



Innovationsforum Recyclingregion Harz

28. August 2024, Hochschule Harz

Mit welchen Problemen ist beim Einsatz von aufbereitetem Recyclingglas aus Solarmodulen in der Glasschmelze zu rechnen und welche Scherbenqualität braucht diese Industrie zur Einsparung von Energie und Emissionen?

Dirk Diederich



Gliederung

- **IGR**
- **Glasrecycling**
- **Siliziumbasierter Solarmodulaufbau**
- **Laborschmelzen mit Recyclingmaterialien von siliziumbasierten Photovoltaikmodulen**
- **Zusammenfassung**



IGR Institut für Glas- und Rohstofftechnologie GmbH





Wir sind ein unabhängiges und neutrales Institut

für alle Belange rund ums Glas...



...und seit September 2022 im neuen Gebäude...



Das Team



...Glasklar in Analytik und Beratung...





Im Labor



Präparation



Nasschemie



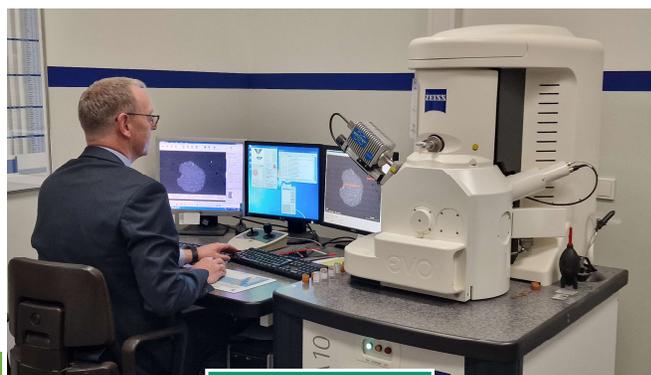
Mikroskopie



ICP-OES



Glas-
schmelze



REM-EDX



FT-IR,
UV-VIS,
UV-VIS-IR

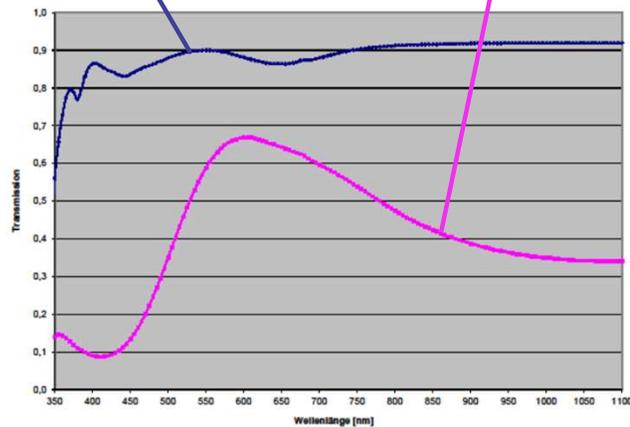


IGR – unsere allgemeinen Dienstleistungen

- Chemische Glas- und Rohstoffanalysen, inklusive Spurenelemente mit der ICP- OES,
- Schwermetallanalysen,
- OH- und Bor-Analysen,
- Physikalische Glasuntersuchungen wie Dichte, Homogenität, Viskosität, Blasen, Gispn und Farbe,
- Glasfehleranalysen z.B. Einschlüsse, Schlieren und Cat-Scratches sowie Bruchanalysen u.a. mit der REM-EDX,
- Fundstücke wie Glas und Kunststoffe in Lebensmitteln u.a. mit der FT-IR und Mikroanalytik,
- Blaseninhaltsanalysen sowie Interpretation,
- Beständigkeitsanalysen (Griß, Säure, Lauge, Innenoberflächen nach ISO 4802-2, explizit auch für Flachgläser),
- Spülmaschinenbeständigkeit von Gegenständen (Haushaltswaren) nach DIN EN 12875,
- Migrationsanalysen sowie Korrosionsanalysen (Verwitterungsgrad),
- Fe²⁺- und Redoxzahlanalysen von geschmolzenem Glas sowie Farbschlieren im Braunglas,
- inklusive CSB- Bestimmung von Altglas,
- Schwermineralnachweise z.B. Korund aber auch Schwermetalle z.B. Blei in Rohstoffen und Recyclingglas,
- Glasbeschichtungen (HEV, KEV und Innenvergütung),
- Volumenbestimmungen und Ausschankmaße,
- Forschung, Glasentwicklungen und Beratungen,
- Rohstoffbeschaffung z.B. Scherben sowie sehr eisenarme Sande und Kalkstein.

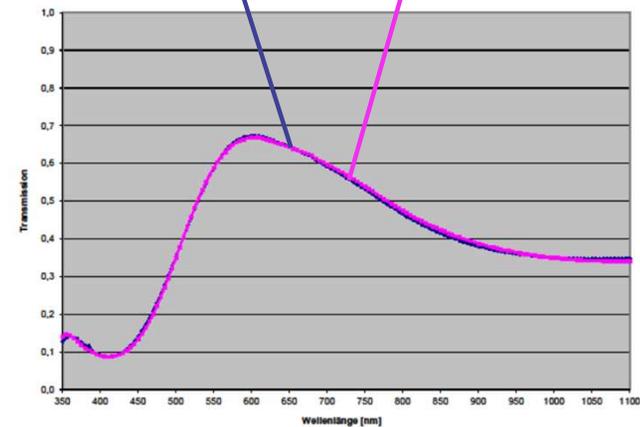
Aus der Farbanalyse des Glases und der chemischen Glasanalyse können in wenigen Minuten die farbgebenden polyvalenten Elemente incl. Kohlegeblb sowie der Redoxzustand kalkuliert werden

