



Abschlussbericht

zur Veröffentlichung

Auf-Reinigung von Gebrauchs- und Spezial-Gläsern zur Dissipationslimitierung und Rückgewinnung von Wertmetallen

Förderkennzeichen	BAF01soFo-65213
Projektlaufzeit	01.12.2013 – 30.11.2016
Projektleiterin	Prof. Dr. Monika Willert-Porada Universität Bayreuth Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Tel. 0921-55-7201 Fax. 0921-55-7205
Wiss. Mitarbeiter	Kanat Kyrgyzbaev M.Sc. Dr. Ali Saberi



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Bayreuth, 27.01.2017



Inhalt

1	Kurzzusammenfassung	1
2	Aufgabenstellung	2
3	Literaturüberblick.....	6
3.1	Flüssig-flüssig-Extraktion	6
3.2	Gas-Flüssig-Extraktion.....	8
4	Technische Ausstattung und Software.....	9
4.1	Softwareausrüstung	9
4.1.1	SciGlass.....	9
4.1.2	FactSage	10
4.2	Technische Ausrüstung.....	10
4.2.1	Hochtemperaturöfen und Mini-Melter	10
5	Planung und Ablauf	12
6	Methoden	13
6.1	Flüssig-flüssig-Extraktion	13
6.2	Gas-flüssig-Extraktion.....	14
7	Ergebnisse und Diskussion	15
7.1	Flüssig-flüssig-Extraktion	15
7.1.1	Auswahl des Glases.....	15
7.1.2	Auswahl des Reduktionsmittels	16
7.1.3	Ergebnisse der Flüssig-flüssig-Extraktion	17
7.2	Flüssig-Gas-Extraktion.....	25
7.2.1	Glasauswahl	25
7.2.2	Ergebnisse der Flüssig-Gas-Extraktion: Pb-Extraktion	27
7.2.3	Ergebnisse der Flüssig-Gas-Extraktion: Ag-Rückgewinnung	31
8	Zusammenfassung.....	34
9	Ausblick	36
10	Weiterführung und Ausbau der Industriekooperationen.....	36
11	Literaturangaben	37



1 Kurzzusammenfassung

Ziel des Projektes war die Aufarbeitung der Altgläser durch selektive Schwermetallabtrennung, um auf diese Weise sowohl hochwertige Scherben für die Glasindustrie zu generieren, als auch um Wertmetalle als Sekundärrohstoffe zurückzugewinnen.

Da die hohe Bleikonzentration in Behälterglas für die Glasindustrie eine besondere Herausforderung darstellt, wurde bei der Projektarbeit ein Schwerpunkt auf die Reduzierung der Bleikonzentration beim Wiedereinschmelzen von Altglas gelegt.

Bereits durch die Extraktion der verunreinigten Gläser mit Si-50%Sn-Legierungen lassen sich bei 1450°C in 3 h Schmelzdauer Konzentrationserniedrigungen für PbO von 89% erzielen.

Alternativ kann durch die selektive Verdampfung von Bleichlorid nach Zugabe Kalziumchlorid in die Schmelze die Bleikonzentration um bis zu 97% reduziert werden.

Im Projektverlauf konnte gezeigt werden, dass durch Kombination beider Verfahren selbst Altglasscherben mit einem Bleigehalt von über 1000ppm soweit gereinigt werden können, dass die umgeschmolzenen Gläser REACH-konform sind und die Grenzwerte der gesetzlichen Verordnung einhalten.

Die entstehenden Metalllegierungen könnten direkt in der Sekundärmetallurgie eingesetzt und so auch das Blei wieder dem Stoffkreislauf zugeführt werden.



2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des ForCycle-Forschungsverbundes beschäftigte sich dieses Teilprojekt mit der Entwicklung der Methoden zur Wiederverwertung von Gebrauchs- und Spezial-Gläsern.

Gemeinsam mit den Industriepartnern Wiegand-Glas GmbH und Füller Glastechnologie wurden zwei Themen bearbeitet:

- (1) Kontamination von Glasverpackungen mit unerwünschten Elementen durch Einsatz der Altglasscherben;
- (2) Dissipation von Wertmetallen durch unsachgemäße Entsorgung der Spezial-Gläser.

Der größte Bereich der Glasindustrie ist mit 54 % Anteil die Behälterglasindustrie (Abb. 1).

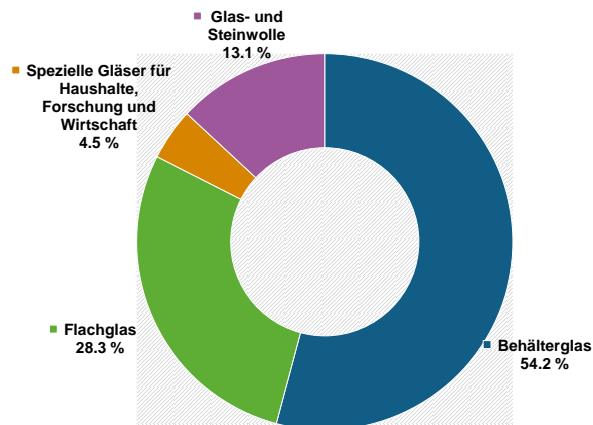


Abb. 1: Produktion von Glas und Glaswaren 2013 [1]

In der Behälterglasindustrie werden die zu recycelnden Glasscherben je nach Qualität in drei Gruppen eingeteilt: Eigen-, Fremd- und Altglasscherben. Eigen- und Fremdglasscherben sind die Glasscherben mit genau bekannter stofflicher Zusammensetzung, die als Recyclingmaterial direkt eingesetzt werden können. Im Gegensatz dazu bestehen die Altglasscherben aus unterschiedlichen Glassorten, die aus Sammelsystemen stammen.

Das Kreislauf-Recyclingsystem (Sammelsystem) in der Behälterglasindustrie hat sich in der Europäischen Union sehr erfolgreich etabliert und laut Angaben des Europäischen Behälterglasverbands (FEVE: European Container Glass Federation) zeigt die Recyclingquote der EU in 28 Ländern einen stetigen Anstieg von 70% im Jahr 2014 auf über 73% im Jahr 2015 und in 2016 auf 74% [2].



Deutschland erreicht mit einer Rückführungsquote von 83% eine sehr hohe Recyclingquote. Das seit 1974 erfolgreich geführtes Sammelsystem in Deutschland wird zur Effizienzsteigerung stetig weiter entwickelt. Derzeit sind bundesweit 250.000 Altglascontainer im Einsatz [3].

Altglasscherben bestehen aus verschiedenen Glassorten mit störenden Beimengungen und Gebrauchsverunreinigungen [4]:

- Unterschiedlich gefärbtes Altglas kann zur Verfärbung der Glasschmelze führen. Eintrag von unerwünschten Glassorten wie Bleikristallglas, Flachglas, Spezialgläser und Beleuchtungsglas ist möglich.
- Keramik-Materialien, sogenannte KSP (Keramik, Stein und Porzellan) und Glaskeramik lösen sich teilweise in der Schmelze nicht vollständig auf und somit kann es zu unerwünschten Einschlüssen in der Glasware führen.
- Metalle (Sn, Pb, Fe, Cu usw.) können zur Korrosion der Wannensteine und zur Verfärbung der Schmelze führen.
- Organische Stoffe wie Papier, Kunststoff und Lebensmittelreste verursachen durch die Verbrennung unerwünschte Redox-Zustände in der Schmelze.

Aus diesen Gründen müssen die Altglasscherben nach Farben – Grün, Weiß, Braun – sortiert gesammelt werden. Danach erfolgt vor dem Schmelzen der gesammelten Gläser eine aufwendige Scherbenaufbereitung (Abb. 2). Diese Altgläser werden zuerst für die Sortierung in die relevanten Korngrößen von 5 – 60 mm in einer Prallmühle zerkleinert. Für die Sortierung der Altglasscherben kommen unterschiedliche Sortierverfahren zum Einsatz. Die am häufigsten verwendeten Sortiermethoden sind:

- Magnetscheidung für Eisenwerkstoffe
- Windsichten für organische Leichtstoffe wie Papier und Kunststoffe
- Wirbelstromsortierung für NE-Metalle und legierter Stahl
- Siebtrennung für Feinkornfraktion
- Sensorgestützte Sortierung wie KSP-Abscheider, NE-Metall-Abscheider und Farbsortierung [4]

Jedes Behälterglas besteht durchschnittlich aus 60%, bei einigen Farben aus bis zu 90% Altglas. Trotz aufwendiger Trenntechnik bei der Aufbereitung von Altglasscherben können Beimengungen und Verunreinigungen von Fremdgäsern nicht vollständig vermieden werden.



