

Feststoffanalytik von Schlacke-Systemen mittels Elektrophotischer Verdampfung (ETV)

Frederik Droste-Rehling, Axel K. Fischer

TU Clausthal, CUTEC Forschungszentrum, Abteilung für Umwelt- und Prozessanalytik
frederik.droste-rehling@cutec.de

Einführung

Elektrophotische Verdampfung (ETV)

Elektrophotische Verdampfung, in Verbindung mit einem Optischen Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), ermöglicht direkte Feststoffanalytik. Eine aufschlussfreie Analytik von nicht vollständig oder nur unter intensiven Bedingungen auflösbaren Proben ist möglich. Die ETV kann durch definierbare Heizraten auf bis zu 2500 °C Freisetzungstemperaturen und -kurven der zu analysierenden Elemente aufzeichnen.

Für schwer verdampfbare Verbindungen wird dem inerten Transportgas ein Reaktionsgas zugesetzt, das entsprechende Elemente in niedrigsiedende Halogenverbindungen überführt.

Verdampfte Verbindungen werden als *festes Aerosol* in das Plasma der ICP-OES eingebracht, dort atomisiert und ionisiert; die Ionen werden zur optischen Emission angeregt. Die zeitaufgelöste Erfassung erlaubt das temperaturabhängige Freisetzungverhalten aufzunehmen.

Instrumente

- ETV 4000d mit Autosampler AD-50-III (SPECTRAL SYSTEMS)
- ARCOS II MV 130 (SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS), simultane ICP-OES mit Rowland-Kreis-Optik, Plasma-betrachtungsrichtung axial/radial wechselbar, Wellenlängenbereich von 130 bis 770 nm.
- Erweichungsmikroskop EM 301-M16 (HESS INSTRUMENTS), Ofentemperatur bis 1600 °C, definierbare Heizraten, automatische Bildanalyse.
- 2021 beschafft aus Fördermitteln der EFRE-Richtlinie „Innovation durch Hochschulen und Forschungseinrichtungen“, Vorhaben CUTEC-I



Engineered Artificial Minerals (EnAM)

EnAM beschreibt Rückstände, die wertvolle, seltene und/oder wirtschaftsstrategische Elemente, insbesondere Lithium enthalten, welche bisher nur bedingt in den Wertstoffkreislauf rückgeführt werden. Die vielfach aus Batterierecyclingsprozessen stammenden Schlacken gilt es geeignet aufzubereiten, um letztlich diese Rückführungslücke innerhalb einer CIRCULAR ECONOMY zu schließen.

In der Forschung zur Identifizierung von Schlüsselparametern und Absicherung von Arbeitshypothesen werden auch im Zuge einer Vergleichbarkeit modellhafte **Analog-Schlacken** eingesetzt. Diese Analog-Schlacken sind Mischungen bzw. Zusammenschmelzungen von Metalloxiden der zu betrachtenden Element-Systeme; z.B. aus Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Li_2O/Li_2CO_3 .

Eine Zielsetzung ist kristalline Verbindungen mit höheren Gehalten relevanter Elemente aus Recycling-Schmelzen auszukristallisieren, um die Ausbeute innerhalb etablierter Aufbereitungswege zu erhöhen.



Abb. 1: ETV 4000d mit Probenhalter links und Probengreifer mit Probenschiffchen rechts

Lithium-Freisetzung

Bei der Erstellung von Analog-Schlacken aus Oxiden wird die Umwandlung in Verbindungen unterschiedlicher Stöchiometrien, wie Spinelle, beobachtet. In ersten Versuchen wurde die Möglichkeit eines abweichenden Freisetzungsverhalten von Lithium in der ETV untersucht; die Speziation durch stark abweichende Elementfreisetzung ist für die ETV literaturbekannt. Beispielhaft zeigt Abb. 2 die Lithium-Freisetzung einer Analog-Schlacke mit 9,5 Gew.% Li_2O der Oxidmischung unter Reaktionsgas.

