwertung der Abfälle dieser Lebensmittel beschränkt sich zurzeit auf die Verwendungen als Düngemittel und Kalklieferant in der Landwirtschaft oder als Beifuttermittel in der Geflügelhaltung. Erhebliche Mengen dieses Lebensmittelabfalls bleiben ungenutzt. Sie werden in großen Mengen im Meer verklappt und beeinflussen somit die Carbonatalkalinität oder werden unkontrolliert „deponiert“ und kontaminieren die Umgebung [4]. Da die ungenutzten Abfallströme nicht nur an den Produktionsstandorten vorkommen, sondern auch an jedem Verbraucherstandort als Abfall vorliegen, verbirgt sich hinter dieser Thematik ein immer größer werdendes Umweltproblem. Da die Schalen einen Mindestgehalt von 80 % Calcium-

carbonat (CaCO_3) enthalten, ist eine vielseitige Anwendung dieser Produkte zu erwarten.

In der Literatur sind einige wenige Arbeiten zu diesem Thema vorhanden. Zum Beispiel untersuchten Yang et al. [5] die Verwendung von zerkleinerten Austernschalen bei der Betonproduktion. Bis zu 20 % der zerkleinerten Austernschalen konnten als Zuschlagstoff verwendet werden. Der mit Austern versetzte Beton zeigt die gleiche Druckfestigkeit im Vergleich zu Standardbeton. Eine weitere Reihe von Forschungsarbeiten nutzte die Schalen als absorbierende Matrix, um Schadstoffe aus Gewässern zu entfernen [6–8]. Als

¹Dr. Makrina A. Chairpoulou, Alex Schreiber, Sebastian Wolf, Prof. Dr.-Ing. Ulrich Teipel
makrina.chairpoulou@th-nuernberg.de

Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm, Fakultät Verfahrenstechnik, Fraunhofer Forschungsgruppe „Partikeltechnologien, Rohstoffinnovationen und Ressourceneffizienz“, Keßlerplatz 12, 90489 Nürnberg, Deutschland.

²Fabian Kratzer
PhysChem Analytics GmbH, Schottenfeld 5, 90537 Feucht, Deutschland.

zu absorbierende Elemente wurden Kupfer [9], Phosphor [10, 11] und größere Moleküle wie Methylenblau [4] untersucht. Durch die Oberflächenladung wurde eine maximale Kupferseparation bei einem pH-Wert von 5,5 bei einer Partikelgröße von $x < 80 \mu\text{m}$ beobachtet. Die Zerkleinerung des Materials fand mittels eines Achat-Mörsers in sehr kleinem Maßstab statt [9]. Die Möglichkeit der Phosphorentfernung wurde mit zerkleinerten und pyrolysierten Austernschalen, die in vier Fraktionen klassiert wurden, untersucht. Auch hier wurde in sehr kleinem Maßstab mit Mörser und Pistill gearbeitet. Es hat sich gezeigt, dass die Größe der Partikel die Ergebnisse erheblich beeinflusst. Die feinen Partikel entfernten $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ mehr Phosphor als die größere Fraktion [10]. In der zweiten Arbeit wurde der Temperatureinfluss an den unter Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre gebrannten Schalen hinsichtlich ihrer Phosphoradsorptionskapazität untersucht. Die pyrolysierten Partikel entfernten bis zu 98 % Phosphor aus den Lösungen, während mit den unter Sauerstoffatmosphäre gebrannten Partikeln nur 68 % Phosphor entfernt werden konnten. Im Vergleich zu den oberen Werten konnte mit unbehandelten Austernschalen kein Phosphor aus Lösungen eliminiert werden [11]. Zerkleinerte Austern haben auch bei der Entfernung von Methylenblau gute Ergebnisse gezeigt. Hier wurde eine dünne Austernschicht in vertikalen Säulen auf eine Sandschüttung geschichtet und bis zu 2 mg g^{-1} Methylenblau wurden entfernt [4].

Austernschalen wurden auch als Füllmaterial bei BAFs (*biological aerated filters*) getestet und mit kommerzielle Polymerbällen (BAF-Füllmaterial) verglichen [12]. Die Schalen zeigten auch hier gute Ergebnisse und könnten in kommunalen Abwasserbehandlungen eingesetzt werden. Weitere Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit Austernschalen als Ca^{2+} -Quelle bei Kultivierungsprozessen von Mikroorganismen [13], als Zusatzstoff bei der Herstellung von Isoliermaterialien [14] oder als Milchsupplement für eine ausreichende Kalziumzufuhr [15]. Zerkleinerte Austernschalen wurden auch in Hydrogelen eingebettet und haben gute Ergebnisse bei Knochen-Tissue-Engineering-Untersuchungen gezeigt [16]. Austernschalen besitzen somit ein erhebliches Potenzial, in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt zu werden.

Wie in den oben genannten Forschungsarbeiten diskutiert wurde, spielen die partikulären Eigenschaften der recycelten Materialien, wie z. B. Partikelgrößenverteilungen, Partikelmorphologie oder spezifische Oberfläche, in den verschiedenen Anwendungen eine entscheidende Rolle. Diese partikulären Eigenschaften von neu gewonnenen Partikelkollektiven hängen jedoch stark von den jeweiligen Aufbereitungsmethoden ab. In den erwähnten wissenschaftlichen Thesen wurden die Austernschalen häufig manuell zerkleinert, in dieser Forschungsarbeit wurde das untersuchte Material maschinell zerkleinert. So wird erwartet, dass die mit einer Hammermühle zerkleinerten Partikel eine andere Form als jene aus der Planetenkugelmühle aufweisen. Der Einfluss von üblich verwendeten Mühlarten auf

die Partikel wird im ersten Teil der Arbeit untersucht. Da der Aufbereitungsprozess bis jetzt nur wenig untersucht worden ist, bleibt es nötig, Strukturunterschiede und Zerkleinerungsgrenzen für Austernschalen zu erkennen und festzustellen.