In Kombination mit den hohen Recyclingraten kommt es in den Behältergläsern zur Anreicherung von Schwermetallen und Dissipation von Wertmetallen.

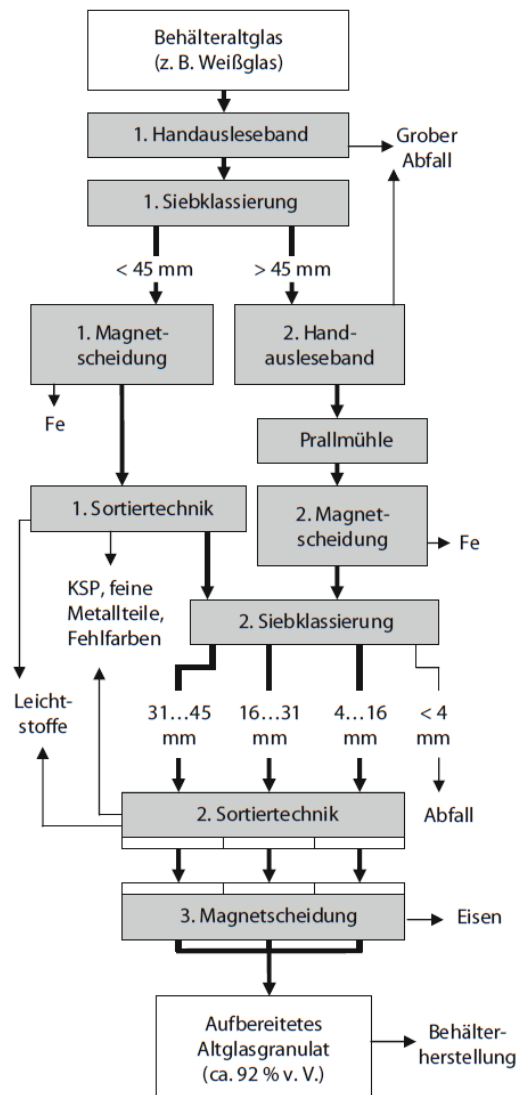


Abb. 2: Aufbereitungsschritte in der Behälterglasindustrie [4]

Gemäß der Verpackungsrichtlinie 94/62/EC [5] liegt die Obergrenze für Schwermetallkonzentration (Pb, Cd, Hg, Cr⁺⁶) in Behältergläsern bei 250 ppm. Eine Verschärfung der Schwermetallkonzentration auf 100 ppm ist geplant. Das Unterschreiten dieser Grenzwerte ist eine große Herausforderung für die Branche, da eine „Verdünnung“ mit unbelasteten Primärrohstoffen hohen Recyclingraten und den damit verbundenen Energieeinsparungen entgegenstehen. Außerdem können die Flach- und Spezialglasscherben nicht direkt als Rohstoff eingesetzt werden, da diese Gläser aufgrund ihrer technischen



Anforderungen oftmals Schwermetalle enthalten, die als Läuterungsmittel, Färbungsmittel oder aber auch bei optischen Gläsern zur Einstellung von Brechungsindizes verwendet werden. Die Recyclingquote liegt bei Flachglas nur bei 20% und bei Spezialgläsern noch geringer. Die restlichen Anteile der Altgläser aus diesen Glasbereichen werden überwiegend anderweitig verwertet, z.B. als Bergversatz oder im Deponiebau [3]. Deshalb war die erste Aufgabenstellung dieses Teilprojektes die Entwicklung eines In-Situ-Verfahrens, um beim Schmelzprozess unerwünschte Komponenten selektiv abzutrennen und entweder als Filterstaub oder in Form von Metalllegierungen dem Stoffkreislauf wieder zuzuführen.

Mit der zunehmenden Funktionalisierung von Glas werden immer mehr Wertmetalle wie Silber, Gold, Indium, Platin usw. im Glas als Beschichtungen oder Zusätze verwendet.

Wärmeschutzbeschichtungen (Low-E) in der Architekturverglasung bestehen meist aus einer Kombinationen von Silber mit TCO-Schichten (transparent leitfähige Oxid-Schichten) kombiniert. Als TCO-Schichten werden z.B. Indium-Zinnoxidschichten verwendet [6]. Diese Glasscherben bleiben aufgrund deren Zusammensetzung unzugänglich als Rohstoff für die Behältergläser. Außerdem werden die Wertmetalle mit dem Einsatz dieser Glasscherben dissipiert. Daraus folgte die zweite Aufgabenstellung dieses Teilprojektes: die Entwicklung eines In-Situ-Verfahrens, um Wertmetalle als Sekundärrohstoffe zurückzugewinnen. Auf diese Weise können neue Rohstoffquellen für hochwertige Scherben generiert werden.



3 Literaturüberblick

3.1 Flüssig-flüssig-Extraktion

Als grundsätzliche Methode zur Extraktion der unerwünschten Oxide aus dem Glas wurde die Reduktion dieser Oxide und Extraktion mit einer Reaktiv-Metallschmelze untersucht.

Aus der Metallurgie ist bekannt, wie glasartige Schlacken eingesetzt werden, um Metallschmelzen von Verunreinigungen zu befreien und diese als Oxide in der Glasschmelze zu lösen [7]. Dabei befindet sich die Glasschmelze aufgrund der geringeren Dichte oberhalb der Metallschmelze. Bei der Flüssig-flüssig-Extraktion im Rahmen dieses Teilprojektes sind die Funktionen von Glas- und Metallschmelze anders definiert, wobei allerdings erneut die Glasschmelze die leichtere, obere Phase des nicht mischbaren Systems zweier Schmelzen bildet. Nunmehr soll die Interdiffusion von Ionen zwischen nicht ineinander löslichen Glas- und Metallschmelzen genutzt werden, um unerwünschte Metalloxide aus der Glasschmelze zu reduzieren und durch Überführung in die Metallschmelze die Gläser zu reinigen. In diesem Zusammenhang wird zuerst das dafür geeignete metallische Reduktionsmittel ausgewählt. Bei dieser Auswahl muss die Wechselwirkung zwischen Metall- und Glasschmelze bekannt sein. Da die Metalle bei den Schmelzbedingungen zu einem geringen Teil an der Grenzfläche Glas/Metall oxidiert werden, können nur Metalle verwendet werden, deren Oxide gewünschte Bestandteile des Glases bilden. Mithilfe von Richardson-Ellingham-Diagrammen können die Sauerstoffaffinitäten der Metalle verglichen werden und die Eignung der Metalle als Reduktionsmittel im Glas geprüft werden [8]. Für die Erstellung von Richardson-Ellingham-Diagrammen wird das thermochemische Programm FactSage [9] verwendet.

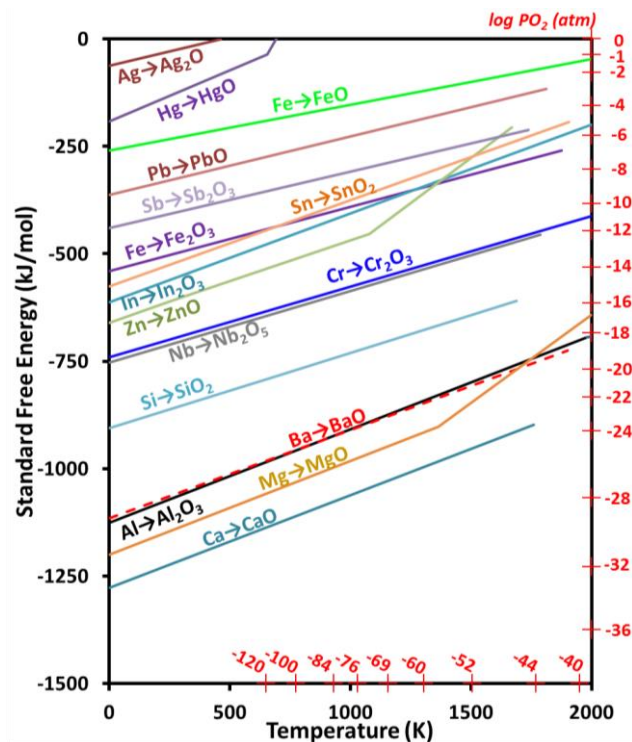


Abb. 3: Spezifisches Ellingham Diagramm (FactSage – Berechnung).

Die Temperatur der Schmelze hat einen hohen Einfluss auf die Redox-Zustände in der Glasschmelze. Mit der Erhöhung der Temperatur werden Komponenten der Glasschmelze stärker reduziert [10]. Besonders bei Silikatschmelzen mit hoher Viskosität werden die thermodynamischen Gleichgewichte in der Glasschmelze nicht erreicht. Für eine genaue Betrachtung der Redox-Zustände muss zudem die Konvektion (z.B. durch Rühren) mit berücksichtigt werden [11].

