

Große Materialmengen – zerstörungsfrei charakterisiert

Christian SEGEBADE, Silke ENGELMANN, Bundesanstalt f. Materialforschung und –
prüfung, Berlin

Kurzfassung. Zwei Methoden wurden zur analytischen Charakterisierung großer Materialmengen angewandt: Photonenaktivierung mit Bremsstrahlung aus einem 35 MeV - Elektronenlinearbeschleuniger sowie Röntgenfluoreszenzspektrometrie nach unterschiedlichen Verfahren: Nuklidangeregte Fluoreszenz für die Vor-Ort-Untersuchung von Feststoffproben, speziell unter erschwerten (beengten) Umgebungsbedingungen, röhrenangeregte kontinuierliche Spektrometrie von Flüssigkeits- und Feststoffströmen sowie von Einzelproben vor Ort. Die Geräte sind von Stromversorgung unabhängig und somit variabel einsetzbar. Zwei Anwendungsbeispiele werden hier diskutiert: Elektronikabfall und Abfall- und Aufarbeitungsprodukte von Solarmodulen. Die Verfahren sind in einem weiten Messbereich anwendbar (Erfassung von Spuren- bis zu den Hauptbestandteilen). Vergleichsmessungen im Rahmen der Verfahrensvalidierung lt. ISO 17025 haben im Fall der Solarmodule eine zufriedenstellende Richtigkeit der Ergebnisse nachgewiesen, während die Anwendung auf Elektronikabfall teilweise noch unbefriedigende Ergebnisse erzielte.

Einführung

Bei der Untersuchung von Materialien, insbesondere bei der Analytik, ist man heutzutage meist bestrebt, kleine Mengen zu betrachten, so z.B. in der Materialanalytik in immer kleineren Materialproben immer kleinere Konzentrationen an Komponenten nachzuweisen. Im Gegensatz dazu ist es vielfach nötig, große Mengen zu charakterisieren. Ein Beispiel hierfür ist der Abfall von elektrischen und elektronischen Geräten, der allein in Europa jährlich in Quantitäten von mehr als zehn Megatonnen anfällt, mit rapide steigender Tendenz. Die einschlägigen EU – Richtlinien (z.B. WEEE[1], RoHS[2], IPPC[3]) schreiben zum Schutz der Umwelt weitestmöglichen, in vielen Fällen totalen Verzicht auf Endlagerung vor. Auch der ökonomische Aspekt (z.B. Ressourcenschonung) ist zu beachten (siehe Kyoto-Protokoll[4]). Für die effiziente und richtlinienkonforme Behandlung derart großer Stoffmengen ist die Kenntnis der Gehalte an Schad- sowie Nutzkomponenten unabdingbar. Ein anderes Beispiel ist die Abfallbehandlung von Solarmodulen. Zwar ist das Aufkommen an Abfall hier noch vergleichsweise gering, jedoch ebenfalls im Wachsen begriffen. Zur durchschnittlichen Einsatzdauer einer Solarzelle gibt es noch keine gesicherten Daten; man geht von ca. 25 Jahren aus. Besonders problematisch sind die Solarzellen auf Verbindungshalbleiterbasis. Das hier verwendete Konvertermaterial (CdTe oder CIS) ist einerseits kostspielig, andererseits extrem toxisch, so dass sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen eine vollständige Wiederverwertung geboten ist.

Die bei den jeweiligen Aufbereitungsverfahren auftretenden Stoffströme müssen fortlaufend untersucht werden. Die dafür verwendeten Verfahren müssen folgende Forderungen erfüllen:

- Sie müssen große Materialmengen erfassen können;
- Sie müssen zerstörungsfrei und ohne Verwendung von chemischen Prozessen durchführbar sein;

Zusätzlich bei kontinuierlich arbeitenden Verfahren:

- Sie müssen mit hoher Geschwindigkeit ablaufen und eine schnell reagierende Prozesssteuerung ermöglichen, so dass eventuellen Abweichungen (insbesondere Schadstoffemissionen in die Umwelt) sofort begegnet werden kann;
- Sie müssen robust und mobil einsetzbar sein.