Gleichwertige Bedeutung wie die Struktur und Größe von partikulären Systemen hat auch die Oberfläche des Materials. Eine Modifizierung der Oberfläche kann zu besseren Bindungskapazitäten führen und die Entfernung von Wasserkontaminationen verbessern. Bevor allerdings eine Oberflächenmodifizierung vorgenommen werden kann, muss die Oberfläche von den unbehandelten Schalen untersucht werden. Diese Oberflächencharakterisierung zeigt der zweite Teil dieser Arbeit. Dafür wurde die freie Oberflächenenergie der nichtmodifizierten zerkleinerten Austernschalen mit dem Sorptionsverfahren untersucht. Somit wird eine Basis für das Material erstellt, die zum einen Informationen über die Zerkleinerungsart liefert und zum anderen die Materialoberfläche darstellt. Durch diese Ergebnisse werden die Abfallströme der Austern als sekundäre Rohstoffe identifiziert und erste Charakterisierungsergebnisse präsentiert, um das Produkt im Markt besser etablieren zu können.

2 Materialien und Methoden

2.1 Austernschalen

Die Austernabfälle wurden von lokalen Lebensmittelbetrieben beschafft. Zuerst mussten die Schalen gereinigt werden, um organische Reste von dem Material zu entfernen. Anschließend wurden die Schalen im Trockenofen bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 18 h getrocknet.

2.2 Zerkleinerung und Charakterisierung

Im ersten Schritt wurden die Austernschalen in der Hammermühle (LHM 20/16; Condux) bei einer Drehzahl von 2545 U min^{-1} und einem 4-mm-Sieb vorzerkleinert. 75 g Austernschalen wurden pro Sekunde durch die Hammermühle gefördert (3488 g in 75 s). Anschließend wurde das zerkleinerte Material in einem Drehprobenteiler (Retsch PT) in repräsentative Proben geteilt. Diese Proben dienen der Weiterverarbeitung in der Universalmühle. Die Zerkleinerung in der Schlagradmühle (Universalmühle 100 UPZ; Alpine) erfolgte bei Drehzahlen von 7500 und 15000 U min^{-1} . Für die Zerkleinerung bei 7500 U min^{-1} wurden 1202 g zerkleinerte Austernschalen aus der Hammermühle in 195 s bearbeitet (6 g s^{-1}). Wegen der Staubentwicklung und Anhaftungen an den Bauteilen der Mühle wurde ein Materialverlust von 13 % kalkuliert. Bei der zweiten Zerkleinerung, bei 15000 U min^{-1} , wurde eine gesamte Menge von 1286 g in 300 s zerkleinert (4 g s^{-1}). Der Materialverlust lag hier bei 29 %. Bei beiden Zerkleinerungsprozessen wurde ein Schlagrad mit einer Mahlbahn eingesetzt. Zuletzt wurde die feinste

Fraktion der Universalmühle (bei $15\,000\text{ U min}^{-1}$) in der Planetenkugelmühle (Pulverisette 7; Fritsch) bei 500 und 800 U min^{-1} weiterverarbeitet.

Für die Bestimmung der Restfeuchte des Materials wurde eine Feuchtwage (Sartorius MA 30) verwendet. Die Partikelgrößenverteilung der zerkleinerten Fraktionen wurde mit einem Laserbeugungsspektrometer (HELOS/KR; Sympatec) und der Nassdispergiereinheit QUIXEL (Sympatec) gemessen. Die Partikelschüttung wurde in einer wässrigen Lösung von 0,1 % Tetranatriumpyrophosphat dispergiert. Die Ergebnisse wurden mit der Fraunhofer-Methode ausgewertet, die Dichte betrug 2700 kg m^{-3} . Die Zusammensetzung der Probe wurde thermogravimetrisch unter Stickstoffatmosphäre bestimmt (TG 209 F1 Iris; Netzsch).

2.3 Freie Oberflächenenergie von Austernschalen

Die freie Oberflächenenergie der Austern wurde mit der Sorptionsmethode nach Washburn (Tensiometer K100C; Krüss) charakterisiert. Bei diesem Verfahren wird ein pulverförmiges Material in ein zylinderförmiges Gefäß mit einem porösen Boden gepackt und anschließend mit Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung in Kontakt gebracht. Sobald ein Kontakt zwischen Feststoff und Flüssigkeit entsteht, beginnt die Flüssigkeit durch die gebildeten Kapillaren zu steigen und den Feststoff zu benetzen. Die Flüssigkeit dringt vertikal nach oben durch das komprimierte Pulverbett bis zu der Höhe ein, in der der Kapillardruck das Gewicht der Flüssigkeit im Rohr ausgleicht. Die Oberflächenspannung des Fluids (γ_L) sowie die freie Oberflächenenergie (γ_S) des Festkörpers resultieren aus physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Sie werden entsprechend der Art der Wechselwirkungen in disperse und polare Komponenten wie in Gl. (1) dargestellt, unterteilt

$$\gamma_i = \gamma_i^D + \gamma_i^P \quad (1)$$

γ_i steht für die gesamte freie Oberflächenenergie einer Substanz oder Phase, γ_i^D entspricht dem dispersen Anteil und γ_i^P dem polaren Anteil. Zum dispersen Anteil gehören die intermolekularen Wechselwirkungen, die immer zwischen den Molekülen vorhanden sind. Sie repräsentieren hauptsächlich London-Kräfte, die durch die Elektronenbewegungen zu anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den Molekülen führen. London-Kräfte besitzen kein permanentes Dipolmoment. Der polare Anteil dagegen steht für Wechselwirkungen von permanenten Dipolen, die z. B. aus Wasserstoffbrückenbindungen und ionischen Wechselwirkungen resultieren. Sie werden oft als Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen bezeichnet.

