



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



Masterarbeit

Thema:

Recycling und Rückgewinnung der Wertmetalle aus CIGS-Modulen



Ersteller:

Nathalie Maurer BSc

Betreuer:

Dipl.-Ing. Laura Benedek

Priv.Doiz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, Juni 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Nathalie Maurer

Leoben, Juni 2016

Kurzfassung

Im Sektor erneuerbarer Energiequellen zählen Photovoltaikanlagen, insbesondere Dünnschichtmodule, zu den vielversprechendsten Technologien. Dies führte zu einem Anstieg der Nachfrage und somit zeitverzögert auch zu einer Zunahme der Mengen an Alt-Modulen, die einem adäquaten Verwertungsprozess zugeführt werden müssen. Durch eine geeignete Aufbereitung sind die eigentlichen Module (Aktivschichten und Kontaktierungen inklusive der beiden Substratgläser) von den restlichen Komponenten (Rahmen, Verkabelung, etc.) zu trennen. Erstere gelangen anschließend in einen hydrometallurgischen Prozess. Bei diesem stellt die Fällung einen möglichen Recyclingschritt dar, um die durch Laugung mittels Schwefelsäure gelösten CIGS-Metalle von der Lösung abzutrennen. Für die Versuchsplanung ist eine Recherche über den Aufbau der Dünnschichtmodule, bereits vorhandene Recyclingtechnologien und gewisse Grundlagen der anorganischen Chemie Voraussetzung. Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die Eignung der Fällung mit vorangegangener Laugung mittels Schwefelsäure für die Rückgewinnung der Wertmetalle festzustellen, wobei als Fällungsmittel Zinkoxid zum Einsatz kommt. Darüber hinaus erfolgt die experimentelle Umsetzung in unterschiedlichen Dosierungsmengen und Abtrennungsschritten.

Abstract

In the field of renewable energy sources photovoltaic systems, especially thin-film modules, are one of the most promising technologies. This resulted in a rise of the demand and consequently in a time-delayed growth of the amount of used modules, which need an appropriate recycling process. An adequate processing is supposed to separate the actual modules (active layers and contacting including both glass substrates) from the other components (frame, wiring, etc.). The former subsequently end up in a hydrometallurgical process. In this the precipitation is one possibility for a recovery step to separate the metals of the CIGS layer dissolved by leaching with sulfuric acid from the solution. In order to design the experiments, an enquiry on the configuration of the thin-film modules, already existing recycling technologies and certain basics of the inorganic chemistry is required. The aim of this master thesis is to determine the applicability of the precipitation with preceding leaching with sulfuric acid for the recovery of valuable metals, which uses zinc oxide as precipitant. The testing of this reagent is performed in various amounts and separation steps.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	AUFBAU VON PHOTOVOLTAIK-MODULEN	2
3.	RECYCLING	4
3.1	Kritische Rohstoffe.....	4
3.2	Aktuelle Recycling-Technologien für CIGS-Module.....	5
3.2.1	Delaminierung	7
3.2.2	Entmantelung und Separation der Halbleiterschicht.....	8
3.2.3	Metallextraktion und Raffination.....	9
3.3	Recycling-Technologien der einzelnen Elemente	10
3.3.1	Indium.....	10
3.3.2	Gallium	12
3.3.3	Gallium in Kombination mit anderen Elementen	15
3.3.4	Kupfer.....	17
3.3.5	Kupfer in Kombination mit anderen Elementen	19
3.3.6	Molybdän	19
3.3.7	Selen	21
3.3.8	Selen in Kombination mit anderen Elementen	21
4.	CHEMISCHE GRUNDLAGEN	23
4.1	Löslichkeitsprodukt von Verbindungen mit Ionenbindung.....	23
4.2	Grundlagen der Kristallisation aus Lösungen.....	23
4.2.1	Kristallisationskinetik, Kristallkeimbildung und -wachstum	24
4.2.2	Verdrängungskristallisation	25
4.3	Fällung.....	25
4.3.1	Die Vollständigkeit der Fällung	26
4.3.2	Allgemeine Bedingungen für die Ausführung von Trennungen.....	26
4.3.3	Die Hydroxidfällung.....	27
4.3.4	Die Sulfidfällung.....	27
4.3.5	Eigenschaften von Niederschlägen.....	28
4.4	Komplex-Verbindung	28
5.	ZINKOXID	29
5.1	Allgemeine Eigenschaften	29
5.1.1	Toxizität	29
5.1.2	Morphologie von ZnO-Partikeln	30
5.1.3	Industriequalitäten von Zinkoxidpulver	30
5.1.4	Optische Eigenschaften	31
5.1.5	Mechanische Eigenschaften	31
5.1.6	Thermische Eigenschaften	31
5.1.7	Elektrische Eigenschaften.....	32
5.1.8	Magnetische Eigenschaften.....	32

5.1.9	Oberflächeneigenschaften	33
5.2	Synthese von Zinkoxid	33
5.2.1	Pyrometallurgische Synthese: Französisches Verfahren (Indirektes Verfahren)	34
5.2.2	Pyrometallurgische Synthese: Amerikanisches Verfahren (Direktes Verfahren)	35
5.2.3	Pyrometallurgische Synthese: Sprüh-Pyrolyse	38
5.2.4	Hydrometallurgische Synthese	39
5.2.5	Hydrometallurgische Synthese: ZnO als Nebenprodukt aus anderen Prozessen	39
5.2.6	Produktionswege im kleinen Maßstab	40
5.3	Anwendungen	40
6.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	41
6.1	Versuchsaufbau und -durchführung	41
6.1.1	Tastversuch zur Fällung mit vorheriger Laugung	41
6.1.2	Herstellung der synthetischen Lösung	43
6.1.3	Fällung	48
6.1.4	Filtration der erhaltenen Suspension	52
7.	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION	55
8.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	78
9.	LITERATURVERZEICHNIS	80
10.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	85
11.	TABELLENVERZEICHNIS	87

1. Einleitung

Im Bereich der Energieerzeugung gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, um jede Form von Energie zu nutzen, also auch erneuerbarer Energien. Sie haben generell immer Auswirkungen auf die Biosphäre, somit auch auf Menschen und das Ökosystem. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass erneuerbare Energien verglichen mit konventionellen Energienutzungsformen eine bessere Umweltbilanz aufweisen. Diese zeigt sich in den deutlich geringeren externen Kosten, welche im Energiesektor vor allem durch Umwelt-, Gesundheits- und Klimafolgeschäden verursacht werden. Vor allem die Verbrennung fossiler Energieträger ist durch die dabei entstehenden Verbrennungsrückstände und Treibhausgase örtlich wie auch weltweit hochgradig umweltbelastend. Durch Umstellung der Energieversorgung auf ein regeneratives System lassen sich somit diese reduzieren. Die photovoltaische Energiegewinnung stellt eine der vielversprechendsten und technologisch ausgereiftesten Methoden für die Energieproduktion dar, da sie direkt aus Sonnenlicht Elektrizität generiert und somit fossilen Energieverbrauch und Emissionen von Treibhausgasen während des Betriebs vermeidet. Im letzten Jahrzehnt hat diese Technologie großes Potenzial gezeigt, eine wichtige Methode zur Energieerzeugung zu werden. Ende 2014 wurden weltweit mehr als 177 GW Nennleistung installiert, welche 200 TWh Elektrizität im Jahr produzieren können. [1,2]

Daher nehmen im Bereich der Energieproduktion mittels erneuerbarer Energiequellen Photovoltaikanlagen, insbesondere Dünnschichtmodule, einen immer höheren Stellenwert ein, welcher zu einem Anstieg der Nachfrage und somit zeitverzögert der Anzahl der Alt-Module führen wird. Aus dieser Erkenntnis ist die Idee dieser Arbeit entstanden. Nach einer geeigneten Aufbereitung zur Abtrennung der eigentlichen Module (Aktivschichten und Kontaktierungen inklusive der beiden Glas-Substrate) von den sonstigen Komponenten (Rahmen, Verkabelung, etc.) kommt eine Laugung als erster hydrometallurgischer Prozessschritt zur Anwendung. Es soll die Eignung von Zinkoxid als Fällungsmittel für die Rückgewinnung der enthaltenen Wertmetalle in Anwendung auf CIGS-Module eruiert werden. Um CIGS-Module einem adäquaten Recyclingprozess zuführen zu können, sind ausreichende Kenntnisse über deren Aufbau notwendig. Die Recherche über bereits vorhandene Technologien für das Recycling von Dünnschichtmodulen wurde als Vorarbeit zu den praktischen Versuchen durchgeführt. Die Grundlagen aus der anorganischen Chemie sollen zu einem besseren Verständnis der durchgeführten Fällung beitragen. Im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit wurden Fällungsversuche durchgeführt, in welchen Zinkoxid-Pulver als Reaktant fungiert. Das Kapitel über Zinkoxid handelt von seinen Eigenschaften, Herstellungsverfahren und Anwendungsgebieten. Die Anwendung und Umsetzung der theoretischen Grundlagen im Labormaßstab erfolgte mittels Durchführung von Fällungsversuchen mit Zinkoxid in unterschiedlichen Dosierungsmengen und Abtrennungsschritten, welche im praktischen Teil Erörterung finden.

2. Aufbau von Photovoltaik-Modulen

PV-Module werden nach der Art ihrer verwendeten lichtabsorbierenden Materialien kategorisiert. Generell kann ihre Einteilung in kristalline siliziumwaferbasierte (c-Si) Module und Dünnschichtmodule erfolgen. Dünnschichtsolarzellen beinhalten im Wesentlichen dünne Schichten von Halbleitermaterialien, wie beispielsweise CuInSe_2 (CIS), Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) und CdTe , welche auf ein solides Trägermaterial aufgebracht sind. [1,2]

Bei diesen Zellen kommt es zu einer Substitution des üblichen Siliziums durch Halbleiterverbindungen [3]:

- Kupfer, Indium und Selen (CIS)
- Kupfer, Indium, Gallium und Selen (CIGS)
- Kupfer, Indium, Gallium, Selen und Schwefel (CIGSS)

Die Schicht, die diese Materialien jeweils bilden, ist nur einige Tausendstel Millimeter dick und fungiert als Aktivmaterial. Auf der Trägersubstanz (Glas, 2 mm) liegt zuerst eine dünne Molybdänlage ($2\ \mu\text{m}$) auf, die als Rückkontakt dient. In einer Vakuumkammer erfolgt danach die Herstellung der CIGS-Schicht ($3\ \mu\text{m}$). Diese agiert als die p-leitende Schicht und jene darüber (CdS , $0,05\ \mu\text{m}$) als die n-leitende. Als Frontkontakt kommt ein transparentes und leitfähiges Oxid ($0,3\ \mu\text{m}$) zum Einsatz. Bei diesen handelt es sich um aluminiumdotiertes ZnO oder Indium-Zinnoxid (ITO). Die Herstellung dieser Module findet nur als Glas-Glas-Standard-Modul statt, das bedeutet, dass auf die Glasplatte mit den Dünnschichten noch eine eisenarme und mit Anti-Reflex-Beschichtungen überzogene Glasscheibe auflaminiert wird. Dieser Vorgang macht das Modul erst einbaufähig. Das Deckglas und das rückwärtige Glas sind mit einem Kunststoffkleber aus Ethylen-Vinylacetat (EVA) bedeckt. Bestehend aus einem Thermoplast fungiert diese Folie als Einkapselung. Die Laminierung führt dazu, dass sich der Thermoplast in ein unschmelzbares Elastomer umwandelt. Um Schutz und Stabilität der Module zu gewährleisten, hat sich eine Einrahmung als wirkungsvoll erwiesen. Das Material des Rahmens hängt von dem Design und der Größe ab. Es ist möglich, diesen und die Verbindungskabel vom Modul abzutrennen. Nicht eingerahmte Module treten nicht weniger häufig auf und finden für Fassaden und spezielle Dächer Einsatz. Die Abbildung 1 stellt eine CIGS-Solarzelle anschaulich dar. [3]

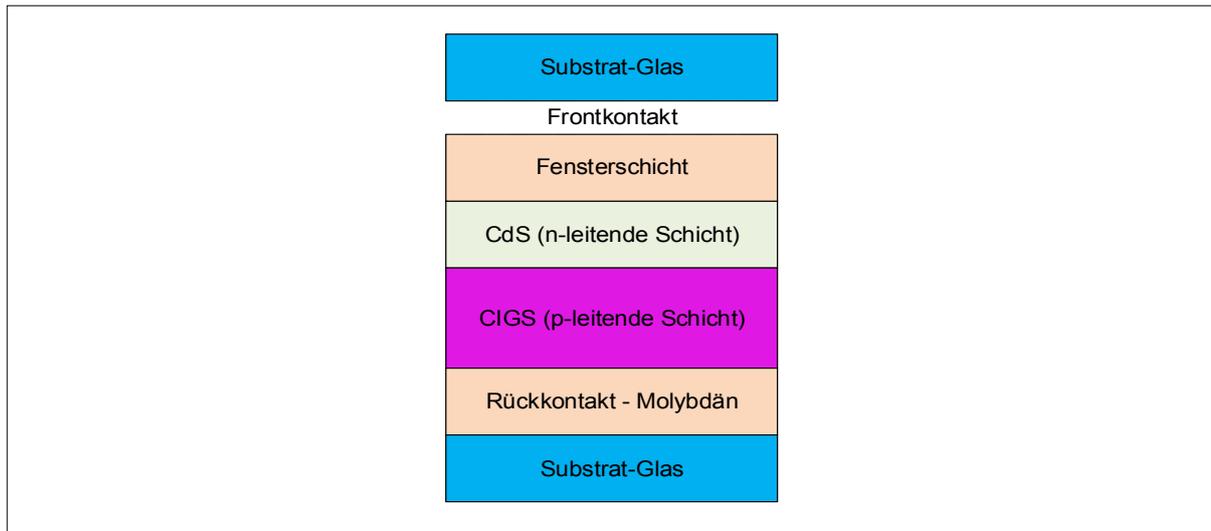


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer CIGS-Zelle [3]

Die CIGS-Technologie befindet sich größtenteils noch in der Entwicklung. Eine Langzeitstabilität lässt sich bereits erzielen, jedoch liegt der zu erreichende Wirkungsgrad derzeit noch bei 10 bis 11 Prozent. Durch die steigende Nachfrage ist ein Rückgang der momentan bei 2,2 bis 2,5 €/W liegenden Herstellungskosten zu erwarten. Die durchschnittliche Zusammensetzung einer CIGS-Solarzelle zeigt die Tabelle 1. [3]

Tabelle 1: Zusammensetzung einer CIGS-Zelle [3]

Komponente	Glas	Al	Kunststoffe	Cu	Andere	Se	In	Ga
Massenanteil [%]	86	9	3	1	1	0,02	0,01	0,01

Bei der Gegenüberstellung von Dünnschicht-Technologien mit Modulen aus Silizium machen erstere noch einen relativ geringen Anteil (7 %) am Photovoltaikmarkt aus. Aufgrund der zu erwartenden Preissenkung gelten jedoch schon jetzt die Dünnschicht-Solarzellen mittel- und langfristig als bessere Wahl. Weiters fallen bei dieser, anders als bei kristallinem Silizium, keine Sägeabfälle an. Dies führt zu einer Energieersparnis, welche die Amortisationszeit der Module verkürzt. Damit ist die Zeit gemeint, in welcher die Anlage betrieben werden muss, um die Energie hervorzubringen, die zu ihrer Produktion nötig war. Für amorphes Silizium beträgt sie ein Jahr und bei kristallinem Silizium zwei Jahre. Ein weiterer Aspekt, der für Dünnschichtmodule spricht, besteht in ihren beinahe temperaturunabhängigen Wirkungsgraden. Zusätzlich können sie die einfallenden Lichtstrahlen effizienter verarbeiten, auch bei einem größeren Anteil an diffusem Licht und einem tieferen Sonnenstrahlenniveau. [3]

Die wirtschaftliche Bedeutung wird danach beurteilt, in welchem Umfang die einzelnen Stoffe in wichtigen Industriezweigen auf Ebene der EU eingesetzt werden. [6]

Aufgrund des technologischen Fortschritts, welcher unter anderem auf neueren, verbesserten Materialien beruht, kommen immer mehr verschiedene Rohstoffe zum Einsatz. Viele dieser heutzutage verwendeten Rohstoffe kommen in Österreich nicht in derzeit wirtschaftlich abbauwürdigen Konzentrationen und Mengen vor. Manche der kritischen Materialien können durch eine hohe Anzahl unterschiedlicher Anwendungen mit geringen Massenanteilen zurzeit noch nicht ausreichend angereichert werden und sind daher für ein weiteres Recycling nicht mehr verfügbar. Aus diesen Gründen ist es wesentlich, das Recycling in Österreich, trotz seiner Vorreiterrolle, weiter auszubauen. In der Vergangenheit wurden fast ausschließlich nur die bedeutenden Rohstoffe wie Gold und Erdöl politisch wahrgenommen. In Industrieländern äußert sich die politische Relevanz der kritischen Rohstoffe dahingehend, dass trotz teilweiser verfügbarer Lagerstätten in anderen Staaten der Abbau oft vor allem in Entwicklungs- und Schwellenländern mit geringen Sozial- und Umweltstandards erfolgte. Dies führte zu länder-spezifischen Mono- bzw. Oligopol-Stellungen bei der primären Produktion verschiedenster Rohstoffe. Die politische Instabilität einiger dieser Staaten und die Einführung restriktiver Handelspolitiken (wie Exportquoten oder -zölle) sowie Spekulationen führen oft zu Versorgungsengpässen und starken Preisschwankungen. Deshalb wurde 2010 von der Europäischen Kommission eine Liste an nicht-energetischen und nicht-landwirtschaftlichen kritischen Rohstoffen erarbeitet, welche 2014 überarbeitet wurde. [7]

Zu den 20 kritischen Rohstoffen der EU zählten im Jahr 2014 Antimon, Beryllium, Borate, Chrom, Graphit, Cobalt, Koks-kohle, Flussspat, Gallium, Germanium, Indium, Magnesit, Magnesium, Niob, Metalle der Platingruppe, Phosphatgestein, schwere und leichte Seltene Erden, metallurgisches Silizium und Wolfram. All diese Materialien haben verschiedene spezifische chemische und physikalische Charakteristika und sind daher oft kaum in Prozessen und Produkten zu substituieren. Des Weiteren unterscheiden sich die Stoffe in der Art des Vorkommens in den anthropogenen Stoffflüssen und in der Erdkruste. Erstere bestimmen die weitere Möglichkeit der Rezyklierfähigkeit. Kritische Rohstoffe werden primär in der Stahl- und Nichteisenmetallindustrie, Glas und keramischen Industrie, chemischen Industrie sowie im nachgelagerten Anlagen-, Elektro- und Maschinenbau benötigt. [7]

3.2 Aktuelle Recycling-Technologien für CIGS-Module

In diesem Kapitel erfolgt eine Darstellung der möglichen Recyclingwege für CIGS-Module nach dem Stand der Technik. Derartige Zellen werden gewöhnlich in Substratkonfiguration hergestellt, welche eine zusätzliche Verkapselungsschicht erfordert und/oder Glas, welches die Zellenoberfläche schützt. [2]

Typischerweise erfolgt eine Auftragung auf Kalknatronglas, aber ebenfalls auf Metall (Stahl bzw. Titan) oder Polymerfolie. Der am häufigsten verwendete Rückkontakt ist Molybdän. Aufgrund eines hohen Absorptionskoeffizienten reicht für die Aufnahme der einfallenden Strahlung eine sehr dünne Absorptionsschicht (0,1–0,3 μm). Aber für eine kompositorische Einheitlichkeit bei großen Flächen ist eine Schichtdicke von 1 μm erforderlich. Eine typische Materialzusammensetzung einer CIGS-Zelle ist in Abbildung 3 ersichtlich. [2]

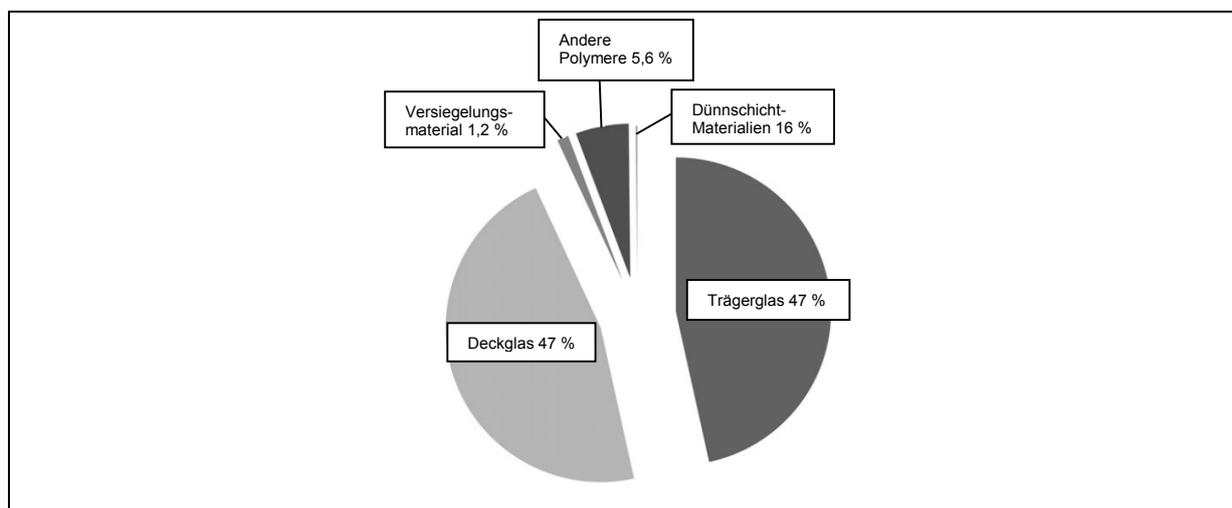


Abbildung 3: Materialzusammensetzung eines CIGS-Moduls [2]

Das Projekt SENSE hat ein Konzept für die Kombination von mechanischen und chemischen Behandlungsschritten für Photovoltaik-Dünnschichtmodule basierend auf Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) entwickelt. Die vielversprechendste Aufbereitungsrouten für diese Module stellt die Delamination durch thermische Bearbeitung mit einem anschließenden Lösungsprozess der eingelagerten Metalle dar. [4]

Die möglichen Recyclingschritte können in drei Kategorien unterteilt werden [2]:

- (Teilweise) Delamination der PV-Module durch physikalische Desintegration (Zerkleinern, Mahlen), chemische oder thermische Zersetzung der Verkapselungsfolie oder durch kryogene Versprödung,
- Entschichtung des Substrats und Abtrennung der nicht metallischen Komponenten (Verkapselungsfolie und Glas) von der metallischen Fraktion (Halbleiter, Metalle) und
- Extraktion sowie Raffination der Elemente.

Die folgenden Unterkapitel beschreiben die für diese drei jeweils erforderlichen Technologien und geben eine Zusammenfassung der möglichen Verfahren.

3.2.1 Delaminierung

Den ersten Schritt der Aufbereitung der Modulverbunde nach Abtrennung der sonstigen Komponenten, wie Rahmen und Verkapselung, stellt das Aufbrechen der Laminatschicht dar, welche die Aufgabe hat, das Modul vor Feuchtigkeitsaufnahme und mechanischen Einflüssen zu schützen. Die Anwendung von Einkapselungen ist rückgängig und es kommt vermehrt zum Einsatz von Klebstoffen. Die Delaminierung kann durch physikalisches Aufbrechen der Schichten mithilfe einer Mühle oder eines Schredders erfolgen. [3]

Die Tabelle 2 stellt Aufbereitungsprozesse in verschiedenen Entwicklungsphasen mit ihren Vor- und Nachteilen dar.

Tabelle 2: Darstellung unterschiedlicher Delaminierungsprozesse mit Vor- und Nachteilen [3]

Prozess	Status	Vorteile	Nachteile
Bestrahlung	Forschung	<ul style="list-style-type: none"> • Leichter Zugang zur EVA-Schicht 	<ul style="list-style-type: none"> • Langsamer Prozess • Kostspielige Ausstattung
Physikalische Abtrennung	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Behandlung unterschiedlicher Abfalltypen 	<ul style="list-style-type: none"> • Mischung unterschiedlicher Materialtypen • Keine Abtrennung der EVA-Schicht • Staubbildung mit Schwermetallinhalten • Hoher Anteil an Feinfraktion
Pyrolyse	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Organische Komponenten zersetzen sich bei erhöhten Temperaturen 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Energieverbrauch • Langsamer Prozess • Thermische Behandlung führt zu Glasbruch • Benötigt Gaswaschverfahren
Lösungsmittel	Forschung	<ul style="list-style-type: none"> • Trennung von Glas und organischer Ummantelung • Wieder verwendbare Lösung • Energetische Nutzung oder Wiederverwendung organischer Komponenten 	<ul style="list-style-type: none"> • Delaminierungszeit ist flächenabhängig • Laminierungsfolie schwillt an, jedoch keine vollständige Abtrennung vom Glas
Wasserstrahl-schneiden	Forschung	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Abgasreinigung notwendig • Chemische Behandlung ohne weitere Schritte möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine vollständige Abtrennung der EVA-Schicht • Teures und kompliziertes Verfahren

3.2.2 Entmantelung und Separation der Halbleiterschicht

Die zuvor erfolgte Abtrennung des Laminats macht es möglich, die Dünnschichtmaterialien von dem Trägerglas zu entfernen. Hierfür gibt es zahlreiche Aufbereitungsmethoden für noch intakte sowie bereits gebrochene Module. Bei zerstörten Panelen geschieht eine weitere Zerkleinerung und anschließende nassmechanische Behandlung, um einen vollständigen Abrieb der Halbleitermaterialien vom Substrat zu erreichen. Danach ist das Konglomerat aus EVA-Folie, Halbleiter und Glas mit Wasser zu spülen und in die jeweiligen Materialgruppen aufzutrennen. Der Rückstand besteht aus Glasteilchen $> 150 \mu\text{m}$. Die Feinfraktion $< 150 \mu\text{m}$ setzt sich zusammen aus einem Vorkonzentrat aus Glasstaub und Halbleitermaterialien und wird einem Flotationsprozess unterzogen. Bei den intakten Modulen kommt ein speziell entwickeltes Verfahren (Vakuum-Strahl-Pilot-Anlage) zur Anwendung, welches die Beseitigung der aktiven Dünnschicht von dem inaktiven Trägerglas bei minimalem Glasverlust ermöglicht. Der zweite Prozessschritt stellt eine Separation der Rückstände von den Wertstoffen mithilfe einer Luft- oder Zyklonabscheidung dar. Infolgedessen ist für letztere eine Konzentrationssteigerung auf 25 % realisierbar. Eine Verknüpfung von mechanischen und pneumatischen Abtrennungsschritten ermöglicht eine qualitativ wertvollere Anreicherung. Alternativ kann für die Separation der Rest- von den Wertstoffen auch eine Flotation oder Fluidisation eingesetzt werden. [3]

Die Laugung von Rückständen aus der Produktion, Glasbrüchen und delaminierten Modulen mit unterschiedlichen Chemikalien ist sehr effektiv. Dabei lösen sich die Metalle und reagieren teilweise unter Bildung anderer chemischer Verbindungen. Folgende Substanzen eignen sich für die Laugung und Rückgewinnung der Halbleitermaterialien: Schwefel-, Salz- und Salpetersäure sowie salzsaure Eisenchloridlösung als auch Natronlauge. Um die gewonnenen Metalle aus dieser Lösung zu extrahieren, sind zusätzliche Verfahren notwendig. Zuvor werden jedoch die festen Rückstände (Glas, EVA-Folie usw.) mittels gravimetrischer oder mechanischer Fest/Flüssig-Trennung, wie Filtration, Sedimentation, Dekantierung, Siebung, Fluidisation, Flotation oder Skimmung von den Metallen separiert. [3]

Die Tabelle 3 zeigt einen Überblick möglicher Prozesse in verschiedenen Entwicklungsphasen mit ihren Vor- und Nachteilen.

Tabelle 3: Übersicht von Entmantelungs- und Separationsprozessen für PV-Module [1,3]

Prozess	Status	Vorteile	Nachteile
Ätzen in chlorhaltiger Gasatmosphäre	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Wenige Prozessschritte 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Energieverbrauch aufgrund hochtemperierter Prozesse • Hoher Reinheitsaufwand aufgrund verschiedener Halbleiter
Flotation	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Einfacher Prozess • Geringe Nutzung von Chemikalien 	<ul style="list-style-type: none"> • Beträchtliche Verluste von Wertstoffen während des Spülens und Siebens des Einsatzgutes • Mehrstufiger Flotationsprozess erforderlich
Laugung	Forschung/Markt/Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Vollständige Ablösung der Metalle vom Trägerglas • Extraktion der Metalle aus der Lösung möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • Möglichkeit der Einkapselung organischer Komponenten im Glas • Hoher Chemikalienverbrauch • Erschwerte Kontrolle der chemischen Reaktionen • Mögliche Bildung saurer Dämpfe
Nass-mechanischer Abrieb	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Nutzung von Chemikalien • Reines Glas 	<ul style="list-style-type: none"> • Anreicherung der Halbleitermaterialien notwendig
Tensid-Anwendung	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Tenside sind wieder einsetzbar • Vollständige Ablösung der Metalle vom Trägerglas • Keine mechanische oder thermische Einwirkung • Organische Komponenten bleiben erhalten 	<ul style="list-style-type: none"> • Anpassen der Emulsionen an Zelltypen • Delaminierungszeit ist flächenabhängig
Trocken/nass-mechanische Prozesse	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Nutzung von Chemikalien • Einfacher Prozess • Verfügbarkeit der Geräte • Geringer Energieverbrauch 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Entfernung gelöster Feststoffe
Vakuum-Abstrahlung	Pilot	<ul style="list-style-type: none"> • Schleif- und Stripmaterial in einem geschlossenen System • Hauptziel ist die Entfernung der Halbleiterschicht • Reines Glas 	<ul style="list-style-type: none"> • Nur für delaminierte Module • Lange Prozessdauer • Verunreinigung der Metalle durch Schleifmittel • Anreicherung der Halbleitermaterialien notwendig

3.2.3 Metallextraktion und Raffination

Die Produktion eines Dünnschicht-Photovoltaik-Moduls erfordert Reinheiten der Metalle von bis zu 99,999 %. Dafür ist eine Anreicherung, Abtrennung und Raffination der vorab gewonnenen Metalle wesentlich. Alle bekannten Verfahren der Hydrometallurgie zur Extraktion von Metallen aus Säuren oder anderen Lösungen wie Fällung, Flüssig/Flüssig-Extraktion, Ionenaustausch, elektrolytische Gewinnung oder Reduktion/Oxidation wurden bislang getestet. [3]

Die Tabelle 4 zeigt Anreicherungsprozesse für die Metalle, welche in PV-Modulen enthalten sind [3].

Tabelle 4: Separations- und Anreicherungsprozesse für in PV-Modulen enthaltene Metalle [3]

Prozess	Status	Vorteile	Nachteile
Hydrometallurgie	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Gewerbliche Anwendung in kurzer Zeit • Geringe und kontrollierbare Emissionen • Einfaches Wassermanagement • Robustes und geprüftes Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> • Viele Separations- und Konzentrierungsschritte • Anpassung chemischer Prozesse an die jeweilige Technologie
Pyrometallurgie	Markt	<ul style="list-style-type: none"> • Etablierter Prozess • Flexibles Ausgangsmaterial 	<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Durchsatz notwendig • Materialverluste in der Schlacke • Vorabanreicherung der Zielmetalle • Limitierte Reinheit der Produkte

3.3 Recycling-Technologien der einzelnen Elemente

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit kommt es zur Anwendung unterschiedlicher Anreicherungsverfahren von in CIGS-Dünnschichtmodulen enthaltenen Elementen, weswegen in diesem Kapitel eine Diskussion über bereits vorhandene Recycling-Technologien für die in diesem Typ von Dünnschichtmodulen enthaltenen Elemente erfolgt.

3.3.1 Indium

Ein möglicher Recyclingprozess dieses Metalls beinhaltet die Ausfällung mittels Pentanatriumphosphat aus In-haltigen Lösungen. Bei einem pH-Wert von 2,6 kann eine Fällungsrate von 95 % erzielt werden. Der erhaltene Niederschlag, dessen Hauptkomponente $\text{NaIn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist, wird mit Natronlauge behandelt. Danach erfolgt eine Laugung des erhaltenen $\text{In}(\text{OH})_3$ mittels Schwefelsäure. Dies führt zu einer Verbesserung der Eignung für die folgende Extraktionsstufe. Diese stellt eine Solventextraktion des Indiums mit Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA) dar, worauf ein Strippen mit Schwefelsäure folgt. Für die Rückgewinnung des Indiums kommt es in diesem Recyclingprozess abschließend zu einer Zementation mit Zinkpulver. Daraus resultiert eine Reinheit von über 97 % des erhaltenen Indiums. [8]

Eine direkte Solventextraktion mit 20 Vol.-% D2EHPA kommt auch bei der Rückgewinnung von In aus einer zinkhaltigen reduktiven Lösung zum Einsatz. Diese Zinksulfat-Lösung entsteht bei einem hydrometallurgischen Prozess. Das darin enthaltene Kupfer wird mittels Zementation mit Eisenpulver entfernt. Die angewandte Methode macht es möglich, 96,1 % Indium zu extrahieren. Das vorgeschlagene Recyclingverfahren ist für Lösungen mit niedrigen Konzentrationen an In geeignet. [9]

Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mithilfe von Cyanex 923 findet ebenfalls für die Rückgewinnung von Indium Verwendung. Als Verdünnungsmittel für das organische Lösungsmittel fungiert Toluol und als Medium der wässrigen Phase Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure. Für eine quantitative Extraktion aus H_2SO_4 bzw. HNO_3 eignen sich niedrige Säurekonzentrationen. [10]

Die bedeutendsten phosphororganischen Extraktionsmittel für Indium(III) sind [10]:

- Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA),
- Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und
- Tri-n-butylphosphat (TBP).

Zu den Vorteilen von Cyanex 923 zählen, dass es auch bei niedrigen Temperaturen flüssig und vollständig mischbar mit den meisten organischen Verdünnungsmitteln ist. Die Resultate zeigen, dass die Extraktionseffizienz von Cyanex 923 jene von TOPO übertrifft, wenn die Rückgewinnung des Indiums aus einem Multikomponentensystem erfolgt. Die Separierung des Metallions von Gallium wird mittels selektivem Strippen mit Schwefelsäure durchgeführt. [10]

Um Indium aus nicht eisenhaltigem Schmelzstaub, im Speziellen Bleistaub, zu erlangen, werden Kombinationsmethoden, welche einen Waschprozess mit einem Komplexbildner, eine säurebasierte Extraktion und eine Hydroxid-Fällung beinhalten, eingesetzt. Die Verwendung von Ethylendiamindisuccat (EDDS) führt zu einer fast vollständigen Auswaschung des Bleis. Die Entfernung des restlichen Anteils erfolgt durch einen Laugungsprozess mit einer Lösung aus Salz- und Schwefelsäure. Als letzter Prozessschritt kommt eine Hydroxid-Fällung bei einem pH-Wert von 5 zum Einsatz, welche das Indium vom Zink abtrennt und eine Ausfällungsrate von 88 % zur Folge hat. Entscheidend hierfür ist der pH-Wert, da laut einer Simulation Zink bis zu einem Wert von 7 in Lösung bleibt und Indium ab 4 einen Hydroxid-Niederschlag bildet. [11]

3.3.2 Gallium

Dieses Element ist ein wichtiges Metall, welches in der High-Tech-Industrie umfangreiche Anwendung findet. Es kann aus der Lauge beim Bayer-Prozess, Flugstaub bei der Aluminiumherstellung, Zink-Raffinationsrückständen, Galliumschrott und Kohleflugaschen gewonnen werden. Eine Studie über den globalen Kreislauf von Gallium zeigt, dass 50 % der Produktion aus Bauxit und Sphalerit und die andere Hälfte als Nebenprodukt anderer Metalle aus Sekundärerzen stammt. Die Nachfrage von Ga als ein alternatives Material für elektrische Anwendungen wie Halbleiter, licht-emittierende Dioden und integrierte Digitalschaltungen steigt unaufhaltsam. Um hochreines Gallium zu erhalten, sind mehrstufige Trennungs-, Anreicherungs-, Reinigungs- und Veredelungsprozesse notwendig. [12,13]

Konventionelle Recycling-Technologien sind Fällung-Auflösungs-Methoden und die Solventextraktion. Als häufig eingesetzte Lösungsmittel bei letzteren kommen Ether, Kelex 100, ES-346 und Acrylamidoxim zum Einsatz. Eine weitere mögliche Quelle für die Gewinnung des Metalls stellt Flugasche dar. Der folgende Prozess beinhaltet einen zweistufigen Laugungsschritt mit Salzsäure, die Beseitigung von Verunreinigungen (Kieselsäure und Calcium) mittels Hydrolyse, die Schaumextraktion des Galliums und seine anschließende Reinigung. Das zweistufige Herauslösen führt zu einer Laugungsrate von über 95 %. Es ist möglich, Ga mithilfe von Polyurethan-Schaum (PUF) mit offenzelliger Struktur als Adsorptionsmittel aus chloridhaltigen, sauren Lösungen zu entfernen. Wasser spült das an Schaum angelagerte Gallium anschließend aus. [14]

Phosphor-Flugstaub stellt ebenfalls eine mögliche Rückgewinnungsquelle für das Metall dar. Hier hat sich als erster Schritt eine Laugung mit H_2SO_4 und als zweiter eine Fällung mit NaOH als wirtschaftlich erwiesen. Die Extraktionsrate steigt mit zunehmender Temperatur und Schwefelsäurekonzentration, während die Gegenwart von Fe^{2+} die Rückgewinnung nicht maßgeblich beeinflusst. Durch die Anwesenheit von Phosphat verringert sich der erforderliche pH-Wert in der Lösung. Deshalb ist sein Vorhandensein vorteilhaft für die Niederschlagsbildung des Galliums. Die Ergebnisse des Experiments lassen darauf schließen, dass sich das Phosphation für die selektive Wiedergewinnung von Gallium aus einer Lösung, die große Mengen Eisen enthält, einsetzen lässt. [15]

Es gibt vier mögliche Methoden für die Rückgewinnung des Elements im Rahmen des Bayer-Prozesses [16]:

- Fraktionierte Fällung,
- elektrochemische Ablagerung,
- Solventextraktion und
- Ionenaustauschverfahren.