Zwei Methoden wurden in dieser Studie verwendet. *Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie* für die Prozessüberwachung und -steuerung und *Photonenaktivierung* für die chargenweise Untersuchung sowie zur Qualitätskontrolle.

Untersuchungsmethoden

1 - Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie beruht auf folgendem Prinzip[5]:

Das Prüfmaterial wird hochenergetischer Strahlung ausgesetzt (Röntgenstrahlung, Gammastrahlung, geladene Teilchen, z.B. Protonen). Dabei werden Elektronen in der Hülle des zu bestimmenden Elements zu Energiesprüngen angeregt, wobei charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird. (Röntgenfluoreszenz; s. Bild 1 u. 2)

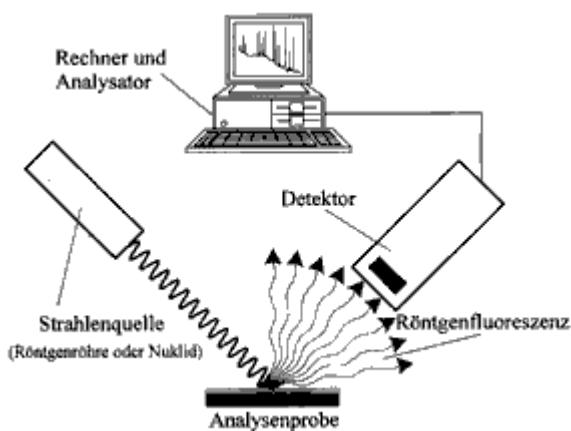


Bild 1: Prinzip der Röntgenfluoreszenz

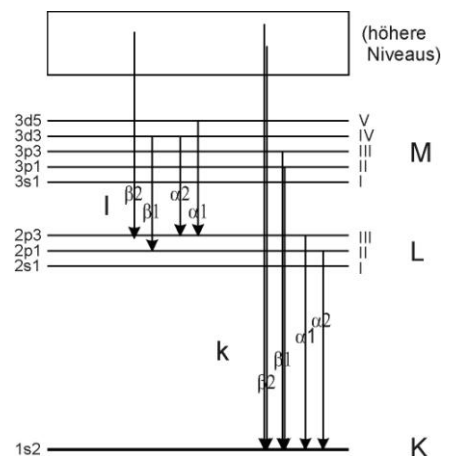


Bild 2: Energiesprünge der angeregten Elektronen

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist eine Standardmethode für die quantitative und qualitative Analyse von flüssigen, pulverförmigen und festen Proben. Sie arbeitet zerstörungsfrei und weitgehend unabhängig von der chemischen Bindung der Elemente. Zur Anregung der Probe benutzt man eine Röntgenröhre, bei der durch das Beschleunigen von Elektronen auf eine Metallanode Bremsstrahlung erzeugt wird, oder ein Radionuklid. Als Detektor wird eine Halbleiterdiode verwendet (Bild 3b) Die Komponenten für den Versuchsaufbau sind in Bild 3 dargestellt. Die qualitative Auswertung des Spektrums geschieht durch die Bestimmung der Energie der Spektrallinien. Die Konzentrationen der Komponenten werden anhand der jeweiligen Linienintensitäten bestimmt.