Aus dem spezifischen Ellingham-Diagramm (Abb. 3) ist ersichtlich, dass Si und Sn die geeigneten Reduktionsmittel darstellen. Außerdem ist die Wechselwirkung zwischen Si und glasbildenden Schmelzen aus der metallurgischen Reinigung von Silizium für PV-Anwendungen bekannt [12]. Ebenso ist die Wechselwirkung zwischen Zinn-Schmelze und Glasschmelze bekannt, da Zinn-Schmelzen bereits im Floatglasprozess eingesetzt werden [13, 14]. Si ist das stärkere Reduktionsmittel und mit einem Vorkommen von 28% an der Erdkruste [15] keine kritische Ressource. Demgegenüber ist Sn ein seltenes Metall mit einem Anteil von 2 ppm an der Erdkruste [15]. Deshalb werden zur Verringerung des Sn-Anteils bei der Flüssig-flüssig-Extraktion unterschiedliche Si-Sn-Legierungen (Si-Sn20%, Si-Sn50% und Si-Sn80%) als Reduktionsmittel getestet.



Die Verwendung der Metallschmelze als Reduktionsmittel in der Glasschmelze wurde bereits in [16] beschrieben. Reisch et al. haben Aluminium und Magnesium verwendet, um die metallische Einschlüsse aus Silizium in der Glasschmelze zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass neben Silizium auch Chrom, Mangan und Kupfer reduziert wurden.

3.2 Gas-Flüssig-Extraktion

Als zweite Methode zur Extraktion der unerwünschten Elemente aus dem Glas wurde die Extraktion dieser Elemente über die Gasphase untersucht, bei der zur Aufreinigung der Gläser beispielweise ein Gas-Bubbling durchgeführt werden könnte. Dabei werden Gase durch die Glas-Schmelze geleitet, um sublimierbare Oxide oder in der Schmelze gebildete Halogenide der Verunreinigungen z.B. als Chloride über die Gasphase abzutrennen.

Aus der Metallurgie ist bekannt, dass für die Gewinnung der Metalle aus Erz oder zur Reinigung der Metallschmelze reines Chlorgas oder thermisch chlorfreisetzende Chlorverbindungen eingesetzt werden. Das extrem reaktive Chlorgas reagiert bereits bei moderaten Temperaturen mit metallischen Verbindungen und bildet flüchtige Chloride. So lässt sich das gewünschte Metall mittels Chlorierung über die Gasphase aus dem Erz abtrennen. Bei hohen Temperaturen von 1000 – 1500°C in der Glasschmelzwanne ist aus technischen Gründen der direkte Einsatz von Chlorgas problematisch. Bei der Chlorierung in der Metallurgie werden als Alternativquelle für Chlorgas Chlorierungsmittel wie HCl, NaCl, CaCl₂, FeCl₃ oder CCl₄ verwendet [17]. Die Chlorierung aus der Metallurgie wurde bereits erfolgreich für die Rückgewinnung von Metallen aus Schrott oder Abfall eingesetzt. Ein Beispiel für Chlorierung im Glasbereich ist das Recycling von Kathodenstrahlröhren. Diese enthalten bis zu 25% PbO und mit der Chlorierung konnte das PbO aus dem Glas mit bis zu 97% in Form von PbCl₂ zurückgewonnen werden [18]. Die Effizienz der Verflüchtigung von PbO ist stark von dem Chlorierungsmittel und Prozessparametern wie Temperatur, Dauer und Menge der eingesetzten Chlorierungsmittel abhängig. Eine ausführliche Arbeit bezüglich der Chlorierung von PbO-haltigen Gläser wurde von G. Grause et al. durchgeführt [19]. In dieser Arbeit konnte bei der Verwendung von der gasförmigen HCl PbO nur bis zu 2% chloriert werden. Außerdem wurde PVC (Polyvinylchlorid) auch als Chlorierungsmittel geprüft, führte aber zu einer sehr geringen Pb-Rückgewinnung von maximal 1%. Die Bildung von PbCl₂ bei dem Einsatz von NaCl ist thermodynamisch nicht bevorzugt und die maximale Rückgewinnung von Pb betrug lediglich 53%. Im Gegensatz zu diesen Chlorierungsmittel konnte CaCl₂ sehr erfolgreich eingesetzt werden, um die Rückgewinnung von Blei bis zu 80% zu steigern. In diesem Fall betrug das molare Cl/Pb-Verhältnis 14,2, die Dauer der Wärmebehandlung 1h und die Temperatur



1000°C. T. Mongi et al. haben ein Patent zur Verflüchtigung von Pb aus dem Glas veröffentlicht [20] und geben eine Rückgewinnungsrate von 99,95% an. Die hohen Verflüchtigungsraten von PbCl_2 konnten mit der Zugabe von Ca(OH)_2 erzielt werden.

Zudem wird die Chlorierungsmethode zur Rückgewinnung von Silber aus dem Ag-beschichteten Glas eingesetzt. Die Rückgewinnung von Silber aus silberhaltigem Abfall und Schrott, Silber-Beschichtungen und anderen industriellen Quellen wird seit langem erfolgreich durchgeführt [21]. Die Methoden zur Rückgewinnung von Silber bestehen hauptsächlich aus hydrometallurgischem Weg. Thiosulfat, Thioharnstoff, Salpetersäure, Ammoniumchlorid sind die wichtigste Mittel für die Auslaugung von Silber aus den primären oder sekundären Silber-Quellen. Die Rückgewinnungsrate beträgt über 90% [21]. Eine pyrometallurgische Rückgewinnung der Silber-beschichteten Gläser über Chlorierung wurde in der Literatur nicht gefunden. Im Laufe der Projektzeit wurde keine neue wissenschaftliche Literatur in diesem Bereich bekannt.

4 Technische Ausstattung und Software

Der Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung führt seit mehr als 15 Jahren Forschung und Entwicklung im Bereich der Glasverarbeitung durch und verfügt über ein breites Spektrum an Schmelzanlagen, Analytik und Software.

4.1 Softwareausrüstung

Im Rahmen des ForCycle-Projektes wurden neben der experimentellen Arbeit auch computergestützte Tools eingesetzt, um die Glaseigenschaften, die physikalischen Vorgängen oder die thermodynamischen Gleichgewichte zu berechnen. Es wurden so nicht nur sehr aufwändige Experimente ersetzt, sondern auch das Detailverständnis der Prozesse besser verstanden. Als computergestützte Tools standen folgende Programme zur Verfügung: SciGlass und FactSage, die in den nächsten Abschnitten ausführlich beschrieben werden.

4.1.1 SciGlass

SciGlass ist eine Datenbank der Glaseigenschaften von 400 000 Gläsern, die vom Institut of Theoretical Chemistry entwickelt wurde und unterstützt wird [22]. Neben der Datenbank zahlreicher Glaseigenschaften wie z.B. Viskosität, mechanische bzw. optische Eigenschaften, bietet SciGlass die Möglichkeit der Berechnung von Glaseigenschaften anhand der gegebenen



Glaszusammensetzung. Mit der Berechnung der temperaturabhängigen Glasviskosität lässt sich die Herstellungstemperatur des Glases ermitteln. Außerdem können z.B. die Tempertemperaturen zur Entspannung der Glasproben ermittelt werden.

4.1.2 FactSage

FactSage ist eine thermochemische Software und Datenbankanwendung, die von Thermfact/CRCT (Montreal, Kanada) und GTT-Technologies (Aachen, Deutschland) gemeinsam entwickelt wurde [9]. FactSage beinhaltet Datenbanken mit thermodynamischen Daten von zahlreichen chemischen Substanzen und Lösungen. Die unterschiedlichen Module der FactSage Software ermöglichen es, die breite Vielfalt an thermochemischen Berechnungen durchzuführen und die Diagramme z.B. Phasendiagramme zu erstellen. Die Datenbank beinhaltet neben den thermodynamischen Daten der chemischen Elemente auch die Daten von Oxiden, Flüssigkeiten, wässrige Lösungen, Salzen etc. Mit den unterschiedlichen Modulen von FactSage kann man die Gleichgewichte, die Reaktionen und die Phasendiagramme berechnen. Für diese Arbeit wurde hauptsächlich das Modul „Equilibrium“ verwendet, um die Gleichgewichte zwischen unterschiedlichen Glasbestandteilen zu berechnen und die zu entstehende Phasen vorherzusagen.