- Blau:** unbehandelte Oxidmischung aus Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Li_2O
- Grün:** aus der Oxidmischung aufgeschmolzene Analog-Schlacke; im Erweichungsmikroskop, $T_{melt} < 1600$ °C
- Gold:** erneut aufgeschmolzene Analog-Schlacke; im Erweichungsmikroskop, $T_{melt} < 1600$ °C

Die Peakhöhen / Kurvenintegrale sind nicht normiert und daher nur in ihrer Form und Lage zu interpretieren. Vergleichende Aufschluss-ICP-OES-Messungen zeigen einen Lithium-Verlust durch die Schmelzbehandlung, was zu einer Peakverkleinerung beiträgt.

Der Lithium-Doppelpeak der unbehandelten Oxidmischung lässt auf unterschiedliche Korngrößen des eingesetzten Oxides schließen. Für Lithium zeigt sich nach erster Aufschmelzung keine Änderung des Freisetzungsverhaltens bei wiederholten Temperaturbehandlungen, die Onset-Temperaturen liegen ähnlich bei 1550 bis 1600 °C.

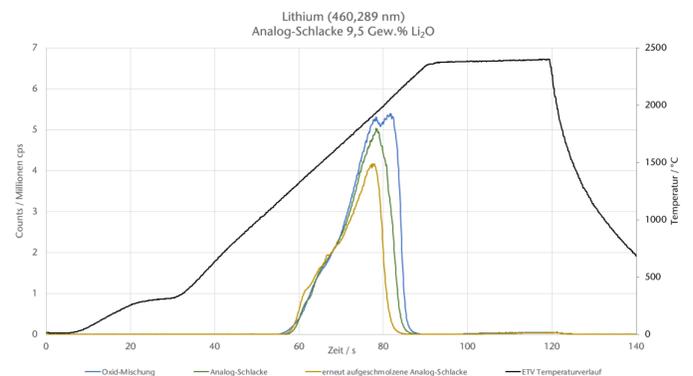


Abb. 2: Lithium-Freisetzung aus fortschreitend behandelter Analog-Schlacke

Bestimmung signifikanter Umwandlungspunkte

Eine Untersuchung von Oxidmischungen und Analog-Schlacken hinsichtlich optischer zu erkennender Umwandlungen erfolgt durch die Erweichungsmikroskopie. Die Probenvorbereitung sowie die Bestimmung charakteristischer Formen und Temperaturen orientiert sich an der DIN 51730 „Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens“. Eine erste Erweichung ist im Bereich um 1000 °C bei Oxidmischungen und um 1240 °C bei Analog-Schlacken feststellbar; ein volles Aufschmelzen findet im Bereich von 1300 bis 1350 °C statt. In Abb. 3 werden Aufnahmen einer Untersuchung von Analog-Schlacke durch das Okular des Erweichungsmikroskops LEITZ gezeigt.

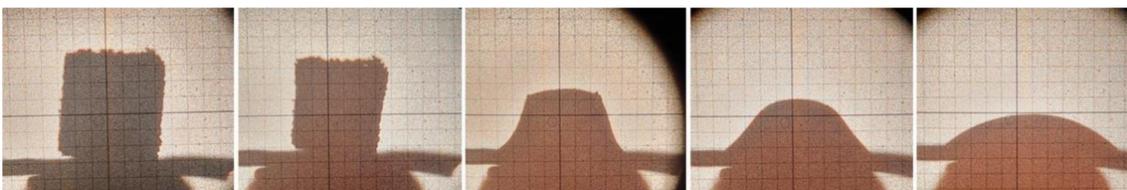


Abb. 3: Umwandlungspunkte von Analog-Schlacke: Erweichen ab 1242 bis 1256 °C, Halbkugel bei 1262 °C, Schmelzen bei 1352 °C.