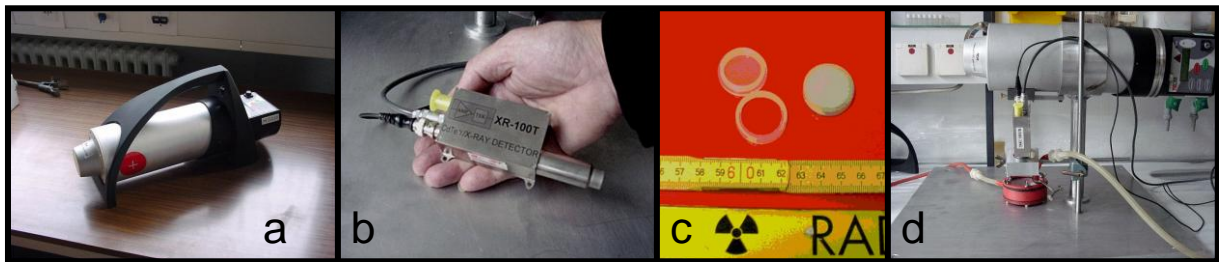


Bild 3: Röntgenröhre (a), Detektor (b) Messküvette für Pulverproben(c), Aufbau zur Messung im Fließprozess (d)

Da die Energieabstände der Hüllenelektronen konstant und charakteristisch für das jeweilige Element sind, ist die Röntgenfluoreszenz linienförmig (spektral) verteilt (siehe Bild 4).

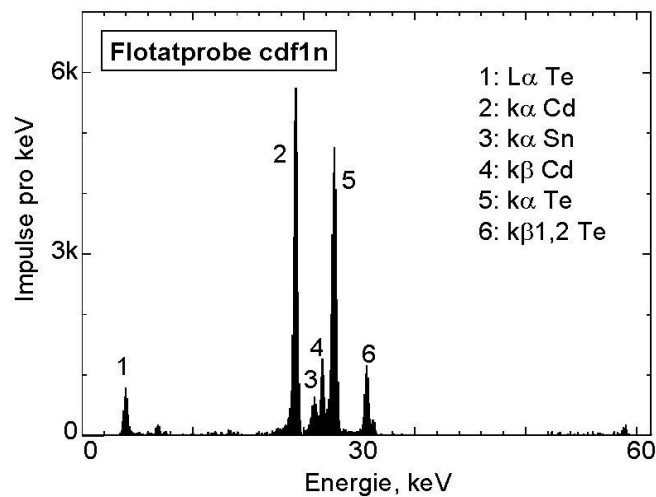


Bild 4: Fluoreszenzspektrum einer CdTe-haltigen Flotatprobe

Mit dem in Bild 3d dargestellten Messaufbau soll eine kontinuierliche Charakterisierung der unterschiedlichen Materialströme im Wiederaufarbeitungsprozess von verbrauchten Solarmodulen realisiert werden (Bild 5).

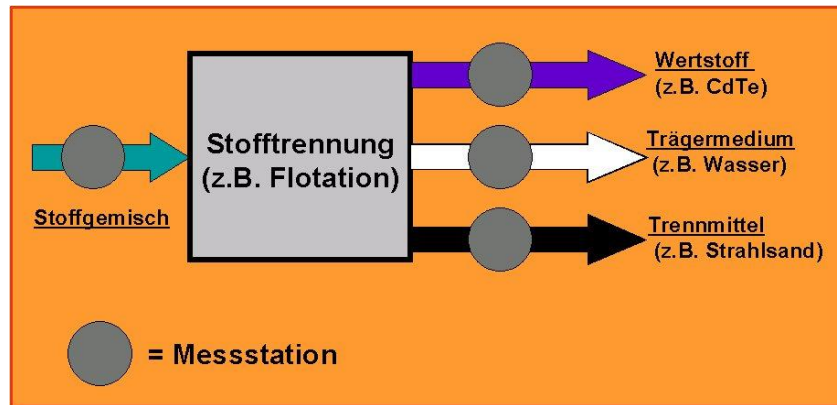


Bild 5: Einsatz des Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Analyse der bei der Wiederaufbereitung von Solarmodulen auftretenden Stoffströme

2 - Photonenaktivierung

Die Aktivierungsanalyse ist das einzige analytische Verfahren, das auf Kernreaktion beruht. Die Analysenprobe wird mit energiereichen Partikeln (Neutronen, Photonen, geladene Teilchen) bestrahlt, wobei durch eine nukleare Reaktion der getroffene Atomkern verändert wird. In den meisten Fällen ist das Produkt radioaktiv.