Erst genannte basiert auf einer Al-Ga-Fällung mit CO_2 und der Trennung von Aluminium und Gallium mit Hilfe von Kalkmilch oder Aluminiumnatriumdioxid. Diese Variante ist umweltfreundlich und mit niedrigeren Kosten verbunden, aber der Prozess erweist sich als kompliziert. Das zweite Verfahren umfasst eine Elektrolyse mittels einer Quecksilberkathode und eine Zementation. Die hohe Toxizität von Quecksilber verbietet die Elektrolyse jedoch in den meisten Ländern. Die Verwendung von Kelex 100 bei einer Solventextraktion ist eine effiziente Methode und führt zu einer Extraktionsrate von 80 %. Dieser Prozess erweist sich jedoch als äußerst zeitaufwendig, deshalb kommt es in der Industrie hauptsächlich zum Einsatz des Ionenaustauschverfahrens. Um die Kinetik der Reaktion zu verbessern, besteht die Möglichkeit, Tenside beizumischen. Solche Tenside wie Octylamin und Petroleumsulfonat beeinflussen die Extraktionsrate unterschiedlich. Ersteres ist ein kationisches Tensid und führt zu einer Abnahme der Quote und verschlechtert somit den Rückgewinnungsvorgang. Letzteres ist ein anionisches Tensid und führt zu einem leichten Anstieg. Die Zugabe von 2,5 Vol.-% Versatic 10 ergibt eine Rückgewinnungsrate von 98 %. [16,17]

Die gängigen Verfahren für die Rückgewinnung des Metalls aus wässrigen Lösungen sind chemische Fällung, Komplexbildung, Ionenaustausch und Solventextraktion. Einen möglichen Komplexbildner stellt Natriumdi-(n-octyl)phosphinat dar, da die geformten Gallium-Ligand-Komplexe eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und der Ligand einfach regeneriert werden kann. Eine nahezu vollständige Entfernung von Ga findet bei 22 °C und bei einem pH-Wert von 2–7,5 statt. Der Einfluss von rivalisierenden Ionen ist auch von wesentlicher Bedeutung. Es stellt sich heraus, dass die Anwesenheit von Na^+ , SO_4^{2-} und Cl^- die Effizienz des Prozesses herabsetzen, während Ca^{2+} -Ionen zu keiner Beeinflussung führen. Die beiden Anionen können mit dem gesuchten Element selbst Komplexe bilden, welche zu einer Hemmung der Bildung des gewünschten Gallium-Ligand-Komplexes führen. Um das Gallium aus den unlöslichen Komplexen zu separieren, kommen Diethylether, Chloroform oder Natronlauge zum Einsatz. Schlussendlich kann mit dieser Methodik eine Extraktionsrate von über 98 % erreicht werden. [18,19]

Ein „grünes“ Trennungsverfahren beschäftigt sich mit der Extraktion von Gallium(III)ionen aus sauren, wässrigen Lösungen mittels überkritischem Kohlendioxid. Als Chelatbildner kommen Thiopyridin, Thenoyltrifluoraceton und Acetylaceton zum Einsatz. Die drei bilden sehr gut lösliche Metallkomplexe in überkritischem CO₂. Der effektivste Komplexbildner ist Thiopyridin (PySH) bei 70 °C, 207 bar und einer Konzentration von 50 ppm. Der optimale pH-Wert für die Reaktion liegt im Bereich von 2–3. [20]

Um Gallium aus Salzsäure zu extrahieren, kommen Cyanex 923 und Cyanex 925 mit Kerosin als Verdünnungsmittel zum Einsatz. Beide sind Gemische aus Trialkylphosphinoxiden. Die Ergebnisse zeigen eine Möglichkeit auf, um Ga(III) von Zn(II) und Cu(II) abzutrennen. Ebenfalls geeignet, um das Element aus einer HCl-Lösung zu entfernen, welche beispielsweise nach der Laugung eines Zink-Raffinationsrückstands entsteht, sind nichtionische Tenside. Die Effizienz der Methode steigt mit zunehmender Säurekonzentration. Als Extraktionsmittel kommt Dichlormethan mit Polyoxyethylenonylphenylether (PONPE), welches eine starke Affinität zu Gallium zeigt, zum Einsatz. Damit kann eine Rückgewinnungsrate von 71 % erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit für die Gewinnung aus einer chloridhaltigen Lösung ist die Zugabe von Aminsalzen, im Speziellen von Trialkylaminen und quartärem Ammoniumsalz. [18,21,22]

Galliumarsenid-Schrott gilt als eine weitere vielversprechende Rohstoffquelle für das Element. Von unterschiedlichen, getesteten Säuren erweist sich Salpetersäure bei Abwesenheit eines Oxidationsmittels als das effektivste Extraktionsmittel. Die zweistündige Laugung mit HNO₃ bei 60 °C führt zu einer Auflösungsrate von mehr als 99 %. Die Drehzahl des Rührwerks bildet ebenfalls einen entscheidenden Faktor für die Höhe der Ausbeute. Ohne Rührer beträgt die Laugungsrate nur 10 %, eine Drehzahl von 300 min⁻¹ führt zu der vorhin genannten Quote. Weiters ist ein pH-Wert von maximal 2 erforderlich, um das Gallium in Lösung zu bringen. Auch die Kombination der Laugung mit einem Glühprozess, der auch eine Vakuumtrennung und Sublimation durch Aufheizen beinhaltet, führt zu einem vielversprechenden Ergebnis. Die Erhitzung des GaAs-Pulvers auf 1.000 °C für drei Stunden führt zu einer vollständigen Beseitigung des Arsens und weiters können danach 92,6 % des Galliums extrahiert werden, da es Ga₂O₃ bildet. Dazu wird das gewonnene Pulver anschließend aufgelöst. Für eine Rückgewinnungsrate von 95,9 % erfolgt die Laugung mit HNO₃, einem pH-Wert von 2 und einer nachträglichen Anpassung auf einen pH-Wert von 11 mit Hilfe von NaOH. Eine nachfolgende Elektrolyse komplettiert das Recyclingverfahren, um Arsen und Gallium aus dem gefährlichen Abfall abzutrennen. [23,24]

Die Solventextraktion ist die beste Option aus vielen Verfahren für die Rückgewinnung von Gallium, da sie niedrige Metallkonzentrationen selektiv anreichern und durch verschiedene Parameter hohe Verteilungskoeffizienten erreichen kann. Es kommt zur Anwendung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion von einer Gallium(III)-Kupfer(II)-Lösung aus verdünnter Salzsäure mittels Di-2-ethyl-hexylphosphorsäure (D2EHPA) und Kerosin als Verdünnungsmittel. Es erfolgt keine Extrahierung des Kupfers in die organische Phase, so ergibt sich die Trennung der beiden Metalle. Die maximale Extraktionsrate beträgt für Gallium 99,9 % bei einem pH-Wert von 3,5. [25]

3.3.3 Gallium in Kombination mit anderen Elementen

Der Bedarf an den Elementen Indium und Gallium ist in den letzten Jahren gestiegen, da sie unter anderem verstärkt als Halbleitermaterialien eingesetzt werden. Jedoch gibt es keine eigenständigen Reserven der beiden Metalle und die globale Verteilung ist eher spärlich. Indium findet sich in niedrigen Konzentrationen in manchen sulfidischen Erzen von Zink, Kupfer und Blei, aus welchen es als Nebenprodukt gewonnen wird. Gallium ist meist an Aluminium gebunden. Weiters weisen die beiden Metalle ähnliche chemische Eigenschaften und eine gemeinsame Quelle auf. Zink-Raffinationsrückstände stellen wohl den bedeutendsten Sekundärrohstoff dar. Die häufigste angewandte Recyclingmethode ist die Solventextraktion, deren Anwendung aber gewisse Umweltrisiken und ökonomische Einschränkungen birgt. Die Ionenaustausch-Technologie kann als eine alternative Praktik angesehen werden, jedoch weist auch sie einige Nachteile auf. Dazu zählen geringe Ad- und Desorptionsraten, dürftige Selektivität und der Bedarf an konzentrierten Elektrolyten für die Desorption. Deshalb besteht ein hohes Interesse an neuen Methoden für die Abtrennung und Gewinnung von Indium und Gallium. [26,27]

Bei Experimenten über die Extraktion und die individuelle Trennung von Gallium, Indium und Thallium aus chloridhaltigen Medien kommen verschiedene Carbonsäuren zum Einsatz [28].

Zu den verwendeten Säuren zählen [28]:

- sec-Octylphenoxyessigsäure (CA-12),
- sec-Nonylphenoxyessigsäure (CA-100) und
- Naphthensäure (NA).

Im Rahmen der Untersuchungen stellt sich NA als schlechtes Extraktionsmittel für Ga, In und Th heraus. Als effizientester Extraktant erweist sich CA-12, da CA-100 trotz seiner hohen Extraktionsraten permanente Emulsionen bildet, welche einen erheblichen Nachteil darstellen. [28]

Im Allgemeinen eignet sich die Solventextraktion ausgezeichnet für die Separation und Anreicherung von Metallkationen einschließlich jener der Borgruppe in einer Lösung. Sie kann durch eine selektive Extraktion des Galliums von Aluminium und Indium mit Hilfe eines Tripod-Phenol-Liganden erfolgen. Der eingesetzte Ligand ist Tris(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)amin (H_3tdmba). Gallium kann mit Chloroform als Extraktionsmittel fast vollständig als $Ga(tdmba)$ abgetrennt werden und sowohl Al als auch In gehen kaum in Lösung, da sie mit dem Liganden keine Komplexe bilden. Die Verwendung eines saureren Liganden wie Tris(5-chloro-2-hydroxy-3-methylbenzyl)amin (H_3tcmba) und Dichlormethan als Extraktionsmittel führt zu einer Erhöhung der Extrahierbarkeit von Ga. [29]

Prozesse, um Gallium und Indium von gemischten Lösungen zu separieren, sind selten einfach und die Komplexität dieser Verfahren macht die praktischen Anwendung schwer. Die Trennung der zwei Metalle in einer Thiocyanatlösung erfolgt durch Solventextraktion und beruht auf der Komplexbildung zwischen dem Indium- und dem Cyanation, welche sich von der des Galliums unterscheidet. Das eingesetzte Extraktionsmittel Di-2-ethyl-hexylphosphorsäure (D2EHPA) weist eine Selektivität für Indium gegenüber Gallium auf. Weiters kommt es zur Anwendung von zwei unterschiedlichen Verdünnungsmitteln, wobei Kerosin zu besseren Resultaten führt als Benzol. Wenn der pH-Wert der Versuchslösung hoch ist, kann Ga gut gelöst werden und In geht nicht in Lösung. [30]

Ein weiteres Extraktionsmittel für die Trennung und Rückgewinnung von Indium und Gallium ist Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (Cyanex 272). Die Separation aus einem sauren, chloridhaltigen Medium kann bei Raumtemperatur realisiert werden und erfordert keine Zugabe eines Modifikators oder Synergisten. Die entwickelten Trenngänge können erfolgreich auf die Gewinnung von In(III) aus Zinkblende und Bleiglanz und von Ga(III) aus Schlacke sowie die Rückgewinnung aus Elektronikschrott ausgeweitet werden. Der verwendete Extraktant besitzt gute hydrolytische Beständigkeit und Regenerationskraft, welche eine groß angelegte Anwendung begünstigen. [27]

Die Nachfrage für Beleuchtung mittels licht-emittierender Dioden (LED) erfährt einen deutlichen Anstieg, da diese energiesparend und frei von Quecksilber sind. LEDs ersetzen traditionelle Lichtquellen wie Glühlampen und Kompaktleuchtstofflampen in vielen Bereichen. LEDs beinhalten eine Vielfalt von Halbleitermaterialien und der zentrale Bestandteil ist der auf den Metallrahmen festgeklebte Chip. Dieser besteht aus seltenen und wertvollen Metallen wie Gallium, Indium und Gold. [12]

Ga kommt darin üblicherweise als

- Galliumarsenid (GaAs),
- Galliumnitrid (GaN) oder
- Indiumgalliumnitrid (InGaN) vor [12].

Vom LED-Abfall können durch eine Kombination von Pyrolyse, physikalischen Methoden und vakuummetallurgischer Trennung seltene Metalle wie Gallium und Indium recycelt werden. Dieser Prozess führt nicht zur Erzeugung potenzieller Gefahrenstoffe. Die Verarbeitung im Vakuum senkt die Siedetemperaturen der Metalle erheblich, welche zu einem niedrigeren Energieverbrauch führen. Andere Verfahrensschritte stellen Brechen und Abtrennen, Röstung, Laugung, Chlorierung und Kondensation dar. [12]

3.3.4 Kupfer

Die Wiederverwertung des Elements stellt eine bedeutende und nachhaltige Kupferquelle dar, da hierbei der Energieaufwand, der für den Abbau des Erzes, für dessen Aufbereitung und Transport zu den Verarbeitungsstandorten notwendig ist, entfällt. Des Weiteren verringert sich der Energieeinsatz erheblich, wenn statt der für die Metallgewinnung benötigten Anreicherung eine Einschmelzung des Altmetalls erfolgt. Der Werkstoff kann aus Altmaterialien ohne Qualitätsverlust beliebig oft recycelt werden, da in der Prozessroute bis zur elektrolytischen Raffination die Verunreinigungen jeder Art nahezu restlos entfernbar sind. Das bedeutende Industriemetall kann immer wieder in seine Ursprungsform rückgeführt werden. Kupfer ist aufgrund seines geringen elektrischen Widerstands ein wichtiger Werkstoff für die Elektrotechnik bzw. Elektronik und kommt u. a. in der Informations- und Kommunikationstechnologie zum Einsatz. Durch seine ebenso ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit eignet es sich für die Verwendung in Wärmetauschern, Klimaanlage und Solarkollektoren. Das Kupfer kommt aus zwei unterschiedlichen Quellen: aus der Primärherstellung durch Abbau und weitere Behandlung des Erzes sowie aus der Sekundärproduktion durch Einschmelzen von Schrotten und dem Recycling von kupferhaltigen Produktionsrückständen und EoL-Produkten. Global gesehen wird insgesamt mehr als ein Drittel des Kupfers recycelt. Elektronikgeräte, welche das Ende des Produktlebenszyklus erreicht haben, stellen durch ihre besondere Schrottzusammensetzung spezielle Anforderungen an die Verwertungsverfahren. Bei der Aufbereitung von kupferhaltigen Altmetall kommen manuelle, mechanische, pyro- und hydro-metallurgische Verfahren zur Anwendung. Die manuellen und mechanischen Methoden umfassen die Klassierung, die Zerkleinerung und die Trennung der unterschiedlichen Stofffraktionen (Sortierung) und die Vorbereitung für weitere Behandlung. [31]

Die Grundoperationen der pyrometallurgischen Verwertung gliedern sich in vier Stufen [31]:

- Reduzierendes Schmelzen,
- oxidierendes Schmelzen bzw. Konvertieren,
- Anodenofenprozess mit Oxidation, Reduktion sowie
- Anodenguss und Raffinationselektrolyse.

In Zukunft könnte das sogenannte „Bio-Mining“ auch eine Rolle spielen, bei welchem spezielle Bakterien das Kupfer aus Abfällen herauslösen [31].

In Leiterplatten befinden sich 28,5 Gew.-% an Kunststoffen, 27,5 Gew.-% an Keramik und 44 Gew.-% an Metallen, davon 32,5 Gew.-% Kupfer. Die üblichen Behandlungsschritte von PCBs stellen eine Vorbehandlung, Aufbereitung/Konzentration und Rückgewinnung/Veredelung dar. Als Aufbereitungsverfahren gelten die magnetische und elektrostatische Separation sowie pyro- bzw. hydrometallurgische Prozesse. Für den letzten Schritt kommen Solventextraktion, Fällung/Zementation und Galvanisierung zur Anwendung. Ein möglicher Recyclingvorgang besteht aus zwei aufeinander folgenden Laugungsstufen. Da Kupfer unlöslich in Salzsäure und stark verdünnter Schwefelsäure ist, erfolgt der erste Lösungsvorgang in Schwefelsäure und der zweite ebenfalls in H_2SO_4 aber in Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Am Ende des Prozesses kann eine Extraktionsrate von 100 % erzielt werden. [32]

Um das Kupfer aus Elektrokabelschrott wiederzugewinnen, eignet sich auch die Biohydrometallurgie. Dies kann durch chemische oder katalysierte Laugung erfolgen. Als Katalysator kommt die Bakteriengattung *Acidithiobacillus ferrooxidans* zum Einsatz. Eine höhere Versuchstemperatur führt zu einer gesteigerten Reaktionskinetik aber auch zu einem Mehrverbrauch an H_2SO_4 , welcher erforderlich ist, um den pH-Wert konstant zu halten. Damit können Extraktionsraten von über 90 % erreicht werden. Ein Laugungsprozess mit dreiwertigem Eisen in Schwefelsäure mit oder ohne Bakterien ist eine vielversprechende Methode, um nullwertiges Kupfer von minderwertigem Abfall, wie Kabelresten, in Lösung zu bringen. [33] Zurzeit erfolgt jedoch das Recycling über den klassischen pyrometallurgischen Weg.

3.3.5 Kupfer in Kombination mit anderen Elementen

Bei Solventextraktionsverfahren gibt es zwei grundlegende Ansätze für die Metallabtrennung in einem Multi-Element-System: selektive Extraktion sowie selektives Strippen. Manchmal ist letzteres wirtschaftlicher und vorteilhafter in der Betriebsführung, da es beispielsweise weniger Stufen benötigt als die selektive Extraktion. Kupfer und Molybdän kommen oft gemeinsam in Ausgangsmaterialien, Sekundärquellen und Abwässern vor. Mit Oximen ist die Extrahierung beider möglich, wobei eine Kationenaustauschreaktion stattfindet. Um beide Elemente aus einer sauren, sulfathaltigen Lösung zu extrahieren, kommt es zum Einsatz von LIX 622 verdünnt mit Kerosin. Dieses Mittel ist ein Reagenz beruhend auf der Mischung von 5-Dodecylsalicylaldoxim und 1-Tridecanol in einem Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel mit hohem Flammpunkt. Die Reextraktion von Kupfer(II) und Molybdän(VI) ist vom pH-Wert abhängig. Weiters kann die Anwesenheit von NH_3 das Ausmaß des Mo-Strippen erhöhen. [34]

In einer sauren Laugungsrückstandslösung aus Molybdenitkonzentrat finden sich Konzentrationen von Mo und Cu, welche durch Solventextraktion getrennt werden sollen [35].

Der durchgeführte Prozess kann in drei Schritte unterteilt werden [35]:

- Laugung mit Salpetersäure,
- Extraktion von Mo mit PC-88A und
- Extraktion von Kupfer mit LIX-864.

Beim ersten Schritt erfolgt die Auflösung bei 80 °C, welche zu einer Rückstandslösung und einer festen Phase führt, welche hauptsächlich aus MoO_3 besteht. Das in der Rückstandslösung enthaltene Molybdän wird bei einem pH-Wert von 0,8 mittels einem nicht spezifischen Alkylphosphonatextraktant extrahiert. Es findet keine Koextraktion von anderen Elementen in der Lösung statt. Anschließend erfolgt das Strippen des Metalls mit Ammoniak. Aus dem daraus resultierenden Raffinat kann Kupfer bei einem pH-Wert von 1,9 mit Hilfe eines handelsüblichen Chelation-Hydroxyoximextraktant gewonnen werden. Danach führt das Strippen des beladenen Solvens zu einer kupferhaltigen H_2SO_4 -Konzentratslösung. Der finale Verfahrensschritt ist die elektrolytische Gewinnung des Kupfers. [35]

3.3.6 Molybdän

Mo bildet bereitwillig harte, stabile Karbide, weswegen es oft in hochfesten Stahllegierungen eingesetzt wird. Das Element kommt in der Natur nicht gediegen vor, sondern in einer Vielfalt von Oxidationsstufen in Mineralien. Die Extrahierung von Molybdän aus geröstetem Erz beinhaltet üblicherweise auch eine Solventextraktion. [36]

Als Lösungsmittel werden beispielsweise

- Amine (TOA, Alamine 336, Alamine 304-1),
- Ketone,
- Tributylphosphate und
- Dioctylesterphosphinsäure (PC-88A) verwendet [36].

Jedoch können ionische Flüssigkeiten (ILs) als „grüne“ Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienen und die organischen ersetzen [36].

Die am häufigsten gebrauchten Lösungsmittel für die Wiedergewinnung von Mo sind organische Phosphorsäuren wie Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA), PC-88A, Cyanex 302, Cyanex 301 und Diisododecylamin (DIDA). Mit Alamine 304-1 als Extraktionsmittel ist es möglich, hochreine Molybdänprodukte wie Molybdäntrioxid (mono- oder di-hydrat), kalziniertes Molybdäntrioxid (MoO_3) und Calciummolybdat (CaMoO_4) aus einer säuregewaschenen Cu-Mo-Lösung herzustellen. Der Prozess besteht aus einer zweistufigen Extraktion, einem zweistufigen Strippen und einem einstufigen Waschverfahren. [37]

Amine sind effektive Anionenaustauscher für Nichteisenmetalle und können Metallanionenkomplexe in säurehaltigen Medien bilden. Ein solcher Extraktant ist Diisododecylamin (DIDA), welcher anders als Tri-n-octylamin (TOA) auch ohne Modifikator verwendet werden kann. Er kommt bei der Solventextraktion von Molybdän(VI) aus einer Schwefelsäurelösung zum Einsatz. [38]

Die Trennung von Molybdän und Vanadium stellt ein Problem dar, da sie ein ähnliches chemisches Verhalten in wässrigen Lösungen aufweisen [39].

Zurzeit kommen zu diesem Zweck

- Fällung,
- Adsorption an Aktivkohle,
- Ionenaustausch und
- Solventextraktion zur Anwendung [39].

Eine Möglichkeit ist somit die Koextraktion und das selektive Strippen von Molybdän(VI) und Vanadium(IV) aus einer Schwefelsäurelösung unter Verwendung von 2-Ethylhexylphosphonsäuremono-2-ethylhexylester (EHEHPA) verdünnt mit Kerosin. Es erfolgt eine dreistufige Gegenstromextraktion mit 15 Vol.-% EHEHPA bei einem pH-Wert von zwei. [39]

Das Strippen von Vanadium aus der beladenen organischen Phase erfolgt mit Schwefelsäure, anschließend wird Molybdän mit einer Lösung aus NH_4OH und NH_4Cl gestrippt. Durch Weiterbehandlung der beiden abgetrennten Lösungen können die Einzelprodukte V_2O_3 und MoO_3 erhalten werden. [39]

3.3.7 Selen

Eines der vielversprechendsten Halbleitermaterialien für die Produktion von hochwirksamen Solarzellen ist Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid. Die Nutzung von den seltenen und wertvollen Metallen Indium und Gallium macht ein Recycling des CIGS-Materials sowohl aus ökonomischer als auch ökologischer Sicht erforderlich. Des Weiteren zählen Indium und Gallium mit 18 anderen Materialien zu den kritischen Rohstoffen. Während zur Zeit das größte Problem die Abfallmengen der Herstellung darstellen, wird es zukünftig notwendig sein, die derzeit installierten Solarzellen zu recyceln. Die Produktion solcher hochwirksamen Solarzellen erfordert Materialien mit hohem Reinheitsgrad. Um direkt in neuen Photovoltaik-Zellen eingesetzt zu werden, müssen die recycelten Werkstoffe eine Reinheit von 99,999 % (5N) besitzen. Se ist das Element in CIGS, welches den anderen Metallen am unähnlichsten ist. Diese Tatsache macht die Abtrennung von Selen zum idealen Startpunkt für den Recyclingprozess. Zum Einsatz kommt daher eine Oxidation bei Temperaturen über $500\text{ }^\circ\text{C}$, während der sich gasförmiges SeO_2 bildet, welches dann von den anderen Elementen getrennt werden kann, da diese in festem Zustand bleiben. Nach der Kühlung sublimiert das Selendioxid und lässt sich in Kristallform sammeln. Danach erfolgt die Reduktion zu reinem Selen. [40]

Es besteht die Möglichkeit, aus Schmelzstaub, der bei der Verarbeitung eines Ni-Mo-Erzes entsteht, das Selen herauszulösen, um es zu gewinnen. Dazu wird Natriumchlorat in einem Gemisch aus Salz- und Schwefelsäure verwendet. Die Änderung der Rührgeschwindigkeit beeinflusst den Prozess nicht merklich. Bei Erhöhung der Temperatur steigt jedoch die Effektivität der Laugung. Bei einer Temperatur von $95\text{ }^\circ\text{C}$ kam es zu einer Auflösungsrate von 98 %. [41]

3.3.8 Selen in Kombination mit anderen Elementen

CuInSe_2 -Dünnschichtfilme sind durch Galvanotechnik und Glühen in Wasserstoffatmosphäre bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ an ITO-Oberflächen angewachsen. Mit elektrochemischem Ätzen erfolgt eine Zersetzung dieser Oberfläche. CuInSe_2 -Filme, die mit einem Überschuss an Kupfer bereitet wurden, benötigen einen weiteren Prozessschritt, um separate Binärphasen wie Cu_2Se zu entfernen. Die vorherrschende Methode, um abgegrenzte Cu-Se- und Cu-S-Phasen zu beseitigen, ist die chemische Ätzung in KCN-Lösungen. [42]

Es ist erwähnenswert, dass Se in wässrigen Flüssigkeiten in jeder pH-Region lösliche Spezies auf der höchsten und niedrigsten Oxidationsstufe bilden kann. Verbindungen von Kupfer(II) und Indium(III) sind hingegen in einem sauren Medium ($\text{pH} < 5,5$ und $\text{pH} < 3,5$) und in einer basischen Umgebung bei einem pH-Wert > 13 löslich. Zwei verschiedene Prozesslösungen und Technologien kommen für das elektrochemische Ätzen zur Anwendung: Oxidation in einem alkalischen Milieu und elektrochemischer Reduktion-Oxidation-Zyklus in einer Säurelösung. Beide Verfahren ergeben eine selektive Auflösung von kupferhaltigen Seleniden von der Filmoberfläche und enthüllen die Korngrenzen der Schicht. Sie stellen mögliche Alternativen zur Behandlung mit giftiger KCN-Lösung dar. [42]

4. Chemische Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet Grundlagen aus der Chemie, welche zu einem besseren Verständnis der im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit durchgeführten Fällung beitragen.

4.1 Löslichkeitsprodukt von Verbindungen mit Ionenbindung

Zahlreiche Substanzen sind in Wasser wenigstens minimal löslich. Kommt eine schwerlösliche Verbindung mit H_2O in Kontakt, stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ein. Die Geschwindigkeit der Auflösung und die der Wiederausscheidung sind dabei gleich groß. Dies führt zu einer Sättigung der Lösung. Das Gleichgewicht zwischen einer gesättigten wässrigen Lösung und der entsprechenden Verbindung wird durch die entsprechende Gleichgewichtskonstante, dem Löslichkeitsprodukt L , dokumentiert, welche nicht vom Reaktionsmechanismus abhängig ist. Während sich das System im Gleichgewicht befindet, gilt das Löslichkeitsprodukt, egal wie der Niederschlag entsteht. Schwerlösliche Verbindungen können beispielsweise durch Bildung von Komplexen gelöst werden. [43]

Bei ausgeglichener Ladungsbilanz



lautet das Löslichkeitsprodukt wie folgt:

$$L = c_{eq}^m(A^{+n}) \cdot c_{eq}^n(B^{-m}).$$

4.2 Grundlagen der Kristallisation aus Lösungen

Bei der Kristallisation handelt es sich um ein thermisches Trennverfahren mit Phasenbildung. Es erfolgt eine Vorkonzentration einer Lösung mit molekulardisperser Verteilung eines oder mehrerer Feststoffe in einem Lösungsmittel durch ein meist mehrstufiges Eindampfen von Lösungsmittel. Die vorkonzentrierte Lösung wird anschließend durch Kühlen („Kühlungskristallisation“), Abdampfen von Lösungsmittel („Verdampfungskristallisation“) oder Entspannungsverdampfung („Vakuumkristallisation“) übersättigt, sodass sich Kristalle bilden und wachsen können. Beim Abbau dieser Übersättigung fällt der überschüssige Feststoff als mechanisch von der Restlösung abtrennbarer Bodenkörper aus. Aus der ursprünglichen Lösung wird somit der gelöste Stoff abgetrennt. [44]

Die treibende Kraft bei der Kristallisation ist die Differenz der Konzentration des gelösten Stoffs in der übersättigten und der gerade gesättigten Lösung, also die Störung des Lösungsgleichgewichts. Für eine bestimmte Korngrößenverteilung des Kristallisats müssen Übersättigungsgrad, Keimbildung und Kristallwachstum durch Anpassung der Betriebsparameter wie Kühl- bzw. Abdampfgeschwindigkeit, Strömungsführung usw. kontrolliert werden. [44]

4.2.1 Kristallisationskinetik, Kristallkeimbildung und -wachstum

Die eigentliche Kristallisation aus Lösungen erfolgt durch den Abbau der durch Kühlung, Abdampfung von Lösungsmittel oder kombinierte Kühlung und Verdampfung unter Vakuum erzeugten Lösungsübersättigung. Der Übersättigungsabbau verläuft in zwei Stufen. Im ersten Schritt findet die Bildung der Kristallkeime statt. Danach wachsen diese Kristallkeime, die eine kritische Mindestgröße übertreffen müssen, durch Aufnahme von Feststoff aus der übersättigten Lösung zum möglichst groben Produktkristallit an. Um ein grobes Produkt zu erhalten, sollte der Übersättigungsabbau im metastabilen Bereich, das heißt im Gebiet zwischen Löslichkeitskurve und zweiter Überlöslichkeitskurve, stattfinden. [44]

Die Keimbildungsgeschwindigkeit (Zahl der pro Volumeneinheit der Lösung und pro Zeiteinheit gebildeten Kristallkeime) hängt vor allem von der Lösungsübersättigung ab. Aber auch andere Faktoren, die gleichzeitig auch die Breite des metastabilen Bereichs bestimmen, können verändernd auf die Keimbildungsgeschwindigkeit wirken. Dazu zählen Lösungsverunreinigungen, pH-Wert, Viskosität, Strömungszustand und Ausgangstemperatur der Lösung. Bei der heterogenen Keimbildung lagert sich der auszukristallisierende Stoff an Fremdstoffpartikeln (Verunreinigungen etc.) oder an der Kristallisatorwand an. Bei der technischen Kristallisation spielt die primäre (homogene und heterogene) Keimbildung im Allgemeinen kaum eine Rolle. Kristallkeime bilden sich hier im Wesentlichen bei Zusammenstößen zwischen Kristallen untereinander und mit der Kristallisatorwand sowie durch Strömungsscherkräfte besonders im Bereich von Rührorganen. Die Keimbildungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Übersättigung, es kommt zu spontaner Bildung vieler kleiner Keime. [44]

Zur notwendigen Kontrolle der Keimbildung gilt es zusammenfassend,

- eine Übersättigung in das Gebiet der labilen Lösung hinein zu vermeiden,
- die Lösung vorzubehandeln, gegebenenfalls mit pH-Wert-Einstellung und Additivzusätzen,
- die mechanische Beanspruchung des Kristallisats beim Rühren zu reduzieren,
- die Wachstumsgeschwindigkeit zu begrenzen,
- Feinanteile getrennt abzuziehen und gegebenenfalls Freinkristalliat wieder aufzulösen [44].

