

Feststoffanalytik von Recycling-Schlacken

Frederik Droste-Rehling

CUTEC Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum, Abteilung Umwelt- und Prozessanalytik

MP



Materialentwicklung/
-analytik

AKTUELLE THEMEN:

- Charakterisierung von Schlacken
- Recycling von kritischen Materialien
- Untersuchungen zur Batteriesicherheit
- Brand-Früherkennung / Schwelgase-Detektion

RELEVANTE STUDIENGÄNGE:

- Chemie / Chemistry
- Wirtschaftschemie
- Umweltverfahrenstechnik und Recycling
- Verfahrenstechnik / Chemieingenieurwesen

Engineered Artificial Minerals

Reststoffe aus Recyclingverfahren enthalten zumeist noch wertvolle, seltene und/oder wirtschaftsstrategische Elemente. Um Rückführungslücken innerhalb einer CIRCULAR ECONOMY zu schließen, ist ein Ziel, gesuchte Elemente in mineralogischen Phasen anzureichern, damit diese geeignet weiterverarbeitet werden können. Für eine erfolgreiche Auf- und Weiterverarbeitung dieser **Engineered Artificial Minerals (EnAM)** ist eine Charakterisierung ihrer Zusammensetzung notwendig.

Schlacken aus dem Recycling von Lithium-Ionen-Batterien enthalten Lithium in Verbindungen mit anderen enthaltenen Metallen in unterschiedlichen Stöchiometrien.



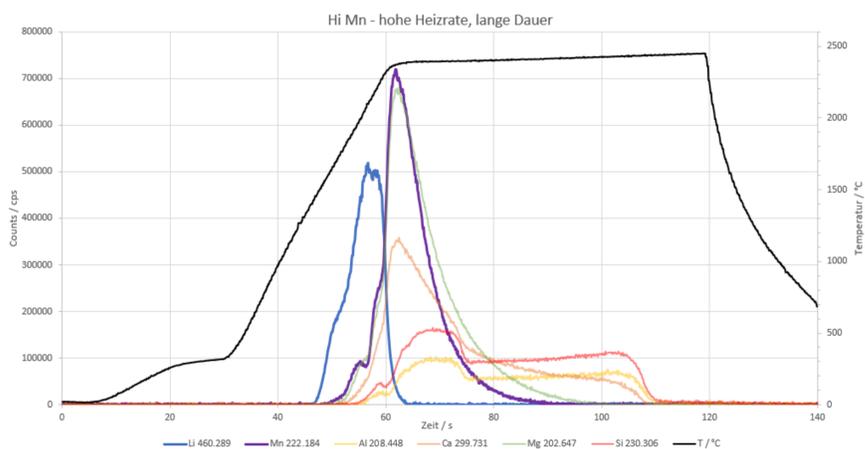
Schema der Bildung von Engineered Artificial Minerals

In flüssiger Schlacke (links) liegen gesuchte Elemente (gelb) und weitere Phasen (rot und grün) vor. Unmodifiziert erstarrt die Schlacke ohne eine Anreicherung von Elementen (oben). In EnAM (unten) konzentriert sich das gesuchte Element in einer Phase (rote Fünfecke), die sich chemisch und physikalisch von der anderen Phase (grüne Sechsecke) unterscheidet.

Aus: Speciation of Manganese in a Synthetic Recycling Slag Relevant for Lithium Recycling from Lithium-Ion Batteries
A. Wittkowski, T. Schirmer, H. Qiu, D. Goldmann, U. E. A. Fittschen, *Metals*, 2021, 11, 188, DOI: 10.3390/met11020188.

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.

In den gezeigten Beispielen wird eine Analog-Schlacke aus Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , MnO , Li_2O/Li_2CO_3 betrachtet; diese wird wegen des vergleichsweise hohen Manganes als **High Manganese (Hi Mn)** Schlacke bezeichnet.

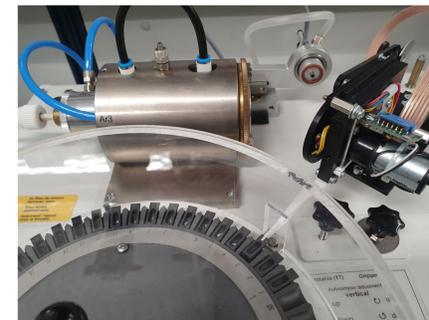


Messung mit einer Heizrate 66% K/s und einer Ausheizdauer von 60 s bei maximal 2450 °C.

Elektrothermische Verdampfung

Elektrothermische Verdampfung (ETV), 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.