Beim Zerfall dieser Atome wird radioaktive Strahlung freigesetzt. Art und Energie dieser Strahlung sind charakteristisch für das Atom. So können die bestrahlten Elemente mit Hilfe einer geeigneten Strahlenspektroskopie analysiert werden. In den meisten Fällen wird die Gamma-Strahlung verwendet. Im vorliegenden Fall wurden die Analysenproben mit Röntgenstrahlung aus einem Elektronenlinearbeschleuniger (s. Bild 6a) aktiviert. Dann wird die entstandene Radioaktivität wie bei der Röntgenfluoreszenzspektroskopie mit einem Halbleiterspektrometer gemessen[6]; s. Bild 6b. Die Auswertung des Spektrums wird wie oben beschrieben vorgenommen.

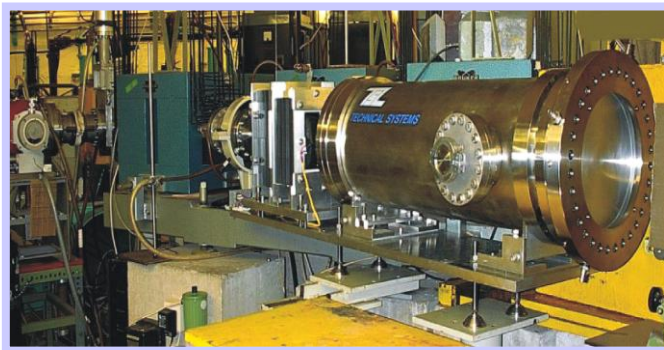


Bild 6a: Elektronenlinearbeschleuniger der BAM

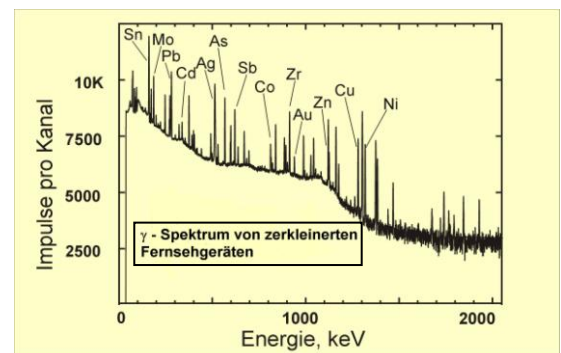


Bild 6b: γ -Spektrum von Elektronikschrott nach Aktivierung mit 30 MeV - Bremsstrahlung

Der Beschleuniger der BAM ist mit einem Strahlführungssystem ausgerüstet, mit dem ein homogenes Bremsstrahlungsfeld mit großem Volumen erzeugt werden und so ein großes Probenvolumen erfasst werden kann[7] (Bild 7).

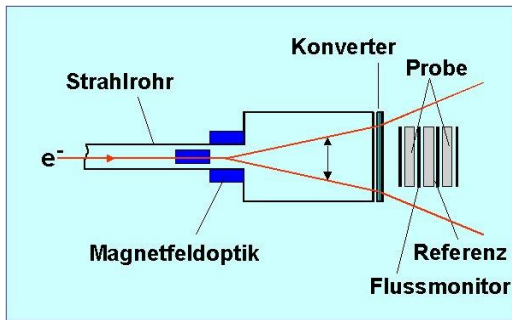


Bild 7a: Erzeugung eines homogenen Bremsstrahlungsfelds, schematisch



Bild 7b: Probe mit großem Volumen (ca. 1,6 l)

Experimentelles

1 – Elektronikschrott

Im Fall des Elektronikschrotts durchläuft das Material nur *eine* Vorverarbeitungsstufe, das Zerkleinern. Dies kann mit unterschiedlichen Methoden ausgeführt werden und zu verschiedenen Partikelgrößen führen; normalerweise liegen sie im Bereich von 1-5 cm (s. Bild 8). Eventuelle Glaskomponenten liegen meist in kleineren Korngrößen vor, ca. 0,5 bis 5 mm.