Für jede Probe wurden 0,72 g zerkleinerte Austernschalen in das Probengefäß gegeben und mit 25 Hüben und einem Auflagegewicht von 5,88 g verdichtet (Typ STAV II; J. Engelsmann). Das Stampfen der Probe gewährleistet eine

konstante Verdichtung der Probe und ermöglicht die Erzeugung von reproduzierbaren Ergebnissen.

Abb. 1 zeigt schematisch die Messapparatur für die Benetzungsmessungen. Der Boden vom Probengefäß besteht aus einem Filter und erlaubt somit das Eindringen der Fluide. Durch die Gerätewage wird die Massenzunahme der Flüssigkeit aufgenommen und in der modifizierten Washburn-Gleichung genutzt, um den Kontaktwinkel zu bestimmen. Die gemessenen Kontaktwinkel können in verschiedene Modelle eingesetzt werden, um die freie Oberflächenenergie (*surface free energy*, SFE) des Feststoffes zu ermitteln. Für die Berechnung der SFE, den dispersen und polaren Anteil, wurde das von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble entwickelte OWRK-Modell ausgewählt [18]. Das OWRK-Modell ist ein häufig verwendetes Modell für die Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Feststoffen. Hier können die dispersen und polaren Komponenten durch eine lineare Regression hergeleitet werden. Das Verfahren erfordert die Kenntnis der Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten mit bekannten Oberflächenspannungen sowie bekannten dispersen und polaren Komponenten. Darüber hinaus muss mindestens eine der Flüssigkeiten einen polaren Anteil größer als null aufweisen.

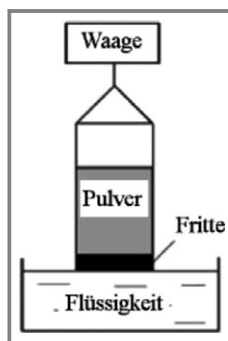


Abbildung 1. Messapparatur zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Feststoffen [17].

Informationen der Oberflächeneigenschaften spielen bei allen Applikationen, bei denen das Material z. B. dispergiert, beschichtet oder in Verbindung mit Flüssigkeiten kommt, eine wichtige Rolle. Für die Benetzungsuntersuchungen der Austernschalen wurde die Probe aus der Zerkleinerung mit der Universalmühle bei $15\,000\text{ U min}^{-1}$ genutzt. Die Fluide für die Benetzungsmessungen wurden von Sigma Aldrich und Carl Roth besorgt.

3 Ergebnisse

3.1 Zerkleinerte Fraktionen

Abb. 2 zeigt die Austernschalen vor und nach der Zerkleinerung. Die Länge der Austernschalen lag vor der Behandlung bei ca. 7 cm. Aufgebaut sind die Austernschalen aus mehreren dünnen Schichten. Der Stapelung der Schichten führt zu Hohlräumen, die mit weicherem CaCO_3 -Pulver gefüllt zu sein scheinen. Daraus resultiert eine robuste Struktur.

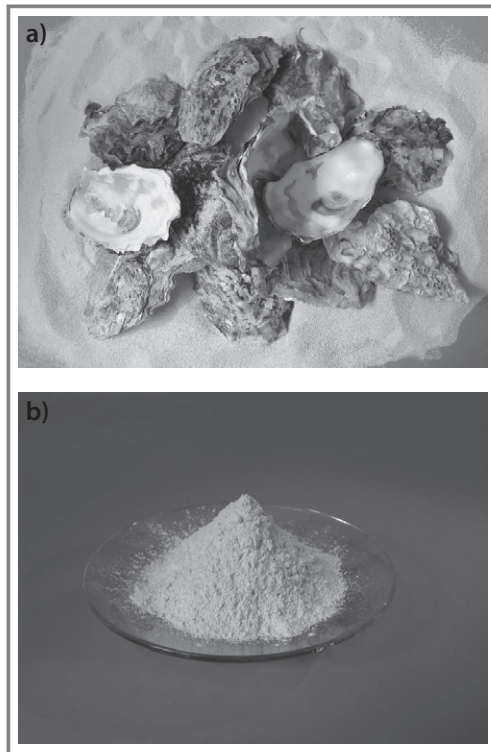


Abbildung 2. Austerenschalen a) vor und b) nach der Zerkleinerung.

Nach der Zerkleinerung der Schalen in der Hammermühle wies das Material einen Medianwert von $x_{50,3} = 1,5 \text{ mm}$ und eine Restfeuchte von 3,97 % auf. Die thermogravimetrische Untersuchung zeigte eine Massenabnahme von 1,54 % bis 500 °C sowie eine weitere Massenabnahme von 42,3 % zwischen 500 und 700 °C. Das entspricht einem CaCO_3 -Gehalt von über 95 %. Dieses Mahlgut wurde im nächsten Schritt mit der Universalmühle weiterverarbeitet. In Abb. 3 sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen der Produkte nach Zerkleinerung bei 7500 U min^{-1} und bei 15 000 U min^{-1} dargestellt.