Simuliertes Spektrum



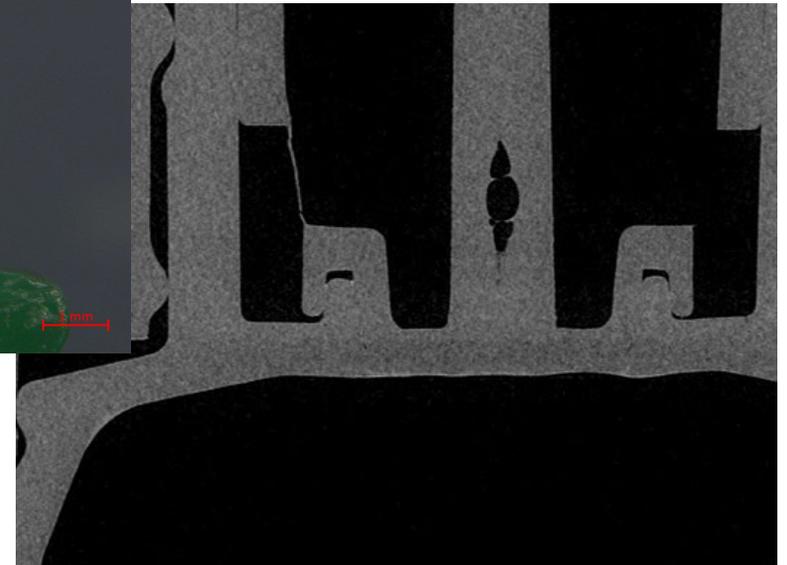
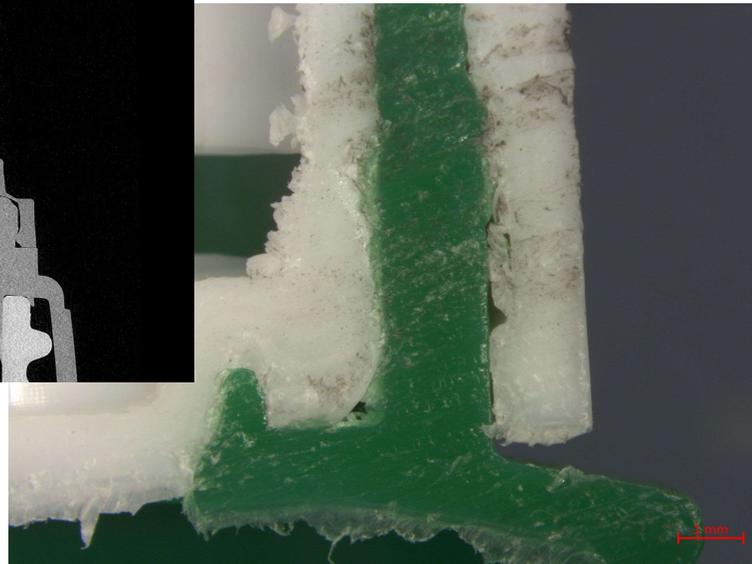
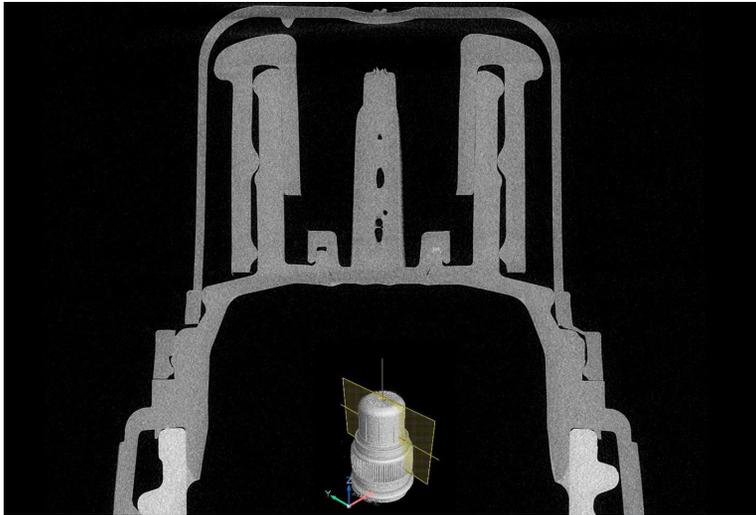
Spektrum

Gefittet



gefittetes Spektrum (hier für ein untypisches Braunglas)

- nass-chemische Analyse: $\text{Fe}^{2+} = 79,8 \%$
- Gefittet $\text{Fe}^{2+} = 81 \%$

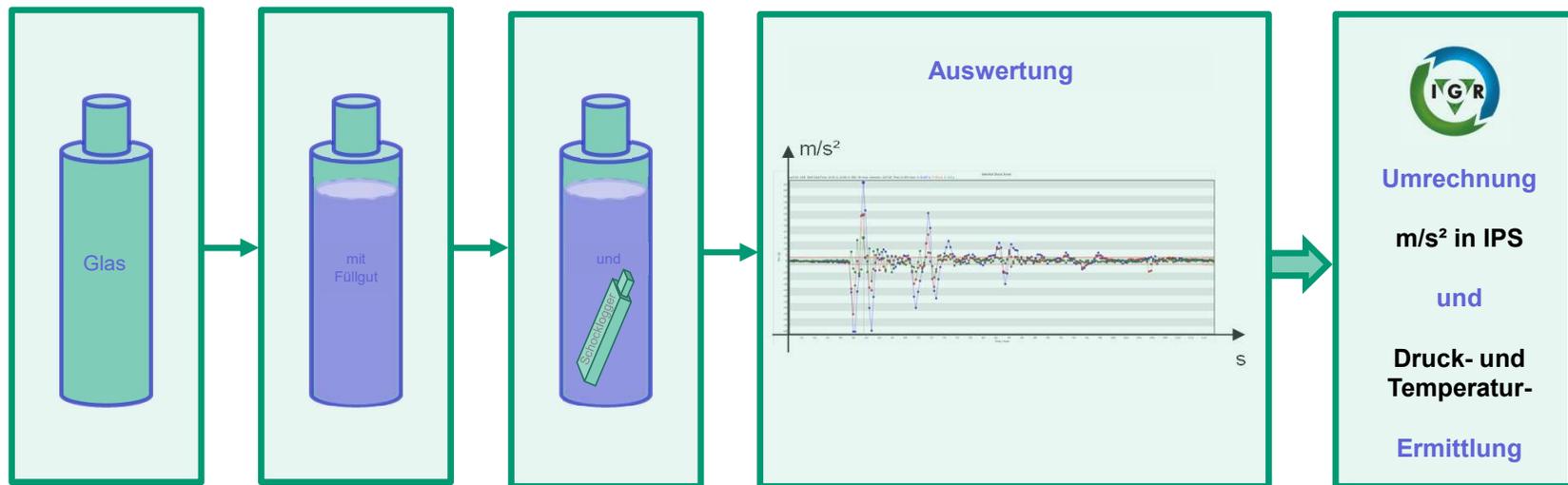


Undichtigkeiten



Dienstleistungen – Optimierung der Abfülllinien

Neu von IGR-entwickelter Schocklogger zur Prüfung der Glasstabilität



Emissionshandel – Volkswirtschaft und Klimaschutz

Ermittlung der Emissionsfaktoren von Rohstoffen und Scherben
z.B. Kalk, Dolomit als t CO₂ / t Rohstoff

- Reines Glasgemenge ohne Fremdscherben und ohne Schmelzenergie 193 kg CO₂/t Glas*
- Glasgemenge in der Flachglasindustrie mit Eigenscherben und mit Schmelzenergie 530 kg CO₂/t Glas*
- Glasgemenge in der Behälterglasindustrie mit ca. 70% Gesamtscherben und mit Schmelzenergie 287 kg CO₂/t Glas*
- Glasgemenge in der Behälterglasindustrie mit ca. 70% Gesamtscherben und ohne Schmelzenergie 64 kg CO₂/t Glas*



Entwicklung von neuen Rohstoffen durch Recycling



Reifenpyrolyse:
Koks



**Meerwasser-
entsalzung:**
CO₂-freies
Natrumcarbonat
und Wasserstoff



**Zerkleinerung
und Reinigung:**
Glas



Entkalkung:
Calciumcarbonat



Entschwefelung:
Sodaschlacke



Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018



Deutsche
Akkreditierungsstelle
D-PL-20043-01-00



Sachverständiger

Zur Person: Herr Dirk Diederich

**ist am 28. Januar 2020
als Sachverständiger für
Industrielle Glastechnologie
(Herstellung, Analytik und Qualitätssicherung)**

gemäß § 36 GewO und der Sachverständigenordnung der Industrie- und Handelskammer Hannover vereidigt worden.



Industrie- und Handelskammer
Hannover

**Glas-Sachverständiger
Dirk Diederich**





Gegenprobensachverständiger

Zur Person: Herr Dirk Diederich

ist seit dem 08.05.2023

**als Gegenprobensachverständiger für den Bereich
„Identifizierung und Charakterisierung von Fremdkörpern wie
Glas, Kunststoffe, Metall und sonstige Materialien“**

gemäß § 43 Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) durch das
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
zugelassen.