Bei andauernder Übersättigung wachsen die in der Lösung gebildeten Keime zu größeren Kristallen heran. Das Kristallwachstum ist ein komplexer Vorgang, von dem angenommen wird, dass er in zwei Schritten abläuft. Zuerst diffundieren Feststoffmoleküle aus dem Lösungskern an die Kristallgrenzfläche. Diese ist nach der Volmerschen Grenzschichttheorie von einer Grenzschicht umgeben, in der Moleküle oder Atome bereits schwach an den Kristall gebunden sind. Sie sind dabei aber noch so frei beweglich, dass sie an energetisch günstige Gitterplätze gelangen können, an denen eine bevorzugte Anlagerung möglich ist. In einem zweiten Schritt werden die in die Grenzschicht eingedrungenen beweglichen Feststoffpartikel in den Gitterverbund des Kristalls eingebunden. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit steigt der Lösungsübersättigung nahezu linear an. Sie wächst mit der Relativgeschwindigkeit und Temperatur und nimmt mit wachsender Viskosität der Lösung ab. Der pH-Wert und Verunreinigungen der Lösung beeinflussen sie ebenfalls und sie ist bei gleichen gelösten Stoffen von Fläche zu Fläche unterschiedlich. [44]

4.2.2 Verdrängungskristallisation

Bei der Verdrängungskristallisation ohne vorausgehende chemische Reaktion wird die Lösung mit einem flüssigen Hilfsstoff versetzt, der sich in dem Lösungsmittel besser löst als der gelöste Stoff und diesen somit zum Ausfällen bringt. Dadurch können beispielsweise starke Elektrolyte, wie Salze, mit Hilfe von Nichtelektrolyten aus wässrigen Lösungen herausgedrängt werden. [44]

4.3 Fällung

Mit Fällung oder Präzipitation wird in der Chemie das Ausscheiden eines gelösten Stoffes aus einer Lösung mithilfe eines Reagens bezeichnet. Die Ausscheidung erfolgt als Niederschlag in Form von amorphen Flocken oder kristallinem Material. [45]

4.3.1 Die Vollständigkeit der Fällung

Wenn ein Ion in Form einer schwerlöslichen Verbindung gefällt werden soll, kann man aufgrund früherer Ausführungen leicht berechnen, inwieweit sich die Fällung vollständig durchführen lässt. Ein Überschuss an Fällungsmittel begünstigt die Vollständigkeit einer Fällung nicht zwangsläufig. Es ist beispielsweise möglich, dass eine Komplexbildung stattfindet, wie es auftritt, wenn AgCl mit einem großen Cl⁻-Überschuss gefällt wird. Des Weiteren kann das Löslichkeitsprodukt in Ausnahmefällen durch extrem hohe Ionenstärken so stark ansteigen, dass die Löslichkeit der Verbindung bei Zugabe seiner eigenen Ionen sich sogar erhöht. Im Gegensatz zur Komplexbildung ist diese zweite Möglichkeit meistens ohne praktische Bedeutung. Zur Vermeidung der Gefahr, dass ein Komplex entsteht, empfiehlt es sich im Allgemeinen, mit keinem zu großen Fällungsmittelüberschuss zu arbeiten. Da sich Löslichkeitsprodukte oft nur annähern lassen oder für eine Modifikation der festen Phase ermittelt werden, die bei der Fällung vielleicht überhaupt keine Rolle spielt, ist den Berechnungen, bei denen sie zum Einsatz kommen, größte Vorsicht entgegenzubringen. Zusätzlich können bei Fällungsprozessen auch Reaktionshemmungen (Übersättigung) auftreten, mit der Folge, dass die tatsächlichen und berechneten Ergebnisse stark voneinander abweichen. Ebenfalls ist es möglich, dass der Niederschlag (beispielsweise durch Mitfällen von Verunreinigungen) Eigenschaften annimmt, die seine weitere Verwertung für analytische Zwecke unmöglich machen. Eine Berechnung zeigt, ob der betreffende Wert des Löslichkeitsproduktes die Reaktion überhaupt anzuwenden gestattet und gibt Aufschluss über die Art der Methodik, welche mit praktischen Versuchen zu überprüfen ist. [45]

4.3.2 Allgemeine Bedingungen für die Ausführung von Trennungen

Um eine Ionenart von einer oder mehreren anderen zu trennen, wird sie häufig in Form einer schwerlöslichen Verbindung ausgefällt. Diese soll dabei möglichst vollständig erfolgen, während die anderen Ionen in der Lösung zurückbleiben. Dazu ist insbesondere notwendig, dass die Löslichkeitsprodukte und Ionenkonzentrationen bestimmte Bedingungen erfüllen. Unzählige Komplikationen, welche in der Praxis auftreten können, machen eine genaue praktische Prüfung in jedem einzelnen Fall unentbehrlich. Ein weiteres Erfordernis für die Realisierung gewisser Trennungen besteht darin, dass sich die Konzentration der jeweiligen Ionen innerhalb bestimmter Grenzen einstellen lässt. Wenn sich die Löslichkeitsprodukte stark voneinander unterscheiden, dann liegen auch diese Grenzen in so großem Abstand voneinander, dass die genannte Bedingung meistens leicht erfüllt werden kann. In diesem Fall ist nur darauf zu achten, dass die fällenden Ionen in ausreichender Menge zugesetzt werden. Manchmal gelingt es auch, die Konzentration der fällenden Ionen automatisch auf einen bestimmten Wert einzustellen. [45]

Dies kommt vor, wenn die Konzentration eine Funktion der Hydroniumionenkonzentration darstellt, die sich ja selbst leicht auf einen bestimmten Wert einstellen lässt. Beispiele dafür sind in den folgenden zwei Unterkapiteln zu finden. Es ist denkbar, die Fällung unter ständiger Kontrolle der Ionenkonzentration des Fällungsmittels durchzuführen, vor allem wenn die Löslichkeitsprodukte zwar eine genaue Einstellung erfordern, eine automatische Regelung aber undurchführbar ist. Dafür muss die Lösung als Teil eines Konzentrationselements geschaltet sein, dessen elektromotorische Kraft während der Fällung fortlaufend gemessen wird. Diese Ausführung ist recht kompliziert, eine Analyse mittels Fällungstitration eignet sich dafür besser. [45]

In den folgenden zwei Abschnitten werden die Fällungen einiger Metallionen als Hydroxide bzw. als Sulfide näher besprochen. Diese klassischen Fällungs- und Trennungsmethoden besitzen auch heute noch große Bedeutung. [45]

4.3.3 Die Hydroxidfällung

Bei diesen handelt es sich beim fällenden Ion um OH^- . Da dessen Konzentration eine Funktion vom pH-Wert ist, bereitet es keine Schwierigkeit, sie auf einen bestimmten Wert einzustellen bzw. durch Messung zu kontrollieren. Nach der Fällung tritt bei den meisten Hydroxiden eine starke Alterung ein, ein Prozess, der ihre Löslichkeit herabsetzt. Dies ist einer der Gründe, warum wohldefinierte Löslichkeitsprodukte nicht ohne weiteres ermittelt bzw. angewendet werden können. Der Wert für das Löslichkeitsprodukt bei Zimmertemperatur gilt nur für den Beginn der Fällung. [45]

Hydroxidniederschläge sind infolge gewisser Eigenschaften für quantitative Zwecke nicht wirklich geeignet. Sie sind gewöhnlich geleeartig und voluminös und lassen sich daher nur schwer filtrieren und auswaschen. Es treten auch oft lästige Verunreinigungen durch adsorbierte Ionen auf. Jedoch beruhen einige wichtige analytische Methoden auf der Fällung von Fe^{3+} und Al^{3+} als Hydroxid. Bei der Verwendung von Al-Hydroxid ist es zweckmäßig, den pH-Wert mit einem geeigneten Indikator (z.B. Methylrot) zu kontrollieren. Des Weiteren muss die Lösung NH_4^+ -Salze enthalten, einerseits um die Fällung anderer Hydroxide zu verhindern, andererseits um die störende Adsorption fremder Ionen zu verringern. [45]

4.3.4 Die Sulfidfällung

Die Konzentration des fällenden S^{2-} -Ions ist in einer mit H_2S gesättigten Lösung eine Funktion des pH-Werts, deshalb fällt es leicht, sie innerhalb bestimmter Grenzen zu halten [45].

Steht eine H_2S -Lösung mit gasförmigem H_2S im Gleichgewicht, dann ist die H_2S -Konzentration in der Lösung konstant, wenn die Temperatur und der Partialdruck von Schwefelwasserstoff in der Gasphase konstant sind. Bei der H_2S -Fällung ist es sehr wichtig, dass der Säuregrad auf einen exakten Wert eingestellt wird. Da die Sulfidbildung die Formierung von H_3O^+ -Ionen zur Folge hat, steigt der Säuregrad der Lösung ständig. Ist die Lösung nicht gut gepuffert, dann kann diese Ionenbildung eine beträchtliche pH-Verminderung herbeiführen. Für einen konstanten Säuregrad muss entweder ein geeignetes Puffersystem zugesetzt oder aber die H_3O^+ -Konzentrationssteigerung durch entsprechende Verdünnung kompensiert werden. Bei qualitativen Analysen kommt vielfach H_2S -Wasser als Fällungsmittel zum Einsatz, so dass die Lösung während der Fällung automatisch verdünnt wird. Da bei quantitativen Arbeiten die Vollständigkeit der Fällung im Vordergrund steht, erfolgt eine Einleitung von H_2S -Gas. Die Fällung der meisten Sulfide findet bei einem so niedrigen pH-Wert statt, dass sich der gebildete Niederschlag leicht filtrieren lässt. Besser lösliche Sulfide werden später durch neuerliches Einleiten von H_2S gefällt. [45]

4.3.5 Eigenschaften von Niederschlägen

Eine Charakterisierung von Niederschlägen kann durch folgende Faktoren erfolgen [45]:

- die Anzahl an Keimen,
- im Niederschlag auftretende Sekundärprozesse und
- das Mitfällen von Verunreinigungen.

4.4 Komplex-Verbindung

Ein Komplex-Molekül besteht aus einem Metall-Ion oder -Atom als Zentralatom, an welches sich mehrere Moleküle oder Ionen, sogenannte Liganden, anlagern. Diese besitzen im freien Zustand mindestens ein einsames Elektronenpaar, das dem Zentralatom unter Bildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung gestellt wird. Ein Ligand wirkt als Lewis-Base und das Zentralatom als Lewis-Säure. [43]

5. Zinkoxid

Im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit wurden Fällungsversuche durchgeführt, in welchen Zinkoxid-Pulver als Reagens fungiert. Dieses Kapitel handelt von seinen Eigenschaften, Herstellungsverfahren und Anwendungsgebieten. Die Verbindung ist seit dem Altertum bekannt und kann mit einer jährlichen Produktion von fast 1,5 Millionen Tonnen als gereifter Engineering-Werkstoff betrachtet werden. Demnach gab es im letzten Jahrzehnt einen markanten Anstieg der Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen über Zinkoxid, welche auf starkes Interesse schließen lassen. [46]

5.1 Allgemeine Eigenschaften

Abhängig von der Endanwendung kann Zinkoxid als eine Chemikalie oder als ein spezialisierter Halbleiter betrachtet werden. Es hat spezifische optische, elektrische und thermische Eigenschaften, welche für eine Palette von unterschiedlichsten Einsatzgebieten geeignet sind. Zum Beispiel ist sein hoher Brechungsindex in Pigmentanwendungen sehr nützlich. Des Weiteren kann es bei adäquater Dotierung als elektrischer Leiter dienen. Außerdem bleibt es auch bei extrem hohen Temperaturen ($\sim 1.800\text{ °C}$) thermisch stabil. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von ZnO-Pulver ermöglichen den Einsatz als Zusatzstoff in Gummi. Ersatzweise können „aktive“ Klassen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche in Entschwefelungsprozessen in chemischen Anlagen eingesetzt werden. Als ein Halbleiter ist Zinkoxid in der Optoelektronik und in transparenten Leiterschichten vorzufinden. Eine Kenntnis der verschiedenen Eigenschaften ist nicht nur für die Auswahl des Materials für spezifische Applikationen wichtig, sondern auch als Eingangsinformation für die Hersteller von Zinkoxid. [46]

Die nachfolgend beschriebenen Charakteristika sind Toxizität, Morphologie, Industriequalitäten, optische, mechanische, thermische, elektrische, magnetische und Oberflächeneigenschaften von ZnO [46,47].

5.1.1 Toxizität

Zinkoxid ist generell als ungiftig kategorisiert, da es keine Irritationen von Haut oder Augen verursacht und es weder kanzerogen, genotoxisch oder teratogen wirkt. Trotzdem kann das Pulver gefährlich sein, wenn es in entsprechenden Mengen inhaliert oder eingenommen wird, da es zum sogenannten Zinkfieber führt. Die Symptome dieses Syndroms sind Schüttelfrost, Fieber, Husten und ein Engegefühl in der Brust. Deshalb müssen im Umgang mit ZnO entsprechende Sicherheitsvorkehrungen getroffen und beachtet werden. [46]

Gemäß der Gefahreneinstufung der EU ist Zinkoxid als N; R50–53 (sehr giftig für aquatische Umwelt oder ökotoxisch) klassifiziert. Lösliche Zinkverbindungen gelten als ökotoxisch für aquatische Organismen, obwohl Zink für Menschen, Tiere und Pflanzen als Spurenelement notwendig ist. Der menschliche Körper enthält etwa zwei Gramm Zink und der Metabolismus erfordert eine Tagesdosis von 10–15 mg. Es hat sich gezeigt, dass die Ökotoxizität von Zinkoxid gegenüber den aquatischen Protozoen vollständig durch die gelöste Fraktion, z.B. dem Zn^{2+} -Ion, verursacht wird. [46]

5.1.2 Morphologie von ZnO-Partikeln

Mithilfe einer Variation der Synthesetechnik, der Prozessbedingungen, dem Ausgangsstoff, dem pH-Wert des System und der Konzentration der Reaktionspartner kann die Morphologie der Zinkoxidteilchen gesteuert werden. Die Produkte aus dem französischen und amerikanischen Prozess besitzen eine knoten- (0,1–5 μm) oder nadelförmige Kontur (0,5–10 μm). Zinkoxid aus einem Nassverfahren kann eine schwammförmige Gestalt mit porösen Aggregaten mit einem Durchmesser von bis zu 50 μm aufweisen. Allerdings gibt es noch eine große Anzahl an anderen Morphologien, wobei jede unter einer Reihe von spezifischen Bedingungen hergestellt wird. Dazu zählen Nanostäbchen und -plättchen, unregelmäßig geformte Teilchen, Sechskant-Prismen, Tetrapode, Nanodrähte, -spiralen, -röhrchen als auch -ringe. [46]

5.1.3 Industriequalitäten von Zinkoxidpulver

Eine Unterscheidung der Klassen erfolgt nach ihrer Reinheit, Zusammensetzung und spezifischen Oberfläche des Puders, manchmal auch nach dem Prozess, mit dem es hergestellt wird. Einige Qualitäten sind in Abbildung 4 aufgelistet. [46]

ZnO Qualität	Reinheit [%]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]	Herstellungsverfahren
Gold Seal	99,995	4-7	Französischer Prozess
Pharma Grade	99,8-99,9	3-9	Französischer Prozess
White Seal	99,8	3-5	Französischer Prozess
Green Seal	99,6-99,7	4-10	Französischer Prozess
Red Seal	99,5	3-5	Französischer Prozess
American Grade	98,5-99,5	Max. 3	Amerikanischer Prozess
Active Grade	93-98	Min. 30	Nasschemischer Prozess
Feed Grade	90-99	-	Verschiedene

Abbildung 4: Industriequalitäten von Zinkoxid [46]

Viele der Zinkoxid-Produktionsfirmen besitzen ihre eigene Nomenklatur, deshalb sind der Mindestgehalt von ZnO und/oder der maximale Gehalt an Schwermetallverunreinigungen ein verlässlicherer Qualitätsparameter [46].

5.1.4 Optische Eigenschaften

Das Forschungsinteresse an Zinkoxid steigt seit kurzem hauptsächlich aufgrund der möglichen optoelektronischen Applikationen an. ZnO stellt eine billigere und ungiftige Alternative zu GaN-basierten Komponenten dar, welche zur Zeit in optoelektronischen Geräten im blauen und UV-Bereich (z.B. LEDs, Laserdioden und Photodetektoren) verwendet werden. Aufgrund der Ähnlichkeit seiner Bandlückenenergie mit jener des Galliumnitrids und der höheren Bindungsenergie gegenüber dem GaN eignet sich das Zinkoxid zum Einsatz in lichtemittierenden Bauteilen. Die Emissionseigenschaften der Nanopartikeln werden durch viele Faktoren beeinflusst, z.B. Synthesemethode, Morphologie der Teilchen und für die Oberflächenbeschichtung verwendete Dotiersubstanzen und Liganden. [46]

5.1.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen werden unter anderem durch die Begriffe Härte, Steifigkeit, piezoelektrische Konstanten, Elastizitäts- sowie Kompressionsmodul und Fließgrenze charakterisiert. Eine Deformierung von Feststoffen erfolgt durch die Einwirkung von äußeren Kräften. Das innere mechanische Kraftsystem widersteht der Deformierung und tendiert dazu den Feststoff in seine ursprüngliche Form rückzuführen, wobei dies durch die physikalische Größe Spannung erfolgt. Bei Entfernung der Belastung ist unterhalb der Elastizitätsgrenze eine vollständige Erholung von der vorangegangenen Beanspruchung die Folge. Unter den tetraedisch gebundenen Halbleitern hat Zinkoxid die höchsten piezoelektrischen Konstanten mit einer elektromechanischen Kopplung größer als jener in GaN und AlN. Diese Eigenschaft macht ZnO zu einem technologisch bedeutenden Werkstoff für viele Anwendungen, z.B. für piezoelektrische Sensoren. [47]

5.1.6 Thermische Eigenschaften

Zinkoxid hat eine relativ hohe Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit. Die spezifische Wärmekapazität beträgt zirka 40 J/(K mol), welche sich bei einer Temperatur von 630 °C auf 50 J/(K mol) erhöht. Die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur ist 50 W/(K m) für kompaktes Zinkoxid, aber sie sinkt auf 15 W/(K m), wenn die Temperatur oder Porosität steigt. Zinkoxid hat einen relativ niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur (zwischen 3 und $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Kristallines Zinkoxid ist thermochromisch, es wechselt seine Farbe reversibel von weiß zu gelb, wenn die Temperatur auf über 300 °C erhöht wird. Der Grund ist wahrscheinlich die Bildung von Kristallgitterdefekten aufgrund des Verlusts von Sauerstoff und der daraus folgenden Umwandlung in nichtstöchiometrisches Zn_{1+x}O , wobei sich das x mit der Temperatur erhöht. [46]

5.1.7 Elektrische Eigenschaften

Im Jahre 1960 wurde entdeckt, dass Zinkoxid ein piezoelektrischer Halbleiter ist, welcher einen großen elektromechanischen Kopplungskoeffizienten aufweist (piezoelektrische Kristalle können mechanische Energie in ein elektrisches Signal umwandeln oder umgekehrt). Die vierflächige Koordinierung in den Kristallen resultiert in einer nichtzentralsymmetrischen Struktur und folglich einer Piezo- und Pyroelektrizität. Dies führte zu der ersten elektronischen Anwendung von Zinkoxid als Dünnschicht für akustische Oberflächenwellengeräte. Die elektrische Leitfähigkeit von ZnO hängt nicht unwesentlich von dem Gehalt seiner Ladungsträger ab, welcher durch die Stöchiometrie der Verbindung beeinflusst wird. Eine Anpassung die Stöchiometrie erfolgt mittels Hochtemperaturverfahren durch Sauerstoff oder dem Partialdruck von Zink. Zusätzlich führt Glühen in einer reduzierenden Atmosphäre, die Wasserstoff enthält, zu einer starken Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit. Im Gegensatz dazu zeigen hydrothermisch entstandene ZnO-Kristalle sehr hohe spezifische Widerstände aufgrund des verwendeten Lösungsmittels, welches Elemente wie Na, K oder Li enthält, die bereitwillig für die Ladungskompensation in einem defekten Gitter sorgen. Die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid erhöht sich so wie in fast allen Halbleitern mit der Temperatur. In piezoelektrischen Geräten muss ZnO einen sehr hohen spezifischen Widerstand besitzen ($>10^8 \Omega\text{cm}$). Durch eine Dotierung, z.B. mit Lithium, kann dieser auf $10^{12} \Omega\text{m}$ erhöht werden. Jedoch für Applikationen wie Solarzellen, welche ein transparentes leitfähiges Oxid erfordern, ist eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit der ZnO-Dünnschichten eine Voraussetzung. Für diese Zwecke können durch eine hohe Dotierung mit B, Al, Ga oder In spezifische Widerstände von $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ erreicht werden. Während undotierte Zinkoxidkristalle Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10^{15}cm^{-3} aufweisen, zeigen mit Indium dotierte Materialien höhere Konzentrationen mit Werten von bis zu 10^{20}cm^{-3} . Jedoch wurde bis jetzt noch keine allgemein anwendbare Methode gefunden, um stabiles p-leitendes Zinkoxid mit hoher elektrischer Leitfähigkeit zu erhalten. Ein mögliches Problem ist die Selbstkompensation im Gitter des Zinkoxids, welche von Defekten aufgrund der Wasserstoffverunreinigungen stammt. Die niedrigsten gemeldeten p-leitenden Widerstandswerte befinden sich im Bereich von $0,5 \Omega\text{cm}$ bei Dotierung mit N, Ga, As oder P. Ein stabiles p-leitendes Zinkoxid mit hoher Leitfähigkeit wäre ein Durchbruch in der Fertigung von homoepitaxialen LEDs, Laserdioden und Dünnschicht-Solarzellen. [46]

5.1.8 Magnetische Eigenschaften

Ferromagnetismus kann in Zinkoxid durch eine Dotierung mit ferro- oder paramagnetischen Elementen, z.B. Fe, Co, Ni oder Mn, Cr und Li sowie mit nicht magnetischen Elementen wie Ti, V als auch Cu induziert werden [46].

Während Halbleitermaterialien in Mikroprozessoren Verwendung finden, kommen magnetische Materialien in Speichermedien zum Einsatz. Werkstoffe, welche beide Eigenschaften besitzen und manchmal als Bezeichnung dünne magnetische Halbleiter (DMS) tragen, sind von potenziellem Interesse für eine neue Generation von Geräten. [46]

5.1.9 Oberflächeneigenschaften

Diese Eigenschaften von ZnO-Partikeln oder -Dünnschichten spielen eine bedeutende Rolle bei der Katalyse oder Optoelektronik. Flache ZnO-Substrate weisen einen maximalen Wasserkontaktwinkel von 109° auf. Durch eine Oberflächenbehandlung des super-hydrophoben ZnO mit Fettsäuren kann eine reversibel schaltbare Benetzbarkeit zwischen Super-Hydrophilie und Super-Hydrophobie durch einen Wechsel von UV-Bestrahlung oder eine Sauerstoffplasmabehandlung beobachtet werden. Die Hydrophobie von Zinkoxidzusatzstoffen ist ein wichtiges Thema bei Polymermischungen, wenn eine homogene Partikelverteilung oder eine Transplantation von Monomeren auf dem Metalloxid angestrebt wird. Da die meisten Polymere hydrophobisch sind jedoch Zinkoxid hydrophil ist, muss die Oberfläche der Partikel für eine bessere Kompatibilität mit der Polymermatrix modifiziert werden. [46]

5.2 Synthese von Zinkoxid

Es existiert eine Vielzahl von zinkhaltigen Materialien, die als Ausgangsstoffe genutzt werden und deshalb auch eine große Anzahl an Verarbeitungstechnologien. Vom ökonomischen Standpunkt können die Synthese-Prozesse für Zinkoxid in zwei Gruppen eingeteilt werden: Verfahren mit preiswertem Schüttmaterial sowie hochpreisige Labor- oder Pilotanlage-Methoden. Die Hauptunterschiede zwischen den vielen Produktionsmethoden betreffen das Ausgangsmaterial, die Prozesstemperatur, die verwendeten Grundoperationen und natürlich den Maßstab, in dem sie ausgeführt werden. Industriell wird Zinkoxid hauptsächlich durch pyro- oder hydrometallurgische Verfahren hergestellt. Eine weitere Erzeugungsmöglichkeit ist die Gewinnung der Verbindung als Nebenprodukt aus chemischen Reaktionen, wie die Produktion von Natriumthionit. Jeder Prozess stellt verschiedene Qualitäten von ZnO mit verhältnismäßig unterschiedlichen Eigenschaften und daher auch variierenden Anwendungsbereichen her. Der größte Anteil der Zinkoxidproduktion resultiert aus dem französischen Verfahren. Darauf folgt die amerikanische Technologie und die hydrometallurgischen Prozesse, welche hauptsächlich zinkhaltige Abfälle verarbeiten. Anschließend erfolgt eine genauere Beschreibung dieser Methoden. [46]

5.2.1 Pyrometallurgische Synthese: Französisches Verfahren (Indirektes Verfahren)

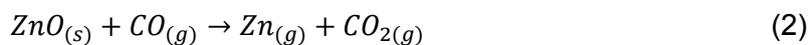
Die Entwicklung dieses Prozesses fand zwischen 1840 und 1850 statt. Als Ausgangsmaterial kommt Zinkmetall zur Anwendung. Ein beheizter Tiegel befüllt mit Zink ist mit einem Deckel bedeckt, um den Zinkdampf durch eine zentrale Öffnung zu leiten. Im Temperaturbereich von 1.230–1.270 °C hat Zinkdampf einen Druck von 0,2–1,1 MPa (Zink schmilzt bei 420 °C und siedet bei 907 °C). Wenn die Abdeckung der Blende entfernt wird, strömt der Zinkdampf in die Atmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 8–12 ms⁻¹, welche zu einer rapiden Oxidation und einer grünlich-weißen Flamme mit einer Länge von ca. 30 cm und einer Temperatur von 1.000–1.400 °C führt. In einer typischen Anlage dringt das bei der Verbrennung gebildete Zinkoxidpulver in einen Kühlkanal ein, der zwischen 50 und 300 m lang ist, wobei es sich anschließend in einem Schlauchfilter durch ein System senkrechter Stoffbeutel sammeln lässt. Danach wird das Puder mittels Vibrationssieb entsprechend der Partikelgröße fraktioniert. Das französische Verfahren stellt die schnellste und produktivste Methode zur Zinkoxiderzeugung dar, aber das Produkt eignet sich nicht optimal für alle Anwendungen. Dessen Qualität hängt stark von den Ausgangsstoffen ab. Beispielsweise dient SHG (special high grad, 99,99 % Zn) Zinkmetall für die Herstellung von „gold seal“ oder der pharmazeutischen Qualität, während gewöhnliches HG Zink (99,95 %) für die Gummibranche ausreicht. Andere zinkhaltige Aufgabematerialien wie galvanisierte Schlacke, Druckgusslegierungen oder Zinkasche finden ebenfalls Verwendung bei weniger anspruchsvollen Anwendungen und aufgrund ihrer niedrigen Kosten steigt deren Beliebtheit. Um jedoch Metallrückstände zu verwenden, müssen zuerst einige Aufschlussverfahren angewandt werden, um Cd, Pb, Fe und Al vor der Zinkoxidation zu entfernen. Theoretisch liegt der maximale Ertrag von Zinkoxid im französischen Verfahren bei 1,245 Tonnen pro Tonne eingesetztem Zink, aber in der Praxis fallen etwa 1,2 an, wenn als Rohstoff SHG Zink zum Einsatz kommt. Bei Verwendung von Zinkschlacke als Aufgabegut (85–95 % Zink-Gehalt) ist der Ertrag noch niedriger. Zinkasche enthält bis zu 30 % metallisches Zink, wobei dieses durch physikalische Trennverfahren wie Drehmühlen und Sieben von der Asche separiert werden muss, bevor es sich im französischen Verfahren einsetzen lässt. Mit purem Zink als Ausgangsstoff kann Zinkoxid mit einer Reinheit von >99 % erzielt werden. Jedoch kann dieses dann Spuren von Zinkmetall enthalten, deren Gehalt umgekehrt proportional zur Partikelgröße ist, wodurch es sich für manche Anwendungen nicht eignet. Die Teilchen sind knotenförmig und die einzelnen primäre ZnO-Kristalliten weisen eine Größe von 30–200 nm auf. Die spezifische Oberfläche von Zinkoxid aus dem französischen Verfahren kann durch sorgfältige Regulierung der Verbrennungsbedingungen wie Luftstrom und Flammenverwirbelung oder dem Abstand zwischen Absaughaube und Düse 3–5 m²/g betragen. [46]

Steigende Flammentemperaturen verringern die spezifische Oberfläche. Durch eine Vergrößerung des Sauerstoffüberschusses mittels einer besseren Luftzirkulation läuft das ZnO-Abschrecken schneller ab und feinere Partikel entstehen, welche in einer höheren spezifischen Oberfläche resultieren. Eine Überhitzung des Zinkdampfs führt ebenfalls zu kleineren Zinkoxidteilchen. Die Reinheit des Produkts ist ausschließlich eine Funktion der Zinkdampfzusammensetzung. Es gibt zahlreiche Umsetzungen des französischen Verfahrens. Ältere Technologien verwenden prinzipiell einen Chargenprozess, welcher in einem Tiegel mit einem langen Kühlkanal, der meist horizontal ausgerichtet ist, stattfindet. Neuere Methoden setzen ein halbkontinuierliches Verfahren mit einem senkrechten Kühlkanal ein, um Platz zu sparen. Eine Charge wird zirka alle vier Stunden mit Zinkbarren nachgeladen, während beim halbkontinuierlichen Prozess im Ofen alle sechs Minuten ein Zinkbarren (oft 25 kg) Einsatz findet. Die Produktivität der halbkontinuierlichen Technologie ist oft höher als die des Chargenbetriebs. Ersteres läuft großteils durch, außer für Revisionsarbeiten. In einer anderen Ausführung kommt ein System für eine fraktionierte Destillation zur Anwendung. Es erfolgt eine Veredelung des Zinks vor dem Verbrennungsprozess zur Herstellung von Zinkoxid. Dieses Verfahren wird als Larvik-Destillation bezeichnet und inkludiert einen Ofen mit zwei separaten Kammern und einer Destillationskolonne. Verunreinigungen wie Fe, Pb und Cd bleiben zurück und werden zyklisch entfernt. Die Funktionsweise des Prozesses beruht auf den relativ großen Differenzen der einzelnen Siedepunkte der Elemente und erlaubt daher die Abtrennung der Zinkfraktion durch Destillation. Eine anschließende Oxidation des destillierten Zinks führt zu hochreinem ZnO. Das Blei kann etwas problematisch sein, da sein Schmelzpunkt nur bei 327 °C die Siedetemperatur aber mit 1.749 °C deutlich über jener von Zink liegt. Bei Temperaturen über dem Siedepunkt von Zink existiert Pb in geschmolzener Form. Deshalb kann Bleinebel zusammen mit Zinkdampf als Kopfprodukt aus der Kolonne austreten und muss deshalb in einem Kondensator verflüssigt werden, bevor der Zinkdampf oxidiert wird. [46]

5.2.2 Pyrometallurgische Synthese: Amerikanisches Verfahren (Direktes Verfahren)

Diese Methode bedient sich einer Mixtur aus oxidierten zinkhaltigen Rohstoffen und kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln als Ausgangsmaterial. Die Produktion von Zinkmetall erfolgt durch eine Reduktion bei erhöhter Temperatur, welches anschließend verdampft. Im Falle der Zinkoxidproduktion wandert die Gasphase in eine Brennkammer, wo diese in ähnlicher Art und Weise wie beim indirekten Verfahren wieder rückoxidiert wird. Anschließend erfolgt eine Sammlung des Oxids in einem Schlauchfilter. [46]

Vier voneinander abhängige Reaktionen (1)–(4) sind wichtig für die Bildung von Zinkdampf:



In den Gleichungen (1) und (2) wird das Zinkoxid reduziert. Es folgt eine Reduktion des resultierenden Kohlendioxids durch Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht (4), dies liefert weiteres Reduktionsmittel für die Reaktion mit ZnO. Unter Standard-Bedingungen wird ΔG für Reaktion (1) negativ bei $T > 940 \text{ }^\circ\text{C}$ (Punkt A in Abbildung 5) und negativ bei $T > 1.317 \text{ }^\circ\text{C}$ für Reaktion (2) (Punkt B in Abbildung 5). [46]

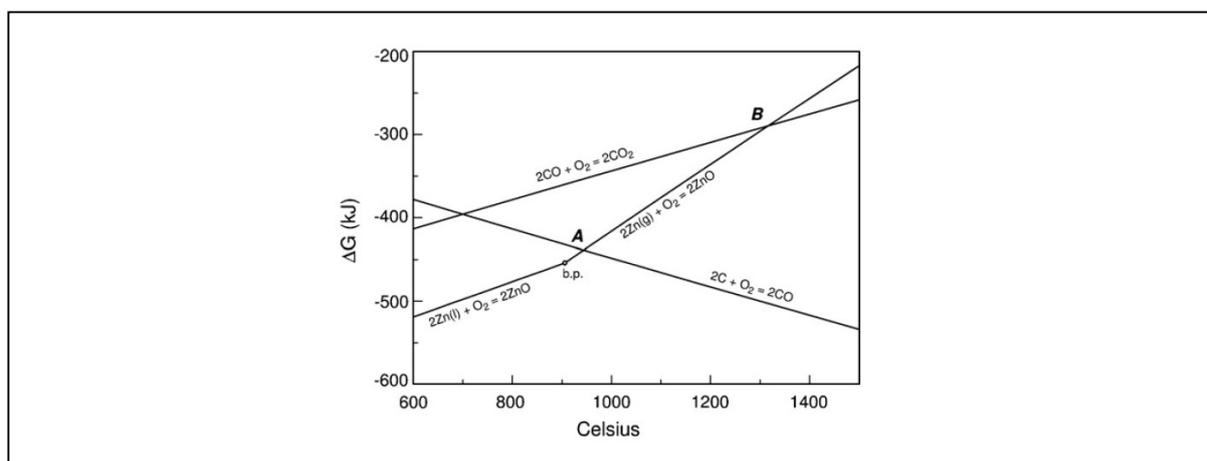


Abbildung 5: Richardson-Ellingham-Diagramm für Zink und Kohlenstoff [46]

Es ist wesentlich, die Temperatur ausreichend hoch zu halten, um ein vorzeitiges Eintreten der Reoxidationsreaktion, impliziert durch die Umkehrung von Reaktion (2), zu verhindern. Als vorteilhaft erweist sich die Verringerung der Reoxidationstemperatur bei erhöhtem p_{CO} , wie Abbildung 6 darstellt. [46]

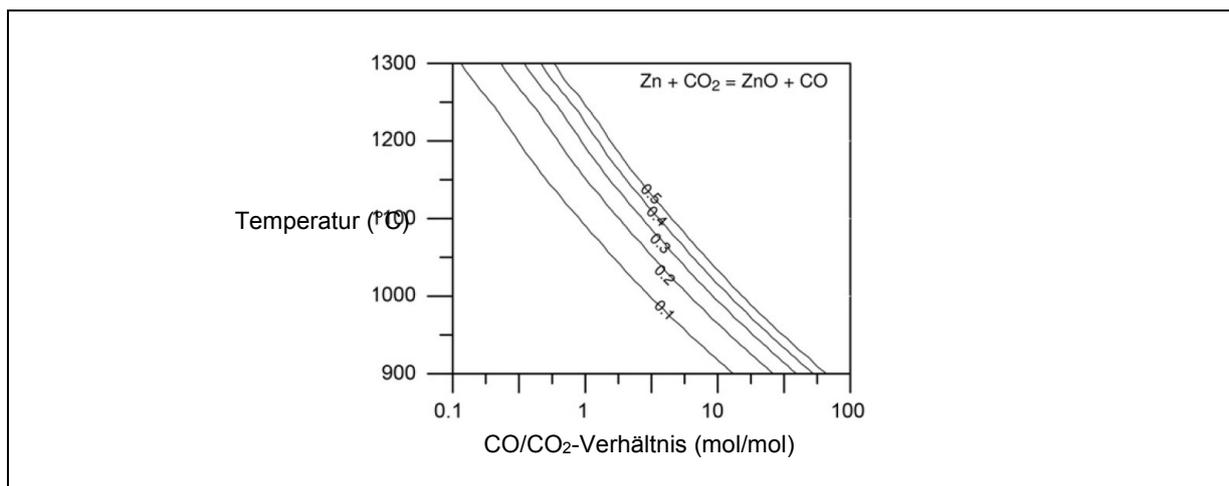


Abbildung 6: Einfluss von Temperatur und Gaszusammensetzung auf den Partialdruck von Zn(g) [46]

Die Reaktionen (3) und (4) haben Regulierungseffekte auf die räumliche Lokalisation der Reduktion und Reoxidation in der Anlage. Ein Überschuss an Kohlenstoff steuert die Menge an benötigtem CO für die Reduktion gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht. Für eine durchführbare Kohlenstoffreduktion von Metalloxiden ist ein bestimmtes Verhältnis von CO zu CO₂ erforderlich. Dieses zeigt die Konkurrenz zwischen Reaktion (3) und (4). Beispielsweise sollte bei einer Temperatur von 1.100 °C das Verhältnis für die Reduktionsstufe ungefähr zehn betragen (siehe Abbildung 6). Deshalb wandelt sich das Zink in der Reduktionszone nicht wieder in Zinkoxid um, aber nur solange es einen Überschuss an Kohlenstoff gibt und somit das Verhältnis von CO/CO₂ für diese Temperatur überschritten ist. Eine Vielzahl von zinkhaltigen Rohstoffen kann verwendet werden, inklusive Zinkerz (oxidisch oder sulfidisch), zinkhaltige Werkstoffe und Flugstäube, Blei-Hochofenschlacken, elektrolytische Zinklaugungsrückstände, Abschäumungen von Gießöfen, Zinkoxide geringer Qualität sowie feuerverzinkte Asche. Blei als auch Chloride können in der Zinkasche vorhanden sein und sind vor der Herstellung des Zinkoxids zu entfernen. Aufgrund der generell niedrigeren Reinheit der Ausgangsstoffe und dem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel ist das Endprodukt von geringer Qualität im Vergleich zu jenem, das bei der indirekten Methode erzeugt wird. Des Weiteren neigt es dazu, unterschiedlichste chemische Eigenschaften und physikalische Charakteristika zu besitzen. Beim amerikanischen Verfahren finden sich oft Spuren von Schwefel, die aus dem Rohmaterial stammen, im produzierten Zinkoxid, während beim französischen Prozess das hergestellte ZnO schwefelfrei ist. In einigen Anwendungen kann Schwefel von Nutzen sein, z.B. in der Gummiherstellung, aber in vielen anderen Produkten stellt es eine Verunreinigung dar. Die spezifische Oberfläche von Zinkoxid aus dem direkten Prozess beträgt im Allgemeinen 1–3 m²/g. ZnO aus dem französischen Verfahren hat eine höhere Mindestreinheit (>99 %) als jenes aus dem amerikanischen (>95,5 %). [46]

Generell wird das Endprodukt aus dem direkten Prozess eher in der Farb- und Keramikindustrie als bei der Gummiproduktion verwendet. Zum Einsatz kommen stationäre Rost- sowie Drehrostfeuerung, elektrothermische Öfen und Drehrohröfen. In der EU werden für den direkten Prozess nur Drehrohröfen, nämlich Wälzöfen, verwendet. Als Aufgabegut eignet sich dafür eine große Vielzahl an Einsatzmaterialien mit einem Zinkgehalt von 60–75 %. Ein Wälzofen rotiert mit einer Drehzahl von 0,4–0,7 min⁻¹ und ist um 2 % geneigt. Infolgedessen läuft der eingebrachte Feststoff langsam durch das Aggregat mit einer Verweilzeit von 8–10 Stunden. Wenn sich die Ladung dem Austragsende nähert, trat bereits ein Großteil des Zinks in die Gasphase über und es bleibt nur Schlacke übrig. Die verflüchtigten Gase, welche Zinkdampf und CO beinhalten, durchlaufen eine Verbrennungszone, wo eine Oxidation durch Ansaugen von Sekundärluft stattfindet, anschließend erfolgt eine Kühlung und Sammlung des Zinkoxids in Schlauchfiltern. Dieses System ist so konstruiert, dass der Kraftstoffverbrauch minimiert wird, da die Verbrennungsreaktionen in der Oxidationszone einen wesentlichen Teil der benötigten Energie zur Verfügung stellen. [46]

5.2.3 Pyrometallurgische Synthese: Sprüh-Pyrolyse

In diesem Prozess wird die Lösung eines thermisch zersetzbaren zinkhaltigen Salzes atomisiert und dann thermisch zu Zinkoxid zersetzt. Es lässt sich eine hohe spezifische Oberfläche erreichen, oft mehr als 12 m²/g. Das Produkt dieser Methode ist homogen mit einer einheitlichen Partikelform, einer engen Korngrößenverteilung und einer kontrollierten Reinheit. Passende Ausgangsstoffe sind wässrige Lösungen von Zinksalzen, wie Zinkacetat, -format, -carboxylat, -nitrat oder -sulfat. Organische Zinksalze können aufgrund ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur den anorganischen Salzen vorgezogen werden. Die Zersetzungstemperaturen von Zinkacetat, -format und -sulfat betragen 237, 553 und 680 °C. Allerdings hängt die Auswahl des Aufgabeguts auch von den Kosten, der Vorbehandlungsmöglichkeit und -stabilität, Reaktivität und Toxizität ab. Im Allgemeinen führen höhere Temperaturen und stärker konzentrierte Lösungen zu einer geringeren spezifischen Oberfläche des Zinkoxids. Ein typischer Flammaerosolreaktor für die Produktion von Nanopartikeln besteht aus einer Tropfenbildungseinheit (Zerstäuber), einer Wärmeversorgungseinheit und einem Oxidationsmittel für die flammenunterstützte Verbrennung (Brenner) und letztendlich einer Filtrationseinheit. Die Zusammensetzung des Ausgangsstoffes, die Tropfengröße, die Flammentemperatur und auch die Verweilzeit im Reaktor sind Steuerungsgrößen für die Bildung, das Wachstum und die Eigenschaften der ZnO-Nanopartikel. Mehrere Methoden der Zerstäubung können angewandt werden, wie etwa Ultraschall oder Verdüsung mittels Gasen. [46]

5.2.4 Hydrometallurgische Synthese

Die Produktion von Zinkmetall wird aktuell von hydrometallurgischen Prozessen beherrscht, aber für die Herstellung von Zinkoxid sind sie nicht weit verbreitet. Einen Grund dafür stellt die geringere Reinheit des von ihnen produzierte ZnO dar, welches eine signifikante Menge an Wasser enthalten kann. Weiters besteht die Möglichkeit, dass die Partikel ungleichmäßig und porös sind, im Vergleich zu der gleichachsigen oder blockhaften Kristallform der pyrometallurgischen Pulver. Hingegen erweisen sich die hydrometallurgischen Qualitäten von Zinkoxid billiger in der Produktion und diese besitzen darüber hinaus eine hohe spezifische Oberfläche und chemische Reaktivität, welche bei einigen Anwendungen Vorteile bieten. Viele der industriellen hydrometallurgischen Prozesse für die Herstellung von Zn oder ZnO verwenden als Einsatzstoff einen erheblichen Anteil an zinkhaltigen Abfällen, wie etwa Zinkasche aus einer Feuerverzinkungsanlage, aufgrund ihrer Verfügbarkeit und relativ niedrigen Preise. In diesen Prozessen werden zinkhaltige Verbindungen aus wässrigen Lösungen gefällt, abgetrennt und dann durch Kalzination in Zinkoxid umgewandelt. [46]

Das mittels nasschemischer Verfahren hergestellte ZnO lässt sich in drei Hauptgruppen einteilen [46]:

- Gewinnung als Nebenprodukt bei der Produktion von Natriumdithionat,
- Bildung durch die Reaktion von Zinksalz, wie beispielsweise Zinksulfat mit einer Base, wie z. B. Ammoniak oder Natronlauge, gefolgt von einer Trocknung und Kalzination des entstandenen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und
- Erzeugung durch eine zweistufige Reaktion von Zinksalz und kohlenstoffhaltigen Basen, wie Natriumkarbonat, Ammoniumhydrogenkarbonat oder Harnstoff, gefolgt von einer Kalzination oder Alkalisierung des resultierenden Zinkkarbonats.