4.2 Technische Ausrüstung

4.2.1 Hochtemperaturöfen und Mini-Melter

Für die Durchführung der Laborschmelzversuche standen mehrere Hochtemperaturöfen, ein Muffelofen und ein Rohrofen zur Verfügung (Tab. 1).

Tab. 1: Verwendete Laboröfen

Typ	Bezeichnung	Temperatur
Hochtemperaturofen	Nabertherm HT09/17	1700°C
Hochtemperaturofen	Nabertherm HT08/17	1750°C
Hochtemperaturofen	Nabertherm HT08/18	1800°C
Muffelofen	Nabertherm H41/H	1280°C
Rohrofen	Carbolite HST 12/400	1150°C



Für das Schmelzen der Glasscherben/-gemenge und Durchführung der Flüssig-flüssig-Extraktion bei Temperaturen über 1350°C wurden oben genannte Hochtemperaturöfen verwendet. Der Muffelofen wurde für das Tempern der Glasproben verwendet. Für die Durchführung der Chlorierungsversuche wurde der Rohrofen eingesetzt, um die flüchtigen Chloride in den daran angeschlossenen Waschflaschen zu lösen. Außerdem ist der Rohrofen für die Wärmebehandlung der Proben unter unterschiedlichen Gasen sehr gut geeignet.

Für die Durchführung der Schmelzversuche im semi-industriellen Maßstab kommt eine Glasschmelzanlage zum Einsatz. Der sogenannte Mini-Melter ist eine vollelektrisch beheizte, miniaturisierte Schmelzanlage, die im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth (Bayreuth, Deutschland) und der Fa. Füller Glastechnologie GmbH (Spiegelau, Deutschland) entwickelt wurde. Die Schmelzleistung dieser modularen Kompaktschmelzanlage beträgt bei kontinuierlichem Betrieb 150 kg/Tag. Diese Mini-Melter-Anlage ist speziell für das Schmelzen unterschiedlicher Glaszusammensetzungen sowie für den schnelleren Wechsel der verschiedenen Glassorten entwickelt worden. Die Schmelzwanne besitzt ein Schmelzvolumen von ca. 45 L (ca. 112 kg) und ist mit dem schmelzgegossenen feuerfesten Glaskontaktmaterial ZAC 1711 (Saint-Gobain SEFRO, Frankreich) ausgemauert. Das Aufschmelzen, Läutern und Homogenisieren des schmelzflüssigen Glases erfolgt in der Schmelzwanne bei höheren Temperaturen (1300 – 1500°C). Anschließend wird das in der Wanne geschmolzene Glas über dem Auslaufrohr und daran angeschlossener Auslaufdüse aus *PtRh10*-Legierung bei niedrigeren Temperaturen (1000 – 1100°C) dosiert.



5 Planung und Ablauf

Das Projekt gliederte sich in 6 Arbeitspakete, die in der Tabelle 2 angegeben sind.

Tabelle 2: Arbeitspakete des Teilprojektes

AP	Bezeichnung	Projektpartner
1	Thermochemische flüssig-flüssig-Extraktion im Zweistoffsystem Glas-Metall-Schmelze im Labormaßstab	
1.1	Modifizierung einer bestehenden Laborschmelzanlage	Uni-Bayreuth
1.2	Testschmelzen und Charakterisierung der verwendeten Gläser	Uni-Bayreuth Wiegand Glas
1.3	Flüssig-flüssig-Extraktion der Gläser in Sn-Schmelzen im Labormaßstab	Uni-Bayreuth
1.4	Flüssig-flüssig-Extraktion der Gläser in Si-Schmelzen und Si-Sn-Legierungen im Labormaßstab	Uni-Bayreuth
2	Thermochemische flüssig-flüssig-Extraktion im Zweistoffsystem Glas-Metall-Schmelze im halbtechnischen Maßstab (Mini-Melter)	
2.1	Modifizierung eines bestehenden Mini-Melters im TAZ Spiegelau	Uni-Bayreuth Füller GmbH
2.2	Flüssig-flüssig-Extraktion der Gläser gemäß den in AP1 erarbeiteten Prozessparameter im halbtechnischen Maßstab	Uni-Bayreuth Füller GmbH
3	Selektive Verdampfung von Metallchloriden durch reaktive Flüssig- Gas-Extraktion aus Glasschmelzen	
3.1	Selektive Verdampfung von Metallchloriden im Labormaßstab	Uni-Bayreuth
3.2	Übertagung der Laborergebnisse auf den halbtechnischen Maßstab (Mini-Melter)	Uni-Bayreuth Füller GmbH
4	DC-Feldunterstützte (elektrochemische) flüssig-flüssig-Extraktion im Zweistoffsystem Glas-Metall-Schmelze	Uni-Bayreuth Füller GmbH
5	Erstellung eines Nutzungskonzeptes für die gereinigten Gläser, die angereicherten Metalle und die Filterstäube	Uni-Bayreuth Wiegand Glas
6	Bewertung der Aufreinigungsverfahren hinsichtlich der erreichten Reinheiten und des verfahrenstechnischen Aufwandes insbesondere in Hinblick auf eine Übertragung in den technischen	Uni-Bayreuth Füller GmbH



Maßstab	Wiegand Glas
---------	--------------

Im Projektverlauf wurden alle Meilensteine erreicht:

Meilenstein 1: der Umbau der halbtechnischen Schmelzanlage im TAZ Spiegelau wurde erfolgreich durchgeführt.

Meilenstein 2: In Laborversuchen wurden die Prozessparameter für Übertragung in den halbtechnischen Maßstab festgelegt und eine Abschätzung für die erreichbare Reinheit der Gläser liegt vor.

Meilenstein 3: Die Laborversuche zur reaktiven flüssig-Gas-Reinigung sind abgeschlossen, die Parameter für die Übertragung in den halbtechnischen Maßstab liegen fest und eine Abschätzung für die erreichbare Reinheit der Gläser liegt vor.

6 Methoden

6.1 Flüssig-flüssig-Extraktion

Die Flüssig-flüssig-Extraktion wurde im Labormaßstab in einem Al_2O_3 -Tiegel durchgeführt. Das Reduktionsmittel (Silizium, Zinn und deren Legierungen) wurde in einem Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt und anschließend wurden die Glasscherben mit der zu extrahierenden Komponente gefüllt. Dann wurde der Keramik-Tiegel mit Glas und Metall im Elektroofen für 1, 3, 6 und 20 Stunden bei 1350°C (Zinn) und 1450°C (Silizium) wärmebehandelt. Die Menge des Reduktionsmittels wurde so ausgewählt, dass das Volumenverhältnis von Glas zu Metall stets 5 zu 1 beträgt. Die Extraktionsversuche wurden mit und ohne Rühren durchgeführt. Das Rühren mit einem Al_2O_3 -Stab wurde eingeführt, um die Konfektion in der Glasschmelze zu beschleunigen und das Entfernen der Schwermetalle aus dem Glas zu verbessern.

Nach dem Abkühlen wurde der Keramik-Tiegel in zwei Hälften geschnitten und mittels REM/EDX das Glas und das Metall an senkrechten Querschnitten nach deren chemischer Zusammensetzung untersucht (Abb. 4).

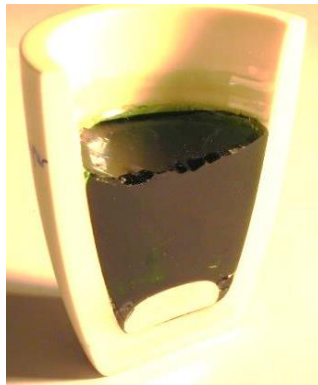
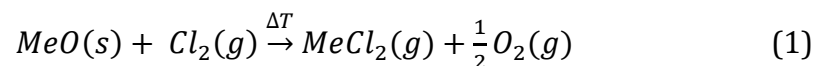


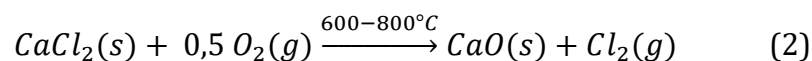
Abb. 4: Die Hälfte des Al_2O_3 -Tiegels mit Glas und Zinn-Metall

6.2 Gas-flüssig-Extraktion

Chlorgas ist ein vielversprechendes Gas, da es bei Temperaturen $600\text{-}800^\circ\text{C}$ mit vielen Metalloxiden aus dem Glas durch Bildung flüchtiger Metallchloride reagieren kann (Gleichung 1).



Als Quelle für das Chlorgas dient Chlorierungsmittel CaCl_2 . Anhydrisches CaCl_2 zersetzt sich bei $600\text{-}800^\circ\text{C}$ in CaO und Chlorgas (Gleichung 2).