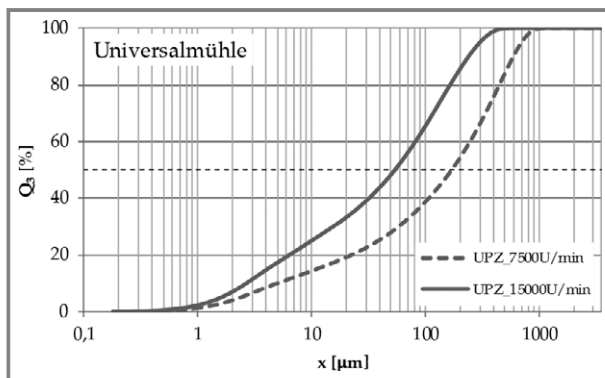


Abbildung 3. Partikelgrößenverteilungen von Austerenschalen, die bei 7500 und 15 000 U min^{-1} zerkleinert wurden.

Das bei 7500 U min^{-1} zerkleinerte Material zeigte einen $x_{50,3}$ -Wert von 171,1 μm und eine Restfeuchte von 2,35 %. Das feinste Produkt der Universalmühle, zerkleinert bei 15 000 U min^{-1} , zeigte einen Medianwert von $x_{50,3} = 54,1 \mu\text{m}$. Die Restfeuchte lag hier bei 1,15 %, was auf eine Trocknung des Materials bei der Zerkleinerung zurückzuführen ist. Diese Probe wurde weiter in der Planetenkugelmühle verarbeitet.

Der Medianwert der mit 500 U min^{-1} zerkleinerten Probe lag bei $x_{50,3} = 23 \mu\text{m}$. Für die bei 800 U min^{-1} zerkleinerte Probe wurde der $x_{50,3}$ -Wert bei 54,3 μm gemessen (Abb. 4). Abbn. 3 und 4 zeigen, dass alle vier Fraktionen breit verteilt sind, dies ist aus der geringen Steigung der Summenverteilungskurven zu erkennen. Die bei 15 000 U min^{-1} mit der Universalmühle zerkleinerte Probe zeigt eine ähnliche Verteilung wie die bei 800 U min^{-1} in der Planetenkugelmühle verarbeitete Probe. Beide Proben zeigten einen Medianwert von 54 μm . Bei der mit 800 U min^{-1} zerkleinerten Probe stieg die Temperatur auf ca. 80 °C und das Material backte zusammen und konnte aus dem Behälter schwer abgelöst werden. Das erklärt, warum die Größenverteilungen der zwei Proben so nah beieinanderliegen. Eine Zerkleinerung in der Planetenkugelmühle unter diesen Prozessparametern wurde als ungeeignet eingestuft. Im Gegensatz dazu konnte die mit 500 U min^{-1} zerkleinerte Probe leicht aus dem Behälter entfernt werden und eine Temperatur von 30 °C wurde gemessen.

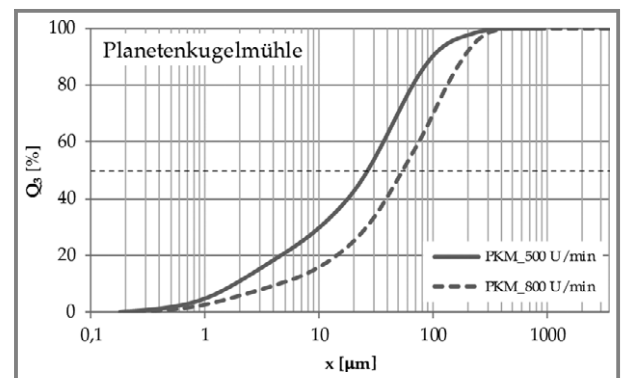


Abbildung 4. Partikelgrößenverteilungen von Austerenschalenproben, die bei 500 und 800 U min^{-1} zerkleinert wurden.

3.2 Partikelform und Oberflächeneigenschaften

Da die Partikelgrößenverteilungen wenig Informationen über die Form der Partikel liefern können, wurden alle Proben unter einem Lichtmikroskop (Zeiss) betrachtet. Für jede Probe wurden mehrere Aufnahmen angefertigt (Axio-tech 105 HD; Zeiss) und ausgewertet. Somit konnten Informationen über die Form sowie gebildete Agglomerate gewonnen werden. Die unterschiedliche Beanspruchungsweise der verschiedenen Mühlen erzeugte Unterschiede im Zustand der Partikel.

In Abb. 5 sind zwei Mikroskopaufnahmen der mit der Universalmühle bei $15\,000\text{ U min}^{-1}$ gemahlene Austernschalen dargestellt. Zu sehen ist, dass die Partikel keine einheitliche Form aufweisen. Es können meistens längliche Partikel beobachtet werden und das Produkt weist einen erheblichen Feingutanteil auf. Diese Primärpartikel liegen einzeln vor. Größere und agglomerierte Partikel sind auch zu erkennen.

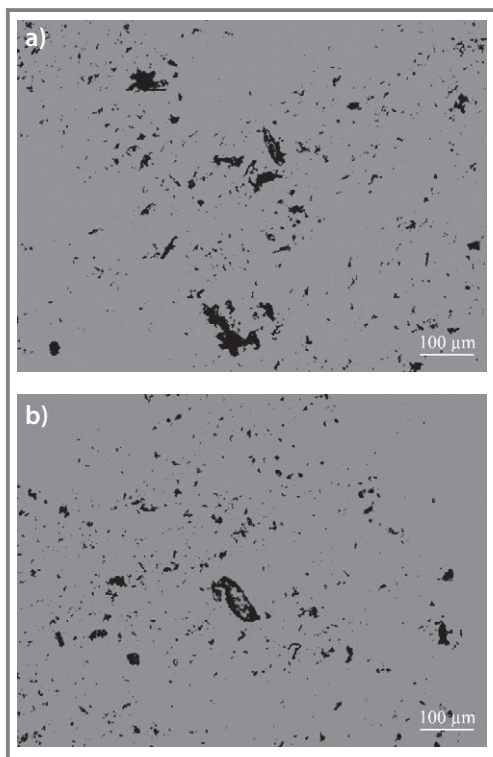


Abbildung 5. Lichtmikroskopaufnahmen der in der Universalmühle bei $15\,000\text{ U min}^{-1}$ zerkleinerten Austernschalen (100× Vergrößerung).