5.2.5 Hydrometallurgische Synthese: ZnO als Nebenprodukt aus anderen Prozessen

Eine der hydrometallurgischen Hauptquellen von Zinkoxid ist die Synthese von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Diese Substanz wird im Bottich-Prozess von Textilien und im Bleichverfahren von Zellstoff als Reduktionsmittel verwendet. Die Gesamtreaktion für die Erzeugung von ZnO als Nebenprodukt deren Herstellung ist in Gleichung (5) ersichtlich. [46]



5.2.6 Produktionswege im kleinen Maßstab

Es gibt eine Vielzahl von verfügbaren Technologien für die Produktion von Zinkoxid in kleinen Mengen oder im Labormaßstab. Einige davon sind [46]:

- Produktion von aktivem ZnO bei der Zersetzung von Hydrozinkit,
- Abscheidung von Dünnschichten und
- Gasphasen-Synthese.

5.3 Anwendungen

Der Einsatz von Zinkoxid hat sich im Laufe der Zeit deutlich verändert. Einige Hauptanwendungen, wie in Kopierpapier als fotoaktiver Inhaltsstoff und in Linoleum, sind fast verschwunden. Darüber hinaus ist ZnO auch nicht mehr das hauptsächliche Weißpigment in Farben. Heutzutage wird es vorwiegend in der Gummi- und Keramikindustrie eingesetzt, aber es hat sehr viele Nischenanwendungen, wie z.B. in Bohrlösungen für die Öl- und Gasindustrie. In letzter Zeit wird es für Einsatzgebiete wie LEDs, transparente Transistoren, Solarzellen, Speichergeräte und als Basis für ein transparentes, leitendes Oxid in Verbrauchergeräten in der Forschung erprobt. [46]

6. Experimentelle Untersuchungen

Um die durch Laugung gelösten Elemente eines PV-Moduls zu extrahieren, wurden im Rahmen dieser Masterarbeit Fällungsversuche mit Zinkoxid durchgeführt. Die Lösung des Zinkoxids resultiert in einem Säureverbrauch, welcher zu einem Anstieg des pH-Wertes führt und anschließend zu einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze. Dies bewirkt, dass gewisse Verbindungen ausfallen, die dann von der Lösung mittels Filtration abzutrennen sind. Es wurde Zinkoxid gewählt, da Zink im geringen Ausmaß bereits Bestandteil der CIGS-Module ist.

6.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Es fanden Fällungsexperimente mit unterschiedlichen Mengen an Zinkoxid und variierenden Abtrennungsschritten statt.

6.1.1 Tastversuch zur Fällung mit vorheriger Laugung

Lösung

Als Ausgangslösung für den ersten Tastversuch wurden 500 ml 10%ige H_2SO_4 hergestellt. Die erforderlichen Volumina betragen für die 96%ige Schwefelsäure und das destillierte Wasser 30 und 470 ml [5]. Anschließend fand die Zugabe von 50 ml H_2O_2 statt, welches als Oxidationsmittel zum Einsatz kam.

Laugung

Der Laugungsprozess erfolgte bei 70 °C, bestand aus 25 Anreicherungs-schritten, welche jeweils je zwei Stunden dauerten. Bei jedem Schritt betrug die Einwaage der PV-Module zirka 150 g. Eine Probennahme erfolgte vor dem ersten und nach jedem durchgeführten Schritt. Die Abbildung 7 stellt den gesamten Tastversuch dar. Das linke Bild zeigt den Versuchsaufbau (1), welcher aus vorangegangenen Laugungsversuchen stammte [5]. In der Mitte ist das Laugungsverfahren abgebildet. Von oben nach unten: Beginn der Laugung (2), Fortschritt nach einer Stunde (3) und Ende der Laugung (4).

Fällung

Anschließend fand eine Ausfällung mit Zinkoxid-Pulver statt. Das ZnO wurde im Abstand von zwei Minuten in Portionen zu je 1 g beigegeben. Ab 8 g erfolgte die Zugabe in kleineren Mengen, bis sich das Zinkoxid nicht mehr gelöst hat. Insgesamt kamen 10,295 g ZnO zur Anwendung. Der Versuch fand bei 40 °C statt, wobei nach zwei Stunden eine Temperaturerhöhung auf 70 °C geschah und dauerte etwa fünf Stunden.

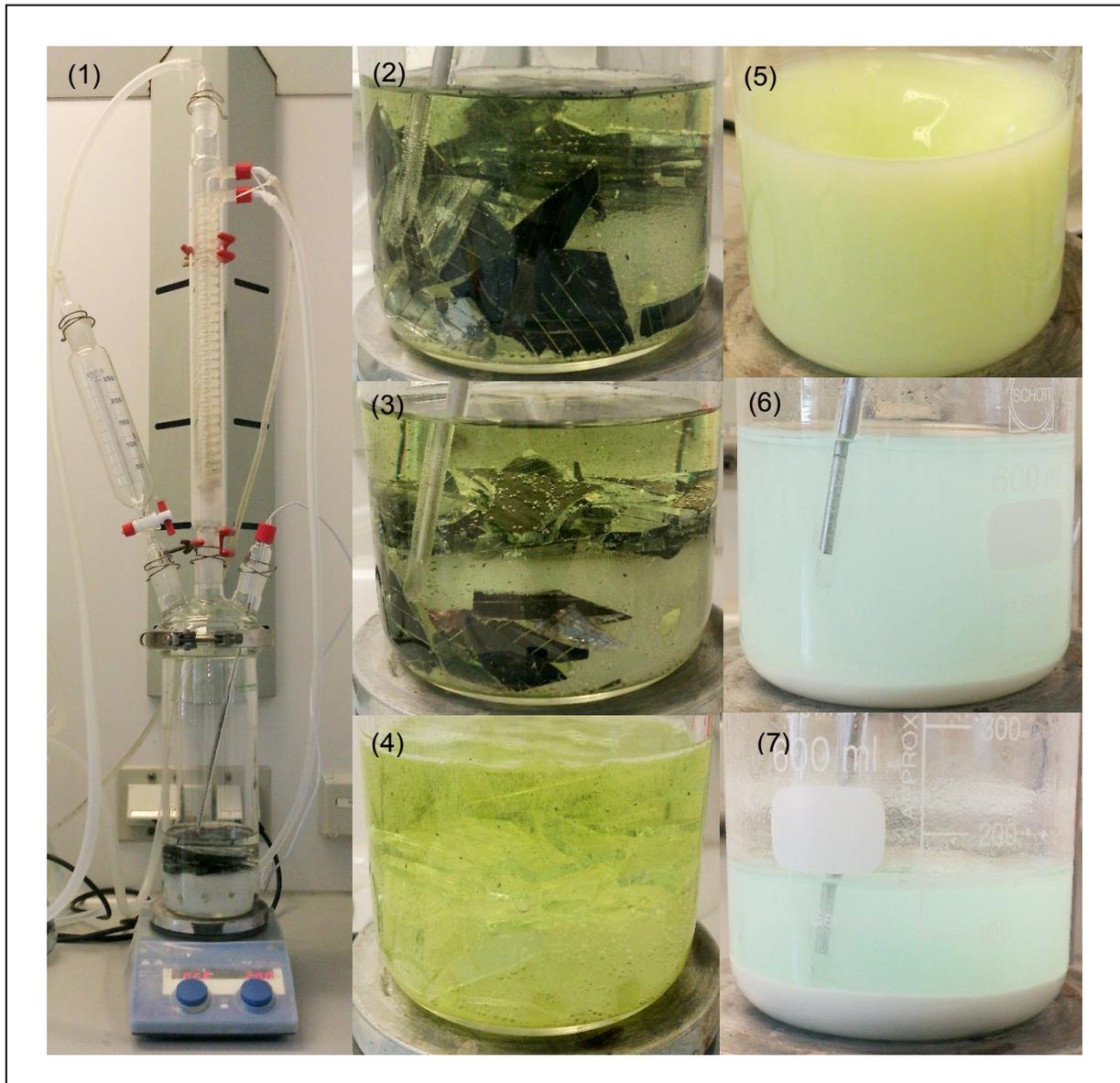


Abbildung 7: Erster Fällungs-Tastversuch der gelaugten PV-Module

Die rechte Bildfolge in Abbildung 7 stellt die auf die Laugung folgende Fällung dar. Durch die ersten 5 g ZnO wurde die zuvor gelb-grüne Lösung milchig (5) und nach zwei Stunden färbte sie sich hellblau (6). Nach zwei weiteren Stunden bei 70 °C ist die Hälfte der Lösung verdampft und am Boden des Becherglases hat sich genug Rückstand abgesetzt (7).

Filtration

Der ausgefallene Rückstand ließ sich anschließend abfiltrieren und trocknen.

Glühen

Um die Gehalte der Elemente im Rückstand mit einer Röntgenfluoreszenzanalyse zu bestimmen, muss dieser zuvor einer Kalzinierung unterzogen werden. Der Glühvorgang dauerte vier Stunden und fand bei 500 °C statt.

6.1.2 Herstellung der synthetischen Lösung

Der Tastversuch hat gezeigt, dass die Gehalte aus einem 25-fachen Anreicherungsprozess zu gering für eine aussagekräftige Analyse und für die Produktion von marktfähigen Konzentraten sind. Die erforderlichen Gehalte an Elementen werden erst ab etwa 60 Stufen erreicht, welche aber zu lange dauern würden. Deshalb fand die Herstellung einer synthetischen Lösung mit den gewünschten Elementkonzentrationen durch Zugabe der einzelnen Elemente statt.

Laugungslösung

Für die Erstellung von Lösungen mit bestimmten Gehalten an Säure waren die erforderlichen Volumina zu ermitteln. Um eine 10%ige Lösung herzustellen, kam es zu einer Verdünnung der Schwefelsäure mit destilliertem Wasser. Zur genauen Ermittlung der benötigten Menge an Säure und Wasser lässt sich die Verdünnungsrechnung heranziehen. Die Berechnung für die Erzeugung von 10%iger Lösung aus 96%iger H_2SO_4 ist in weiterer Folge dargestellt.

Als erstes erfolgte die Feststellung der Konzentration β der Säure aus deren Dichte ρ und Massenanteil w über folgende Formel:

$$\beta_i = \rho_i \cdot w_i$$

Die Dichte von 96%iger Schwefelsäure beträgt bei 20 °C 1,8355 g/ml und die von 10%iger H_2SO_4 liegt bei 1,0661 g/ml. Daraus ergeben sich:

$$\beta_{96} = \rho_{96} \cdot w_{96} = 1,8355 \cdot 0,96 = 1,76208 \text{ g/ml}$$

$$\beta_{10} = \rho_{10} \cdot w_{10} = 1,0661 \cdot 0,10 = 0,10661 \text{ g/ml}$$

Das Aufstellen einer Massenbilanz ermöglicht die Berechnung des gesuchten Säurevolumens V_1 . Diese Bilanz besagt, dass die Masse m_1 an H_2SO_4 beim Verdünnen eines Volumens V_1 auf ein bekanntes Volumen V_2 (900 ml) gleich bleiben muss.

$$m_1 = m_2$$

$$\beta_{96} \cdot V_1 = \beta_{10} \cdot V_2$$

$$V_1 = \frac{\beta_{10}}{\beta_{96}} \cdot V_2 = \frac{0,10661}{1,76208} \cdot 1800 = 110 \text{ ml}$$

Es ergab sich ein erforderliches Volumen von 110 ml an 96%iger H_2SO_4 , um 1.800 ml einer 10%igen Lösung herzustellen. Dieses Prozedere kam für verschiedene Lösungen zum Einsatz und alle Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Es variieren das Endvolumen V_2 und der Massenanteil w_i der herzustellenden Lösung.

Tabelle 5: Erforderliche Volumina für Lösungen mit unterschiedlichen Massenanteilen

Massenanteil w_i [%]	Dichte (20 °C) ρ_i [g/ml]	Endvolumen V_2 [ml]	Erforderliches Säurevolumen V_1 [ml]
5	1,0317	800	23,4
5	1,0317	2400	70,2
5	1,0317	3200	93,6
10	1,0661	450	27,25
10	1,0661	1800	110
60	1,4983	100	51
60	1,4983	300	153
60	1,4983	400	204

Anschließend erfolgte die Zugabe von 30%igen Wasserstoffperoxid, welches als Oxidationsmittel fungierte. Es fanden jeweils ein Zehntel von der endgültigen Gesamtlösung an H_2O_2 Verwendung, in diesem Fall waren es 200 ml. Da sich die zudosierten Elemente in der 10%igen Schwefelsäure nur schwer lösten, wurde die Lösung ab dann in zwei separaten Schritten hergestellt. Einer war zum Auflösen des metallischen Selenpulvers in 60%iger H_2SO_4 und simultan lief der andere, die Lösung der pulverförmigen Oxide in 5%iger Säure, ab. Danach ließen sich die zwei Flüssigkeiten mischen, dies führte zu einem endgültigen Massenanteil der Schwefelsäure von zirka 11 %.

Einwaage der Elemente

Von den meisten Elementen wurde eine Oxidverbindung gewählt, da sich diese in der Schwefelsäure leichter lösen. Die gewünschten Konzentrationen c_{Element} mussten über ihre Molmassen MM_{Element} , jene der verwendeten Verbindungen $MM_{\text{Verbindung}}$ und der stöchiometrischen Koeffizienten γ_{Element} und $\gamma_{\text{Verbindung}}$ umgerechnet werden, um die erforderliche Einwaage der Verbindungen $m_{\text{Verbindung}}$ zu erhalten.

$$m_{\text{Verbindung}} = m_{\text{Element}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Verbindung}}}{\gamma_{\text{Element}}} \cdot \frac{MM_{\text{Verbindung}}}{MM_{\text{Element}}} \cdot x\text{-fache Konzentration}$$

Die Werte für $m_{Element}$ stammen aus Versuchen von einer sechsstufigen Anreicherung der Elemente mittels Laugung in Schwefelsäure [5]. Für ausreichend hohe Endkonzentrationen sind diese Ergebnisse mit dem Term *x-fache Konzentration* zu multiplizieren. Für alle Versuche kam eine 10-fache Konzentration zur Anwendung.

Die Berechnung der Stoffmengen $n_{Element}$ fand folgendermaßen statt:

$$n_{Element} = \frac{m_{Element}}{MM_{Element}}$$

$$n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{MM_{Zn}} = \frac{0,119 \text{ g}}{65,409 \text{ g/mol}} = 0,0018 \text{ mol}$$

0,0018 Mole Zink nehmen an der Reaktion teil. Mit folgender Gleichung kann daraus die Molanzahl des Zinkoxids berechnet werden.

$$n_{Verbindung} = \frac{n_{Element}}{\gamma_{Element}} \cdot \gamma_{Verbindung}$$

$$n_{ZnO} = \frac{n_{Zn}}{\gamma_{Zn}} \cdot \gamma_{ZnO} = \frac{0,0018 \text{ mol}}{1} \cdot 1 = 0,0018 \text{ mol}$$

Das Ergebnis lässt sich nun mit der Molmasse des Zinkoxids multiplizieren und ergibt somit die erforderliche Masse an Zinkoxid für die gewünschte Zinkkonzentration in der Lösung.

$$m_{Verbindung} = n_{Verbindung} \cdot MM_{Verbindung}$$

$$m_{ZnO} = n_{ZnO} \cdot MM_{ZnO} = 0,0018 \text{ mol} \cdot 81,399 \text{ g/mol} = 0,148 \text{ g}$$

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind sämtliche Molmassen, Stoffmengen, stöchiometrischen Koeffizienten und Massen der Elemente und ihrer Verbindungen ersichtlich.

Tabelle 6: Erforderliche Einwaage bei 10-facher Konzentration und 1 l Gesamtlösung (inkl. 1/10 H₂O₂)

Element	Cd	Cu	Ga	In	Mo	Se	Zn
MM_{Element} [g/mol]	112,411	63,546	69,723	114,818	95,94	78,96	65,38
n_{Element} [mol]	0,00028	0,0026	0,0013	0,002	0,0046	0,0073	0,0018
Y_{Element} [-]	1	1	2	2	1	1	1
m_{Element} [g]	0,318	1,68	0,893	2,24	4,4	5,74	1,19
Verbindung	CdSO ₄ · 8/3H ₂ O	CuSO ₄ · 5H ₂ O	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	MoO ₃	-	ZnO
MM_{Verbindung} [g/mol]	256,51	249,7	187,416	277,633	143,94	-	81,399
n_{Verbindung} [mol]	0,00028	0,0026	0,00065	0,001	0,0046	-	0,0018
Y_{Verbindung} [-]	1	1	1	1	1	-	1
m_{Verbindung} [g]	0,726	6,601	1,2	2,708	6,601	-	1,482

In den ersten Versuchen erfolgte die vollständige Zugabe aller Elemente zur 10%igen Lösung, die zuvor auf 70 °C erhitzt wurde. Da das Selen in metallischer Form als Pellets mit einem Durchmesser von 0,5 cm vorlag, hat es sich nicht sofort gelöst, wie jene anderen Elemente, die in oxidischer Form Verwendung fanden. Die Abbildung 8 zeigt links die Schaumbildung des Selens an der Oberfläche der Lösung. Um dies zu verhindern, kam dann eine separate Auflösung dieses Elements zur Anwendung. Die Oxide ließen sich in 5%iger Schwefelsäure und die Se-Pellets in 60%iger H₂SO₄ lösen. Das rechte Bild von Abbildung 8 zeigt die problemlose Auflösung des Selens innerhalb von zwei Stunden in der höher konzentrierten Säure.



Abbildung 8: Auflösung des Selens in 10%iger und 60%iger Schwefelsäure



Abbildung 9: Synthetische Lösung zum Beginn und nach der Auflösung der Feststoffe

Das Lösen der Oxide in der 5%igen Schwefelsäure erwies sich als relativ problemlos. Nach kurzer Schaumbildung färbte sich die Lösung milchig grün (linkes Bild in Abbildung 9). Anschließend erfolgte die Vermengung der beiden Ansätze, womit die endgültige Lösung einen Massenanteil von zirka 11 % H_2SO_4 aufwies.

Das Gemisch konnte unter ständigem Rühren und einer Temperatur von 70 °C eine Woche lang acht Stunden am Tag ausreagieren. Danach sah die Lösung entsprechend dem rechten Bild in Abbildung 9 aus. Durch diese Verfahrensweise wurden drei synthetische Lösungen mit Volumina von zwei, drei und vier Litern hergestellt.

6.1.3 Fällung

Alle Versuche waren im Grunde gemäß Abbildung 10 aufgebaut.

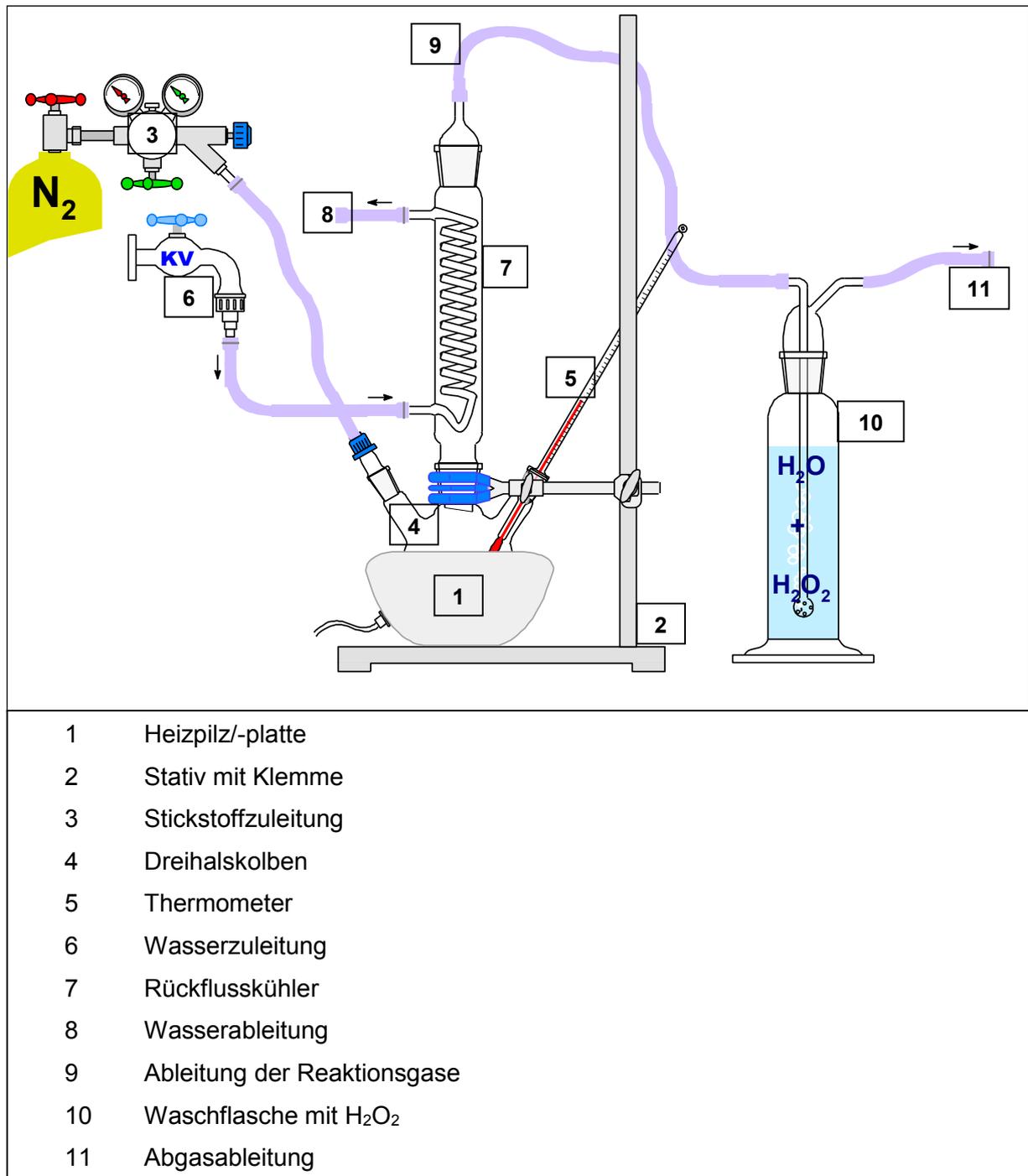


Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Fällung mit Zinkoxid

Nach der Platzierung des Dreihalskolbens auf dem Heizpilz/-platte erfolgte der Anschluss an die Stickstoffleitung und das Aufsetzen des Rückflusskühlers auf den mittleren Hals. Mithilfe einer Klemme, welche an einem Stativ befestigt war, fand dessen Fixierung statt. Die Stickstoffspülung führte dazu, dass Abgase mit möglichen Reaktionsprodukten über eine Waschflasche mit verdünntem Wasserstoffperoxid strömten. Der Rückflusskühler diente dazu, verdampfte Lösung zu kondensieren und sie damit am Austreten zu hindern. In den unteren Zugang des Rückflusskühlers trat kaltes Leitungswasser ein und über den oberen Anschluss wieder aus. Alle Fällungsversuche wurden bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt. Der Zweck der Waschflasche war das Auswaschen von Verunreinigungen aus dem Spülgas. Die gewaschenen Gase konnten danach die Apparatur verlassen.

Die erste hergestellte Lösung ermöglichte fünf Fällungsexperimente zu je 250 ml. Die zweite Lösung diente für drei Versuche zu je 700 ml und die dritte für ebenfalls drei Untersuchungen zu je 1.000 ml. Die Abbildung 11 gibt einen Überblick von den mit den hergestellten Lösungen durchgeführten Fällungsversuchen.

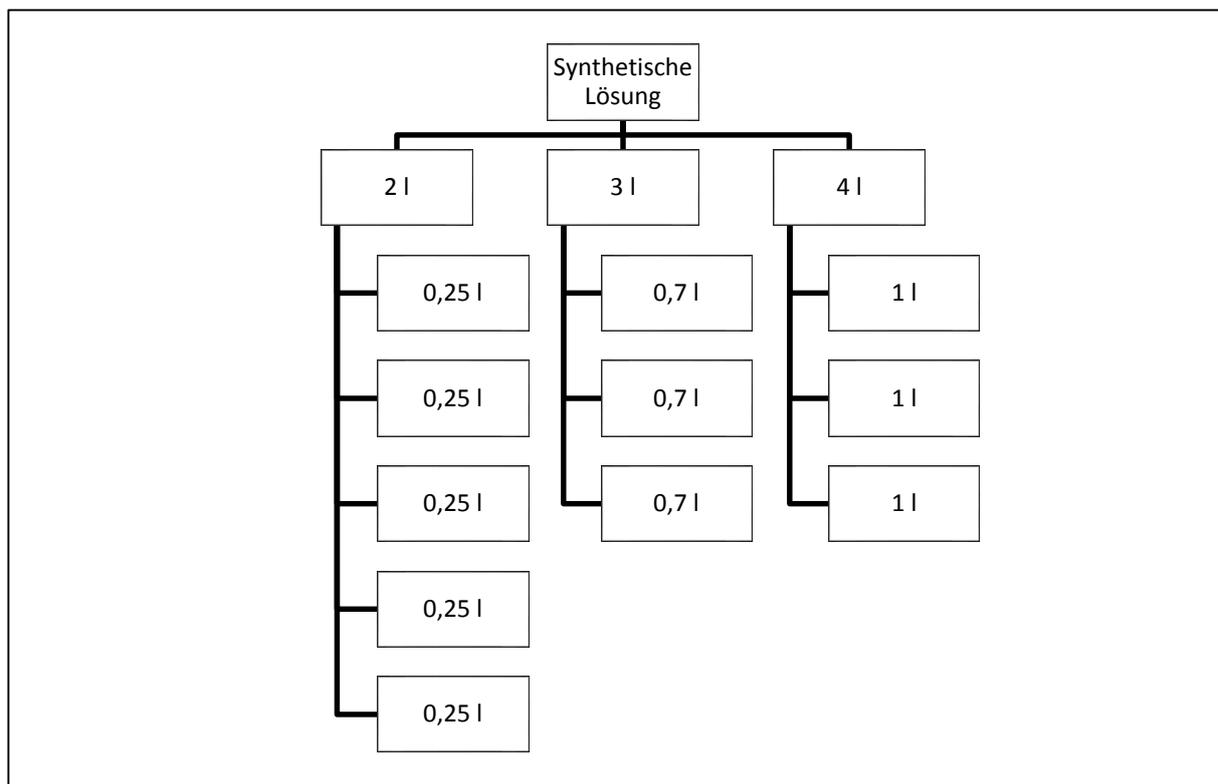


Abbildung 11: Übersicht der insgesamt ausgeführten Fällungsversuche

Einwaage des Zinkoxids

Zu den drei Chargen der ersten hergestellten Lösung wurden 20 Portionen Zinkoxid (= 20 Abtrennungsschritte) zugegeben. Insgesamt fanden 51,712 g ZnO Verwendung. Die genauen Mengen sind in Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7: Zugabemengen des Zinkoxids in 20 Schritten zu 250 ml Lösung

Schritt	ZnO [g]						
1	10,010	6	1,688	11	1,683	16	1,488
2	11,114	7	1,610	12	2,063	17	1,504
3	1,710	8	1,761	13	1,600	18	1,798
4	2,042	9	1,921	14	1,440	19	1,583
5	1,771	10	1,611	15	1,547	20	1,768

Die restlichen zwei Chargen der ersten Lösung nutzte eine Fällung mit jeweils drei Schritten, da anhand erster Auswertungen ersichtlich war, dass sich eine zweckmäßige Trennung der Wertmetalle nach gewissen Mengen an Zinkoxid erreichen lässt (siehe Kapitel 7). Die Tabelle 8 zeigt die Werte des eingewogenen Zinkoxids. Die gesamte Masse betrug 50 g ZnO.

Tabelle 8: Zugabemengen des Zinkoxids in drei Schritten zu 250 ml Lösung

Schritt	ZnO [g]	Schritt	ZnO [g]	Schritt	ZnO [g]
1	25	2	5	3	20

Mit der zweiten synthetisch hergestellten Lösung wurden drei Versuche zu je 700 ml mit je drei Zugabeschritten von ZnO (insgesamt 180 g) durchgeführt. In Tabelle 9 befinden sich die dazugehörigen Mengenangaben.

Tabelle 9: Zugabemengen des Zinkoxids in drei Schritten zu 700 ml Lösung

Schritt	ZnO [g]	Schritt	ZnO [g]	Schritt	ZnO [g]
1	84	2	36	3	60

Die dritte hergestellte Lösung konnte in drei separate Chargen zu je 1.000 ml geteilt werden und das Zinkoxid kam in zwei Schritten zum Einsatz. Die Einwaage ist aus Tabelle 10 ersichtlich. Diese betrug insgesamt 220 g.

Tabelle 10: Zugabemengen des Zinkoxids in zwei Schritten zu 1.000 ml Lösung

Schritt	ZnO [g]	Schritt	ZnO [g]
1	160	2	60

Die Abbildung 12 zeigt die erste Charge der ersten Lösung am Versuchsende, links mit ausgeschaltetem Rührer, sodass sich der gebildete Rückstand am Boden absetzt und rechts mit eingeschaltetem Rührer. Die Sedimentation des Rückstands erfolgte innerhalb von wenigen Minuten.



Abbildung 12: Suspension gemäß Tabelle 7, die am Versuchsende resultierte

In Abbildung 13 ist die zweite 700 ml-Versuchslösung während des 3. Abtrennungsschritts dargestellt.

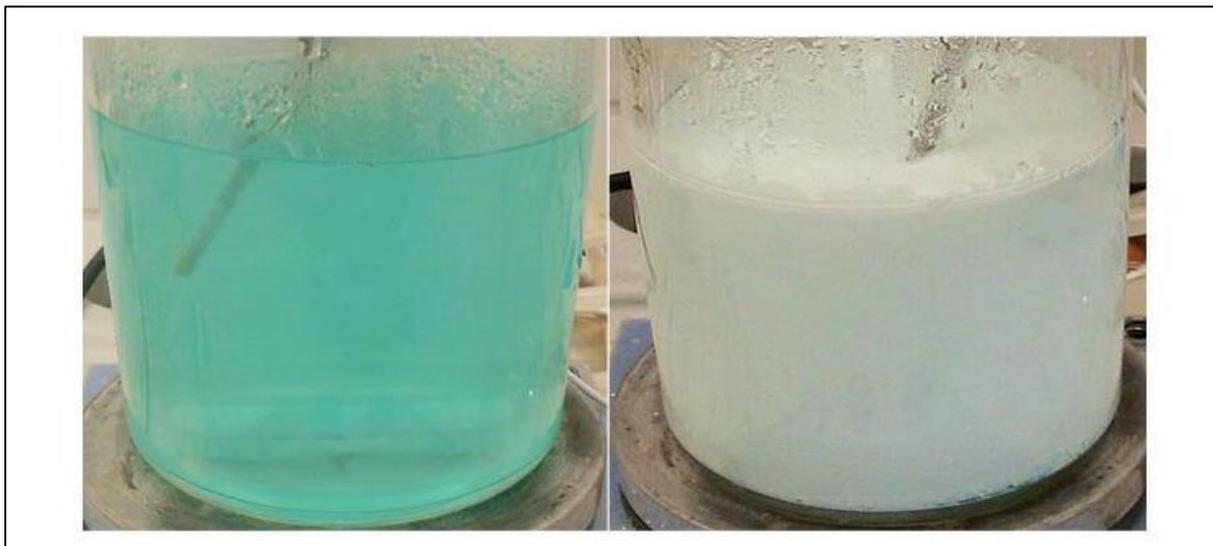


Abbildung 13: Versuchslösung vor und nach der letzten ZnO-Zugabe

Die Abbildung 14 dokumentiert eine der drei Chargen der dritten synthetischen Lösung. Bild (1) zeigt die Anfangslösung. In Bild (2) erfolgte bereits die erste Zugabe des Zinkoxids, danach wurde die Lösung abfiltriert und damit der gebildete Rückstand entfernt und übrig bleibt eine klare Lösung (3). Das Bild (4) stellt die Lösung nach dem zweiten und letzten Schritt dar.