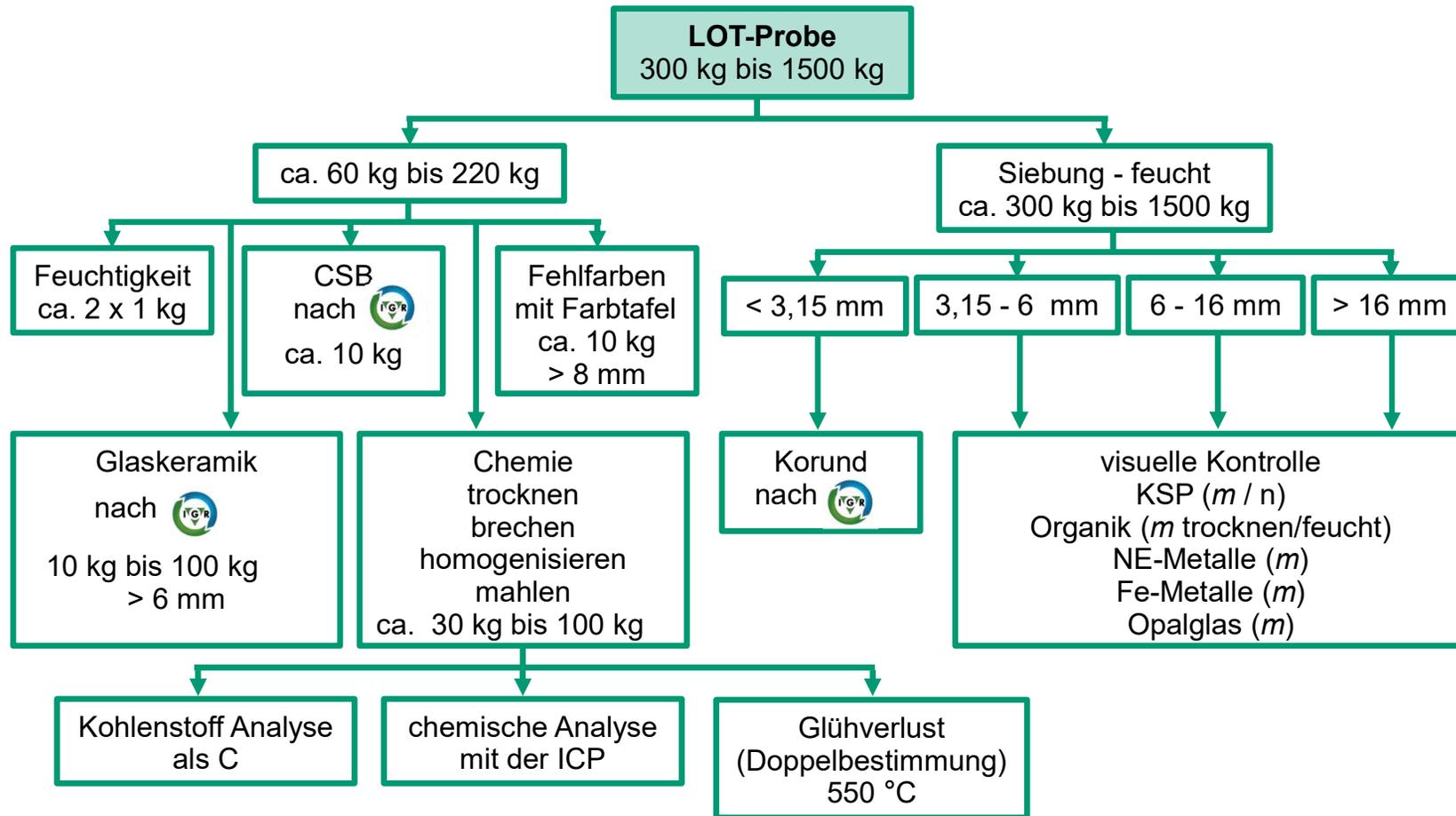


Glasrecycling





Unsere Analysenmethoden



Externe Qualitätssicherung, um den Anforderungen der Lebensmittelkonzerne gerecht zu werden



Maximal zulässige Verunreinigung

- Anteil Keramik, Steine, Porzellan (KSP) \leq 20 g/t
- Anteil NE - Metalle \leq 3 g/t
- Anteile Fe - Metalle \leq 2 g/t
- Glaskeramikteile gesamt \leq 15 g/t
- Anteillose organische Stoffe \leq 300 g/t
- Feuchtigkeit \leq 2 %
- Schwermetalle Σ = Pb, Hg, Cd, Cr(VI) \leq 200/250 ppm
 \leq 100 ppm (USA)
- Italienischer Grenzwert für KSP \leq 40 g/t P
 \leq 100 g/t KS



Mögliche Trenntechniken für Solarmodule

-  **1. Mechanische Trennung:** Dies beinhaltet das Zerkleinern der Solarmodule in kleinere Teile durch Schneiden, Brechen oder Schreddern. Nach der Zerkleinerung können die einzelnen Komponenten wie Glas, Metalle und Kunststoffe voneinander getrennt werden.
-  **2. Thermische Trennung:** Bei dieser Methode werden die Solarmodule thermisch behandelt, um die verschiedenen Materialien zu trennen. Dies kann durch Erhitzen auf hohe Temperaturen erfolgen, wodurch die Materialien unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen und sich trennen lassen.
-  **3. Chemische Trennung:** Chemische Prozesse können verwendet werden, um die verschiedenen Materialien in den Solarmodulen zu trennen. Dies kann durch Lösungsmittel-Extraktion, Ätzen oder andere chemische Reaktionen erfolgen, die die Bindungen zwischen den Materialien aufbrechen.
-  **4. Wasserstrahl Trennung:** Beim Wasserstrahlschneiden wird ein gebündelter Wasserstrahl mit hoher Geschwindigkeit verwendet, um Materialien zu durchtrennen. Je nach den spezifischen Anforderungen kann dem Wasserstrahl auch ein abrasives Material wie beispielsweise feines Sandkorn zugesetzt werden, um die Schneidleistung zu erhöhen.
-  **5. Elektrostatische Trennung:** Diese Methode nutzt die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Materialien in den Solarmodulen aus, um sie zu trennen. Durch Anlegen von elektrischen Feldern können die Materialien entsprechend ihrer Ladung oder Leitfähigkeit voneinander getrennt werden.
-  **6. Recyclingtechnologien:** Es werden auch spezialisierte Recyclingtechnologien entwickelt, die eine effiziente und umweltfreundliche Trennung und Wiederverwertung der Materialien in Solarmodulen ermöglichen. Dazu gehören innovative Verfahren wie die Verwendung von Lösungsmitteln, Mikroorganismen oder enzymatischen Prozessen.