Anschließend soll das Chlorgas mit den Metallen in der Glasschmelze reagieren und unterschiedliche Metallchloride wie PbCl_2 , BaCl_2 bilden. Diese bei hohen Temperaturen flüchtigen Chloride werden durch Trägergas aus dem Reaktor herausgetragen oder an den kalten Wänden des Reaktors abgeschieden.

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem Quarzrohr (Länge 850mm, Innendurchmesser 45mm) in einem Rohrofen (Carbolite Eurotherm 3216) und zwei daran angeschlossenen Waschflaschen mit 1M HNO_3 und 1M NaOH . Das Quarzrohr wird in einem klappbaren Rohrofen beheizt. Dieser Rohrofen ist speziell für die Verflüchtigung der Metalle durch die Chlorierung ausgestattet (s. Abbildung 5).

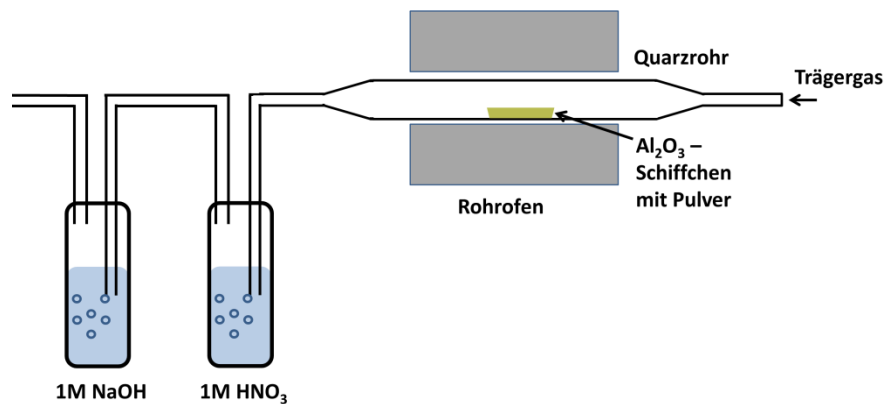


Abb. 5: Schematische Darstellung der Chlorierungsanlage mit angeschlossenen Waschflaschen

Für die Durchführung der Versuche wird das Glas in einer Planeten-Kugelmühle feingemahlen und mit dem Calciumchlorid-Pulver gemischt. Danach wird die Pulvermischung in einem Al_2O_3 -Schiffchen gegeben und in dem Rohröfen wärmebehandelt. Anschließend wird das Pulver unter REM/EDX auf seine Zusammensetzung untersucht.

Die Chlorierung des mit Silber beschichteten Glases erfolgt gleicherweise in dem Rohröfen. Allerdings wird als Waschflasche für die Abgase lediglich 1M HNO_3 verwendet. Das wärmebehandelte Glas wird anschließend mit XRD und REM/EDX nach der Zusammensetzung untersucht. Die in dem Quarzrohr abgeschiedenen Chloride werden mit heißen (95°C) destillierten Wasser durchgespült und zusammen mit HNO_3 aus der Waschflasche mittels ICP-OES untersucht.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Flüssig-flüssig-Extraktion

Das Prinzip der Flüssig-flüssig-Extraktion im Zweistoffsystem Glas-Metall-Schmelze beruht sich auf zwei physikalischen Vorgängen: die Reduktion der unerwünschten Metalloxide durch Reaktion mit der Metallschmelze und das Lösen durch die Diffusion der reduzierten metallischen Elementen in die Metallschmelze.

7.1.1 Auswahl des Glases

Für die Flüssig-flüssig-Extraktion wurde ein Modellglas ausgewählt, das einem Recyclingglas mit starken Verunreinigungen entspricht. Für die Herstellung des Modellglases werden folgende drei Gläser verwendet: Bleikristallglas, BaO -haltiges Glas (Nachtmann GmbH, Deutschland) und grünes Behälterglas (Wiegand-Glas GmbH, Deutschland).



Tabelle 3. Die chemische Zusammensetzung der für das Modelglas verwendeten Gläser (Gew. %)

Glas	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	PbO	Rest
Bleikristallglas	4,65	-	n. a.	61,80	7,80	n. a.	-	0,01	0,50	23,98	0,76
BaO-haltiges-Glas	10,50	1,03	0,84	70,80	4,47	5,76	-	0,016	6,37	-	
Grünlas	12,82	2,07	1,63	71,83	0,67	10,24	0,201	0,349	n. a.	n. a.	0,15

Diese Glasscherben werden zuerst in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen. Das Modellglas (G91) wird durch die Mischung der gemahlten Scherben (91 Gew.% Grünlas, 4,5 Gew.% Bleikristallglas und 4,5 Gew.% Bao-haltiges-Glas) hergestellt. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung dieses Glases.

Tabelle 4: Die chemische Zusammensetzung von G91 Glas (Gew. %)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	PbO
12,35	1,93	1,53	71,33	1,16	9,59	0,18	0,32	0,36	1,09

7.1.2 Auswahl des Reduktionsmittels

Als Reduktionsmittel wurden Si, Sn und Legierungen der beiden Metalle untersucht. Zusätzlich wurden mithilfe von FactSage (Modul Equilibrium und der FT-Oxid-Datenbank) möglichen Phasen errechnet.

Zinn (Sn) als Reduktionsmittel kann die Glasbestandteile PbO, ZnO, Sb₂O₃ und SO₃ reduzieren (s. Abbildung 3). Dabei bilden sich aus der Reaktion zwischen Glas- und Sn-Schmelze neben Sauerstoff Pb, SO₂, Sb und Zn (Abbildung 6). Ergebnisse der Berechnungen zeigen, dass mit beiden Metallen (Sn & Si) PbO, ZnO und SO₃ reduziert werden können.

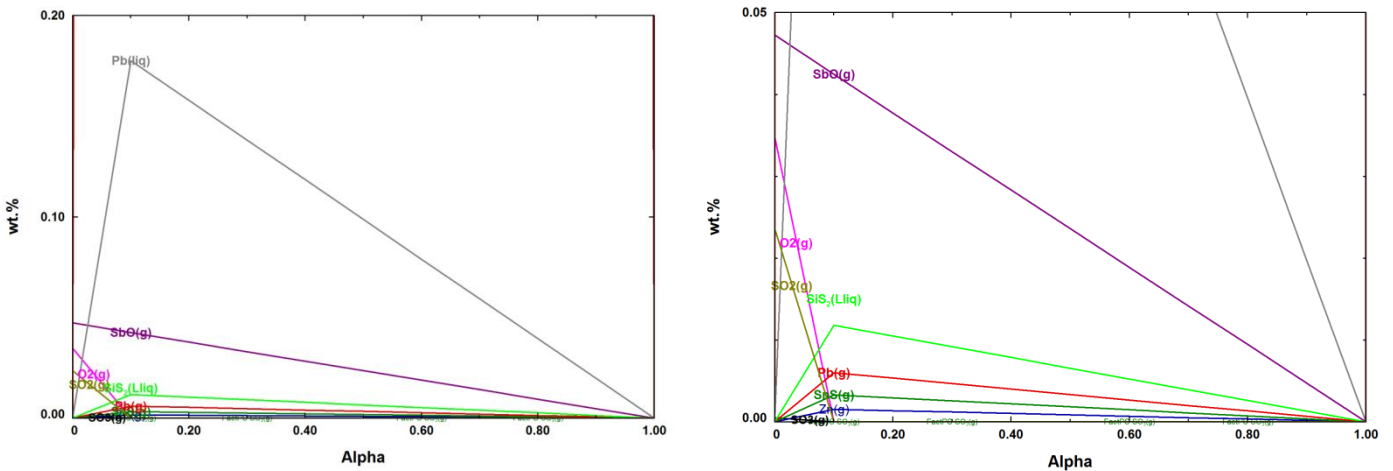


Abb. 6: Gewichtsprozent der Phasen, die zwischen G91 Glas und Sn gebildet werden, als Funktion des Mischverhältnisses $\langle\alpha\rangle$ zwischen Glas- und Metallschmelze bei 1350°C

Silizium (Si) wirkt stärker als Reduktionsmittel und kann zusätzlich zu den oben genannten Oxiden auch TiO_2 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 reduzieren (Abb. 7). Analog werden bei der Reaktion zwischen Glas- und Metallschmelze O_2 , Pb, Zn, Sb und SO_2 gebildet.