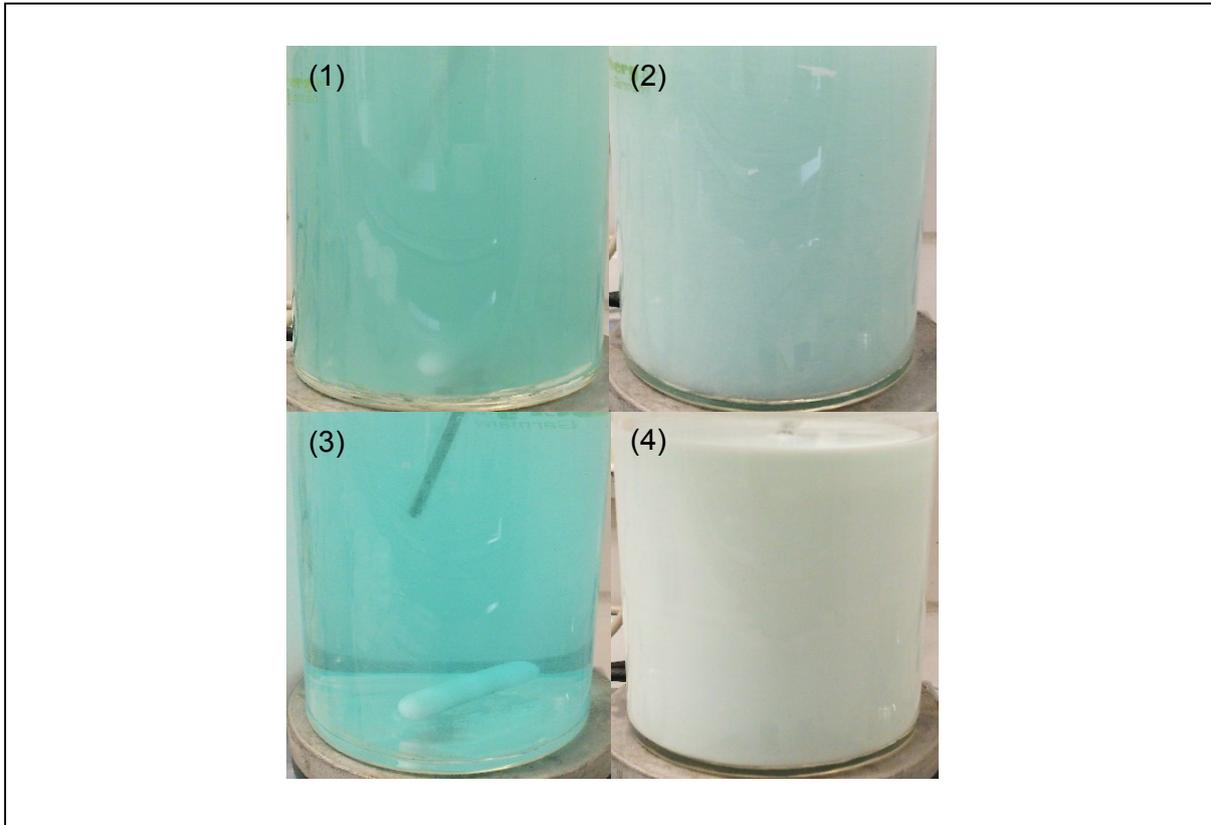


Abbildung 14: Chargenverlauf der dritten Lösung vor der ersten ZnO-Zugabe bis nach der zweiten

6.1.4 Filtration der erhaltenen Suspension

Nach jedem Fällungsschritt erfolgte eine Filtration des gebildeten Rückstands mittels einer Glasfritte mit der Porosität 4,0. Im Anschluss daran fand auch eine pH-Wert-Messung des Filtrats statt. Die Abbildung 15 zeigt schematisch den Filtrationsprozess. Durch die Wasserleitung wird in der Flasche ein Unterdruck erzeugt, der die Lösung durch die Fritte saugt, wobei der Feststoff in der Fritte zurückbleibt.

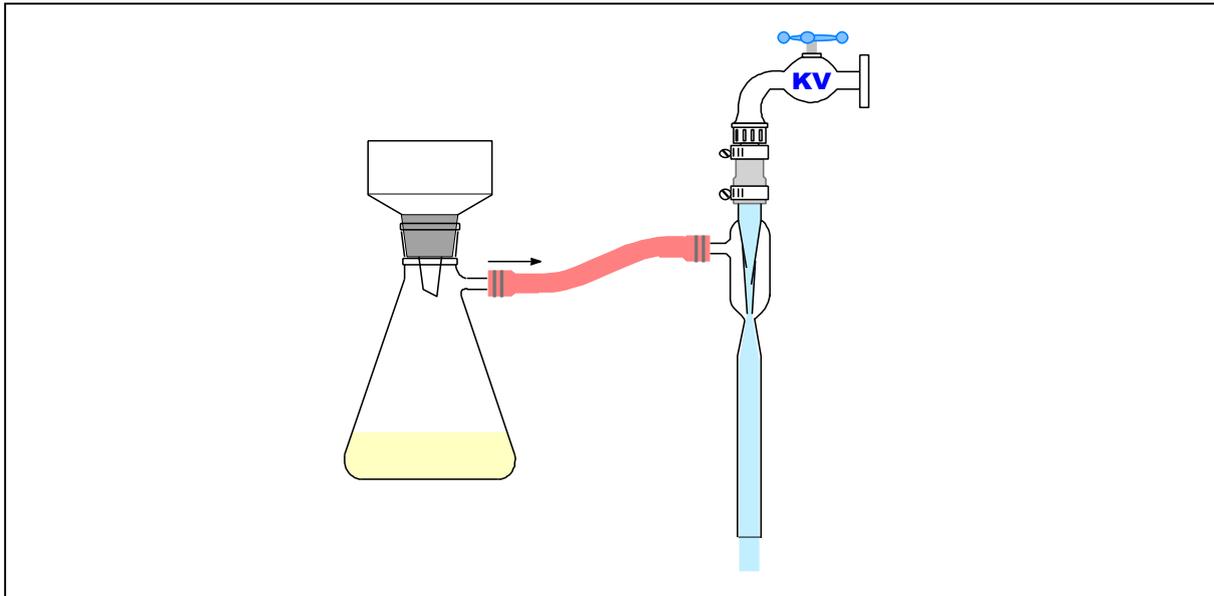


Abbildung 15: Filtration mittels Glasfritte und Wasserstrahlpumpe

Die Abbildung 16 zeigt die Rückstände 3 bis 20 aus der Fällung einer Charge der ersten Lösung. Links oben befindet sich das Bild vom 3. und rechts unten jenes vom 20. Rückstand. Der Farbverlauf ging von weiß über grau bis hellblau. Die ersten beiden Rückstände waren sehr gering und reichten gerade für eine Probenahme, deshalb konnten nur die restlichen 18 abgebildet werden.

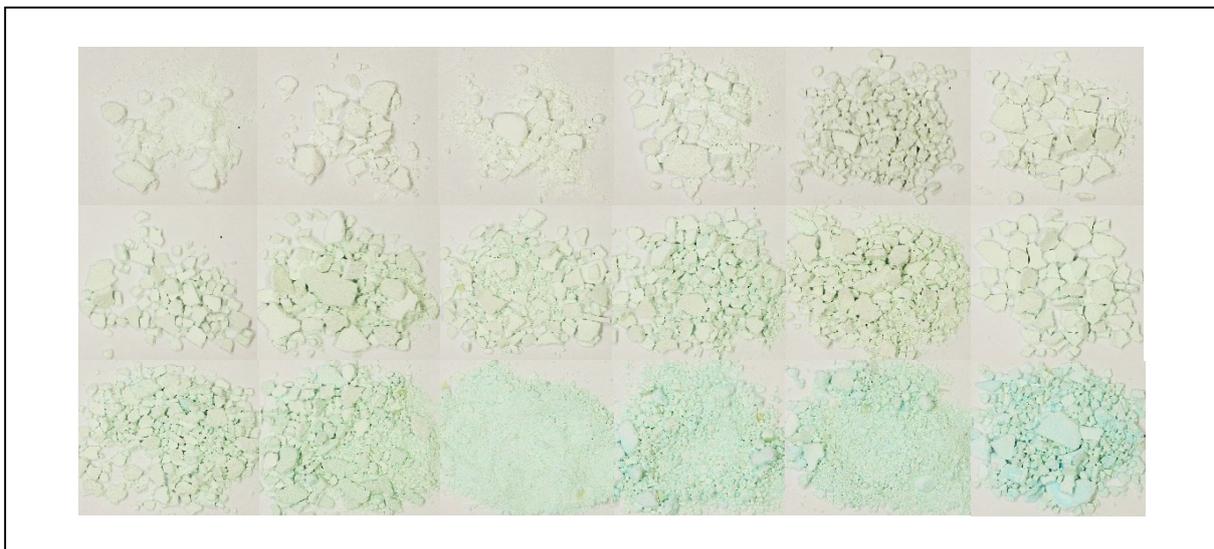


Abbildung 16: Rückstände 3 bis 20 aus der Fällung einer Charge der ersten Lösung

Die getrockneten Rückstände ließen sich mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop (REM) analysieren. Die Abbildung 17 zeigt gemessenes Spektrum eines Fällungsrückstands mit den Massenanteilen der einzelnen Elemente.

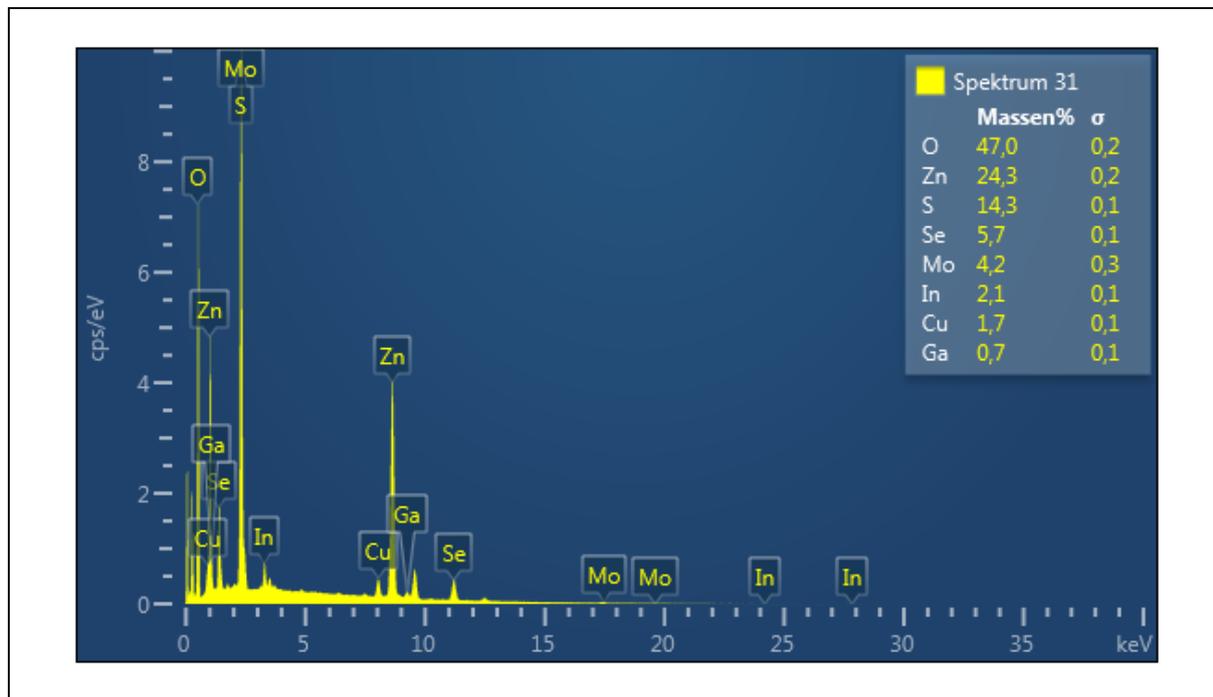


Abbildung 17: Spektrum eines Rückstands gemäß REM/EDX

Manche Rückstände wurden zusätzlich noch geglüht, um auch eine Untersuchung mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) durchzuführen. Der Glühvorgang fand bei 600 °C statt und erstreckte sich über einen Zeitraum von zwei Stunden. In Abbildung 18 ist links ein Rückstand vor dem Glühprozess und rechts nach dem Glühen zu sehen.



Abbildung 18: Rückstand vor und nach dem Glühen zur möglichst vollständigen Umwandlung in Oxide

7. Ergebnisse und Interpretation

Der Tastversuch hat gezeigt, dass eine Fällung mit Zinkoxid dazu führt, dass Indium fast vollständig, Kupfer und Gallium zur Hälfte und auch ein Teil des Molybdäns und des Selens von der Lösung separiert werden können. Da Aluminium in der Lösung kaum vorhanden war, wird es bei nachfolgenden Versuchen vernachlässigt. Der aus der Fällung entstandene Rückstand ließ sich mittels RFA analysieren und die Ergebnisse sind in Abbildung 19 ersichtlich.

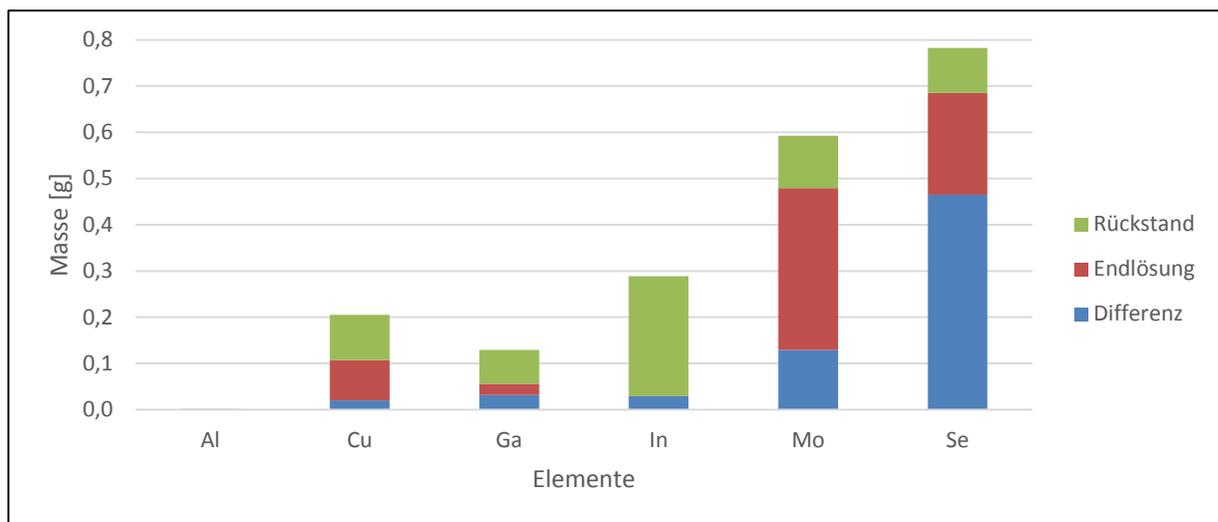


Abbildung 19: Elementverteilung des Tastversuchs zur Fällung nach vorheriger Laugung von PV-Modulen

Der gesamte Balken stellt die Menge eines Elements in der Ausgangslösung für die Fällung, der Laugungslösung nach 25 Anreicherungs-schritten, dar. Der grüne Bereich symbolisiert den Elementinhalt im abfiltrierten Rückstand und der rote die Elementmassen in der Endlösung, d.h. die Masse des entsprechenden Metalls in der Versuchslösung nach der Fällung und Filtration, des jeweiligen Elements. Die Differenzwerte ergaben sich unter anderem aus Messungenauigkeiten der beiden verwendeten Analysemethoden bzw. eines eventuellen Feststoffausfalls zwischen Probennahme und -analyse. Auf Basis dieses Tastversuchs wurden weitere Fällungsexperimente durchgeführt.

Die folgenden Grafiken (Abbildung 20 bis Abbildung 33) zeigen die Veränderungen der Elementkonzentrationen während der drei mit der ersten Lösung durchgeführten Fällungsversuche. Die erste Abbildung eines Elements zeigt immer alle drei Versuche und die zweite die jeweiligen Mittelwerte und Standardabweichungen. Die aufsummierte Zugabe des Zinkoxids ist auf der x-Achse aufgetragen. Die erste Markierung im Diagramm entspricht dem Wert der Anfangslösung. Davon wird der Elementinhalt des bei jedem Schritt gebildeten Rückstands subtrahiert.

Da das Element Aluminium bei der weiteren Auswertung nicht mehr berücksichtigt wird und sich in der gelaugten Lösung ebenfalls Cadmium gelöst hat, wurde es anschließend bei der Herstellung der synthetischen Lösung beigemischt und dementsprechend auch analysiert. Aus Abbildung 20 und Abbildung 21 ist jedoch ersichtlich, dass es nicht möglich war, Cadmium mittels Zinkoxid auszufällen. Es hat sich während der drei Versuche kein Cd-Rückstand gebildet.

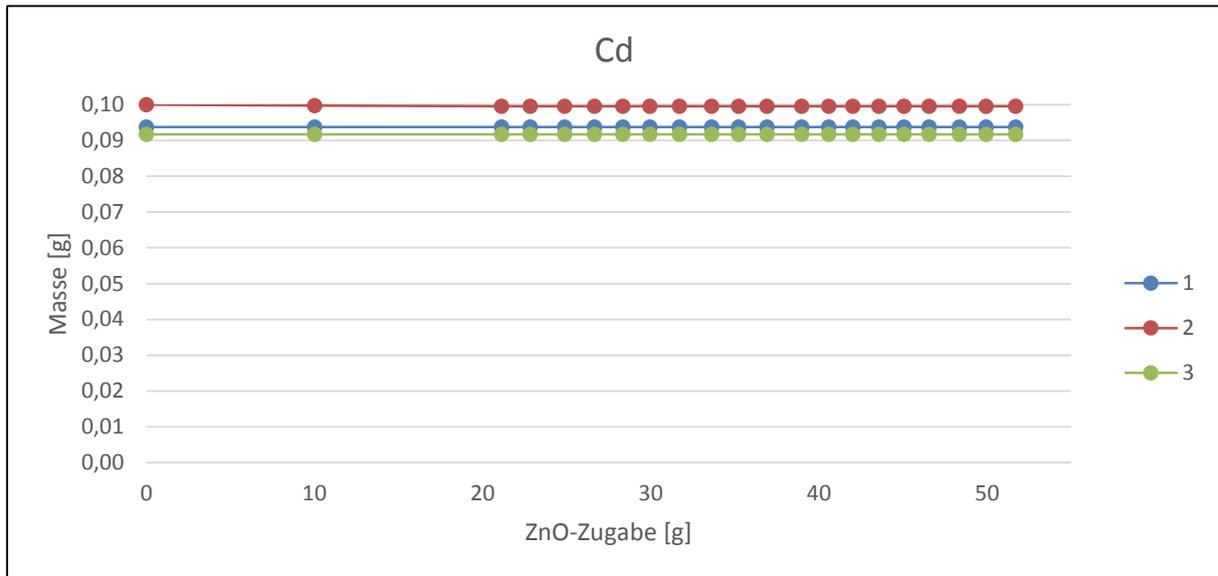


Abbildung 20: Cd-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

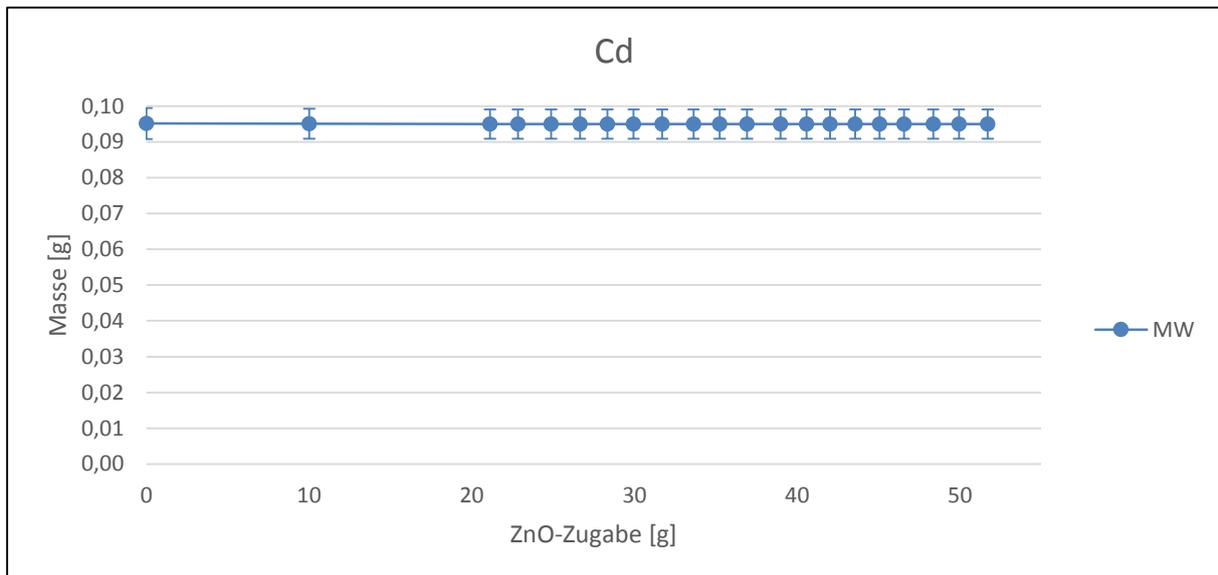


Abbildung 21: Mittelwert und Standardabweichung des Cd-Inhalts der Lösung

Die variierenden Anfangswerte des Kupfers resultieren wahrscheinlich aus dem unterschiedlichen Zeitabstand zwischen der Herstellung der Lösung und den jeweiligen Fällungsversuchen (Abbildung 22). Es besteht die Möglichkeit, dass Nachreaktionen mit einem Feststoffausfall stattgefunden haben.

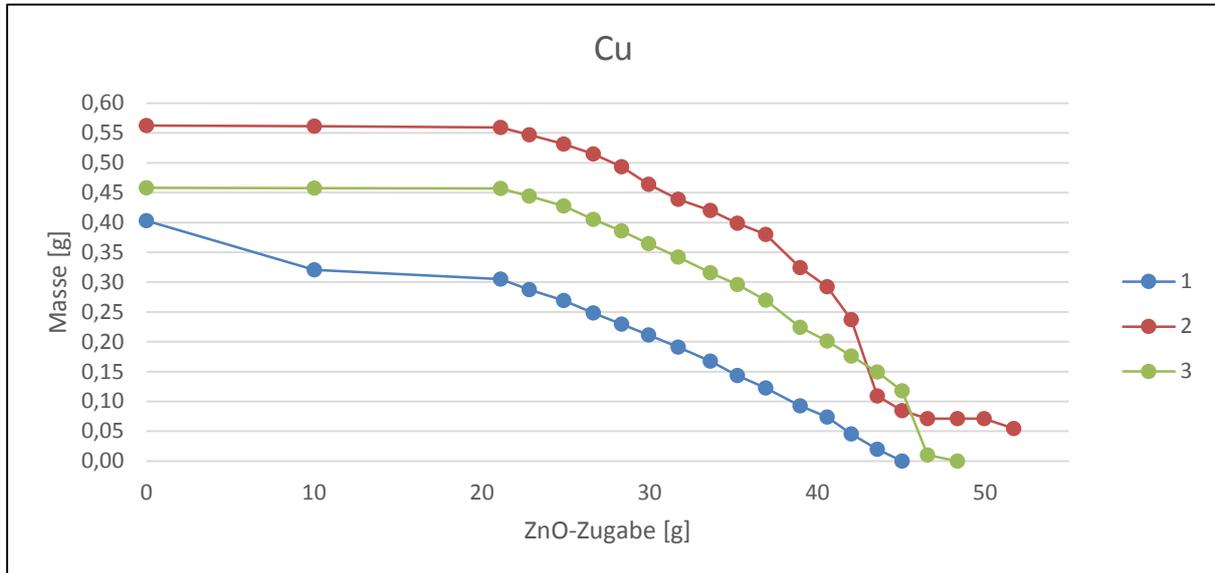


Abbildung 22: Cu-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

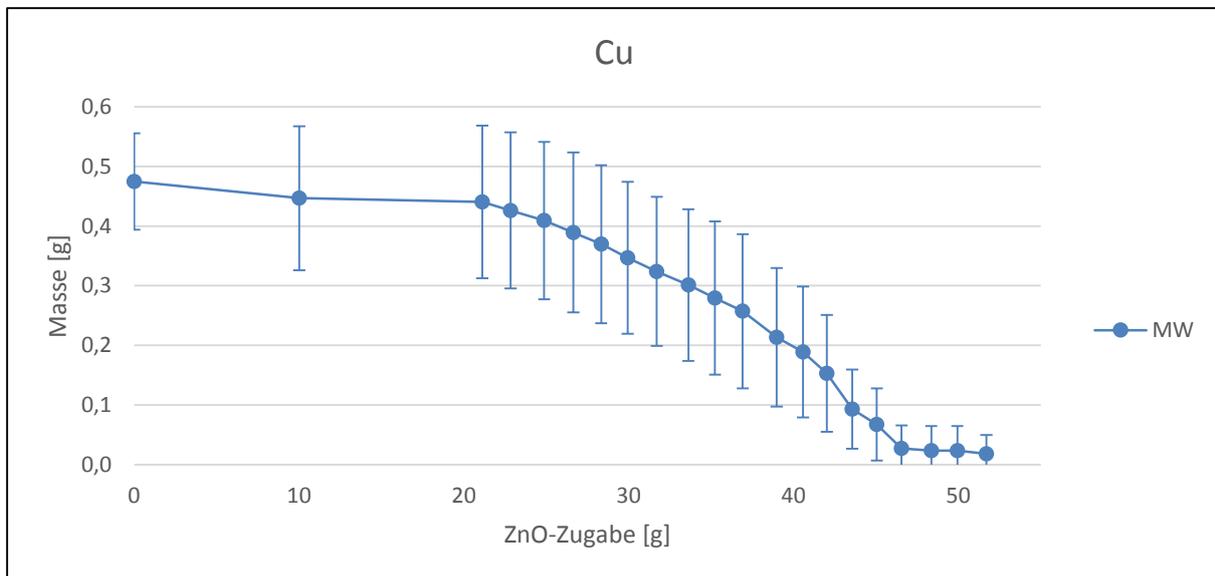


Abbildung 23: Mittelwert und Standardabweichung des Cu-Inhalts der Lösung

Bei Kupfer zeigt sich eine stetige Abnahme bis zur beinahe vollständigen Abtrennung aus der Lösung ab etwa 45 g ZnO (Abbildung 22 und Abbildung 23).

Die Abbildung 24 veranschaulicht die Abnahme des Ga-Gehalts in der Lösung während der drei Fällungsversuche. Der erste signifikante Abtrennungsschritt zeigt sich zwischen 20 und 28 g ZnO. Der zweite und dritte Versuch liegen zeitlich eng beieinander, daher auch die ähnliche Tendenz der Massenabnahme dieses Elements. Das erste Experiment unterscheidet sich jedoch nicht unwesentlich von den anderen beiden. Dies kann an der Tatsache liegen, dass dieser nahezu unmittelbar nach der Herstellung der Lösung erfolgte.

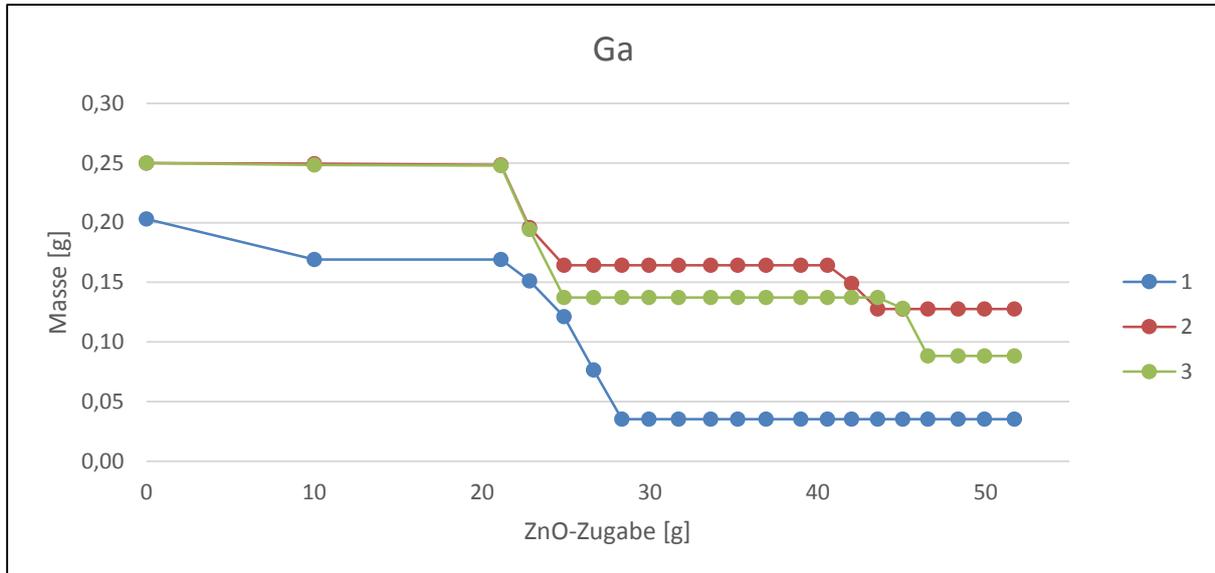


Abbildung 24: Ga-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Der Mittelwert der drei Versuche zeigt eine sprunghafte Abnahme auf etwa die Hälfte zwischen 21 und 28 g ZnO (Abbildung 25). Von den anfänglichen 0,24 g ist nach der Fällung nur noch zirka ein Drittel übrig. Ein weiterer, wesentlich kleinerer Massensprung erfolgt im Bereich von 40 bis 46 g Zinkoxid.

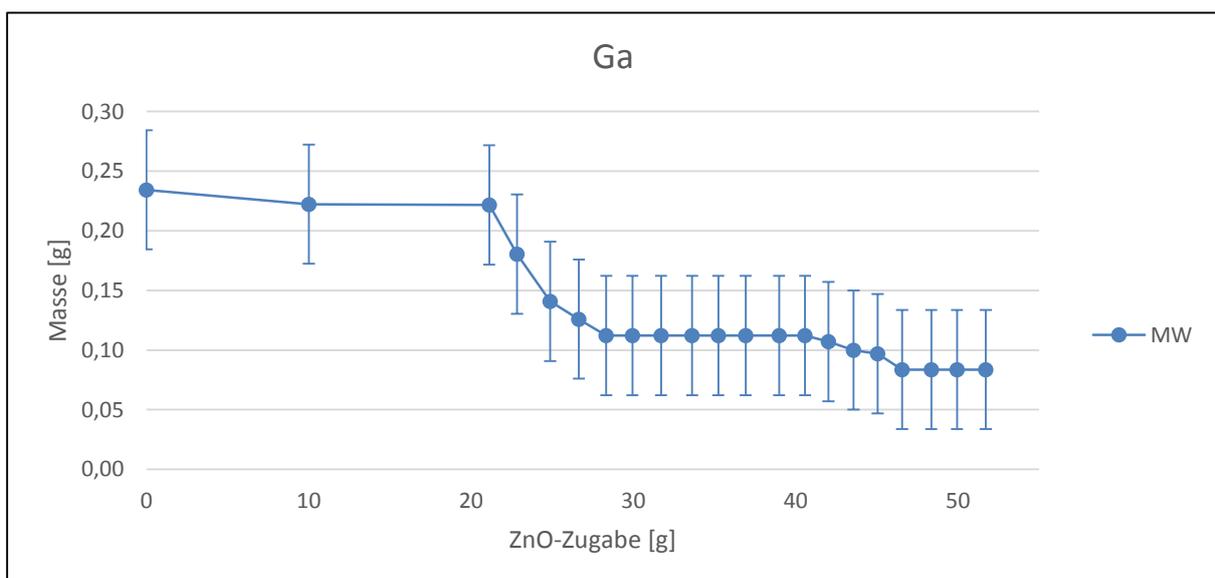


Abbildung 25: Mittelwert und Standardabweichung des Ga-Inhalts der Lösung

Die Abbildung 26 veranschaulicht die Abnahme des Indiuminhalts. Es gibt einen großen Sprung vom 3. auf den 4. Schritt auf rund 20 % der ursprünglichen Masse. Danach enthält der Rückstand kein Indium mehr, weshalb der geringe Indiuminhalt in der Lösung konstant bleibt. Die Abweichungen der einzelnen Versuche stellen Messungenauigkeiten dar.

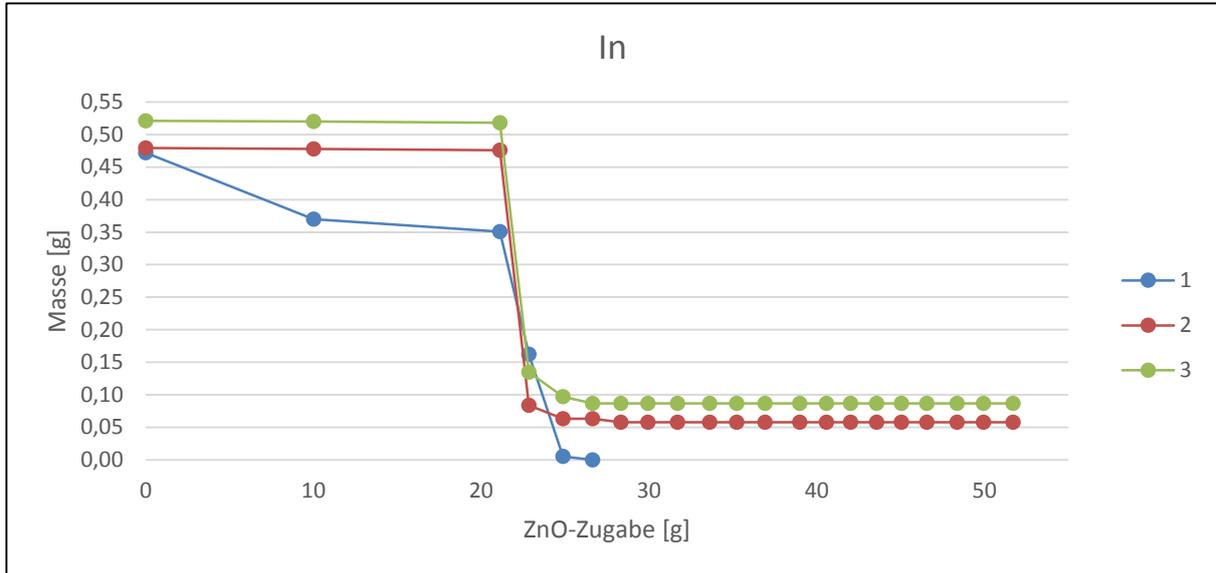


Abbildung 26: In-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Der gebildete Mittelwert zeigt ebenfalls deutlich einen signifikanten Abtrennungsschritt für Indium zwischen 21 und 24 g ZnO (Abbildung 27).

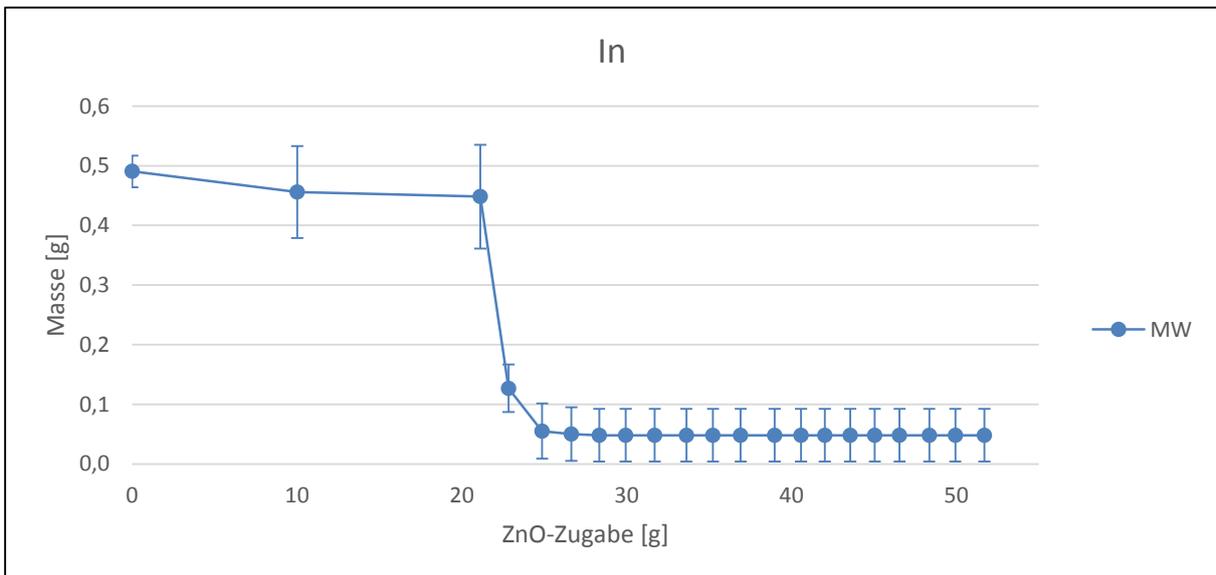


Abbildung 27: Mittelwert und Standardabweichung des In-Inhalts der Lösung

Auch bei Molybdän unterscheidet sich der erste Versuch von den zwei anderen (Abbildung 28). Bei diesem war es nicht möglich, das Element auszufällen. Jedoch zeigt die rote Linie, welche den zweiten Versuch darstellt, dass Mo komplett aus der Lösung entfernt werden konnte.