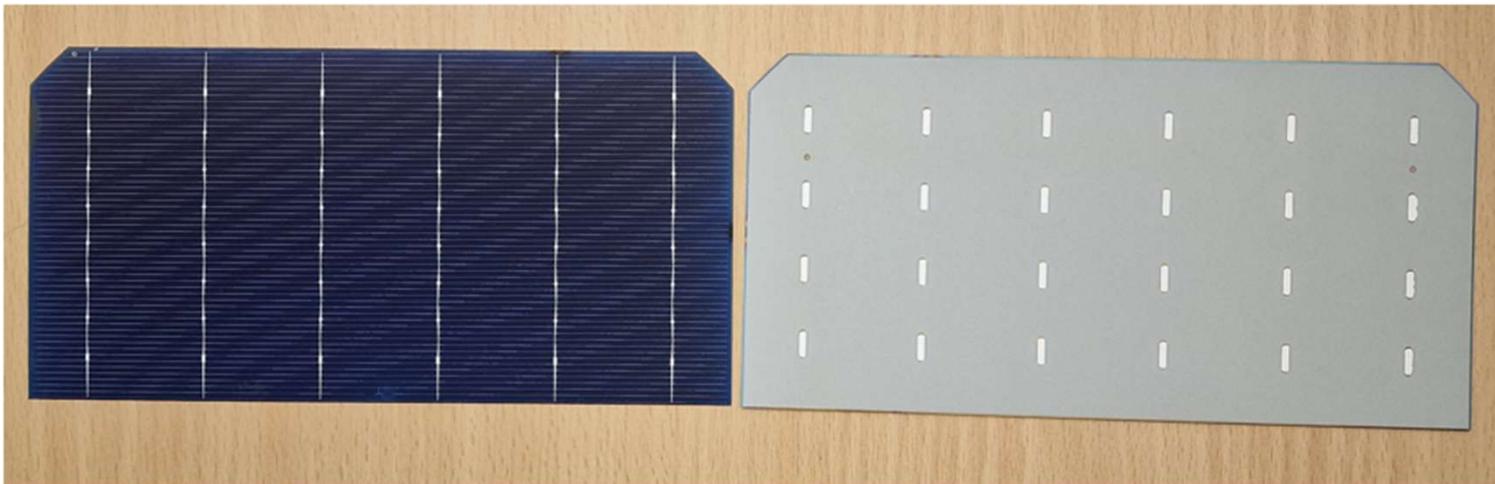
Si-Solarmodulaufbau





Silizium-Wafer

Aktueller Si-Wafer



Vorderseite:
Material Silizium und Silber

Rückseite:
Material Aluminium und Silber

Aktuelle



Monokristalline Solarzellen

- Monokristalline, reine Stäbe aus flüssigem Silizium gezogen und in dünne Scheiben oder Stäbe (Wafer) zerteilt
- Wirkungsgrad ca. 24 %
- Dickschichtzelle ~135 μm

Ältere



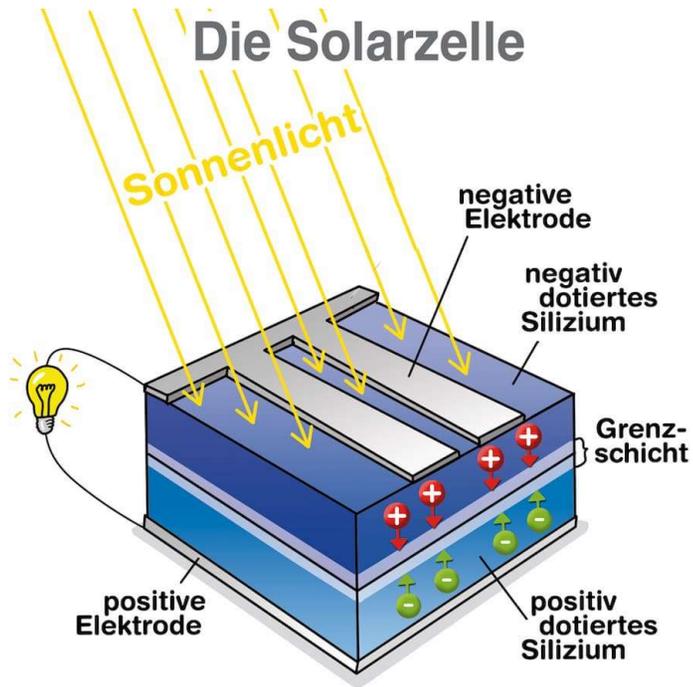
Polykristalline Solarzellen

- Aus mehreren Silizium-Kristall-Bruchstücken zusammengesetzt
- Wirkungsgrad ca. 15 %
- Dickschichtzelle ~300 μm



Dünnschichtzellen

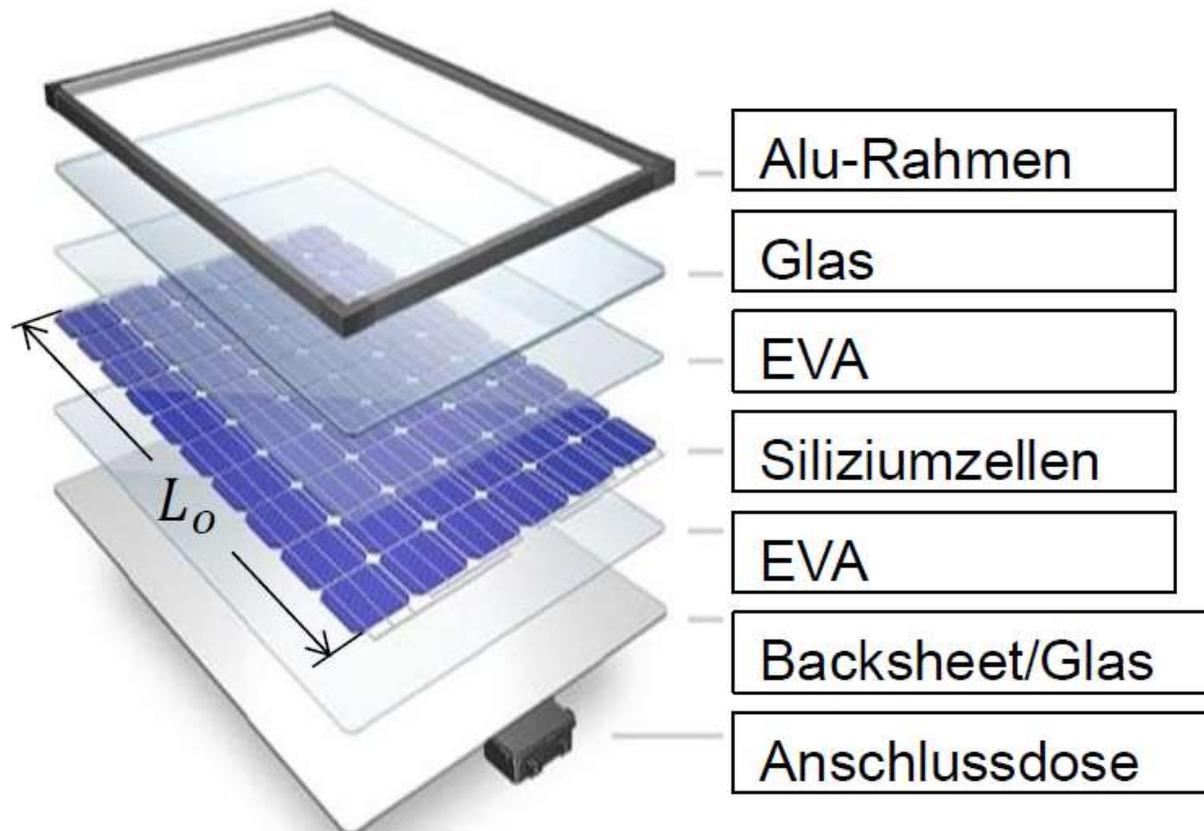
- Aus amorphem, also nicht kristallinem Silizium
- Aufgedampftes Material
- Wirkungsgrad ca. 10%
- Flexibel