Bild 8: Zerkleinerte Leiterplatten

Eine repräsentative Probenahme im sonst üblichen Massebereich von einigen 100 mg bis zu einigen Gramm ist nicht möglich. Daher müssen entweder sehr viele Proben oder eine sehr große Probe untersucht werden. Die kontinuierliche Messung mit der Röntgenfluoreszenzspektroskopie ist problematisch, da mit dieser Methode nur eine oberflächenschicht bis zu einigen Mikrometer Dicke erfasst werden kann. Um dennoch ein repräsentatives Messergebnis zu erzielen, muss eine große Menge des Materials vom anregenden Strahl erfasst werden. Hierfür wird der Strahl der Anregungsquelle so ausgeblendet, dass am Probenort ein großflächiger Brennfleck erzeugt wird.

Zur Qualitätskontrolle werden Stichproben im Kilogramm-Bereich mit Photonaktivierung untersucht (s. Bild 7a u. 7b)

2 – Solarmodule

In Bild 9 ist der „Lebenszyklus“ eines Solarmoduls auf der Basis von Verbindungshalbleitern (z.B. CdTe) dargestellt. Außer der hier diskutierten Sandstrahlmethode kann der Wertstoff auch mit anderen Verfahren vom Glasträger getrennt werden. In jedem Fall ist die Wertstofffraktion mit anderen Materialien verunreinigt und muss daher eine oder mehrere weitere Reinigungsstufen durchlaufen.

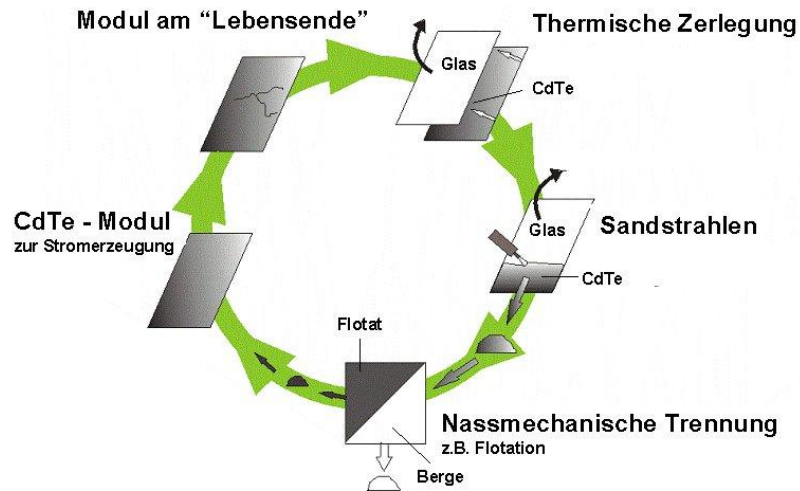


Bild 9: „Lebenszyklus“ eines Solarmoduls auf CdTe – Basis

Die nassmechanische Stofftrennung (Flotation) ist in diesem Fall besonders geeignet, da sie ohne die Gefahr einer Schadstoffemission in die Umwelt ausgeführt werden kann und wenig Energie erfordert[8]. Die Stoffmischung (Bild 10) wird in eine wässrige Lösung von speziellen Schaumbildnern und Sammlern überführt. Dann wird feinblasiger Schaum durch Luftzufuhr und intensives Verrühren erzeugt.