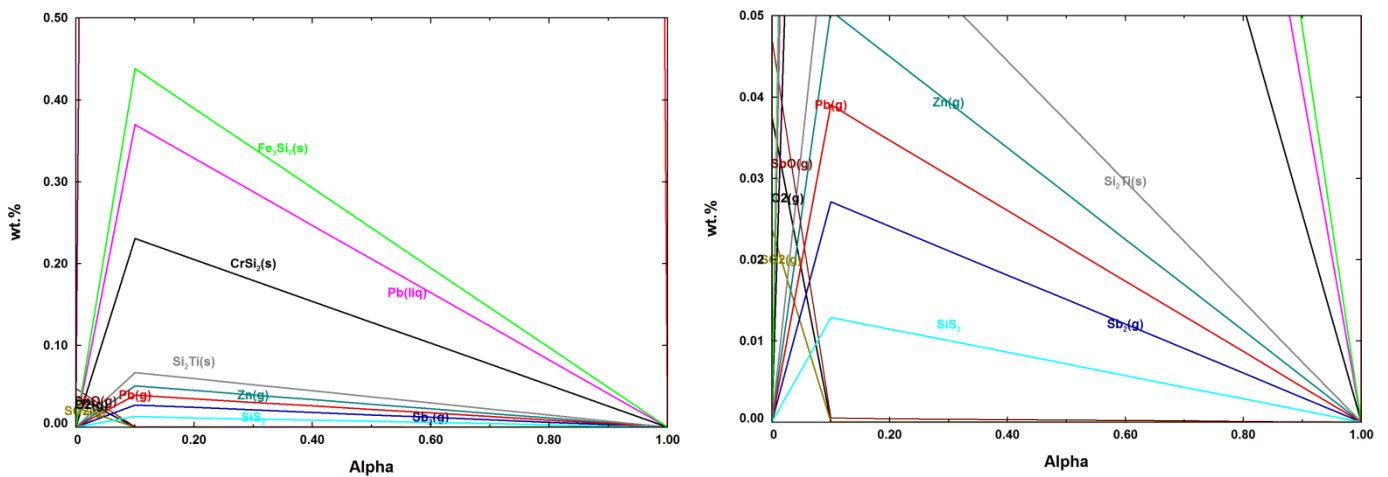


Abb. 7: Gewichtsprozent der Phasen, die zwischen G91 Glas und Si gebildet werden, als Funktion des Mischverhältnisses $\langle\alpha\rangle$ zwischen Glas und Metallschmelze bei 1450°C

7.1.3 Ergebnisse der Flüssig-flüssig-Extraktion

Die Experimente mit Sn-Schmelzen wurden bei 1350°C für 1, 3, 6 und 20 Stunden durchgeführt, die mit Si-Schmelzen bei 1450°C für 1, 3, 6 und 20 Stunden. Abbildung 8 zeigt die Tiegelhälften der mit der Zinn-Schmelze durchgeführten Versuche.

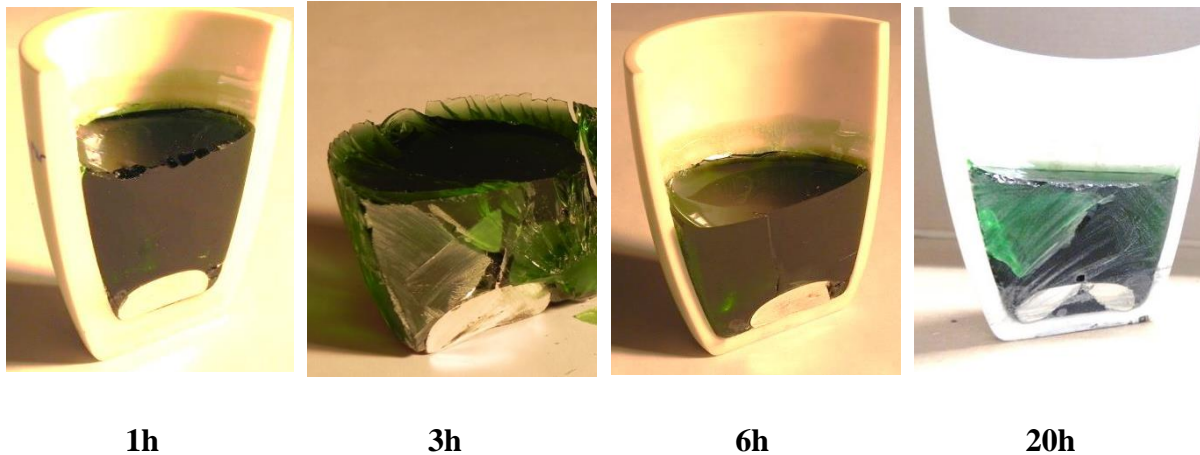
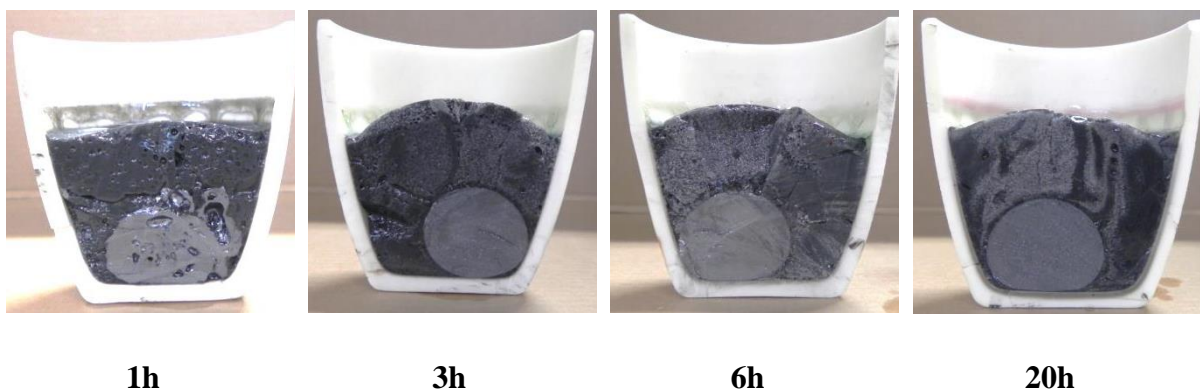


Abb. 8: G91-Glas im Kontakt mit der Zinn-Schmelze bei 1350°C für 1, 3, 6 und 20h

Erwartungsgemäß zeigen sich im Glas keine visuellen Veränderungen. Die Zinn-Schmelze verbleibt tropfenförmig am Boden des Al_2O_3 -Tiegels.

Abbildung 9 zeigt die Tiegelhälfte der mit der Si-Schmelze durchgeführten Versuche. Si hat sich, wie aus der thermochemischen Berechnung erwartet, als sehr starkes Reduktionsmittel erwiesen. Man erkennt außerdem große Poren im Glas, die auf gasförmige Reaktionsprodukte deuten.

Abb. 9: G91-Glas im Kontakt mit der Silizium-Schmelze bei 1450°C für 1, 3, 6 und 20h



Die höhere Oberflächenenergie von Silizium (700 mN/m bei 1450°C) führt zu sphärischer Form der Si-Schmelze in der Glasschmelze, wobei die Zinn-Schmelze (480 mN/m bei 1150°C) eine flachere Schmelze bildet. Um die räumlichen Reaktions- und Diffusionsvorgänge zwischen Metall- und Glasschmelze besser zu verstehen, wurden jeweils drei verschiedene

Stellen des Metalls bzw. Glases bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzungen analysiert (Abbildung 10).

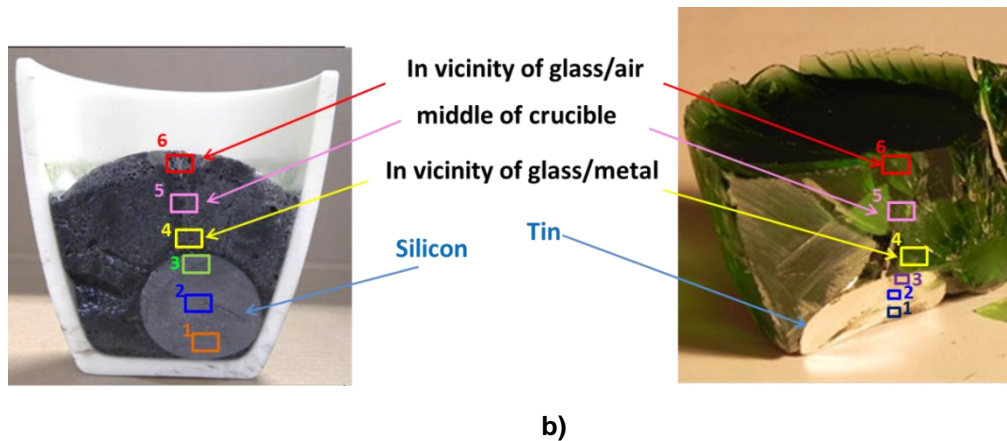


Abb. 10: Schematische Darstellung der zu analysierenden Stellen im Glas und in a) Si bei 1450°C und b) Sn bei 1350°C für 3 h

Die Analyse soll Auskunft darüber geben, inwieweit eine Extraktion der unerwünschten Metalle im Glasvolumen eine Lösung dieser metallischen Elemente in der Metallschmelze stattgefunden hat. Die starke reduzierende Wirkung von Si führt zur Bildung metallischer Tröpfchen im Glas (Abb. 11a und b). Die metallischen Tröpfchen bestehen größtenteils aus Pb (>60%) und Fe/Cr.