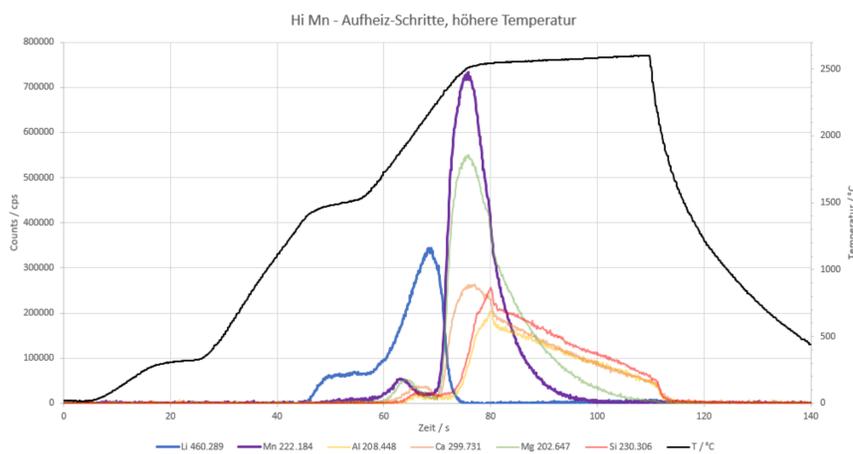
Durch definierbare Heizraten auf bis zu 2500 °C des Graphitrohrofens der ETV kann das Freisetzungverhalten der zu analysierenden Elemente in der ICP-OES aufgenommen werden. Dem inerten Transportgas Argon wird ein Reaktionsgas zugesetzt, das Elemente in niedrigsiedende Halogenverbindungen überführt und reproduzierbare Ergebnisse ermöglicht. 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 temperaturabhängiges Freisetzungverhalten aufzunehmen. Abhängig von der Probenmatrix und ob es sich um Haupt- oder Nebenbestandteile der Probe handelt, sind störungsfreie Emissionswellenlängen der gesuchten Elemente zu suchen. Eine Quantifizierung erfordert u.a. die Auswahl geeigneter Referenzmaterialien und Standards.



Links: Schema des ETV-Graphitrohrofens angeschlossen an ICP-OES in radialer Betrachtungsrichtung.
Rechts: ETV 4000d (SPECTRAL SYSTEMS) mit Probenteller und Probengreifer mit Probenschiffchen.

Schema aus: Validation of Electrothermal Vaporization for the Analysis of Biomass Samples and Comparison with Other Methods of Analysis
H. Mörtenkötter, D. Grünwald, S. Fendt, H. Spliethoff, *Waste Biomass Valor*, 2023, DOI: 10.1007/s12649-023-02129-0.
Bild: F. Droste-Rehling, CUTEC Forschungszentrum.

Weitere relevante Quellen zur ETV-Technik:
Improvements in the direct analysis of advanced materials using ICP-based measurement techniques
- A. Limbeck, M. Bonta, W. Nischkauer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 212–232, DOI: 10.1039/C6JA00335D.
Direct determination of organic and inorganic oxygen in coals from the Argonne Premium sample program by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry
- D. Vogt, T. Vogt, B. Wolf, M. Neuroth, M. Otto, *Fuel*, 2017, 196, 185–194, DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.043.



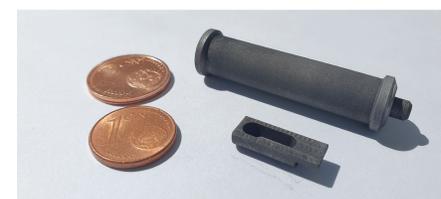
Messung mit Heizraten um 50 K/s und einer Höchsttemperatur von 2600 °C.

Element-Freisetzung

Das Freisetzungverhalten von Elementen während einer ETV-Messung lässt Rückschlüsse über die vorliegenden Verbindungen zu. So sind Charakterisierungen bis hin zur Speziation von betrachteten Elementen für die elektrothermische Verdampfung literaturbekannt.

Eine Freisetzung eines Elementes bei unterschiedlichen Temperaturen kann auf ein Vorliegen von unterschiedlichen Verbindungen und ggf. abweichende Oxidationsstufen hinweisen. Zur weiteren Aufklärung sind weitere Untersuchungen, mit dem Ziel klar getrennte Peaks der Freisetzung zu erhalten, sowie vergleichende Messungen mit Referenzmaterialien obligatorisch.

In der Entwicklung einer geeigneten Methode variiert man die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der ETV. Die beiden obigen Beispiele von Messungen der **High Manganese** Schlacke zeigen, dass niedrigere Heizraten (rechts) – ggf. sogar im Zusammenspiel mit einem Haltebereich – die Elementfreisetzungen so verändern, dass es zur Schulterbildung (Lithium, blau) und sogar Ausbildung eines weiteren Freisetzungspeaks (Mangan, lila und Magnesium, grün) zu kommen scheint. Die Verlängerung der Dauer (links) in der mit hoher Temperatur gemessen wird, ermöglicht eine offenbar vollständige Freisetzung relevanter Elemente (Aluminium, gelb, Calcium, orange und Silizium, rot); dies ist wichtig für die künftige Quantifizierung der Elementgehalte. Eine nochmal um über 100 K erhöhte Temperatur scheint keinen Einfluss auf das Freisetzungverhalten zu zeigen.



Größenvergleich: Graphitrohrofens und Graphitprobenschiffchen der ETV, 1 & 2 Cent Münzen
Bild: F. Droste-Rehling, CUTEC Forschungszentrum.

Kontakt

Clausthaler Umwelttechnik Forschungszentrum
Abteilung Umwelt- und Prozessanalytik
Technische Universität Clausthal
Leibnizstraße 23
38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

CUTEC

Clausthaler Umwelttechnik
Forschungszentrum

WIR SUCHEN
HiWis