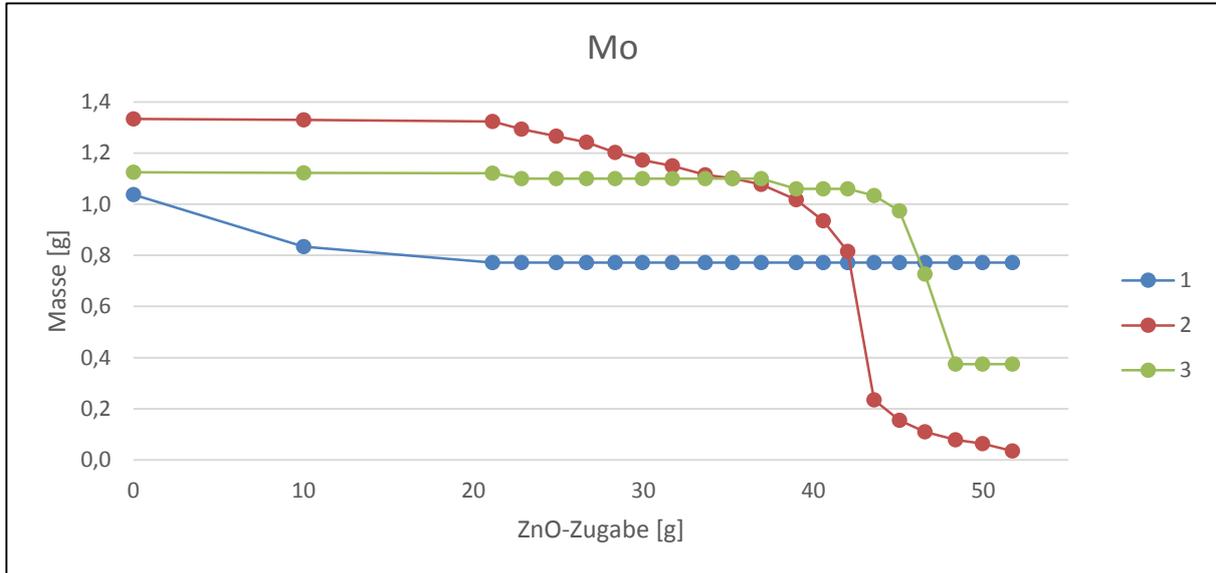


Abbildung 28: Mo-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Die Abbildung 29 stellt den Mittelwert dar und dieser lässt darauf schließen, dass im Bereich von 42–48 g ZnO das meiste Molybdän ausfällt. Der anfängliche Wert verringert sich insgesamt um zwei Drittel.

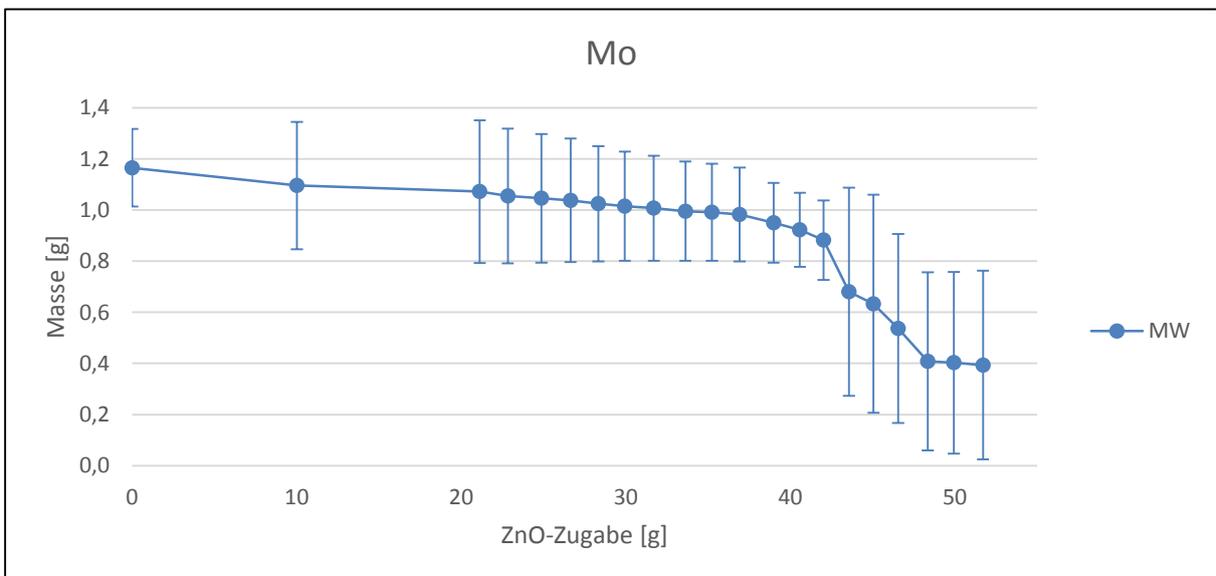


Abbildung 29: Mittelwert und Standardabweichung des Mo-Inhalts der Lösung

Aus Abbildung 30 und Abbildung 31 lässt sich erkennen, dass bei zirka 21 g ZnO die größte Menge an Se in den Feststoff übergeht, ab diesem Punkt nimmt der Anteil an Selen in der Lösung stetig aber langsamer ab.

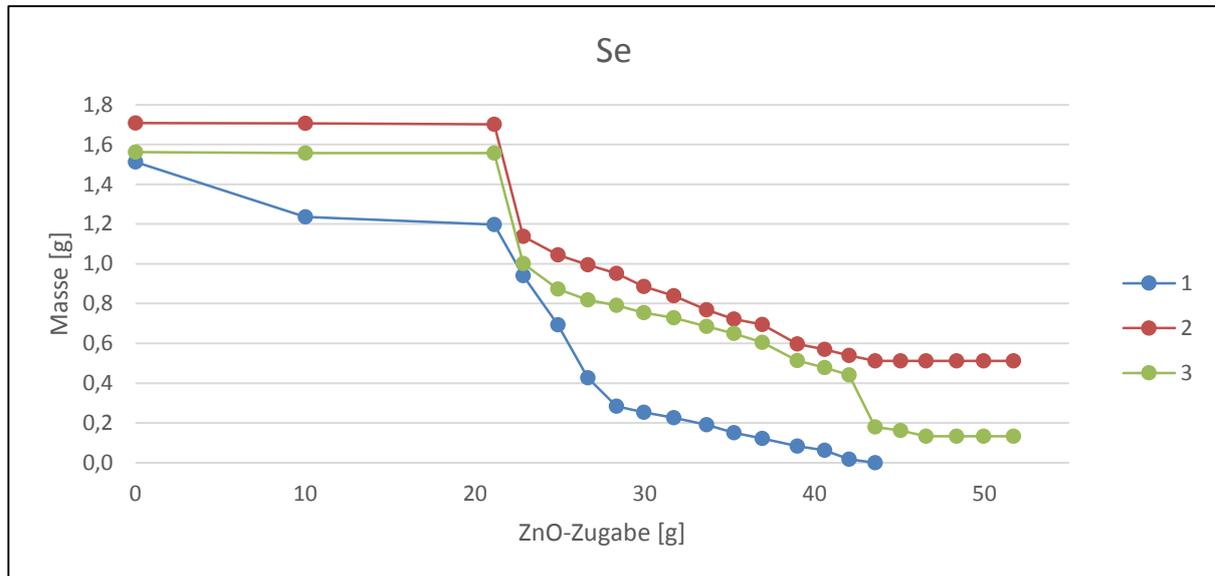


Abbildung 30: Se-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Bis 43 g ZnO bildet sich insgesamt ein Rückstand mit fast 1,4 g Se-Inhalt, ab diesem Punkt ist es nicht mehr möglich, weiteres Selen auszufällen (Abbildung 31).

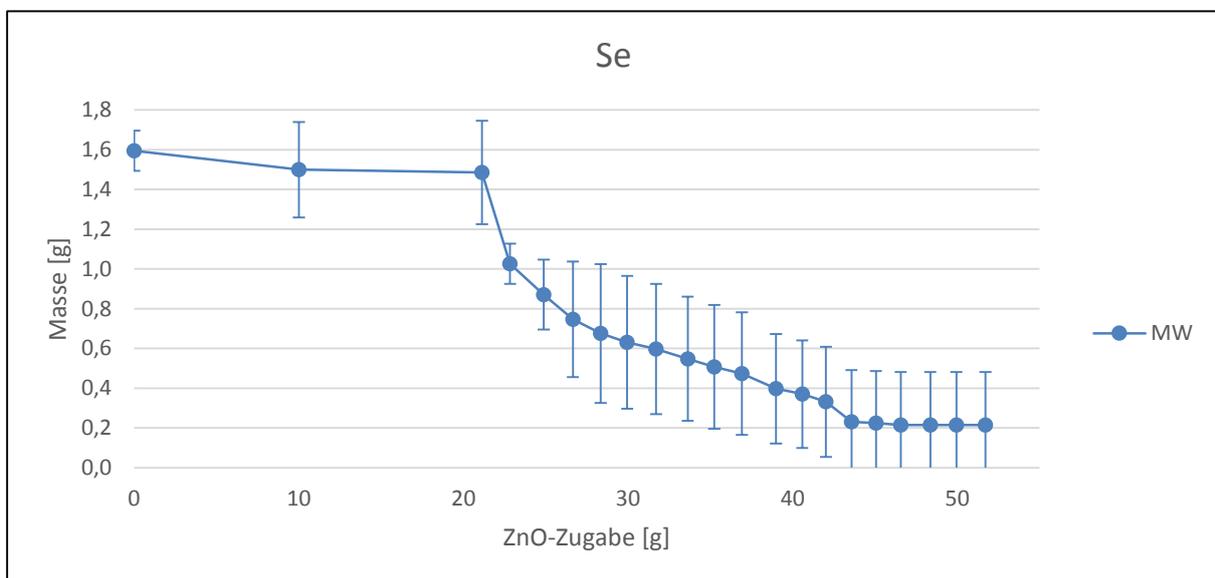


Abbildung 31: Mittelwert und Standardabweichung des Se-Inhalts der Lösung

Da sowohl die Lösung als auch das Fällungsmittel Zink enthielten, wird die Zn-Zugabe bei der Darstellung des Zn-Inhalts der Lösung während der Fällung ebenfalls berücksichtigt. Die Abbildung 32 zeigt die drei Experimente und die Zugabe des Elements. Vor dem Versuch befinden sich weniger als ein Gramm Zink in der Lösung und nach Zugabe von zirka 51 g können fast 28 g ausgefällt werden. Während der ersten beiden Schritte hat sich noch kein Rückstand gebildet. Es fand lediglich eine Lösung des Zinkoxids und eine damit verbundene Anreicherung in der wässrigen Phase statt (Abbildung 32).

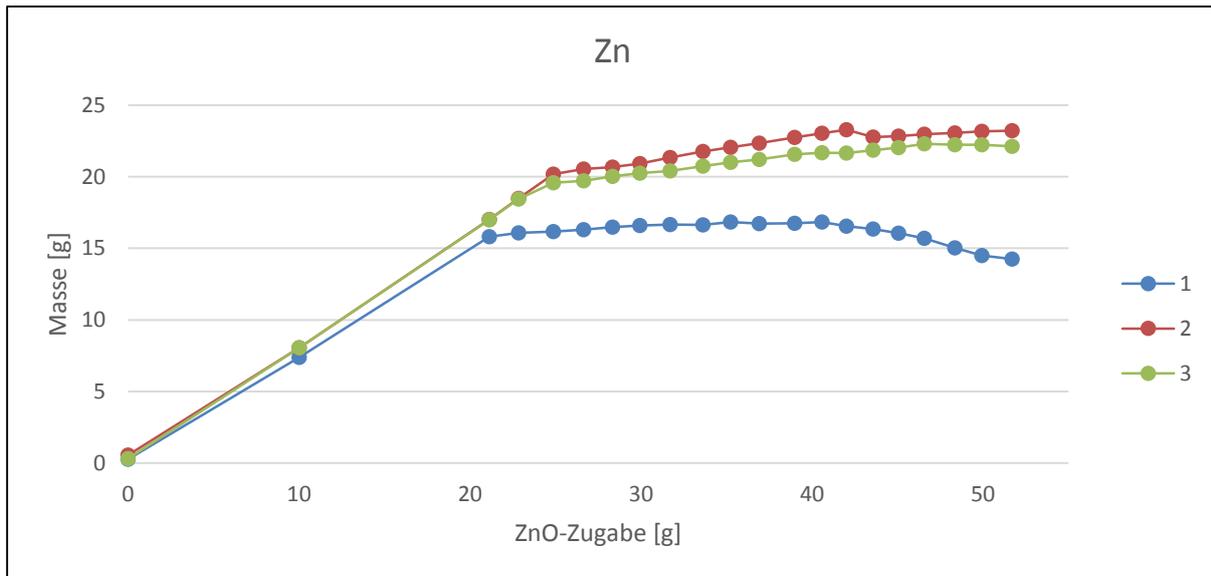


Abbildung 32: Zn-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Da bei jedem Schritt mehr Zink zugegeben als ausgefällt wird, steigt die Menge an Zink in der Lösung auf durchschnittlich 20 g an (Abbildung 33).

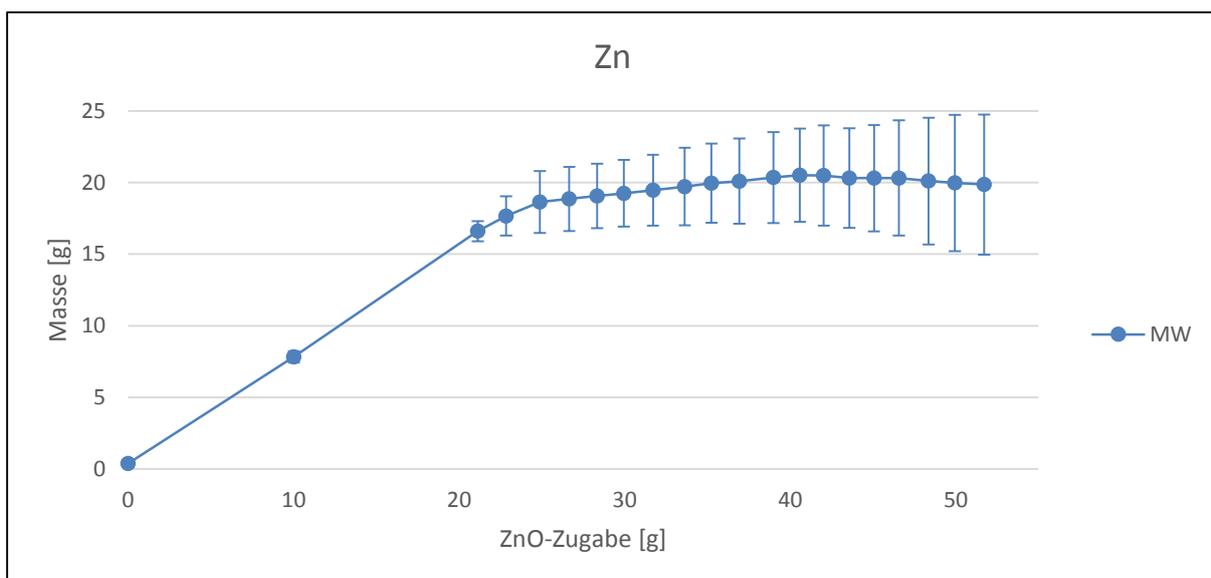


Abbildung 33: Mittelwert und Standardabweichung des Zn-Inhalts der Lösung

Die Abbildung 34 bis Abbildung 36 veranschaulichen nochmals als Zusammenfassung die Abnahme aller Elementmassen während der drei Versuche.

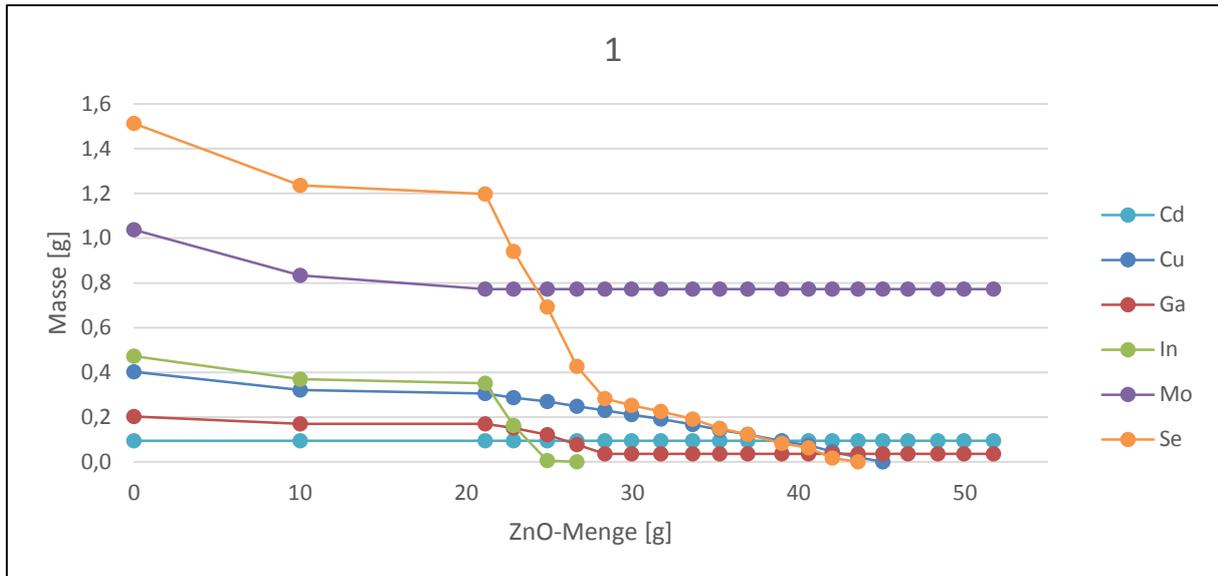


Abbildung 34: Metallinhalte der Lösung des 1. Versuchs als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Die Mengen an Molybdän und Cadmium bleiben in der Lösung fast konstant. Indium, Kupfer und Selen können jedoch vollständig mittels Fällung abgetrennt werden (Abbildung 34).

Die Abnahme der Metallinhalte in der Lösung des zweiten Versuchs mit steigendem ZnO-Gehalt ist in Abbildung 35 dargestellt. Auch hier findet keine Änderung des Cadmiuminhalts statt. Im Unterschied zum ersten Versuch wird aber Molybdän fast vollständig ausgefällt.

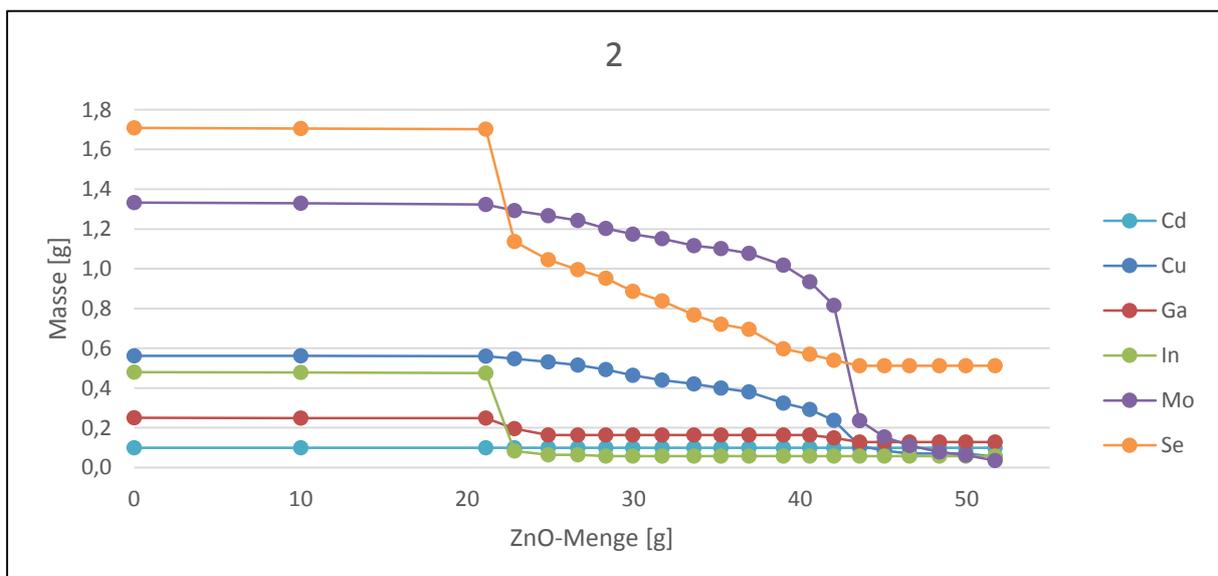


Abbildung 35: Metallinhalte der Lösung des 2. Versuchs als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Die Abbildung 36 zeigt den letzten Versuch dieser Reihe. Der Cadmiuminhalt bleibt auch hier konstant. Das dritte Experiment unterscheidet sich kaum vom zweiten.

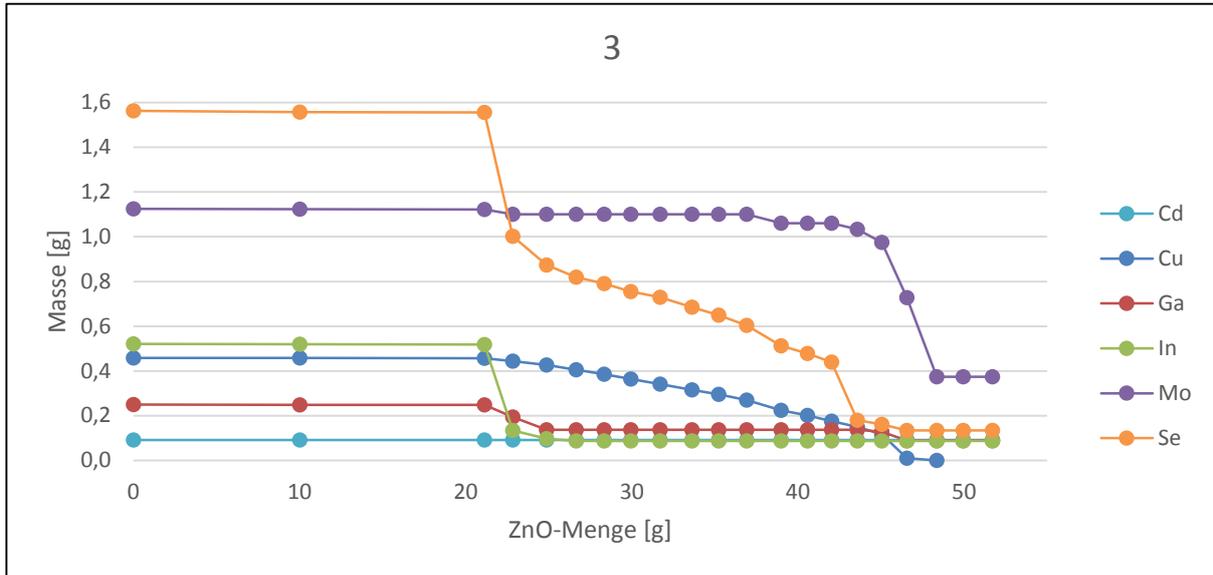


Abbildung 36: Metallinhalte der Lösung des 3. Versuchs als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse

Im Rahmen dieser drei Versuche kristallisierten sich signifikante Abtrennungsschritte bei gewissen ZnO-Mengen heraus. Für Ga, In und Se befinden sich diese bei zirka 25 g ZnO und für Cu sowie Mo im Bereich von 40–48 g ZnO.

Auf Basis der Ergebnisse der Versuche mit 20 Zugabeschritten wurden zwei weitere Experimente, ebenfalls mit der 1. Lösung, mit nur drei Schritten und ZnO-Mengen bei möglichen signifikanten Abtrennungsschritten durchgeführt. Die Werte der ZnO-Zugabe befinden sich in Tabelle 8. Da sich in der synthetischen Lösung ein fester Rückstand gebildet hat, fand schon vor dem Versuch eine Filtration statt, um diesen zu analysieren. Die Elementinhalte dieses Feststoffs sind in den Diagrammen mit 0 bezeichnet. Des Weiteren haben sie sich als so gering herausgestellt, so dass sie als vernachlässigbar eingestuft wurden. In jedem Diagramm sind die Masseninhalte der Rückstände des zweiten Versuchs (2) jeweils kleiner als die des ersten (1), was auf eine Messungenauigkeit schließen lässt. Die Abbildung 37 zeigt die Inhalte von Cadmium in der Anfangs- (AL), Endlösung (EL) und in den Rückständen (0–3). Der linke Balken stellt die Masse des Elements in der Anfangslösung dar. Der rechte Balken enthält die Inhalte in der Endlösung und den festen Rückständen. Wie zu erwarten war es wieder nicht möglich, Cadmium auszufällen.

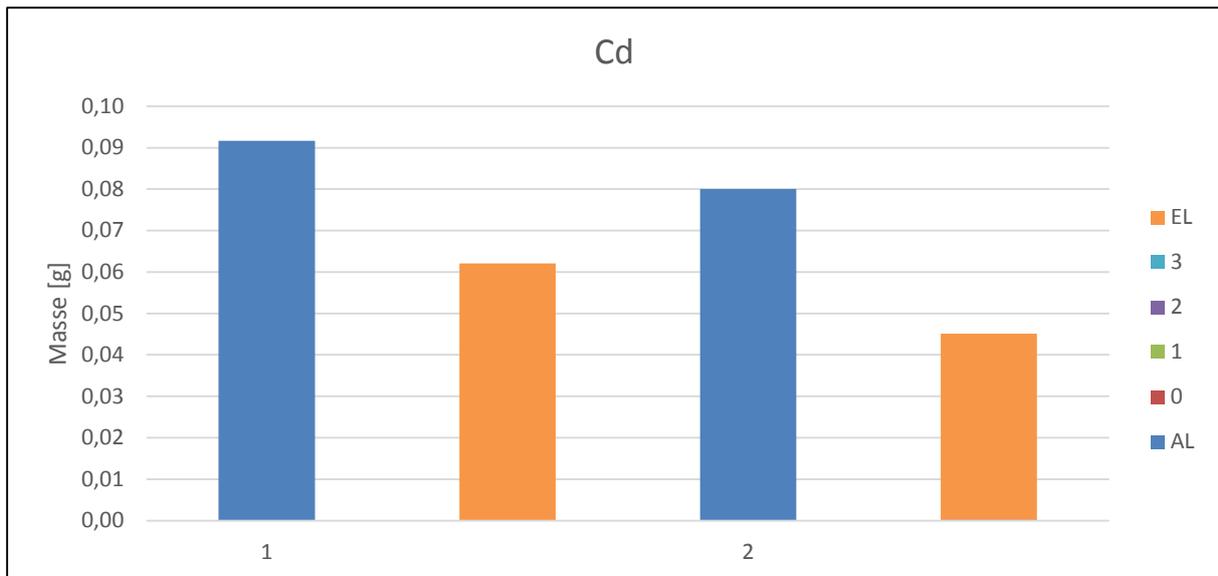


Abbildung 37: Cd-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

Die Abbildung 38 zeigt, dass von Kupfer mehr als ein Drittel ausfiel, wobei am meisten Kupfer als Rückstand bei der dritten Zugabe erhalten wurde. Hier weichen die rechten Balken der beiden Versuche stark vom Wert der Ausgangslösung ab, unter anderem aufgrund der Messungenauigkeit und der zum Teil geringen Konzentrationen.

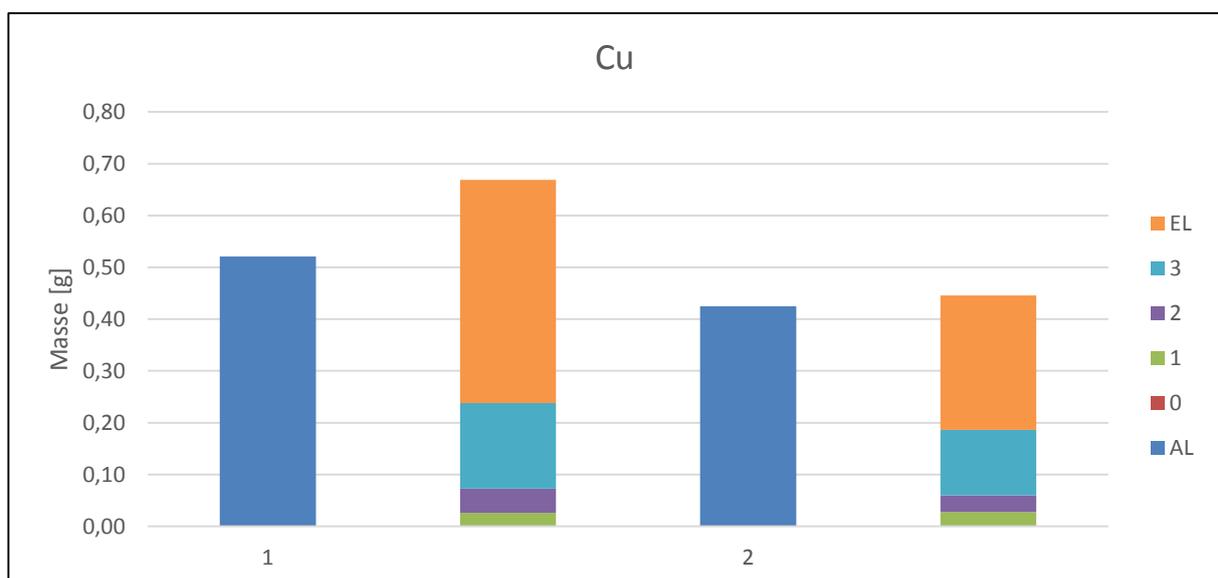


Abbildung 38: Cu-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

Bei den Versuchen war es möglich, das in der Lösung enthaltene Gallium zum Großteil auszufällen (Abbildung 39). Es sind 0,06 und 0,03 g von den anfänglichen 0,23 bzw. 0,16 g Ga in der Lösung zurück geblieben.

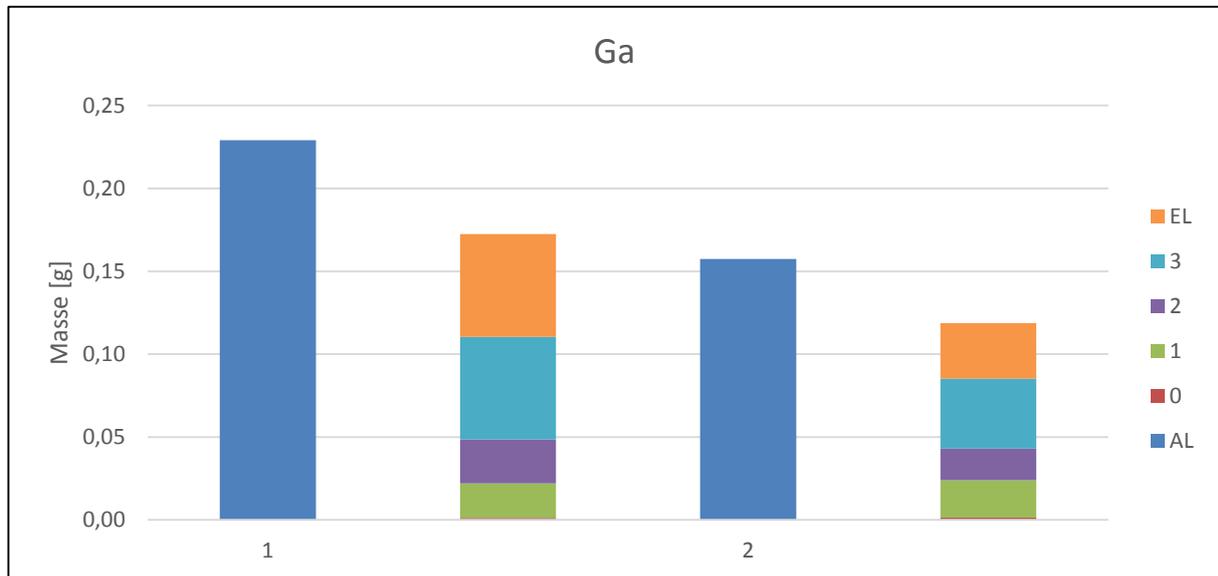


Abbildung 39: Ga-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

Indium konnte wieder vollständig aus der Lösung entfernt werden, aber erst nach der Zugabe des gesamten Zinkoxids (50 g) (Abbildung 40).

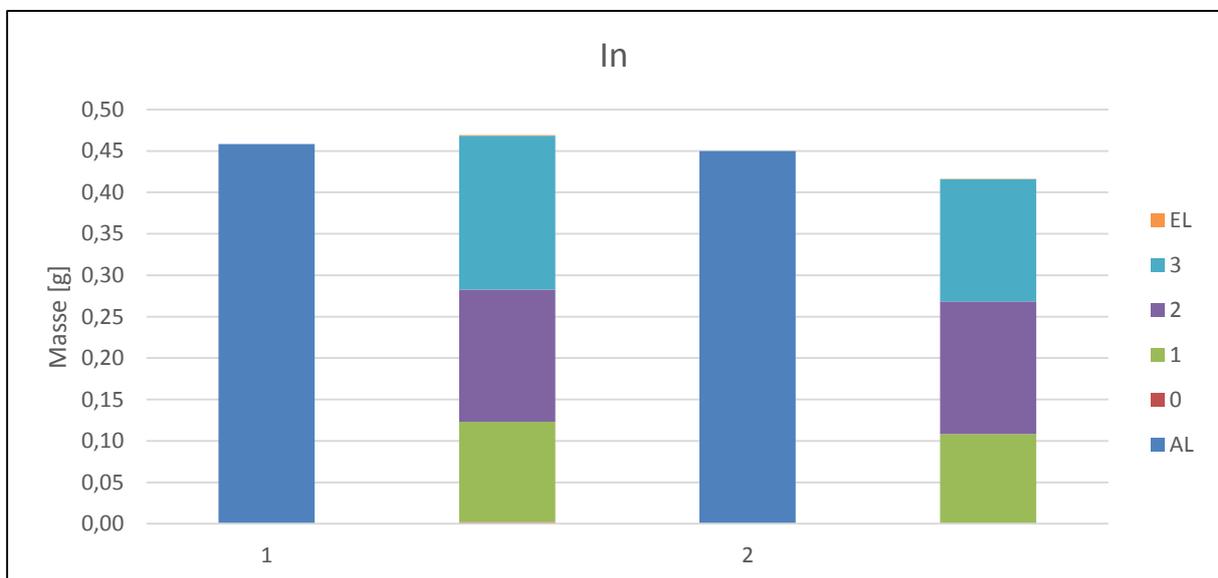


Abbildung 40: In-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

Die Abbildung 41 zeigt die Ergebnisse der Fällungsversuche in Bezug auf das Element Molybdän. Die Anfangsinhalte in der Lösung waren 1,2 g und teilweise etwas weniger. Davon blieben nach den Experimenten noch immer über 1 bzw. fast 0,8 g in der Lösung. Es gelangten jeweils zirka 0,2 g Molybdän in die Rückstände.