Bild 10: Sandstrahlabrieb

Zur Stofftrennung wird der Effekt genutzt, dass feinkörnige Substanzen bevorzugt an den Luftblasen sorbiert werden. Das Cadmiumtellurid liegt extrem feinkörnig vor; so wird es mit den Blasen an die Flüssigkeitsoberfläche transportiert („Flotat“), während die anderen Stoffe (Strahlsand, Glasabrieb etc.) zum Gefäßboden sinken („Berge“)[8]. Der hiermit erzielbare Reinheitsgrad ist bei Weitem nicht ausreichend für den Einsatz bei der Herstellung neuer Solarmodule (s.u. Tab. 2); so müssen noch weitere Reinigungsschritte folgen, die an dieser Stelle nicht diskutiert werden sollen. Die so entstehenden Stoffströme werden kontinuierlich im Durchflussverfahren auf den CdTe – Gehalt geprüft (s. Bild 5). Die Qualitätskontrolle erfolgt durch Analyse von Stichproben mit anderen Methoden (Aktivierung; atomspektroskopische Methoden).

Ergebnisse und Diskussion

1 - Elektronikschrott

Eine ausgewählte Charge von zerkleinerten Fernsehgeräten wurde zum Methodenvergleich innerhalb des Methodvalidierungsprozesses eingesetzt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzspektroskopie, der Photonenaktivierung und der Neutronenaktivierung (ausgeführt von P. Bode, Universität Delft[9]) zusammengestellt. Die teilweise signifikanten Abweichungen sind auf die extrem inhomogene Verteilung einiger Komponenten zurückzuführen. So liegen z.B. Drähte, Leiterbahnen etc. zuweilen in größeren Zusammenballungen vor, die sich beim Zerkleinerungsprozess nicht oder nur unvollkommen auftrennen lassen. Dahingegen sind die Ergebnisse der Glaskomponenten (z.B. Zirkon, Barium, Cer) in recht guter Übereinstimmung, da das Glas (meist aus Bildröhren) nach der Zerkleinerung in kleinerer Korngröße vorliegt und demzufolge homogener verteilt ist.

Tabelle 1: Vergleich der Messergebnisse von Elektronikschrott; Werte in $\mu\text{g/g} \pm 1\sigma$ – Standardabweichung (rel.-%) oder wie angegeben; *n.n.: nicht nachgewiesen

Element	RF-Spektrom.	Photonenakt.	Neutronenakt.
Natrium %	$5,0 \pm 18$	$4,8 \pm 16$	$4,6 \pm 3,0$
Kalium %	$5,05 \pm 6$	n.n.*	$5,22 \pm 3,3$
Calcium	630 ± 5	652 ± 6	n.n.
Titan	192 ± 18	183 ± 13	n.n.
Mangan	168 ± 12	151 ± 14	n.n.
Eisen	440 ± 8	387 ± 25	675 ± 14
Nickel	144 ± 14	134 ± 20	n.n.
Kupfer %	$7,7 \pm 4$	$4,8 \pm 9$	$5,36 \pm 8,3$
Zink %	$0,155 \pm 7$	$0,167 \pm 16$	$0,162 \pm 3,8$
Brom	701 ± 6	689 ± 5	$719 \pm 1,4$
Strontium %	$3,72 \pm 8$	$3,97 \pm 9$	$3,55 \pm 11$
Zirkonium %	$0,210 \pm 6$	$0,197 \pm 5$	$0,196 \pm 9,8$
Silber	29 ± 16	14 ± 28	$25,7 \pm 8,4$
Zinn %	$0,13 \pm 7$	$0,127 \pm 5$	$0,122 \pm 35$
Antimon %	$0,233 \pm 9$	$0,226 \pm 8$	$0,247 \pm 1,1$
Barium %	$4,1 \pm 12$	$4,15 \pm 11$	$4,5 \pm 2$
Cer %	$0,22 \pm 8$	$0,23 \pm 16$	$0,218 \pm 2,8$
Blei %	$0,095 \pm 6$	$0,107 \pm 10$	n.n.