Im Vergleich zur Universalmühle sieht das Produkt aus der Planetenkugelmühle anders aus. Die Form der Primärpartikel ist hier schwer erkennbar, da die meisten Partikel in Agglomeraten gebunden sind. Deswegen scheinen die Partikel hier auch größer zu sein. Abb. 6 zeigt zwei Mikroskopaufnahmen bei 100× und 50× Vergrößerung der in der Planetenkugelmühle bei 500 U min^{-1} zerkleinerten Schalen.

Für die Sorptionsmessungen wurde das Produkt aus der Universalmühle ($15\,000\text{ U min}^{-1}$) bevorzugt, zum einen wegen der erzeugten Mengen, die leichter hergestellt werden konnten, und zum anderen wegen der erhöhten Agglomeration, die in der Fraktion aus der Planetenkugelmühle beobachtet werden konnte. Es wurden zusätzlich Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen (JSM-6390 LV; Jeol) angefertigt, um den Zustand der Partikel noch detaillierter darstellen zu können.

Durch die REM-Aufnahmen (Abb. 7) konnte der vermutete plättchenförmige Zustand der Partikel verdeutlicht werden. Scharfkantige und unregelmäßige Partikelformen

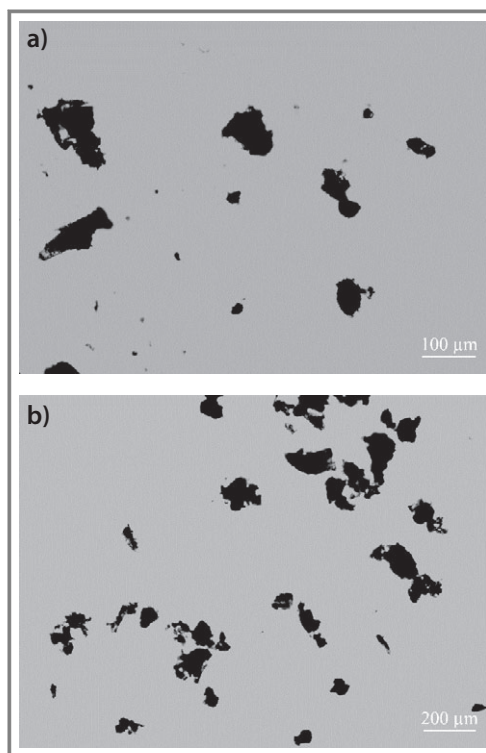


Abbildung 6. Lichtmikroskopaufnahme der in der Planetenkugelmühle bei 500 U min^{-1} zerkleinerten Austernschalen mit a) 100× Vergrößerung und b) 50× Vergrößerung.

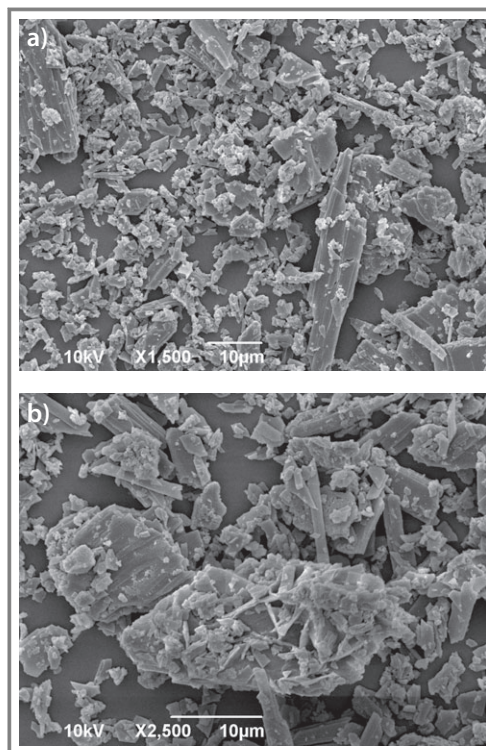


Abbildung 7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von zerkleinerten Austernschalen. a) 1500× und b) 2500× Vergrößerung.

charakterisieren das Produkt. Chemisch gesehen bestehen Austernschalen zu 96 % aus Calciumcarbonat. Der restliche Teil besteht aus organischem Material, das in die Struktur eingebettet ist. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde mit der Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Methode charakterisiert (Nicolet 6700).

Abb. 8 zeigt das IR-Spektrum der zerkleinerten Austernschalen. Das Produkt wurde vor der Messung für 18 h bei 120 °C getrocknet. Das Trocknen entfernt die Restfeuchte aus dem Produkt und reduziert somit den häufig vorkommenden breiten Peak der Wasserstoffbrückenbindungen bei 3400 cm^{-1} . Die grau markierten Bereiche bei 1409, 875 und 712 cm^{-1} entsprechen Dehnungsschwingungen des CO_3^{2-} . Bei den zwei schwachen Peaks bei 2980 und 2870 cm^{-1} könnte es sich um aliphatische Kohlenwasserstoffe handeln, wie z. B. asymmetrische und symmetrische Dehnungsschwingungen der Methylgruppe (CH_3).