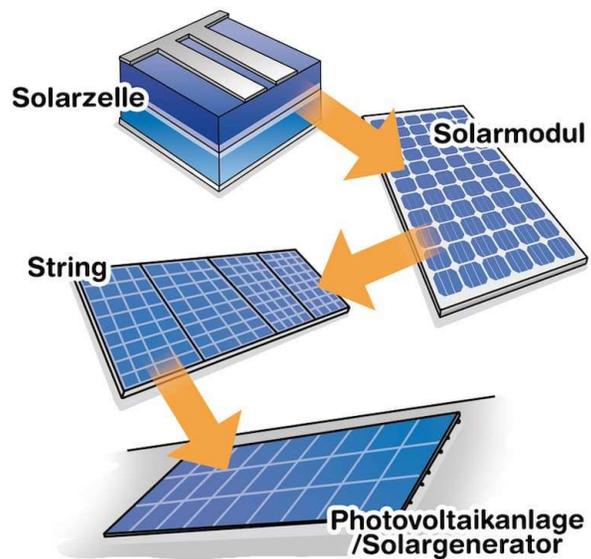
- Negative Elektrode
- Mit Phosphor versetztes Silizium (n-dotiert)
- Grenz- / Übergangsschicht
- Mit Bor versetztes Silizium (p-dotiert)
- Positive Elektrode



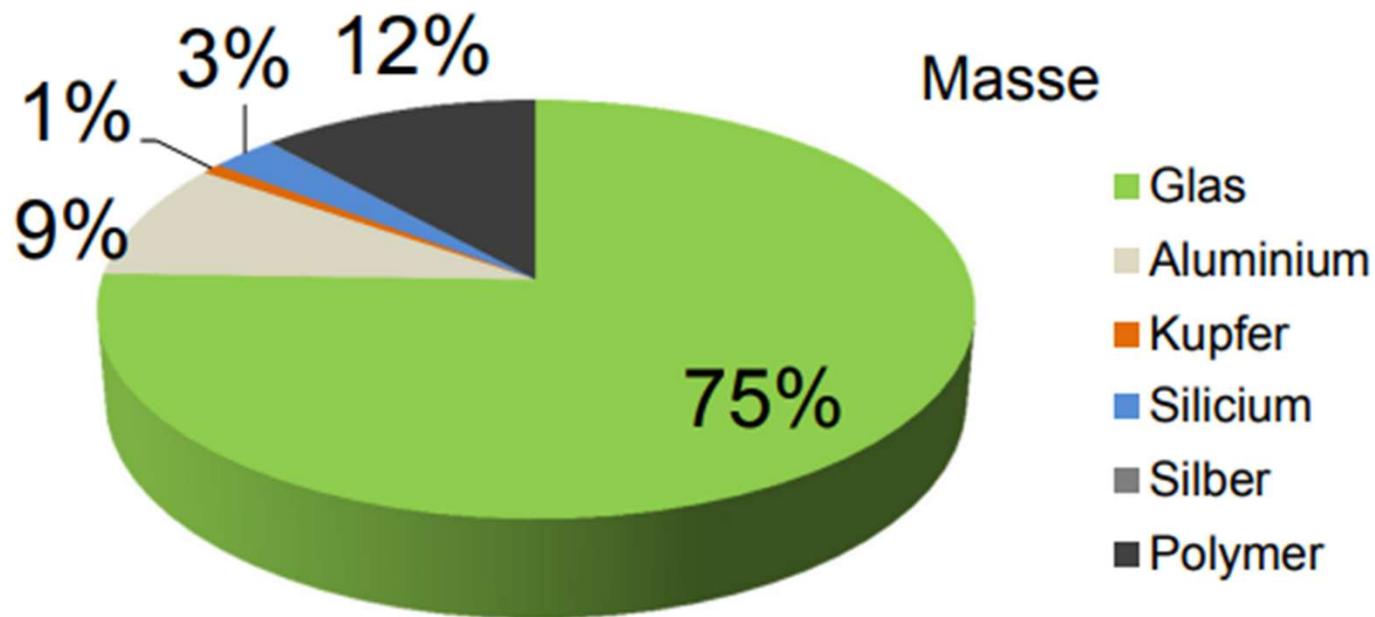
Solarmodul



Der Aufbau einer Photovoltaikanlage



- Solarzelle
- Solarmodul / Solarpanel
- String / Reihe
- Photovoltaikanlage / Solargenerator



Laborschmelzen mit Recyclingmaterialien von Si-basierten PV-Modulen

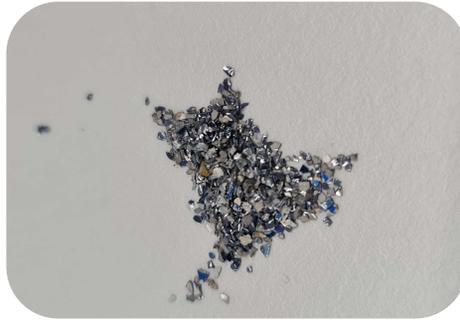




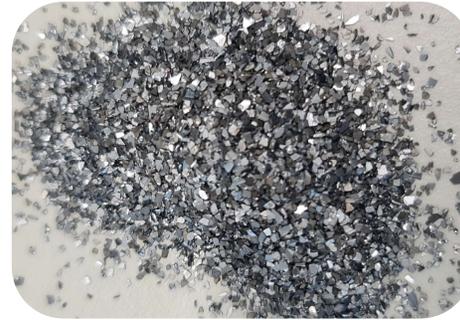
Ausgangsmaterialien für Laborschmelzversuche



Waferbruch grob
Si (Vorderseite),
Ag (Vorderseite),
Al/Ag (Rückseite),
Cu/Sn (Lötplättchen,
d.h. Draht oben)



Waferbruch
fein, nicht gereinigt



Waferbruch
fein, gereinigt



Solarglas
aufbereitet, jedoch
noch mit
Fremdstoffen

**...und reines Siliciumpulver
als Chemikalie...**



Fragen



Wie verhält sich das Silizium der Wafer in der Glasschmelze...?



Löst sich das Silizium auf...?



Werden die Siliziumplättchen in der Schmelze zu Kugeln...?



Werden durch das Silizium Spannungen im umgebenden Glas erzeugt...?



Welchen Einfluss haben die Scherben auf Farbänderungen bzw. den Redoxzustand...?



Kommt es zu weiteren Einträgen von Schwermetallen und Metalleinschlüssen...?