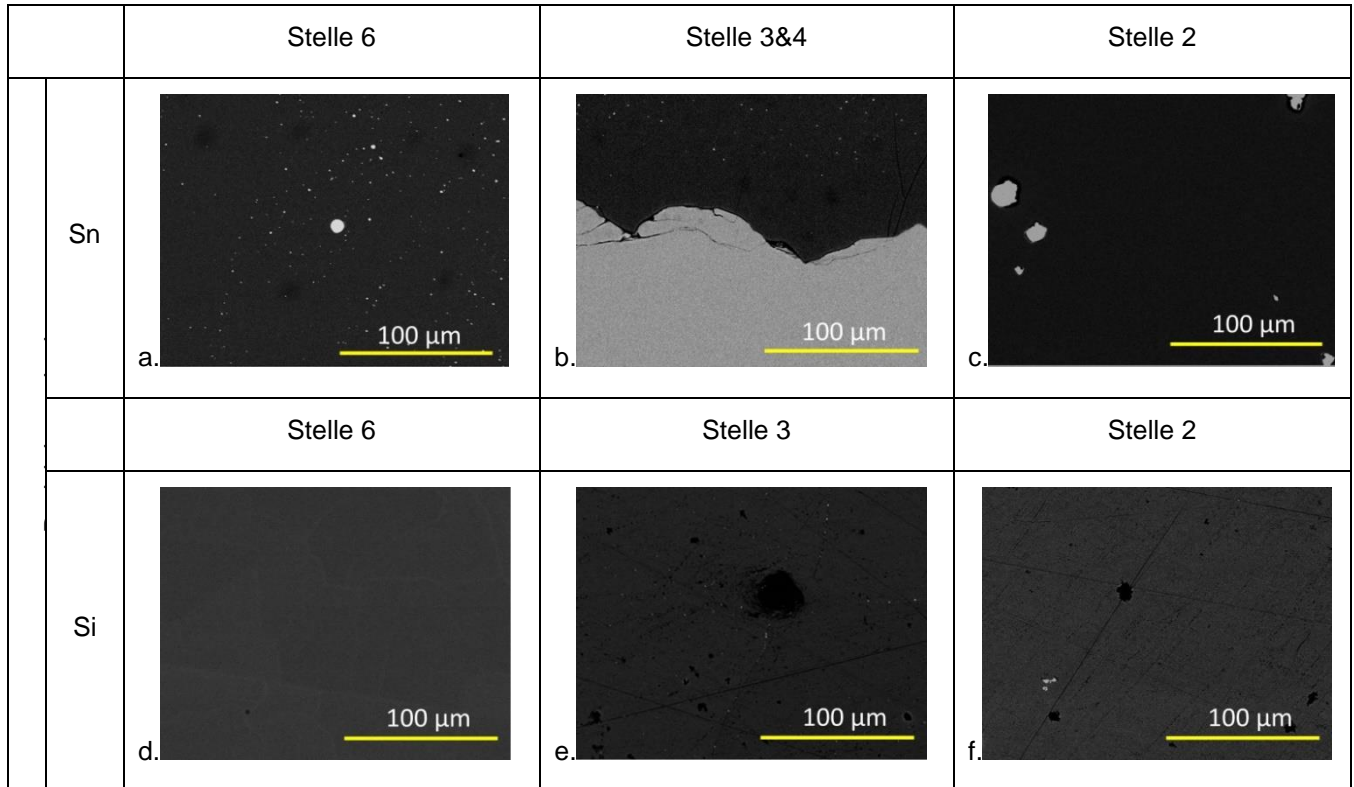
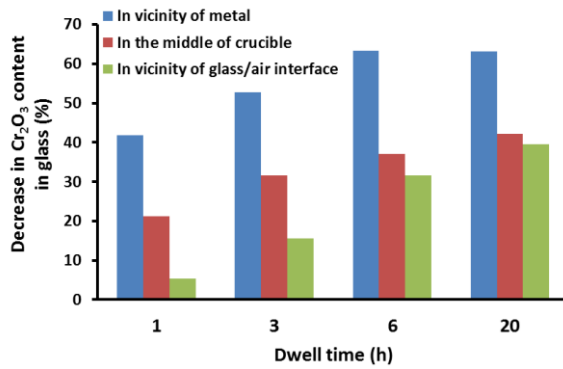


Abb. 11: REM-Aufnahmen (BSE) der unterschiedlichen Stellen an dem Glas und Metall (Si&Sn)

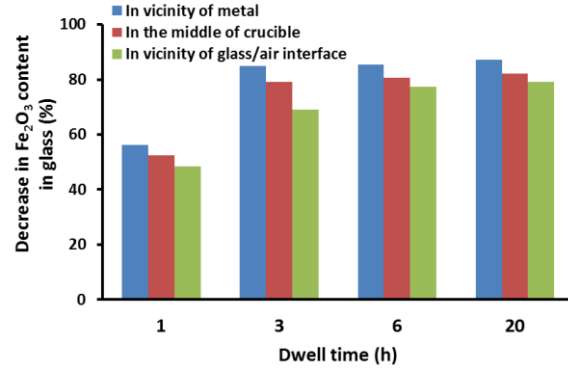
An der Phasengrenze zwischen Glas und Metall (Abb. 11b) sind keine Metalltröpfchen sichtbar, was auf die Lösung der metallischen Tröpfchen in der Si-Schmelze deutet. Die in der Metallschmelze gelösten Verunreinigungen Pb, Fe, Cr sind nach der Extraktion in der Mitte des Si-Metalls detektierbar (Abb. 11c). Durch die Unmischbarkeit von Blei in Silizium bei niedrigen Temperaturen [23] wird das extrahierte Blei an der Korngrenze von Silizium gesammelt.

Durch die geringeren reduzierenden Eigenschaften von Zinn ist hier eine Bildung von metallischen Partikel im Glas kaum zu beobachten (Abb. 11d). Da das Blei im Zinn löslich ist [24], bildet das aus dem Glas extrahierte Blei eine Legierung mit dem Zinn-Metall.

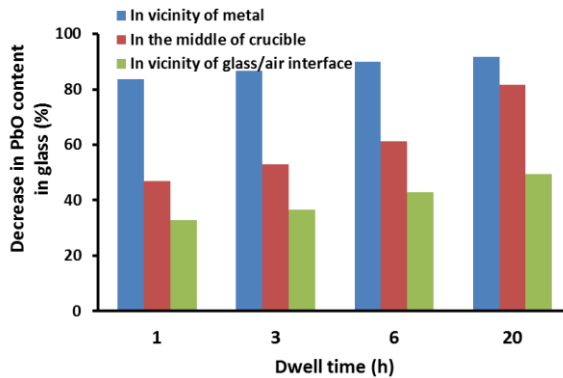
Abbildung 12 zeigt die Konzentrationsabnahme von Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO und BaO im Behälterglas nach dem Aufschmelzen und Wärmebehandlung mit Silizium-Schmelze für unterschiedliche Verweilzeiten.