Ähnlich wie bei der FTIR-Analyse wurde das Pulvermaterial auch vor den Sorptionsmessungen getrocknet. Danach wurden für jede Flüssigkeit mindestens drei Einzelmessungen durchgeführt. Im ersten Schritt wurde die Flüssigkeit identifiziert, welche die Austernschalen am besten benetzte. Für diese Flüssigkeit wurde eine vollständige Benetzung angenommen und somit die Bestimmung der Kontaktwinkel der restlichen Fluide ermöglicht. Abb. 9 stellt exemplarisch die Ergebnisse der *n*-Hexan-Messungen dar.

Die Flüssigkeit, bei der eine vollständige Benetzung angenommen werden konnte, war *n*-Nonan. Alkane weisen eine niedrige Oberflächenspannung auf und werden häufig als beste benetzende Flüssigkeit verwendet. Tab. 1 zeigt die weiteren Flüssigkeiten, die für diese Untersuchung noch verwendet wurden.

Die Flüssigkeiten in Tab. 1 weisen unterschiedliche polare und disperse Anteile auf. Es wurde eine Serie von Alkanen sowie Alkoholen untersucht. Außerdem wurden Flüssigkeiten mit einem höheren polaren Anteil getestet und solche, die einen rein dispersen Charakter haben. Alle Flüssigkeiten

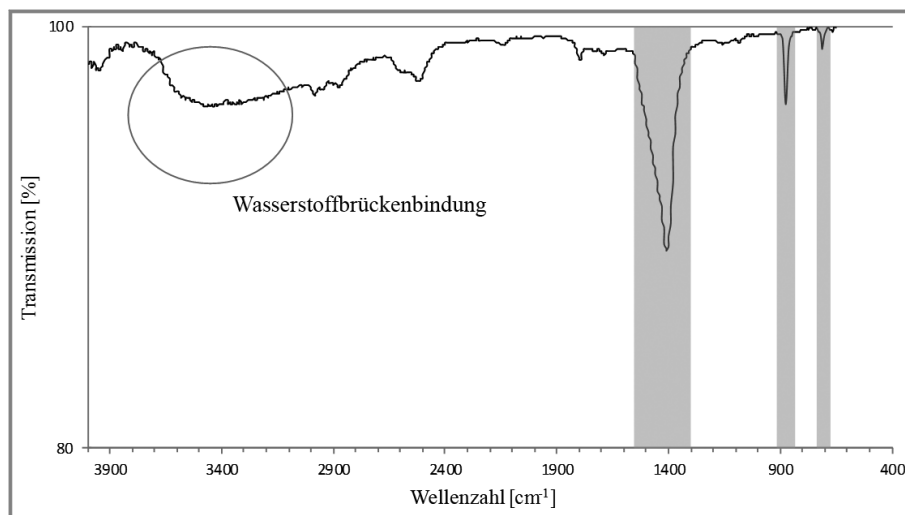


Abbildung 8. FTIR-Spektrum der Austernschalen.

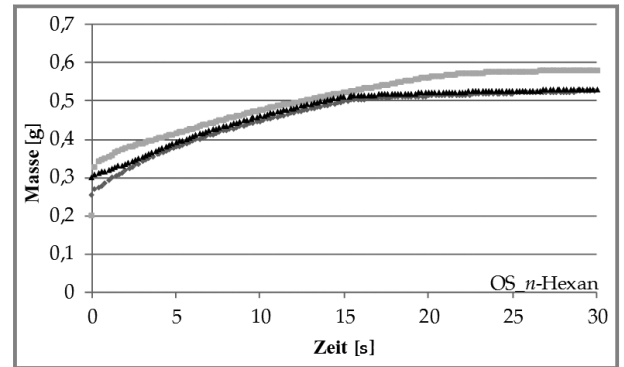


Abbildung 9. Sorptionskurven von drei Einzelmessungen bei der Benetzung mit *n*-Hexan.

wurden in der OWRK-Berechnung verwendet und ergaben das in Tab. 2 gezeigte Ergebnis für die Austernschalen.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Oberfläche des Materials zum größten Teil einen dispersen Charakter aufweist. Der polare Anteil entspricht nur 33 % der gesamten Oberflächenenergie. Das zeigt, dass disperse Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit einem niedrigen polaren Anteil das Material besser benetzen. Die ermittelten Kontaktwinkel für alle Flüssigkeiten sind in Abb. 10 zu sehen.

Die Darstellung in Abb. 10 wird häufig Zisman-Plot bezeichnet. Hier wird der gemessene Kontaktwinkel von jeder Flüssigkeit gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit aufgetragen. Kontaktwinkel, die sich einem Wert von $\cos\theta = 1$ annähern, entsprechen einer besseren Benetzung des Feststoffes.

4 Diskussion und Zusammenfassung

Die vorgestellten Ansätze aus den wenigen verfügbaren Veröffentlichungen zeigen die prinzipielle Möglichkeit der Nutzung von Austernschalen auf. Jedoch wurde kein Aufbereitungsprozess in einer dieser Arbeiten betrachtet und es bleibt notwendig, Kenntnisse über das Eigenschaftsprofil dieses Abfallstromes zu gewinnen. Da die entscheidenden Eigenschaften der produzierten Materialien von den Dispersitätsgrößen abhängen und durch den Prozess veränderbar sind, können die Eigenschaftsfunktionen variiert werden und es ist somit möglich, zur Nutzung dieser Produkte einen allgemeinen Aufbereitungsprozess zu entwickeln. Nur dann wird aus dem jetzigen Abfallstrom ein vorhersehbarer und somit verwertbarer Sekundärrohstoff.

Tabelle 1. Fluideigenschaften. DMSO, Dimethylsulfoxid.