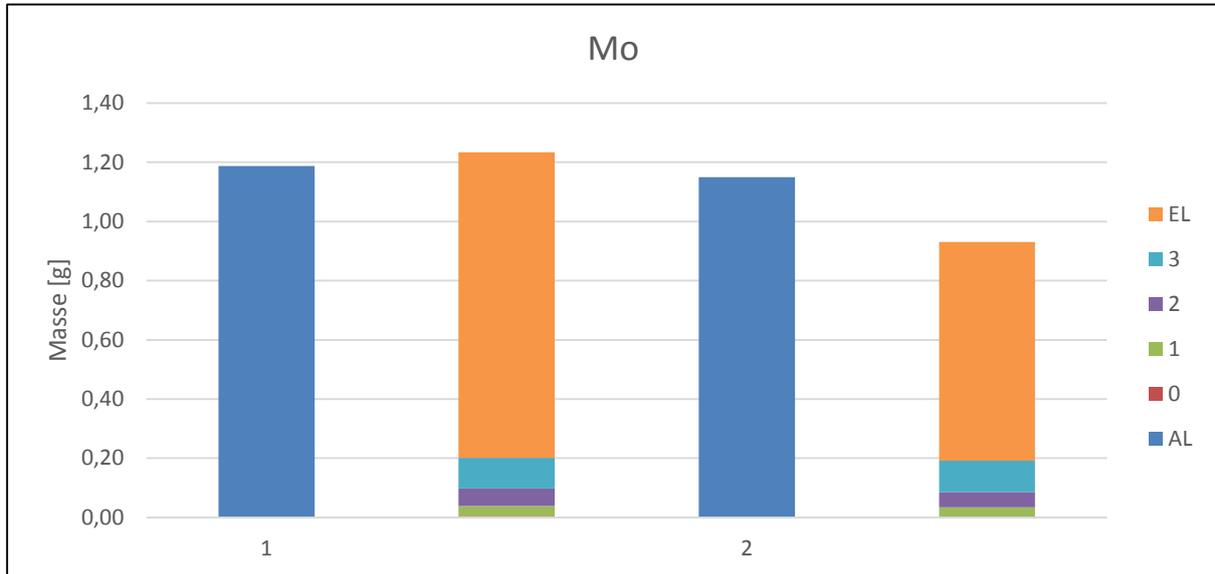


Abbildung 41: Mo-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

Es konnten mehr als die Hälfte des Selen ausgefällt werden (Abbildung 42). Beim ersten und zweiten Schritt haben sich Rückstände mit je zirka 0,2 g Se-Inhalt gebildet. In den Endlösungen befand sich jeweils noch ein Drittel des Elements.

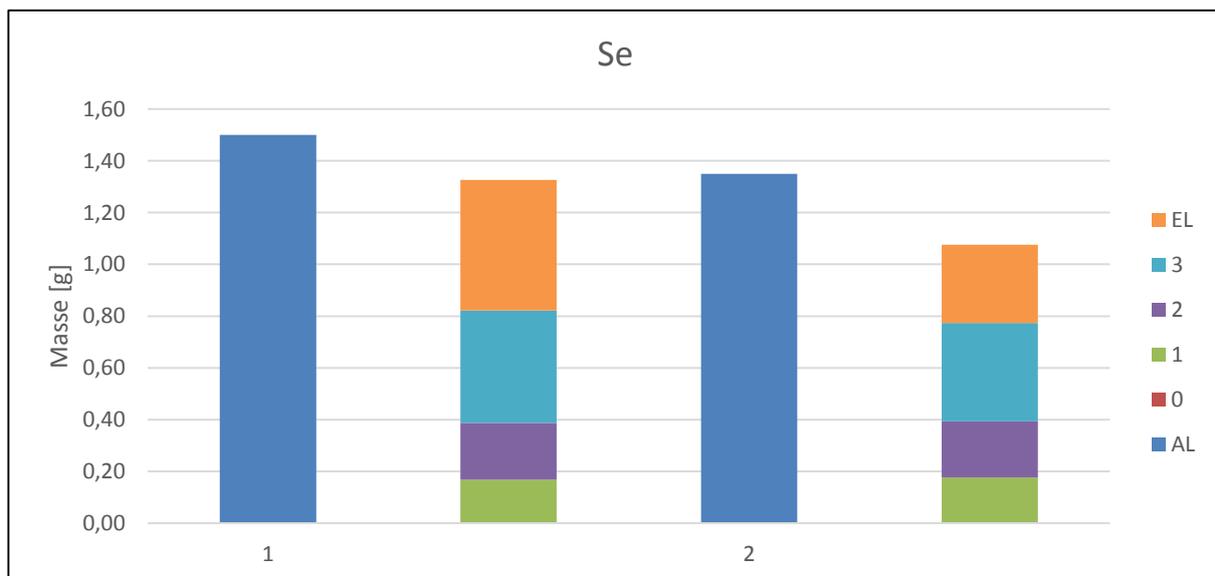


Abbildung 42: Se-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

In Abbildung 43 sind die Zn-Inhalte der Anfangslösung inklusive des gesamten Zinks, das während der Versuche zugegeben wurde, dargestellt. So fielen bei dem ersten ZnO-Zugabeschritt, welcher ungefähr 25 g ZnO und 20 g Zn enthalten hat, 2 g Zink aus, während bei den drei vorherigen Experimenten sich bis zu 22 g ZnO noch kein Niederschlag bildete. Beim zweiten und dritten Schritt blieben 3 bzw. 10 g im Feststoff.

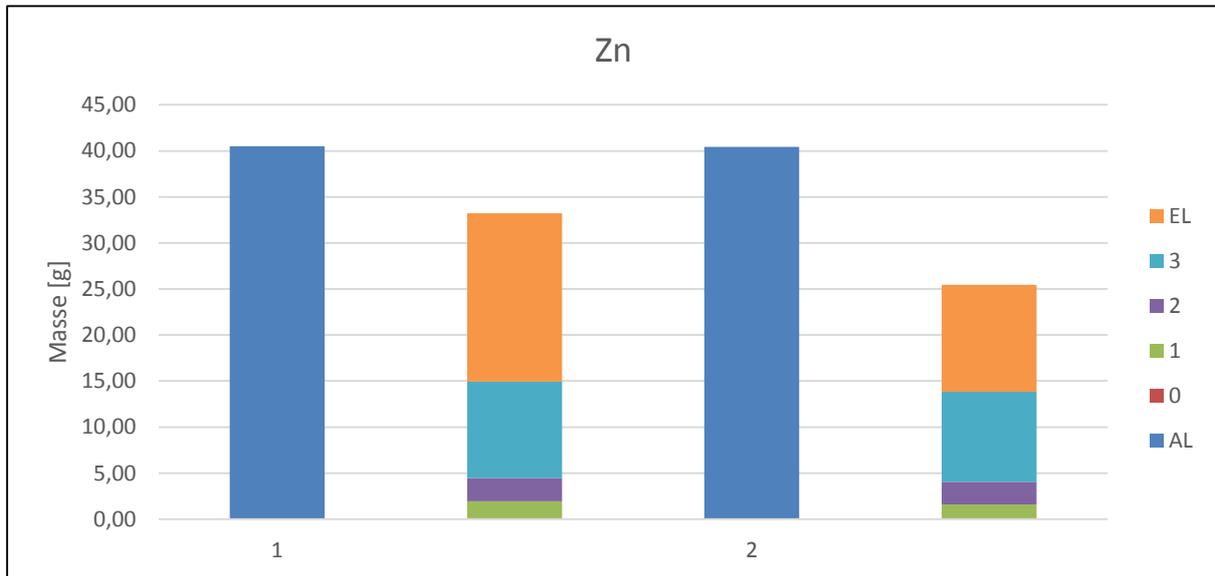


Abbildung 43: Zn-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen

Nach diesen Versuchen erfolgten noch weitere Experimente in etwas größerem Maßstab, das heißt statt mit 250 ml fanden diese mit einem Lösungsvolumen von 700 und 1.000 ml statt (vgl. Tabellen 9 und 10).

Da bei der nächsten Versuchsreihe die drei Chargen mit jeweils 700 ml anders als jene mit den 20 Schritten simultan durchgeführt wurden, weichen die Ergebnisse kaum voneinander ab. In den Diagrammen findet daher immer der Mittelwert der drei Untersuchungen Verwendung. Die folgenden Grafiken (Abbildung 44 bis Abbildung 50) stellen einen Vergleich der Analyseergebnisse des Rasterelektronenmikroskops und der Röntgenfluoreszenzanalyse dar.

Eine Untersuchung mittels REM/EDX führt zu einem fast identischen Ergebnis wie die RFA, wenn der Mittelwert des Cadmiuminhalts betrachtet wird (Abbildung 44). Jedoch beträgt die Standardabweichung bei ersterer fast 0,1 g und bei letzterer kaum 0,01 g. Beide Analysegeräte konnten eine Abnahme des Cadmiums von anfänglichen 0,36 auf 0,17 g, das heißt auf zirka die Hälfte, detektieren.

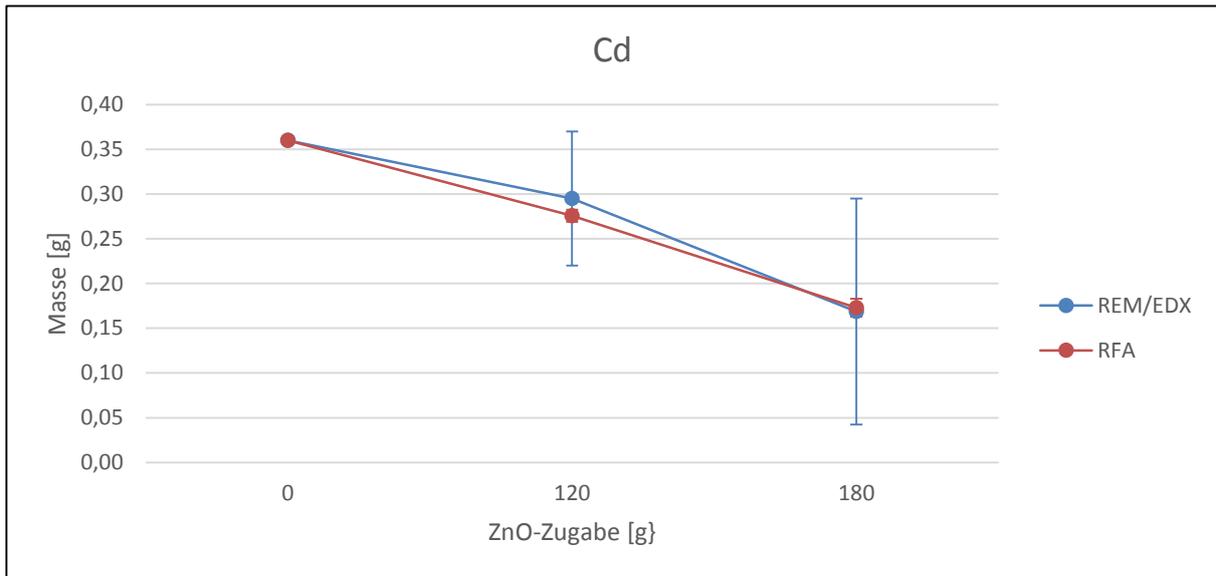


Abbildung 44: Vergleich der Ergebnisse zum Cd-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Auch bei Kupfer führen die zwei Messmethoden zu ähnlichen Resultaten (Abbildung 45). Während die EDX noch fast die Hälfte des Anfangswertes von 1,8 g erfasst, befinden sich laut RFA 0,7 g Cu in der Lösung. Doch laut beiden war es möglich, mehr als 50 % des Kupfers auszufällen.

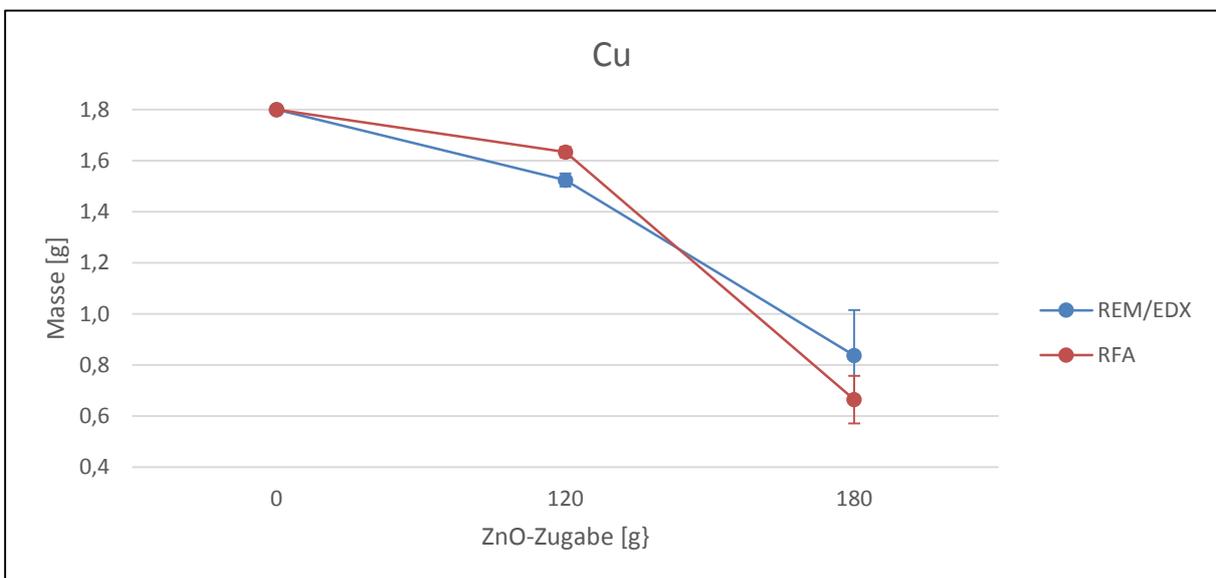


Abbildung 45: Vergleich der Ergebnisse zum Cu-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Die Abbildung 46 zeigt eine Abweichung der Ergebnisse des ersten Rückstands von zirka 0,15 g. Insgesamt konnten zwei Drittel des Galliums gefällt werden.

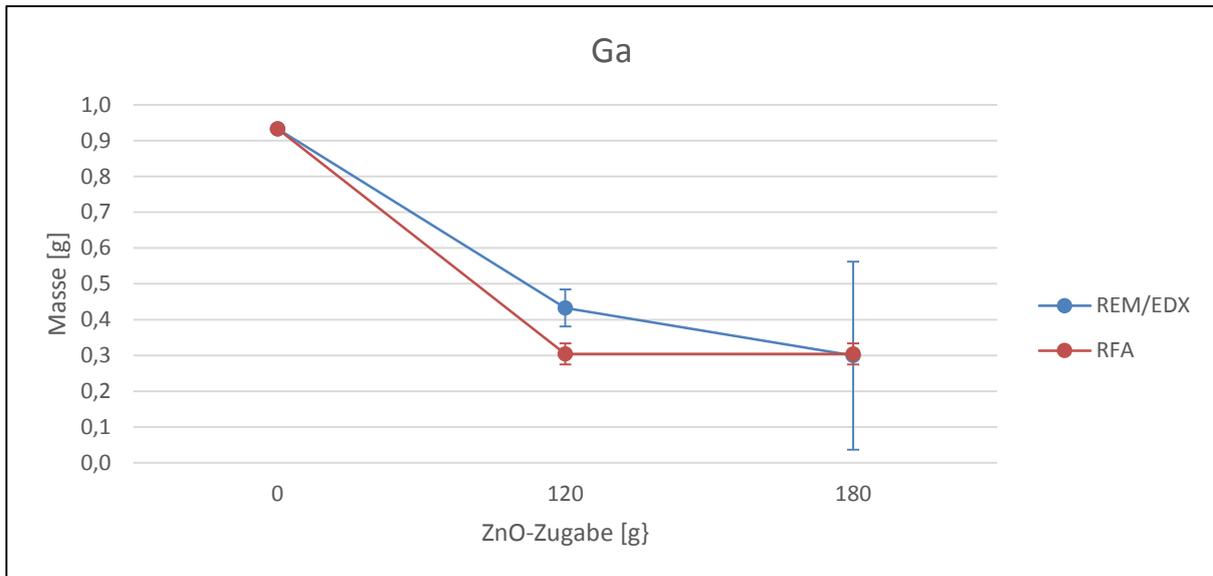


Abbildung 46: Vergleich der Ergebnisse zum Ga-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Auch bei diesem Versuch war es wieder möglich, Indium fast komplett aus der Lösung zu extrahieren (Abbildung 47). Der EDX zufolge beträgt der Wert in der Endlösung weniger als 0,1 g und laut RFA befindet sich kein Indium mehr in der Lösung.

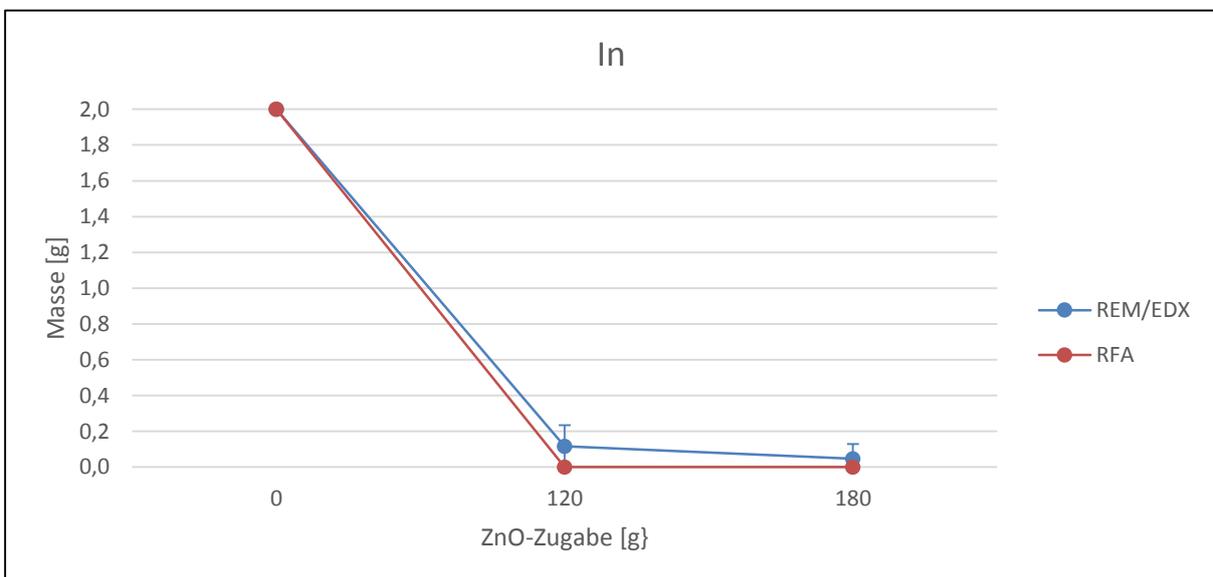


Abbildung 47: Vergleich der Ergebnisse zum In-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Bei dem Vergleich der EDX- und RFA-Ergebnisse des Elements Molybdän ergaben sich die größten Unterschiede (Abbildung 48). Bei dem ersten Fällungsschritt können laut EDX weniger als 0,2 g und laut RFA fast 0,4 g ausgefällt werden. Es befanden sich noch zirka 90 bzw. 70 % vom ursprünglichen Inhalt in der Lösung. Die Differenz der beiden Endwerte beträgt über 0,6 g.

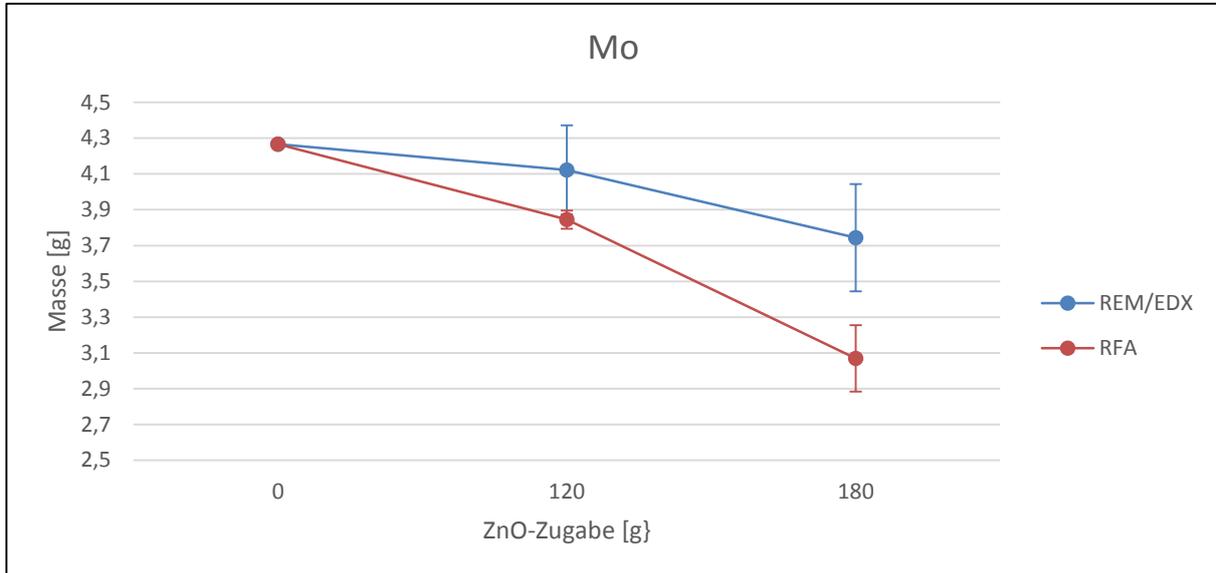


Abbildung 48: Vergleich der Ergebnisse zum Mo-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Die Abbildung 49 zeigt den Mittelwert des Seleninhalts während des Fällungsversuchs. Die Ergebnisse weisen einen ähnlichen Verlauf jedoch mit einer Differenz von 0,2 g auf. Im Rahmen des Versuchs war es möglich, von den anfänglichen 4,7 g Se 1–1,2 g im Feststoff zu gewinnen.

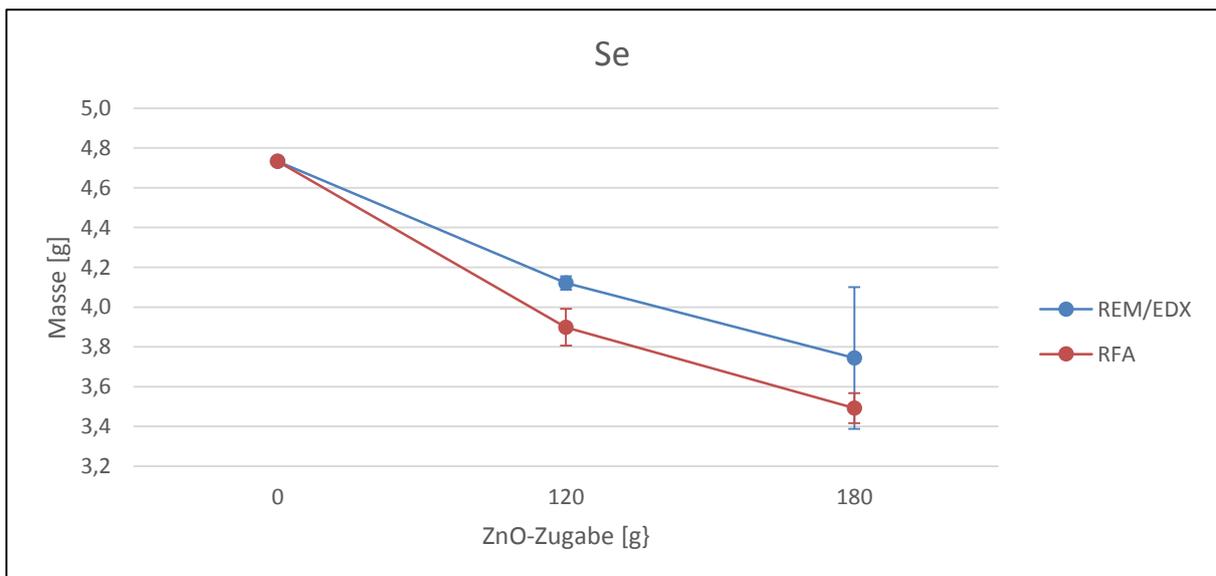


Abbildung 49: Vergleich der Ergebnisse zum Se-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Die Ergebnisse für Zink weisen eine signifikante Abweichung von 35 g auf (Abbildung 50). Statt der mittels EDX gemessenen 90 g befinden sich laut RFA nur noch 55 g Zink am Ende des Versuchs in der Lösung. Die Röntgenfluoreszenzanalyse detektiert im zweiten Rückstand einen wesentlich höheren Anteil an Zink und dies führt somit zu einem geringeren Wert in der Endlösung.

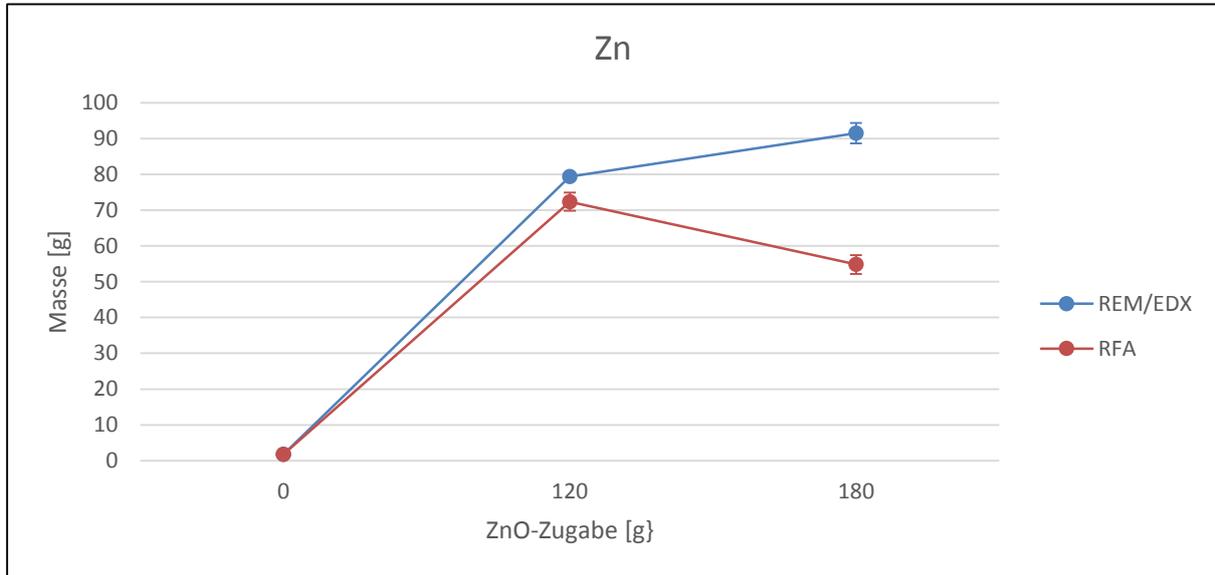


Abbildung 50: Vergleich der Ergebnisse zum Zn-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)

Die Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller Elemente, zuerst für REM/EDX und dann für RFA. Auch hier ist ersichtlich, dass der größte Unterschied bei Molybdän auftritt. Die Abweichungen bei den Ergebnissen der restlichen Elemente sind nur gering und basieren hauptsächlich auf den Messungenauigkeiten der Analysegeräte.

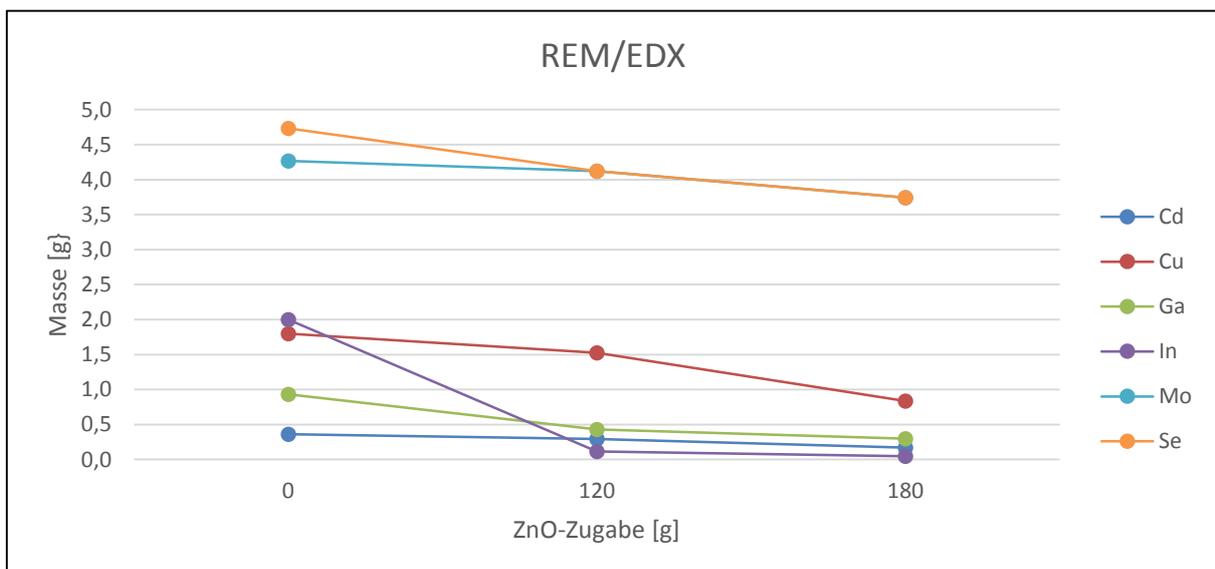


Abbildung 51: Ergebnisse aller Elemente aus der REM/EDX-Analyse, 700 ml

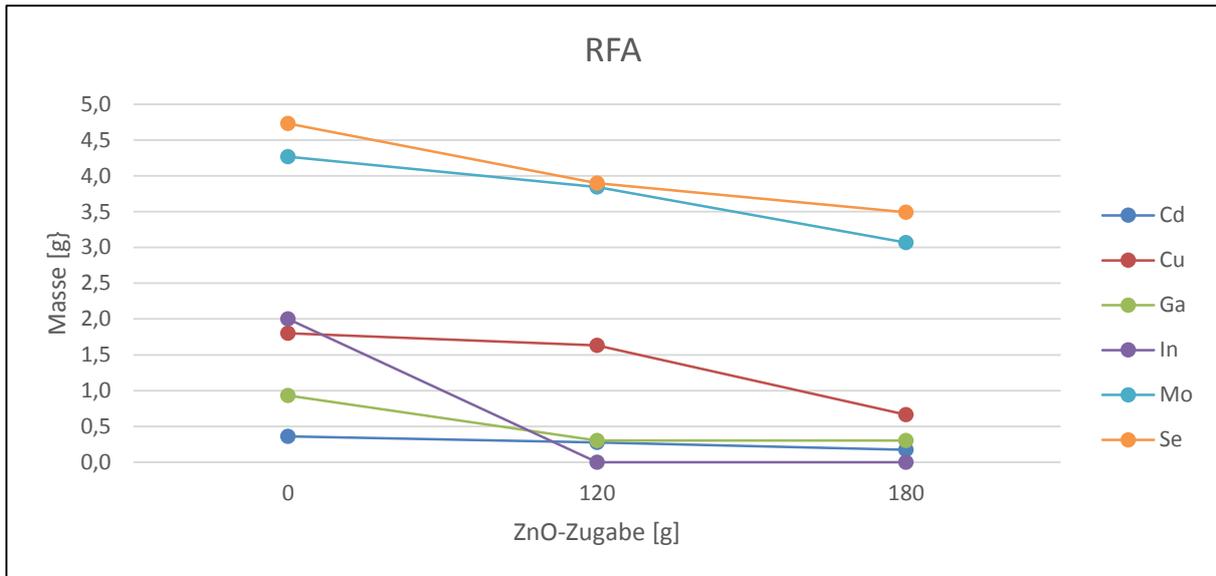


Abbildung 52: Ergebnisse aller Elemente aus der RFA-Analyse, 700 ml

Bei der dritten Versuchsreihe war es ebenfalls wie bei der zweiten möglich, Cadmium aus der Lösung zu separieren. Die Ergebnisse der RFA und der REM/EDX gleichen sich bei dem ersten Abtrennungsschritt, jedoch weichen sie beim zweiten stark voneinander ab (Abbildung 53). Die Standardabweichung bei der Analyse mittels Rasterelektronenmikroskop beträgt 0,6 g, während jener der RFA kleiner als 0,1 g ist.

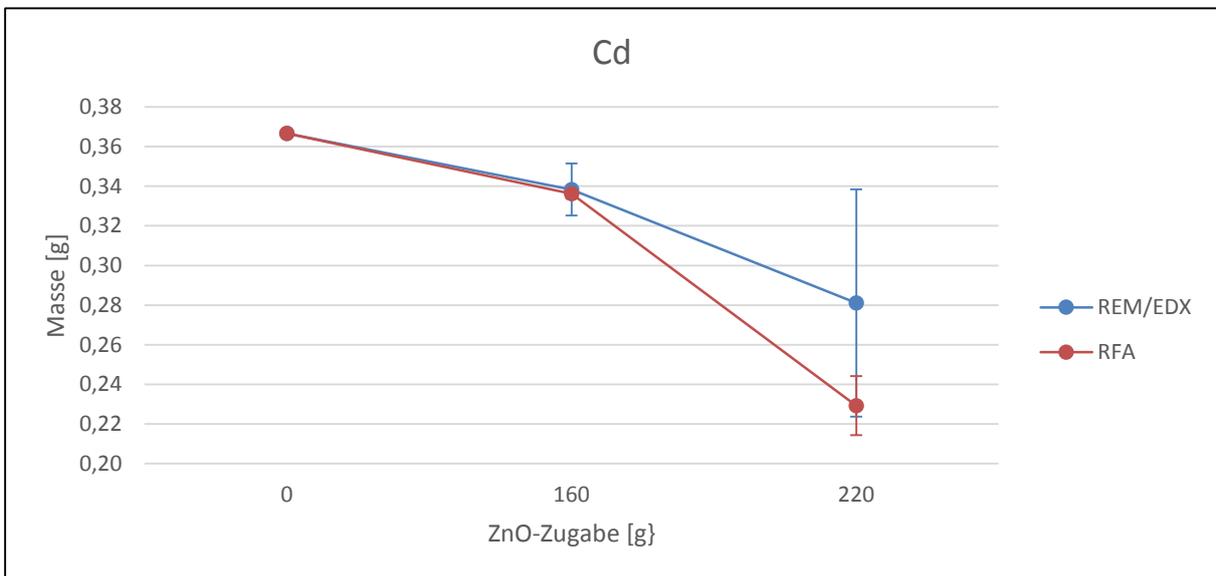


Abbildung 53: Vergleich der Ergebnisse zum Cd-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Die Ergebnisse der beiden Analysemethoden sind für Kupfer beinahe identisch (Abbildung 54). Aus der folgenden Grafik ist ersichtlich, dass beim zweiten Abtrennungsschritt wesentlich mehr als beim ersten ausgefällt werden kann. Der Wert in der Anfangslösung betrug zirka 1,8 g Cu und jener in der Endlösung nur noch 0,7–0,8 g. Somit ließen sich mehr als die Hälfte des Kupfers ausfällen.

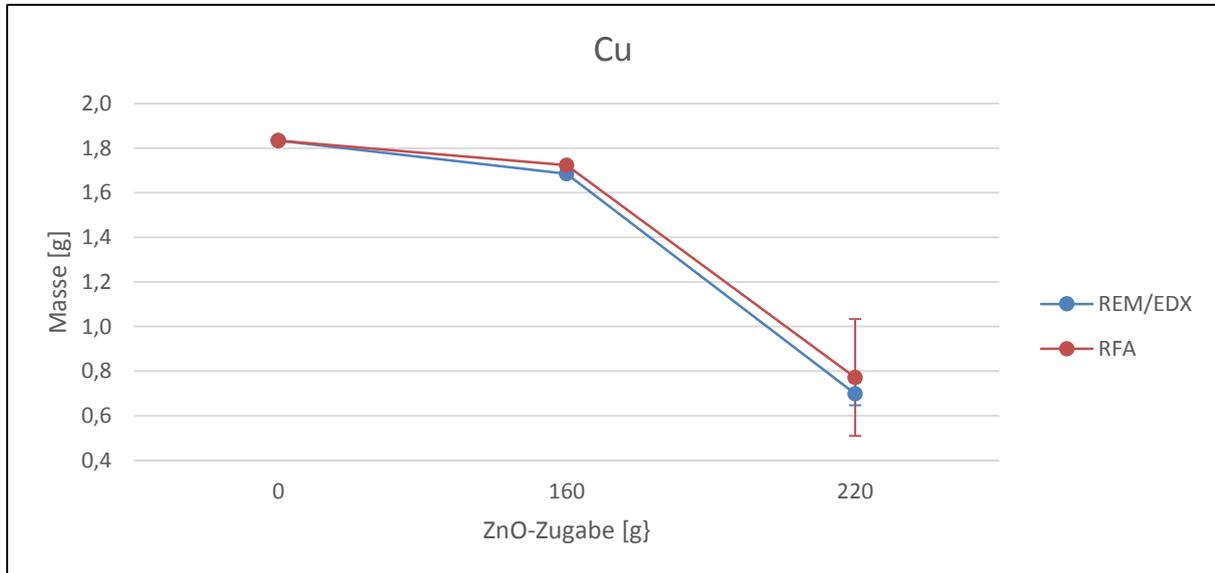


Abbildung 54: Vergleich der Ergebnisse zum Cu-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Die Abbildung 55 zeigt, dass von den anfänglichen 0,91 g Gallium über 0,75 g in den Rückstand übergangen. Die Ergebnisse von RFA und REM/EDX weichen nur beim ersten Abtrennungsschritt voneinander ab. Laut RFA wurden bei diesem Punkt 0,45 g und laut EDX mehr als 0,55 g ausgefällt.