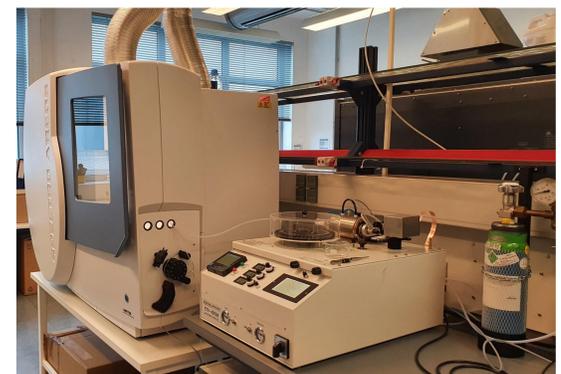


Abb. 4: ARCOS II MV 130 und ETV 4000d in der CUTEC

Erste Arbeiten

Elementlinienauswahl

Durch die hohe Messempfindlichkeit der ICP-OES besonders bei axialer Plasma-betrachtungsrichtung und der verhältnismäßig hohen Elementkonzentrationen direkter Feststoffanalytik sind die linearen CCD-Detektoren bei nachweisstarken Wellenlängen vergleichsweise schnell im Überlauf. Dies tritt im Bereich von 12 Millionen Counts pro Sekunde auf. Abb. 5 zeigt zwei von drei Lithium-Wellenlängen im Überlauf.

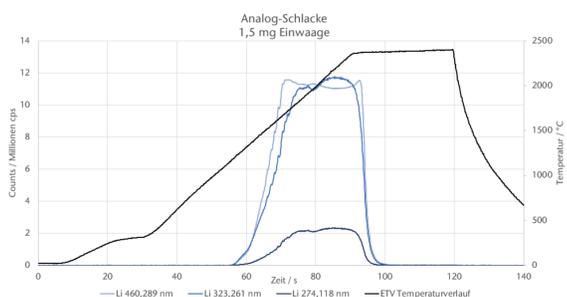


Abb. 5: Drei Lithium-Wellenlängen einer 1,5 mg Einwaage von Analog-Schlacke

Änderung der Betrachtungsrichtung

Die Multi-View-Eigenschaft der ARCOS II MV ermöglicht den Messaufbau der ICP-OES zwischen axialer und radialer Betrachtungsrichtung des Plasmas zu wechseln. Im Axialen sind die Nachweisgrenzen zwar besser, aufgrund der hohen Analytfrachten ist die radiale Betrachtung durch ihre reduzierte Empfindlichkeit in diesem Anwendungsfall bevorzugt.

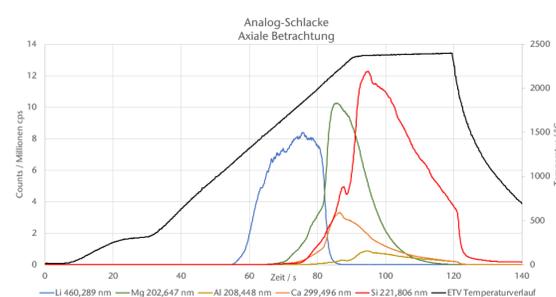


Abb. 6: Axiale Betrachtung, y-Achse bis 14 Millionen Counts pro Sekunde.

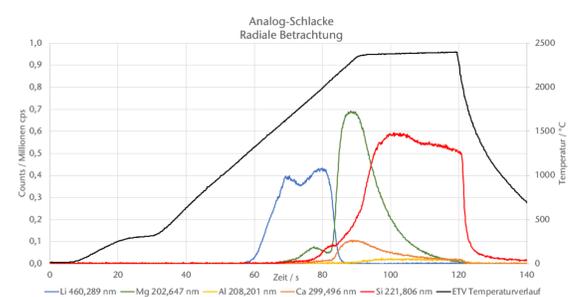


Abb. 7: Radiale Betrachtung, y-Achse bis 1 Million Counts pro Sekunde.

Weiteres Vorgehen