Fluid	Dichte [g cm ⁻³]	Viskosität [mPa s]	Oberflächenspannung [mN m ⁻¹]	Polarer Anteil [mN m ⁻¹]	Disperser Anteil [mN m ⁻¹]
Wasser	0,998	1,002	72,8	46,8	26,0
DMSO	1,101	2,000	44,0	8,0	36,0
Diiodomethan	3,325	2,800	50,8	0,0	50,8
Ethylenglykol	1,110	21,81	48,0	19,0	29,0
<i>n</i> -Hexan	0,661	0,326	18,4	0,0	18,4
<i>n</i> -Heptan	0,684	0,409	20,4	0,0	20,4
<i>n</i> -Octan	0,703	0,542	21,8	0,0	21,8
<i>n</i> -Nonan	0,720	1,000	22,4	0,0	22,4
<i>n</i> -Decan	0,730	0,929	23,9	0,0	23,9
<i>n</i> -Undecan	0,740	1,169	24,7	0,0	24,7
<i>n</i> -Dodecan	0,749	1,350	25,4	0,0	25,4
<i>n</i> -Tridecan	0,756	1,768	25,5	0,0	25,5
<i>n</i> -Tetradecan	0,763	2,180	25,6	0,0	25,6
<i>n</i> -Pentadecan	0,770	2,270	26,6	0,0	26,6
<i>n</i> -Hexadecan	0,773	3,340	27,6	0,0	27,6
Methanol	0,792	0,577	22,7	6,7	16,0
Ethanol	0,789	1,162	22,1	4,6	17,5
Propanol	0,780	2,200	21,2	–	–
Butanol	0,810	2,544	24,9	–	–
Pentanol	0,815	4,000	25,7	–	–
Hexanol	0,814	5,300	25,7	–	–
Heptanol	0,820	7,400	26,2	–	–
Octanol	0,827	9,120	27,6	6,3	21,3

Tabelle 2. Freie Oberflächenenergie mit dispersem und polarem Anteil nach dem OWRK-Modell.

Parameter	Wert
Freie Oberflächenenergie, γ_s [mN m ⁻¹]	19,32
Disperser Anteil, γ_s^D [mN m ⁻¹]	12,92
Polarer Anteil, γ_s^P [mN m ⁻¹]	6,40

Der erste Teil dieser Arbeit hat sich mit der Zerkleinerung der Austernschalen mittels einer Schlagrad- und einer Planetenkugelmühle beschäftigt. Anschließend wurden die Größe und die Form der gemahlten Partikel untersucht. Die Zerkleinerung bei 800 U min⁻¹ in der Planetenkugelmühle stellte sich als ungeeignet heraus, da das Mahlgut sich stark erwärmte und an der Mühlenwand verblieb. Durch den Vergleich von Mikroskopaufnahmen konnten

Unterschiede an dem Zustand der Partikel beobachtet werden. Die gemahlten Partikel von der Planetenkugelmühle zeigten eine erhöhte Agglomerationsneigung und die Form von einzelnen Partikeln konnte nicht bestimmt werden. Im Gegensatz dazu bestand das Produkt aus der Schlagrad- bzw. Universalmühle aus vielen Primärpartikeln, die eine plättchenförmige Struktur aufweisen. Bei aktuellen Untersuchungen werden Austernschalen auch nass zerkleinert, z. B. in Rührwerk-kugelmühlen sowie mit einer Stiftmühle, um weitere Erkenntnisse zur Partikelgröße und -form abhängig von der Zerkleinerungsart zu gewinnen. Die Form und Größe der jeweiligen Produkte werden durch REM-Aufnahmen sowie durch eine dynamische Bildanalyse weiter untersucht. Durch diese Ergebnisse wird am Ende ein Aufbereitungsprofil für die Austernschalen erstellt.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit den Benetzungseigenschaften der Austernschalen, die mittels der Sorptionsmethode untersucht wurden. Hierfür wurde

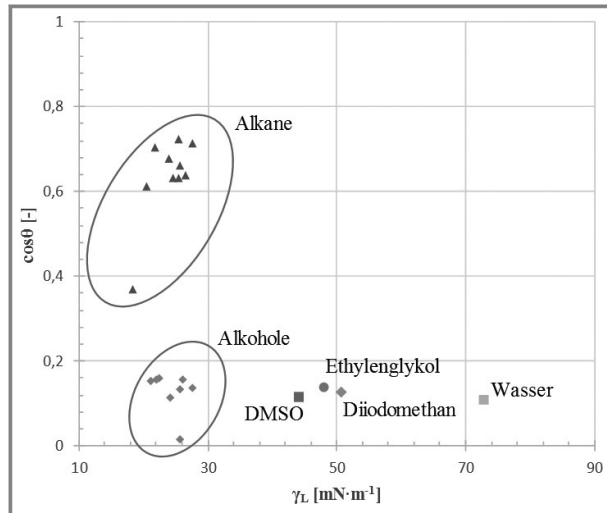


Abbildung 10. Benetzung von Austernschalen mit *n*-Alkanen, Alkoholen und polaren und dispersen Fluiden.

eine Reihe von Alkanen, Alkoholen sowie anderen Fluiden mit höherer Oberflächenspannung verwendet. Für die beste Benetzung wurde *n*-Nonan eingesetzt, da angenommen wurde, dass diese Flüssigkeit in das Pulverbett am besten penetriert und für eine hohe Kapillaritätskonstante sorgt. Die freie Oberflächenenergie wurde mit der OWRK-Methode berechnet und zeigte einen relativ niedrigen polaren Anteil für die Austernschalenoberfläche. Die Kontaktwinkelmessungen haben gezeigt, dass das Material durch unpolare Flüssigkeiten besser benetzt wird. In nachfolgenden Untersuchungen muss getestet werden, ob zerkleinerte Austernschalen aufgrund dieser Eigenschaft als Emulgatoren eingesetzt werden können.