Siliciumeigenschaften



Schmelztemperatur 1410 °C



Dichte 2,33 g/cm³



In kompakter Form reaktionsträge und bildet an der Luft eine schützende Oxidschicht aus



Oxidiert ab 1.000 °C



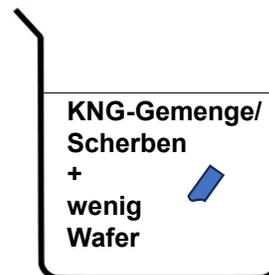
Dichteanomalie, d.h. die Dichte in flüssiger Form ist höher als in fester Form (analog zum Wasser)

Ausgangsmaterial



Waferbruch
fein, gereinigt

Einlage Schmelze



Ergebnis



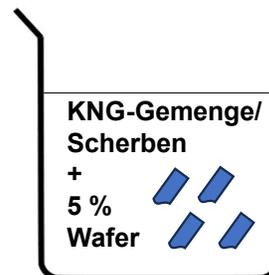
- homogenes sehr klares Weißglas
- wenige plättchenförmige – nicht runde – Si-Partikel oberhalb der Glasschmelze

Ausgangsmaterial



Waferbruch
fein, gereinigt

Einlage Schmelze



Ergebnis

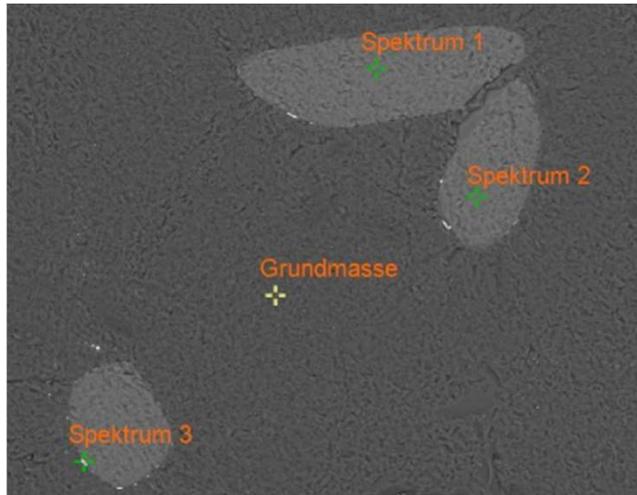


- gräuliches „amorphes“ z.T. mit Si-Kristallen durchsetztes Glas, mit Sb/Ag-Ausscheidungen
- sehr viele plättchenförmige – nicht runde – Si-Partikel auf der Glasschmelze

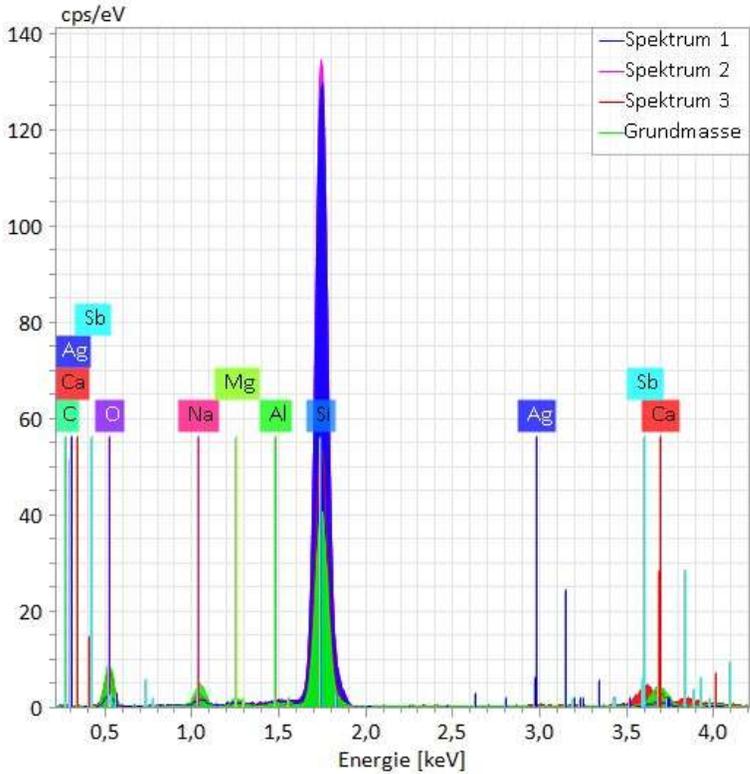
Schmelzergebnis



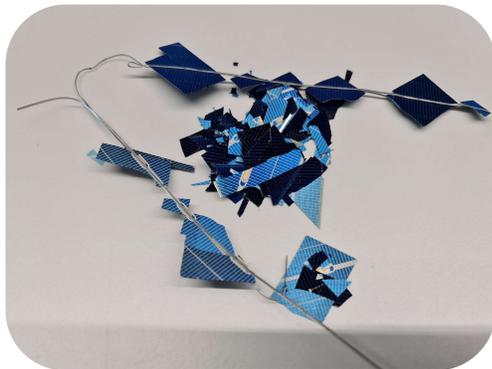
REM-Aufnahme



EDX-SCAN

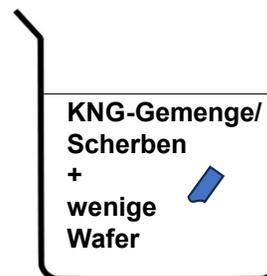


Ausgangsmaterial



Waferbruch
grob, nicht
gereinigt
(mit Al Rückseite)

Einlage Schmelze



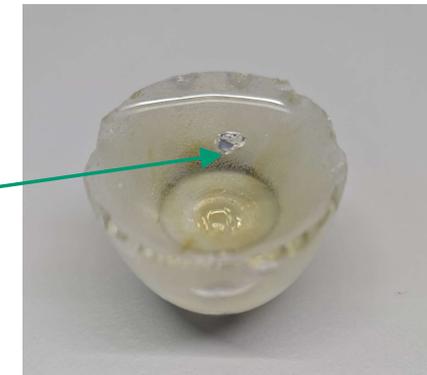
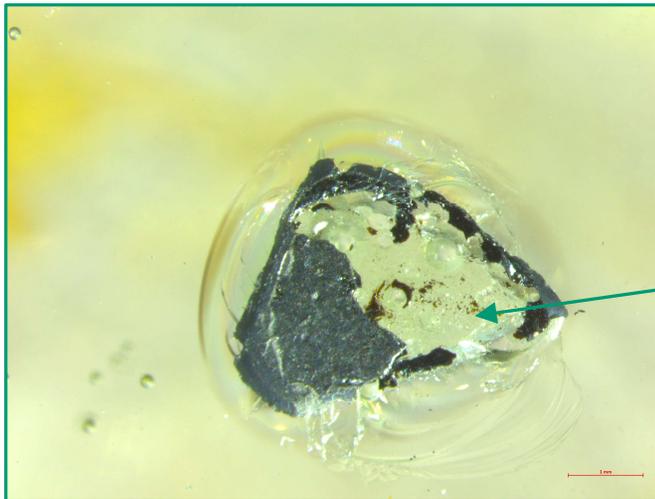
Ergebnis



- Weißglas mit gelblichen Schlieren (Reduktion):

$$\text{Al}_{(\text{Wafer})} + \text{Fe}_{(\text{Glas})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}/\text{S}^{2-}$$
 (Braunchomophor)
 Weißglas ca. 14% Fe^{2+} und
 braune Schliere ca. 60% Fe^{2+}
- wenige plättchenförmige –
 nicht runde – Si-Partikel
 oberhalb der Glasschmelze

Ergebnis



- Weißglas mit gelblichen Schlieren (Reduktion):

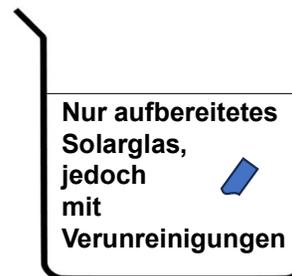
$$\text{Al}_{(\text{Wafer})} + \text{Fe}_{(\text{Glas})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}/\text{S}^{2-}$$
 (Braunochomorph)
 Weißglas ca. 14% Fe^{2+} und
 braune Schliere ca. 60% Fe^{2+}
- wenige plättchenförmige –
 nicht runde – Si-Partikel
 oberhalb der Glasschmelze