2 – Solarmodule

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Methodvalidierung[10] im Vergleich mit anderen Messmethoden bzw. in anderen Laboratorien erzielt wurden. Da hier, anders als im Fall des Elektronikschrotts, das Material feiner gekörnt ist und mehrere Vorverarbeitungsschritte durchlaufen hat, sind die Ergebnisse weitaus konsistenter als im obigen Fall.

Tabelle 2: Vergleich der Messergebnisse einer typischen Flotatprobe (8 Teilproben); Werte in Masse-%
*Optische Emissionsspektrometrie mit gekoppeltem Ar – Plasma

Probe	RF-Spektrom.	Photonenaktivierung	ICP-OES*
F1	7,16	7,08	7,22
F2	7,15	7,07	7,17
F3	7,07	7,16	6,77
F4	7,09	7,17	6,83
F5	7,08	7,11	6,77
F6	7,09	7,23	6,86
F7	7,14	7,20	7,13
F8	6,99	7,00	7,12
Mittel	7,10±0,06	7,13±0,08	6,98±0,19
1σ rel.%	0,78	1,07	2,8

Tabelle 3: Vergleich der Messergebnisse einer typischen Bergeprobe (8 Teilproben); Werte in Masse-%
*s. Tab. 2

Probe	RF-Spektrom.	Photonenaktivierung	ICP-OES*
B1	0,90	0,95	0,91
B2	0,94	0,98	0,94
B3	0,94	0,92	0,94
B4	0,96	0,97	0,95
B5	0,94	0,98	0,95
B6	0,93	0,97	0,96
B7	0,94	0,95	0,94
B8	0,95	0,95	0,94
Mittel	0,94±0,014	0,96±0,02	0,94±0,02
1σ rel.%	1,5	2,1	1,5

Schlussfolgerung

Die beschriebene Methode zur zerstörungsfreien analytischen Charakterisierung großer Materialmengen eignet sich gut für die Prozessüberwachung und –kontrolle bei der Aufarbeitung von verbrauchten Solarmodulen auf Verbindungshalbleiterbasis. Bei der Anwendung auf Elektronikschrott muss noch einige Entwicklungsarbeit geleistet werden; insbesondere müssen wegen der teilweise extremen Inhomogenität des Materials noch größere Massen erfassbar sein, schätzungsweise im Bereich von einigen zehn Kilogramm.

Referenzen

- [1] European Union Directive on Waste Electrical and Electronical Equipment, 2002/96/EC (WEEE)
- [2] European Union Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronical Equipment, 2002/95/EC (RoHS)
- [3] European Union Council Directive 96/61/EC Integrated Pollution and Prevention Control (IPPC)
- [4] Kyoto-Protocol to the United Nations Framework Convention of Climate Change, 11. 12. 1997, Kyoto, Japan
- [5] Jenkins, R.: *Einführung in die Röntgenspektroskopie*, Verl. Heydin, Rheine (Westfahlen), 1977
- [6] Segebade, C.; Weise, H.-P.; Lutz, G.J., *Photon Activation Analysis*, Walter de Gruyter & Co. Berlin-New York 1988
- [7] Görner, W., Alber, D., Berger, A., Haase, O., Monse, G. und Segebade, Chr., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 263 (2005), 791-796
- [8] Loge, K., *Voruntersuchungen zur Entwicklung eines nassmechanischen Aufbereitungsverfahrens für Alt-CdTe Photovoltaik-Module*, Berlin. Technische Universität, Fachbereich Abfallwirtschaft Institut für Technischen Umweltschutz. (Diss. 2004)
- [9] Bode, P., Lakmaker, P., van Aller, P. und Blaauw, M., *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998), 10
- [10] Engelmann, S.: *Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse im Recyclingprozess von Solarmodulen – Eine Verfahrensvalidierung*, Bundesanstalt Für Materialforschung und –prüfung, Berlin (Qualifikationsarbeit 2007)