Durch eine erhöhte Nutzung/Wiederverwendung von Austernschalenabfällen kann ein signifikanter Beitrag zur Nachhaltigkeit und zum ökologischen Fortschritt geleistet werden, indem der vorhandene Abfallstrom dieser Nahrungsmittel in einen sekundären Rohstoffstrom umgewandelt wird und die aufbereiteten Materialien zu marktfähigen Produkten, wie z. B. Filtermaterialien und Microbeads-Ersatzmaterial, werden.

Wir bedanken uns beim Hephaestus Advanced Laboratory (EMaT²Tech, Kavala, Greece) für die Ausrüstung, die uns zur Verfügung gestellt wurde.

Formelzeichen

Q_3	[%]	kumulative Partikelgrößenverteilung
$x_{50,3}$	[μm]	Medianwert der Partikelgröße

Griechische Symbole

γ^D	[mN m^{-1}]	disperser Anteil der Oberflächenenergie
γ_i	[mN m^{-1}]	gesamte freie Oberflächenenergie einer Substanz oder Phase <i>i</i>
γ_L	[mN m^{-1}]	Oberflächenspannung des Fluids
γ^P	[mN m^{-1}]	polarer Anteil der Oberflächenenergie
γ_S	[mN m^{-1}]	freie Oberflächenenergie des Festkörpers
θ	[$^\circ$]	Kontaktwinkel

Abkürzungen

BAF	biological aerated filter
DMSO	Dimethylsulfoxid
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
REM	Rasterelektronenmikroskop
SFE	freie Oberflächenenergie (surface free energy)

Literatur

- [1] K. Mori, Recycling of Waste Oyster Shells: Production of Clean and Bactericidal Drinking Water, **2010**, 8–20. www.ffc.agnet.org/files/lib_articles/20140325103938/bc54001.pdf
- [2] *FAO Yearbook: Fishery Statistics – Aquaculture Production*, Vol. 100/2, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome **2007**.
- [3] Miesmuscheln: *Mytilus edulis* und *Mytilus galloprovincialis*, *Fisch. Aquakult. Eur.* **2012**, 59, 8.
- [4] S. Jung et al., Feasibility Test of Waste Oyster Shell Powder for Water Treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, 102, 129–139.
- [5] E.-I. Yang, S.-T. Yi, Y.-M. Leem, Effect of Oyster Shell Substituted for Fine Aggregate on Concrete Characteristics: Part I. Fundamental Properties, *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35 (11), 2175–2182.
- [6] P.-K. Shih, W.-L. Chang, The Effect of Water Purification by Oyster Shell Contact Bed, *Ecol. Eng.* **2015**, 77, 382–390.
- [7] Y. B. Shin, Bio-controlling Effect of Oyster Shell on Bacteria in Polluted Soil and Water in Seaside Areas, *APEC Youth Sci. J.* **2016**, 8, 219–230.
- [8] H. Y. Yen, J. H. Chou, Water Purification by Oyster Shell Bio-medium in a Recirculating Aquaponic System, *Ecol. Eng.* **2016**, 95, 229–236.
- [9] Q. Wu, J. Chen, M. Clark, Y. Yu, Adsorption of Copper to Different Biogenic Oyster Shell Structures, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 311, 264–272.
- [10] C. W. Lee, H. B. Kwon, H. P. Jeon, B. Koopman, A New Recycling Material for Removing Phosphorus from Water, *J. Cleaner Prod.* **2009**, 17 (7), 683–687.
- [11] H.-B. Kwon et al., Recycling Waste Oyster Shells for Eutrophication Control, *Resour., Conserv. Recycl.* **2004**, 41 (1), 75–82.
- [12] Y.-X. Liu, T. O. Yang, D.-X. Yuan, X.-Y. Wu, Study of Municipal Wastewater Treatment with Oyster Shell as Biological Aerated Filter Medium, *Desalination* **2010**, 254 (1–3), 149–153.
- [13] J.-Y. Jung et al., Use of Extracts from Oyster Shell and Soil for Cultivation of *Spirulina maxima*, *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2014**, 37 (12), 2395–2400.

- [14] L. B. Teixeira, V. K. Fernandes, B. G. O. Maia, S. Arcaro, A. N. de Oliveira, Vitrocrystalline Foams Produced from Glass and Oyster Shell Wastes, *Ceram. Int.* **2017**, *43* (9), 6730–6737.
- [15] Y. K. Lee, S. I. Ahn, Y. H. Chang, H. S. Kwak, Physicochemical and Sensory Properties of Milk Supplemented with Dispersible Nanopowdered Oyster Shell During Storage, *J. Dairy Sci.* **2015**, *98* (9), 5841–5849.
- [16] P. Diaz-Rodriguez, P. Garcia-Triñanes, M. M. Echezarreta López, A. Santoveña, M. Landin, Mineralized Alginate Hydrogels Using Marine Carbonates for Bone Tissue Engineering Applications, *Carbohydr. Polym.* **2018**, *195*, 235–242.
- [17] A. Dresel, U. Teipel, Dispergierung und Eigenschaften von Carbon Nanotubes, *Chem. Ing. Tech.* **2016**, *88* (7), 857–863.
- [18] D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13* (8), 1741–1747.

Neugierig?

Sachbücher von **WILEY-VCH**

Jetzt auch als E-Books unter:
www.wiley-vch.de/ebooks

THORSTEN NAESER
Ultraschneller Tauchgang in die Atome
Attosekunden-Blitze erkunden den Quantenkosmos

ISBN: 978-3-527-41125-2
November 2013 300 S. mit 50 Abb. Gebunden € 24,90

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: August 2013

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61
D-69451 Weinheim
Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch **WILEY-VCH**