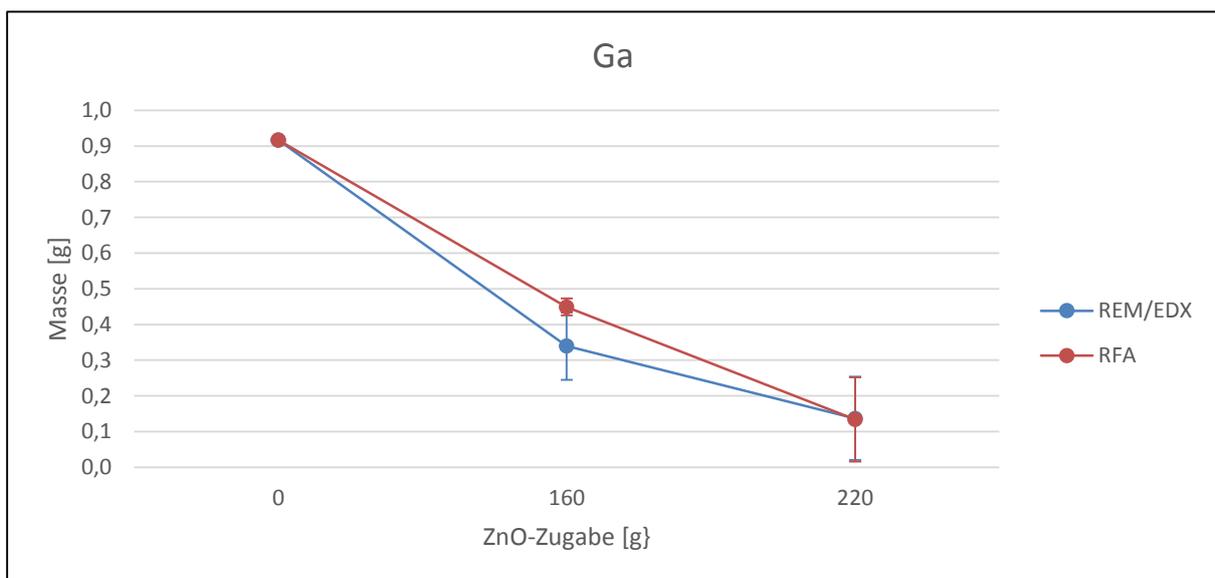


Abbildung 55: Vergleich der Ergebnisse zum Ga-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Bei den Versuchen konnte das gesamte Indium aus der Lösung durch Ausfällen entfernt werden (Abbildung 56). Beim ersten Abtrennungsschritt gelangten die anfänglichen 2,1 g In bereits vollständig in den Rückstand. Beide Analysengeräte haben die gleichen Resultate erbracht.

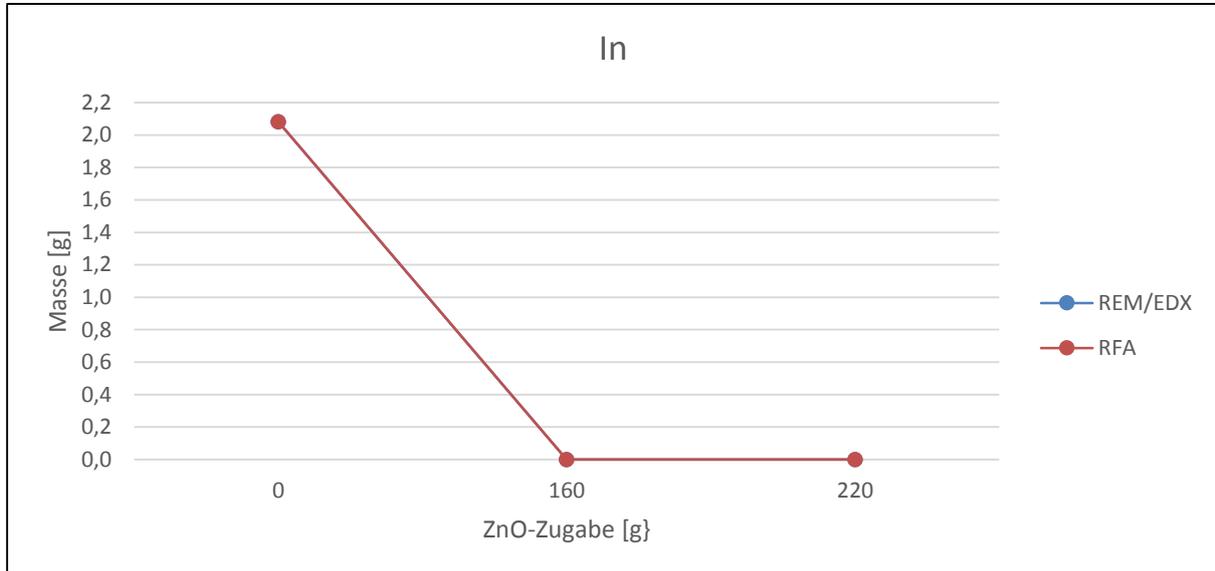


Abbildung 56: Vergleich der Ergebnisse zum In-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Aus Abbildung 57 ist ersichtlich, dass sich von dem in der Lösung enthaltenen Molybdän nur 1 g (EDX) bzw. 1,4 g (RFA) ausfällen ließen. Die Standardabweichung des Mittelwerts beim letzten Schritt beläuft sich auf fast 0,6 g für die RFA und auf 0,3 g bezüglich REM/EDX.

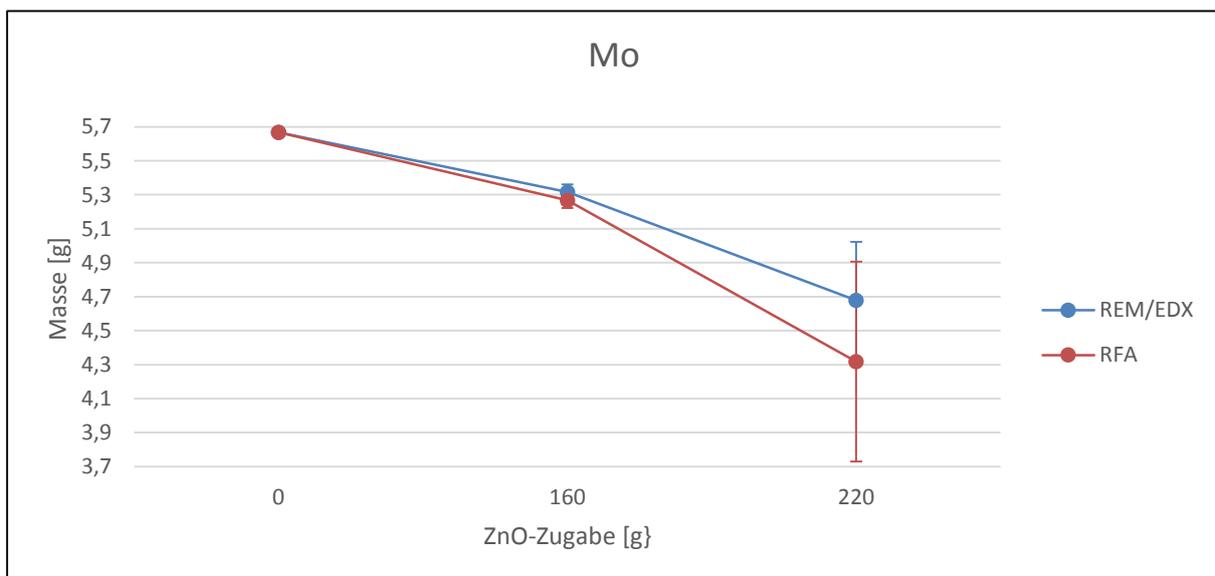


Abbildung 57: Vergleich der Ergebnisse zum Mo-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Die Abbildung 58 stellt die Seleninhalte dar, die mittels REM/EDX und RFA ermittelt wurden. Hier weichen die Werte stark voneinander ab, beim ersten Separationsschritt gelangten 0,7 g (EDX) bzw. 1,3 g (RFA) in den Rückstand, beim zweiten weitere 0,2 g sowie 0,3 g. Somit konnten laut EDX insgesamt 0,9 g und gemäß RFA über 1,6 g entfernt werden.

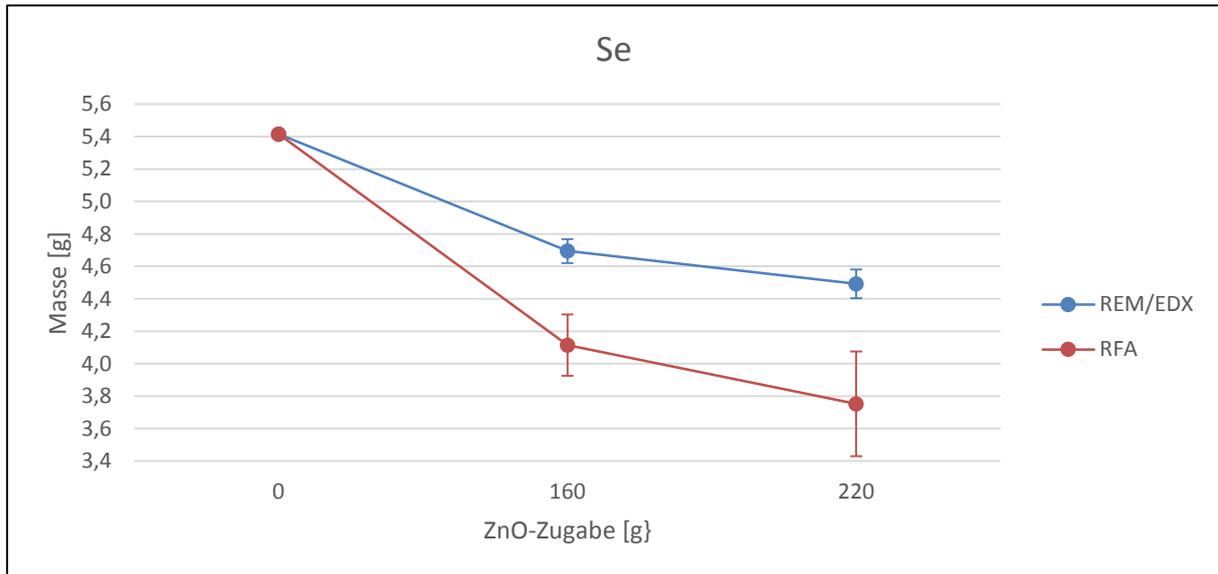


Abbildung 58: Vergleich der Ergebnisse zum Se-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Die Ergebnisse für Zink weisen eine signifikante Abweichung von mehr als 25 g auf (Abbildung 59), wie schon bei dem vorherigen Versuch (siehe Abbildung 49). Statt der mittels EDX gemessenen 135 g befinden sich laut RFA nur noch 110 g Zink am Ende des Versuchs in der Lösung. Die Röntgenfluoreszenzanalyse detektiert im zweiten Rückstand einen wesentlich höheren Anteil an Zink und dies führt somit zu einem geringeren Inhalt in der Endlösung.

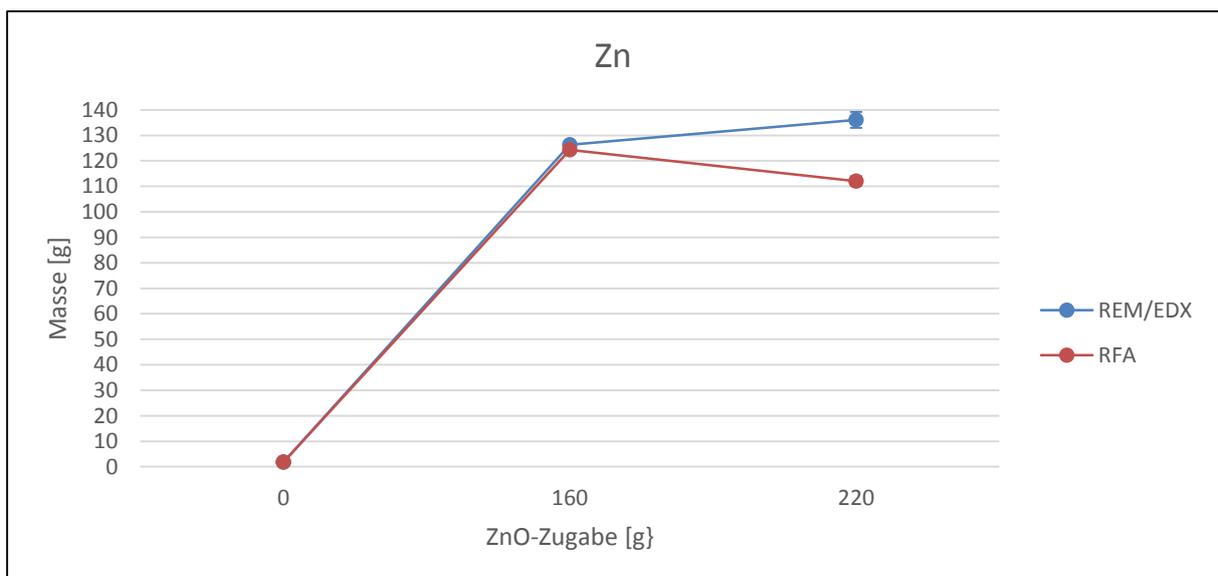


Abbildung 59: Vergleich der Ergebnisse zum Zn-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)

Die Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigen eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller Elemente, einerseits gemäß REM/EDX und andererseits bezüglich RFA. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass sich die größten Unterschiede bei den Massen von Selen und Molybdän befinden. Die Abweichungen bei den Resultaten der restlichen Elemente sind nur gering und basieren hauptsächlich auf den Messungenauigkeiten der Analysegeräte.

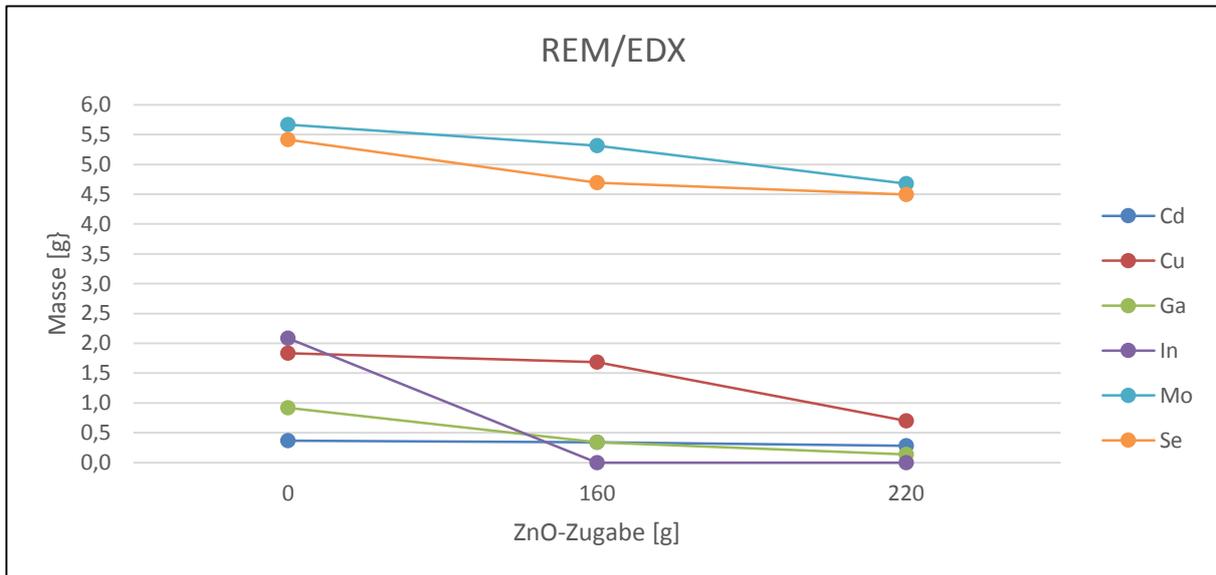


Abbildung 60: Ergebnisse aller Elemente aus der REM/EDX-Analyse, 1.000 ml

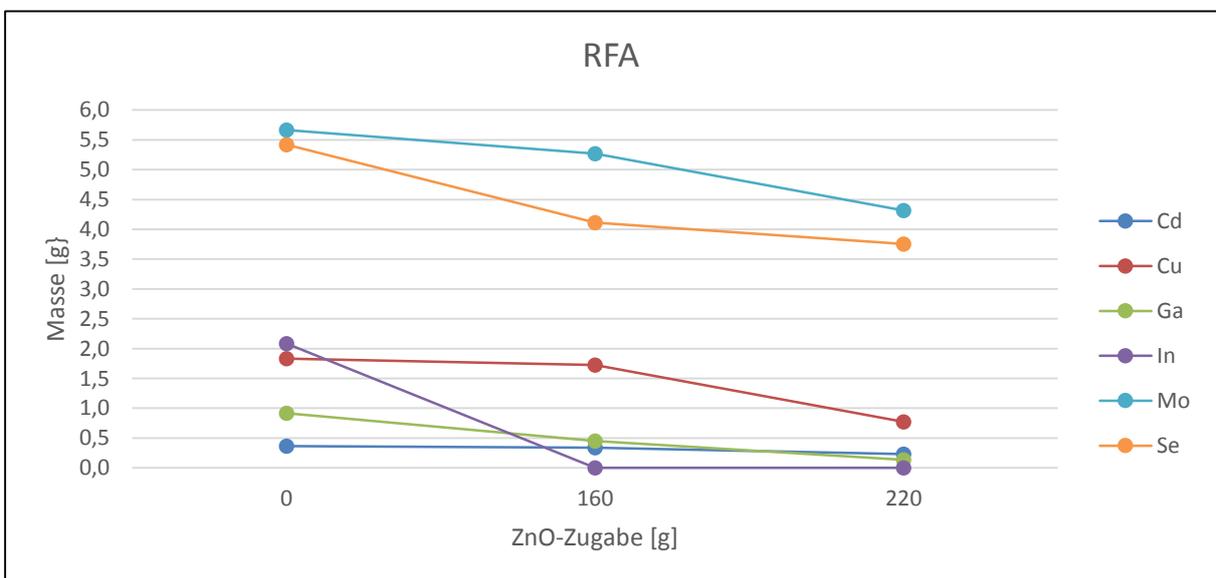


Abbildung 61: Ergebnisse aller Elemente aus der RFA-Analyse, 1.000 ml

Der Vergleich sämtlicher Ergebnisse lässt vermuten, dass eine Zugabe von Zinkoxid in kleineren Mengen und dafür in mehreren Schritten zu höheren Ausfällungsraten führt, als eine Zugabe in wenigen größeren Portionen und dafür weniger oft.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Sektor erneuerbarer Energiequellen zählen Photovoltaikanlagen zu den vielversprechendsten Technologien. Insbesondere Dünnschichtzellen gewinnen aufgrund ihrer zahlreichen Vorteile, wie einem niedrigen Energie- und Materialbedarf während der Herstellung als auch geringerer Produktionskosten immer mehr an Bedeutung.

Als Resultat der wachsenden Nachfrage steigen auch die Mengen an Alt-Modulen, welche einem adäquaten Recyclingprozess zuzuführen sind, um einerseits primäre Rohstoffquellen und andererseits immer knapper werdende Deponiekapazitäten zu schonen. Mit geeigneten Verfahren können die darin enthaltenden Metalle und andere Wertstoffe, wie Glas, gelöst, angereichert und rückgewonnen werden, um sie dann als Sekundärrohstoffe einzusetzen.

Eine Möglichkeit eines Recyclingschritts von CIGS-Modulen stellt die Fällung der Wertmetalle mit einer vorangegangenen Laugung dar. Diese ermöglicht es, die durch die Laugung in Lösung gebrachten Metalle der CIGS-Schicht als Feststoff von der Lösung einigermaßen selektiv abzutrennen, wie im Zuge von Experimenten in dieser Arbeit nachweisbar war.

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit kommt es zur Anwendung unterschiedlicher Anreicherungsvarianten von in CIGS-Dünnschichtmodulen enthaltenen Elementen. Einerseits wurden Fällungsversuche mit kleinen Zugabemengen von Zinkoxid und dafür in mehreren Schritten und andererseits Experimente mit größeren Anteilen und dafür in nur wenigen Schritten durchgeführt.

Zinkoxid wurde gewählt, da Zink unedler als die restlichen Elemente und bereits Bestandteil eines CIGS-Moduls ist. Dadurch kommt es zu keiner zusätzlichen Verunreinigung durch weitere Metalle in der Lösung. Aufgrund des durch die Lösung des Zinkoxids verursachten Säureverbrauchs steigt der pH-Wert der Lösung an und die Löslichkeitsgrenzen der jeweiligen Wertmetalle werden nach und nach überschritten. Dies führt dazu, dass sich unlösliche Verbindungen bilden, die anschließend abfiltriert werden können.

Der Vergleich aller Ergebnisse lässt vermuten, dass eine Zugabe von Zinkoxid in kleineren Mengen und dafür in mehreren Schritten zu höheren Ausfällungsraten führt, als eine Zugabe in größeren Anteilen und dafür weniger oft. Mit Zinkoxid als Fällungsmittel war es möglich, Indium fast vollständig von der Lösung abzutrennen. Das Element Selen ist am Ende kaum noch in der Lösung vorhanden. Von Kupfer und Gallium konnten jeweils über zwei Drittel als Rückstand extrahiert werden. Weniger effektiv war der Einsatz von ZnO bei Molybdän, hier ließ sich durchschnittlich die Hälfte ausfällen. Des Weiteren verblieb Cadmium nahezu vollständig in der Lösung.

Während der ersten Versuchsreihe kristallisierten sich signifikante Abtrennungsschritte für die einzelnen Elemente bei gewissen Mengen an Zinkoxid heraus. Diese vermuteten Schritte wurden mit weiteren Experimenten überprüft. Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich Zinkoxid als geeignetes Fällungsmittel für die Rückgewinnung der Metalle aus der Lösung eines CIGS-Moduls, welches zuvor gelaugt wurde, erwiesen hat.

Als nächste Stufe bei weiteren Forschungsaktivitäten sind die im Rückstand enthaltenen Metalle mit adäquaten Verfahren möglichst vollständig voneinander zu trennen. Darüber hinaus kann eine weitere Optimierung der Fällung noch eine Erhöhung der Trennschärfe bewirken. Dies würde die weiteren Prozessschritte wesentlich entlasten.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Tao, J. und S. Yu: Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141 (2015), 108-124.
- [2] Marwede, M. et al.: Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste – Current feasible processes. *Renewable Energy*, 55 (2013), 220-229.
- [3] Maurer, N.: Recycling von Photovoltaik-Modulen, Bakk-Arbeit, Montanuniversität Leoben (2015).
- [4] Berger, W. et al. : A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. *Resources, Conservation and Recycling*, 54 (2010), 711-718.
- [5] Rocchetti, L. und F. Beolchini: Recovery of valuable materials from end-of-life thin-film photovoltaic panels: Environmental impact assessment of different management options. *Journal of Cleaner Production*, 89 (2015), 59-64.
- [6] Fraunhofer-Institut für System und Innovationsforschung ISI: Kritische Rohstoffe in der EU. Online: http://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Downloads/Tercero_BGR-Rohstoffkonferenz2013.pdf?__blob=publicationFile&v=2 (Zugriff: 23.04.2016).
- [7] Wirtschaftskammer Österreich: Neue Liste der kritischen Rohstoffe und Implikationen für die Wirtschaft. Online: https://www.wko.at/Content.Node/Interessenvertretung/Standort-und-Innovation/2014-12_Kommentar_kritische_rohstoffe.pdf (Zugriff: 23.04.2016).
- [8] Jiang, J., D. Liang und Q. Zhong: Precipitation of indium using sodium tripolyphosphate. *Hydrometallurgy*, 106 (2011), 165-169.
- [9] Li, X. et al.: Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 156 (2015), 1-5.
- [10] Gupta, B. und A. Deep und P. Malik: Liquid-liquid extraction and recovery of indium using Cyanex 923. *Analytica Chimica Acta*, 513 (2004), 463-471.

- [11] Sawai, H. et al.: Selective recovery of indium from lead-smelting dust. *Chemical Engineering Journal*, 277 (2015), 219-228.
- [12] Zhan, L. et al.: Novel Recycle Technology for Recovering Rare Metals (Ga, In) from Waste Light-emitting Diodes. *Journal of Hazardous Materials*, 299 (2015), 388-394.
- [13] Bautista, R.G.: Processing to obtain high-purity gallium. *JOM*, 55 (2003), 23-26.
- [14] Fang, Z. und H.D. Gesser: Recovery of gallium from coal fly ash. *Hydrometallurgy*, 41 (1996), 187-200.
- [15] Xu, K. et al.: Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation. *Hydrometallurgy*, 86 (2007), 172-177.
- [16] Zhao, Z. et al.: Recovery of gallium from Bayer liquor: A review. *Hydrometallurgy*, 125-126 (2012), 115-124.
- [17] Puvvada, G.V.K.: Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants. *Hydrometallurgy*, 52 (1999), 9-19.
- [18] Ahmed, I.M., Y.A. El-Nadi und N.E. El-Hefny: Extraction of gallium(III) from hydrochloric acid by Cyanex 923 and Cyanex 925. *Hydrometallurgy*, 131-132 (2013), 24-28.
- [19] Dumortier, R., M.E. Weber und J.H. Vera: Removal and recovery of gallium from aqueous solutions by complexation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. *Hydrometallurgy*, 76 (2005), 207-215.
- [20] Chou, W.L. et al.: Removal of gallium(III) ions from acidic aqueous solution by supercritical carbon dioxide extraction in the green separation process. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008), 6-12.
- [21] Kinoshita, T. et al.: Solvent extraction of gallium with non-ionic surfactants from hydrochloric acid solution and its application to metal recovery from zinc refinery residues. *Separation and Purification Technology*, 37 (2004), 127-133.

- [22] Abisheva, Z.S. et al.: Effect of amine structure on gallium extraction from hydrochloric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 37 (1995), 393-399.
- [23] Lee, H.S. und C.W. Nam: A study on the extraction of gallium from gallium arsenide scrap. *Hydrometallurgy*, 49 (1998), 125-133.
- [24] Chen, W.T. et al.: Recovery of gallium and arsenic from gallium arsenide waste in the electronics industry. *Clean – Soil, Air, Water*, 40 (2012), 531-537.
- [25] Chen, W.S. et al.: Separation of gallium and copper from hydrochloric acid by D2EHPA. *Desalination and Water Treatment*, 54 (2015), 1452-1456.
- [26] Liu, J.S. et al.: Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin. *Hydrometallurgy*, 82 (2006), 137-143.
- [27] Gupta, B., N. Mudhar und I. Singh: Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation and Purification Technology*, 57 (2007), 294-303.
- [28] Zhang, X., G. Yin und Z. Hu: Extraction and separation of gallium, indium and thallium with several carboxylic acids from chloride media. *Talanta*, 59 (2003), 905-912.
- [29] Hirayama, N. et al.: Selective extraction of gallium from aluminium and indium using tripod phenolic ligands. *Talanta*, 53 (2001), 857-862.
- [30] Lee, M.S., J.G. Ahn und E.C. Lee: Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 63 (2002), 269-276.
- [31] Deutsches Kupferinstitut: Recycling von Kupferwerkstoffen. Online: <http://d-nb.info/1043823239/34> (Zugriff: 05.02.2015).
- [32] Silvas, F.P.C. et al.: Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. *Waste Management*, 46 (2015), 503-510.
- [33] Lambert, F. et al.: Copper leaching from waste electric cables by biohydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 76 (2015), 38-46.

- [34] Sastre, A.M. und F.J. Alguacil: Co-extraction and selective stripping of copper(II) and molybdenum (VI) using LIX 622. *Chemical Engineering Journal*, 81 (2001), 109-112.
- [35] Valenzuela, F.R. et al.: The solvent extraction separation of molybdenum and copper from acid leach residual solution of chilean molybdenite concentrate. *Minerals Engineering*, 8 (1995), 893-904.
- [36] Choi, Y.Y. et al.: Liquid-liquid equilibria, excess molar volume and deviations of the refractive indices at 298,15 K for mixtures of solvents used in the molybdenum extraction process. *Fluid Phase Equilibria*, 354 (2013), 59-65.
- [37] An, J.W. et al.: Production of high-purity molybdenum compounds from a Cu-Mo acid-washed liquor using solvent extraction. Part 2: Pilot and Plant operations. *Minerals Engineering*, 22 (2009), 1026-1031.
- [38] Palant, A.A., N.A. Iatsenko und V.A. Petrova: Solvent extraction of molybdenum (VI) by diisododecylamine from sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 48 (1998), 83-90.
- [39] Li, X. et al.: Co-extraction and selective stripping of vanadium (IV) and molybdenum(VI) from sulphuric acid solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *Separation and Purification Technology*, 86 (2012), 64-69.
- [40] Gustafsson, A.M.K., M.R.S. Foreman und C. Ekberg: Recycling of high purity selenium from CIGS solar cell waste materials. *Waste Management*, 34 (2014), 1775-1782.
- [41] Hou, X. et al.: Kinetics of leaching selenium from Ni-Mo ore smelter dust using sodium chlorate in a mixture of hydrochloric and sulfuric acids. *Hydrometallurgy*, 104 (2010), 76-80.
- [42] Kois, J. et al.: Electrochemical etching of copper indium diselenide surface. *Thin Solid Films*, 515 (2007), 5871-5875.
- [43] Mortimer, C.E. und U. Müller: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag (2003).

- [44] Sattler, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH (2001).
- [45] Hägg, G.: Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie. Basel: Springer Basel AG (1960).
- [46] Moezzi, A., A.M. McDonagh und M.B. Cortie: Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. Chemical Engineering Journal, 185-186 (2012), 1-22.
- [47] Hadis, M. und Ö. Ümit: Zinc Oxide – Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2009).

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer CIGS-Zelle	3
Abbildung 2: Kritische Rohstoffe aus EU-Sicht (2014).....	4
Abbildung 3: Materialzusammensetzung eines CIGS-Moduls	6
Abbildung 4: Industriequalitäten von Zinkoxid.....	30
Abbildung 5: Richardson-Ellingham-Diagramm für Zink und Kohlenstoff	36
Abbildung 6: Einfluss von Temperatur und Gaszusammensetzung auf den Partialdruck von Zn(g) [46]	37
Abbildung 7: Erster Fällungs-Tastversuch der gelaugten PV-Module	42
Abbildung 8: Auflösung des Selens in 10%iger und 60%iger Schwefelsäure.....	47
Abbildung 9: Synthetische Lösung zum Beginn und nach der Auflösung der Feststoffe	47
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Fällung mit Zinkoxid.....	48
Abbildung 11: Übersicht der insgesamt ausgeführten Fällungsversuche	49
Abbildung 12: Suspension gemäß Tabelle 7, die am Versuchsende resultierte	51
Abbildung 13: Versuchslösung vor und nach der letzten ZnO-Zugabe	51
Abbildung 14: Chargenverlauf der dritten Lösung vor der ersten ZnO-Zugabe bis nach der zweiten	52
Abbildung 15: Filtration mittels Glasfritte und Wasserstrahlpumpe	53
Abbildung 16: Rückstände 3 bis 20 aus der Fällung einer Charge der ersten Lösung	53
Abbildung 17: Spektrum eines Rückstands gemäß REM/EDX	54
Abbildung 18: Rückstand vor und nach dem Glühen zur möglichst vollständigen Umwandlung in Oxide.....	54
Abbildung 19: Elementverteilung des Tastversuchs zur Fällung nach vorheriger Laugung von PV-Modulen	55
Abbildung 20: Cd-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse	56
Abbildung 21: Mittelwert und Standardabweichung des Cd-Inhalts der Lösung	56
Abbildung 22: Cu-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse	57
Abbildung 23: Mittelwert und Standardabweichung des Cu-Inhalts der Lösung	57
Abbildung 24: Ga-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse	58
Abbildung 25: Mittelwert und Standardabweichung des Ga-Inhalts der Lösung.....	58
Abbildung 26: In-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse	59
Abbildung 27: Mittelwert und Standardabweichung des In-Inhalts der Lösung	59
Abbildung 28: Mo-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse	60
Abbildung 29: Mittelwert und Standardabweichung des Mo-Inhalts der Lösung	60
Abbildung 30: Se-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse.....	61
Abbildung 31: Mittelwert und Standardabweichung des Se-Inhalts der Lösung	61
Abbildung 32: Zn-Inhalt der Lösung als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse.....	62

Abbildung 33: Mittelwert und Standardabweichung des Zn-Inhalts der Lösung	62
Abbildung 34: Metallinhalte der Lösung des 1. Versuchs als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse.....	63
Abbildung 35: Metallinhalte der Lösung des 2. Versuchs als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse.....	63
Abbildung 36: Metallinhalte der Lösung des 3. Versuchs als Funktion der zugegebenen Zinkoxidmasse.....	64
Abbildung 37: Cd-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen.....	65
Abbildung 38: Cu-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen.....	65
Abbildung 39: Ga-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen	66
Abbildung 40: In-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen	66
Abbildung 41: Mo-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen	67
Abbildung 42: Se-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen.....	67
Abbildung 43: Zn-Verteilung der beiden Versuche auf die jeweiligen Fraktionen	68
Abbildung 44: Vergleich der Ergebnisse zum Cd-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)	69
Abbildung 45: Vergleich der Ergebnisse zum Cu-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)	69
Abbildung 46: Vergleich der Ergebnisse zum Ga-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml).....	70
Abbildung 47: Vergleich der Ergebnisse zum In-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml).....	70
Abbildung 48: Vergleich der Ergebnisse zum Mo-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml).....	71
Abbildung 49: Vergleich der Ergebnisse zum Se-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)	71
Abbildung 50: Vergleich der Ergebnisse zum Zn-Inhalt (REM/EDX und RFA, 700 ml)	72
Abbildung 51: Ergebnisse aller Elemente aus der REM/EDX-Analyse, 700 ml	72
Abbildung 52: Ergebnisse aller Elemente aus der RFA-Analyse, 700 ml	73
Abbildung 53: Vergleich der Ergebnisse zum Cd-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)	73
Abbildung 54: Vergleich der Ergebnisse zum Cu-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)	74
Abbildung 55: Vergleich der Ergebnisse zum Ga-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)	74
Abbildung 56: Vergleich der Ergebnisse zum In-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml).....	75
Abbildung 57: Vergleich der Ergebnisse zum Mo-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml).....	75
Abbildung 58: Vergleich der Ergebnisse zum Se-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml)	76
Abbildung 59: Vergleich der Ergebnisse zum Zn-Inhalt (REM/EDX und RFA, 1.000 ml).....	76
Abbildung 60: Ergebnisse aller Elemente aus der REM/EDX-Analyse, 1.000 ml	77
Abbildung 61: Ergebnisse aller Elemente aus der RFA-Analyse, 1.000 ml	77

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung einer CIGS-Zelle	3
Tabelle 2: Darstellung unterschiedlicher Delaminierungsprozesse mit Vor- und Nachteilen ..	7
Tabelle 3: Übersicht von Entmantelungs- und Separationsprozessen für PV-Module.....	9
Tabelle 4: Separations- und Anreicherungsprozesse für in PV-Modulen enthaltene Metalle	10
Tabelle 5: Erforderliche Volumina für Lösungen mit unterschiedlichen Massenanteilen	44
Tabelle 6: Erforderliche Einwaage bei 10-facher Konzentration und 1 l Gesamtlösung (inkl. 1/10 H ₂ O ₂).....	46
Tabelle 7: Zugabemengen des Zinkoxids in 20 Schritten zu 250 ml Lösung	50
Tabelle 8: Zugabemengen des Zinkoxids in drei Schritten zu 250 ml Lösung	50
Tabelle 9: Zugabemengen des Zinkoxids in drei Schritten zu 700 ml Lösung.....	50
Tabelle 10: Zugabemengen des Zinkoxids in zwei Schritten zu 1.000 ml Lösung.....	51