Ausgangsmaterial



Solarglas aufbereitet,
jedoch noch mit
Fremdstoffen
(0,2 % CuO)

Einlage Schmelze



Ergebnis



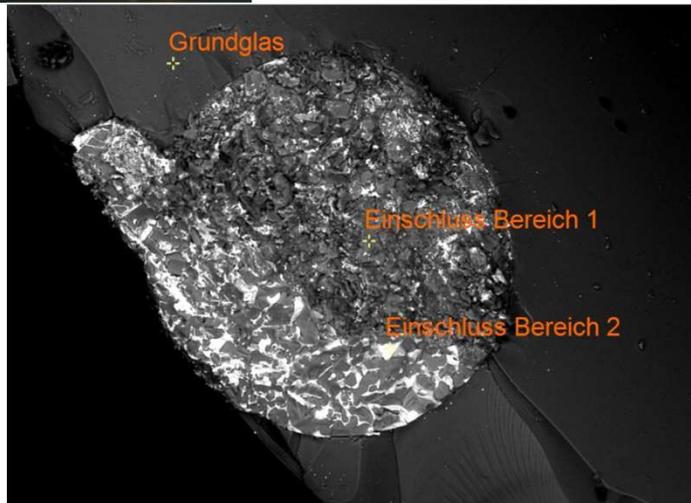
- Glas mit vielen Farbschlieren:
Weißglas,
Blauglas (CuO),
Braunglas (Cu₂S):
 $Al_{(Wafer)} + Cu_{(Glas)} \rightarrow Cu^{1+}/S^{2-}$
- diverse plättchenförmige –
nicht runde – Si-Partikel
oberhalb der Glasschmelze

Laborschmelzversuche nur mit dem Recyclingglas Teil 6b

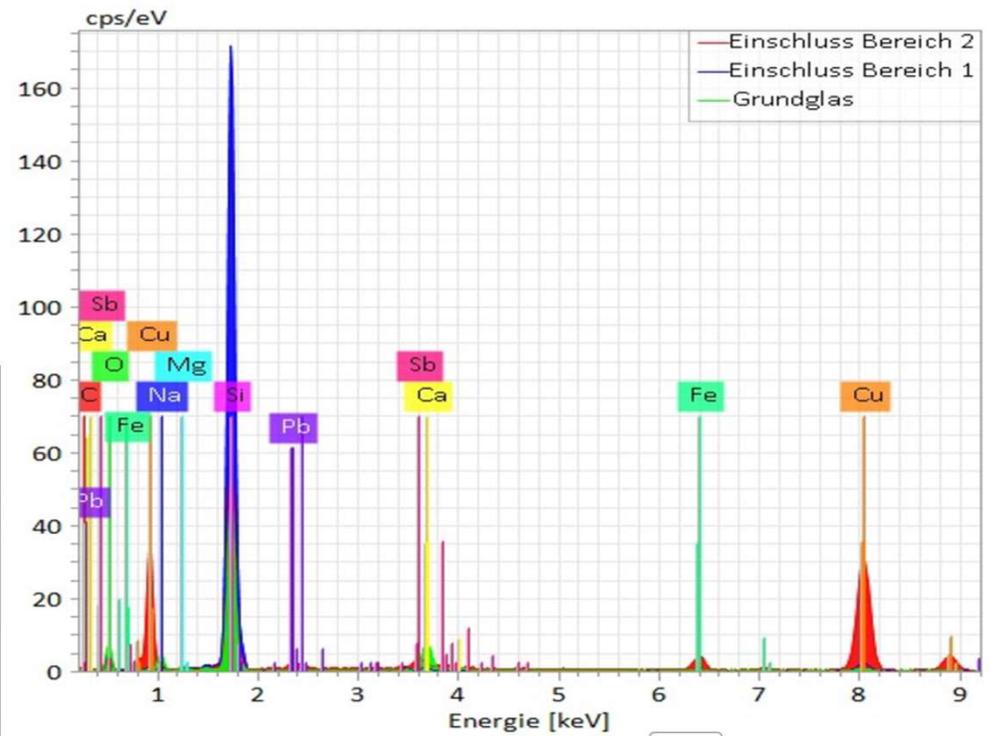
Schliere



REM-Aufnahme
Einschluss



EDX-SCAN
Einschluss



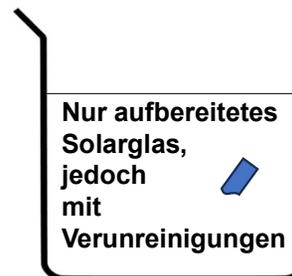
Laborschmelzversuche nur mit dem Recyclingglas Teil 7a

Ausgangsmaterial



Solarglas aufbereitet,
jedoch noch mit
Fremdstoffen
(1,1 % CuO)

Einlage Schmelze



Ergebnis



- Glas mit vielen Farbschlieren:
Originalkörnung (links) mit vielen dunklen Schlieren „seeblau“;
Gemahlen (rechts) mit recht wenigen dunklen Schlieren „lichtblau“
Blauglas (CuO),
Braunglas (Cu₂S):
 $Al_{(Wafer)} + Cu_{(Glas)} \rightarrow Cu^{1+}/S^{2-}$
- keine Si-Partikel

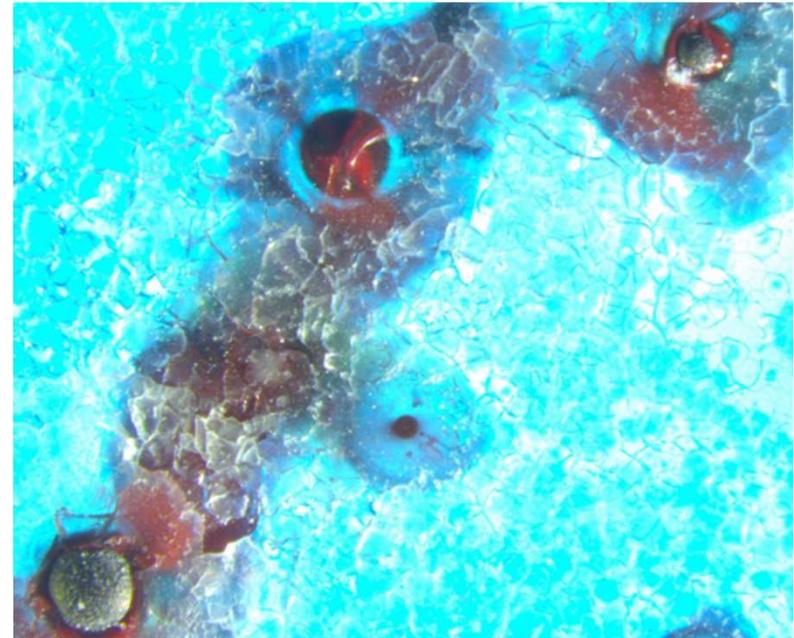


Laborschmelzversuche nur mit dem Recyclingglas Teil 7b

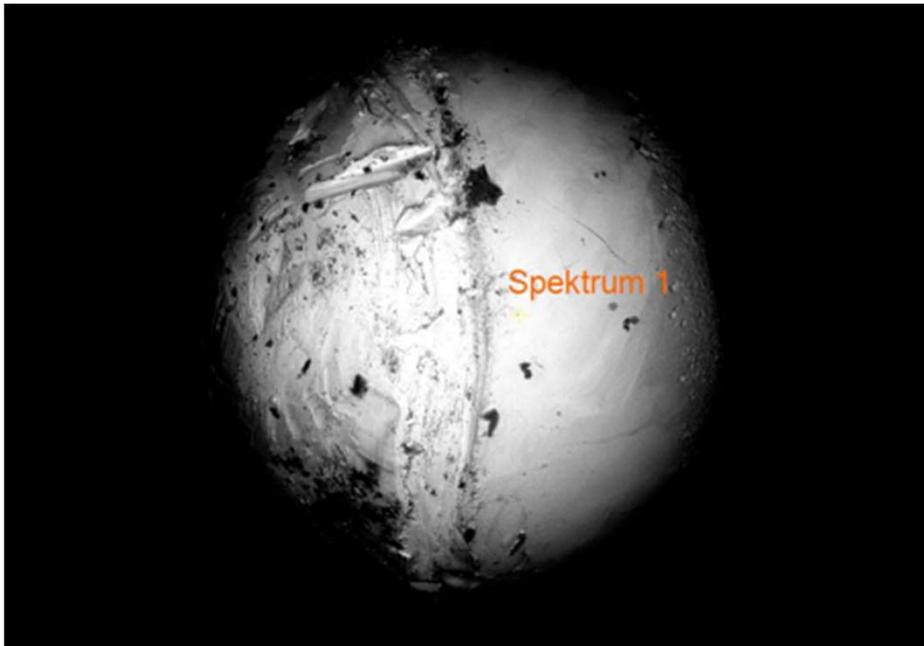
Schmelzergebnis



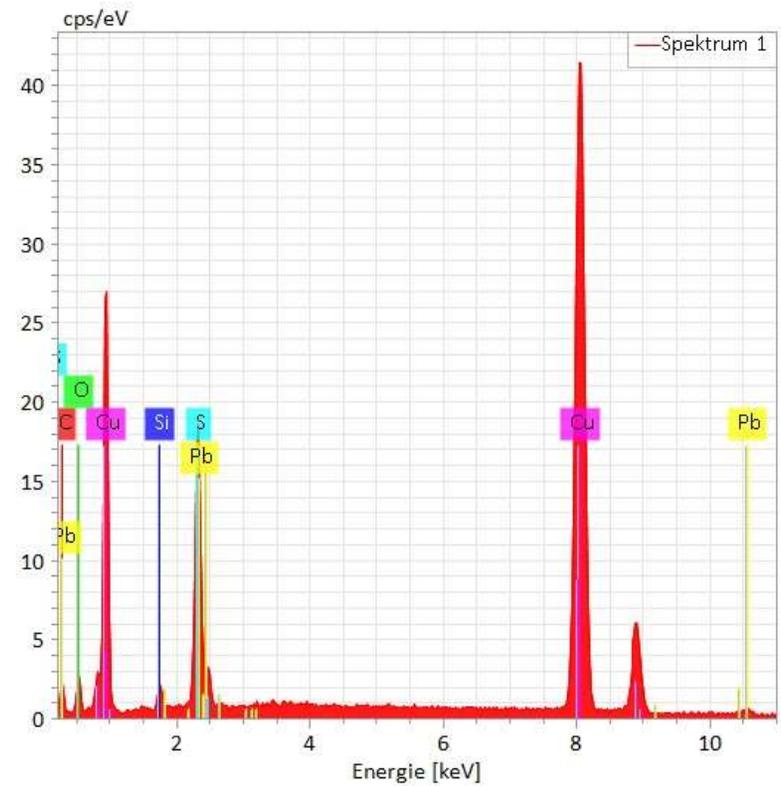
Mikroskop-Aufnahme



REM-Aufnahme
Einschluss



EDX-SCAN





sonstiges Elemente/Oxide analysiert mittels ICP-OES nach DIN 51086-2 [2004-07] (AB)

Analysenergebnisse (Angaben in Gew.-% der Trockenma:

SiO ₂	72,2	72,2	71,2
Al ₂ O ₃	2,00	0,83	0,77
Fe ₂ O ₃	0,037	0,024	0,012
CaO	8,14	8,44	8,38
MgO	3,76	3,93	3,93
SrO	0,002	0,002	0,002
Na ₂ O	12,85	13,69	13,50
K ₂ O	0,06	0,03	0,02
Li ₂ O	0,004	0,001	0,001
BaO	0,002	0,001	0,001
PbO	0,0043	0,0023	0,0705
As ₂ O ₃	0,001	0,001	0,001
CdO	0,0000	0,0000	0,0000
Sb ₂ O ₃	0,14	0,16	0,14
TiO ₂	0,047	0,017	0,015
Cr ₂ O ₃	0,0012	0,0004	0,0006
Mn ₂ O ₃	0,006	0,001	0,001
Co ₂ O ₄	0,0036	0,0000	0,0000
NiO	0,0000	0,0000	0,0130
CuO	0,006	0,001	1,162
V ₂ O ₅	0,001	0,000	0,000
Er ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000
Ce ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000
B ₂ O ₃	0,01	0,01	0,02
Bi ₂ O ₃	0,000	0,000	0,000
MoO ₃	0,000	0,000	0,000
SnO ₂	0,005	0,002	0,11
ZnO	0,001	0,000	0,009
ZrO ₂	0,01	0,01	0,01
Ag ₂ O	0,05	0,02	0,02
SO ₃	0,225	0,211	0,208
TeO ₂	0,00	0,00	0,00
Kalkulation der Schwermetalle (in ppm)			
Pb	40	21	654
Cd	0	0	0

Glühverlust bei 600 °C [Gew.-%]
2,46
0,27
0,02

Zusammenfassung





Zusammenfassung

Mit welchen Schmelzproblemen muss beim Einsatz von aufbereiteten siliziumdotierten Photovoltaikmodulen gerechnet werden?

Eintrag von Sb in die Glasschmelze (durch ca. 0,3% Sb-haltiges Grundgussglas)

Grundsätzlich sind Verunreinigungen aufgrund der feinen Körnung visuell nur schwer zu erkennen

Verfärbungen in der Glasschmelze durch Organik und metallische Al-Beschichtung (Redox)

Eintrag weiterer Schwermetalle wie Pb Eintrag in die Glasschmelze (durch Verunreinigungen)

Eintrag unerwünschter Metalle mit farbgebenden Eigenschaften (z.B. Cu, Co, Ni bzw. Si als grau-opak)

Eintrag von reliktbildenden Si-Partikeln (welche u.a. auf dem Glasbad schwimmen, nach aktuellem Kenntnissstand plättchenförmig bleiben und nicht zu Kugeln werden sowie anscheinend keine Spannung zum umgebenden Glas aufweisen)

Entstehung von Glaseinschlüssen und Metallablagerungen am Wannenboden (z.B. Cu, Pb, Ag/Sb; durch Redox)



Noch ...



Vielen Dank.

Else-Krengel-Straße 9, D-37079 Göttingen / Tel.: +49 (0)551 2052804 / E-Mail: d.diederich@IGRgmbh.de