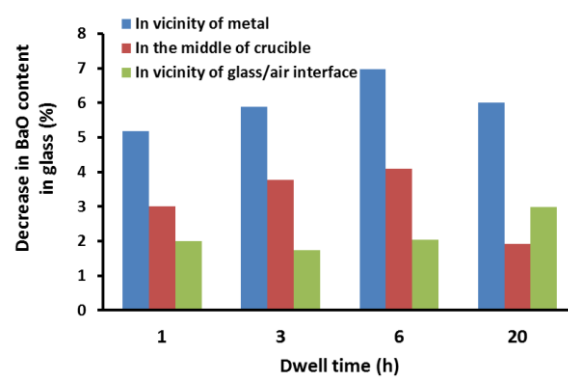
a)



b)



c)



d)

Abb. 12: Abnahme der Komponente a) Cr₂O₃, b) Fe₂O₃, c) PbO, und d) BaO im Behälterglas durch Extraktion mit Siliziumschmelze bei 1450°C für 1, 3, 6, und 20 h

Die Abnahme der Komponenten im Glas ist stark von dem Abstand zu der Silizium-Schmelze abhängig. Der mit dem Reduktionsmittel Si in direktem Kontakt stehende Bereich wird deutlich stärker aufgereinigt. Tendenziell steigt die Extraktionseffizienz mit der Verweilzeit. Die Abnahme von Cr₂O₃ im Glas beträgt maximal 63,1% bei 20-stündiger Wärmebehandlung (Abb. 12a). Die maximale Abnahme von Fe₂O₃ und PbO im Glas betragen jeweils 87% und 91,4% bei 20-stündiger Wärmebehandlung. Auch das BaO kann aus dem Glas mittels Si-Schmelze extrahiert werden, beträgt allerdings lediglich 7% bei einer 6-stündigen Wärmebehandlung.

Die Ergebnisse der Sn-Extraktion sind in Abbildung 13 dargestellt. Hierbei hat wiederum die Verweilzeit der Wärmebehandlung einen stärkeren Einfluss auf die Extraktion.

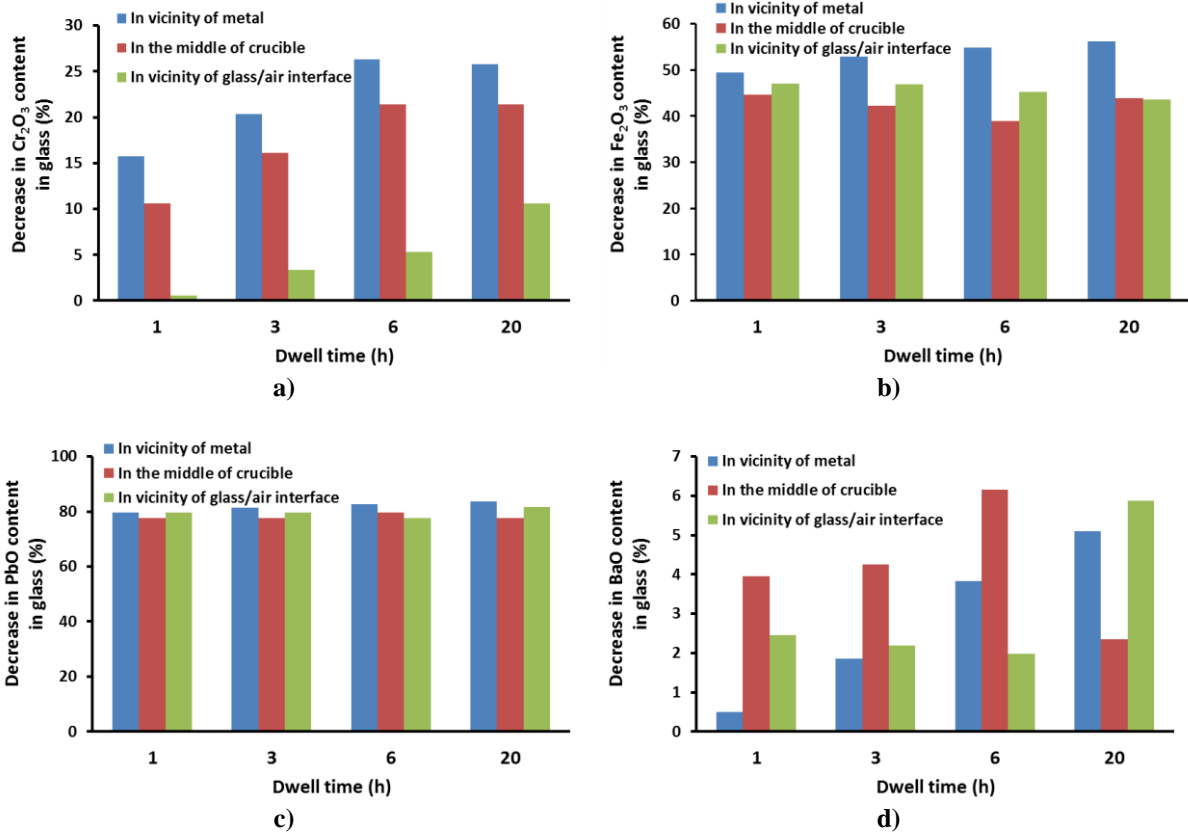
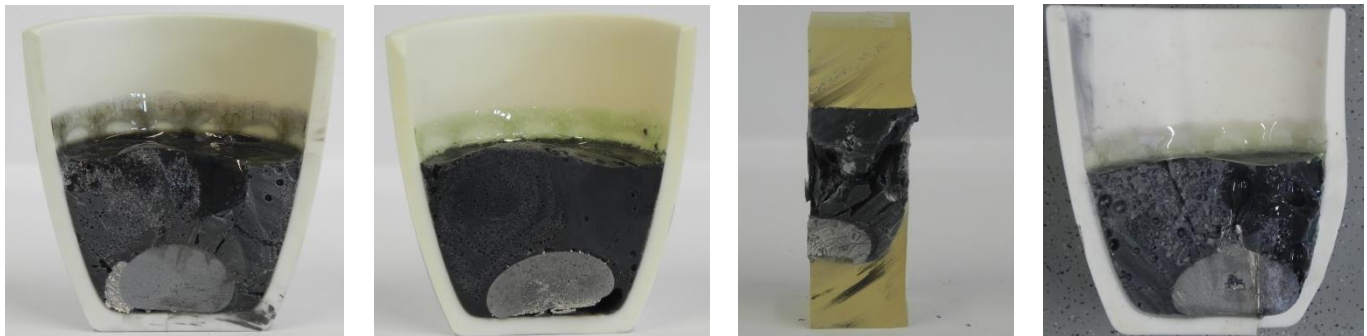


Abb. 13: Abnahme der Komponente a) Cr₂O₃, b) Fe₂O₃, c) PbO, und d) BaO im Behälterglas durch Extraktion mit Zinnschmelze bei 1450°C für 1, 3, 6, und 20 h

Im Vergleich zu Siliziumbad hat Zinnbad einen geringeren Einfluss auf die Abnahme von Cr₂O₃, Fe₂O₃ und BaO. Die maximale Konzentrationsabnahme dieser Komponenten betragen jeweils 26,3%, 56,1% und 6,1%. Die Verwendung von Zinnbad als Extraktionsmittel führt zu einer sehr homogenen und signifikanten Abnahme der PbO-Konzentration im gesamten Glasvolumen. Die Extraktion von PbO beträgt minimal 77,2% und maximal 83,6%.

Weiterhin wurden Si-Sn-Legierungen (Si-20%Sn, Si-50%Sn und Si-80%Sn) als Reduktionsmittel eingesetzt. Das Ziel dabei ist, die stärkere Extraktionsfähigkeit von Silizium auszunutzen und die Verfärbung des Glases mit dem Einsatz von Sn zu minimieren. Abbildung 14 zeigt die Tiegelhälfte der Versuche mit den unterschiedlichen Si-Sn-Legierungen bei 1450°C für 3h bzw. 20h.



Si-20%Sn, 1450°C, 3h

Si-50%Sn, 1450°C, 3h

Si-80%Sn, 1450°C, 3h

Si-50%Sn, 1450°C, 20h

Abb. 14: Glas G91 in Kontakt mit den unterschiedlichen Si-Sn-Legierungen bei 1450°C für 3h und 20h

Das Glas hat sich sowohl beim höheren Si-Gehalt (50% und 80%) als auch beim niedrigeren Si-Gehalt (20%) stark verfärbt und es findet eine stärkere Gasentwicklung in der Schmelze statt.

Die Verwendung von Si-Sn-Legierung als Reduktionsmittel hat unterschiedliche Einflüsse auf die Abnahme der Metalloxidkonzentrationen im Glas (Abb. 15). Insgesamt wurde die Cr_2O_3 -Abnahme geschwächt und betrug maximal 45%. Die drei Legierungs-Metallbäder haben fast die gleiche Auswirkung auf die Abnahme der Fe_2O_3 -Konzentration und können Fe_2O_3 bis zu 80% reduzieren. Einen positiven Einfluss sieht man bei der Abnahme der BaO-Konzentration im Glas. Beispielsweise konnte mit Si-80%Sn Legierungen BaO bis zu 25% aus dem Glas extrahiert werden. Die verschiedenen Legierungen wirken auf die Abnahme der PbO-Konzentration im Glas sehr unterschiedlich. Die stärkste Konzentrationserniedrigung des PbO mit durchschnittlich 89% konnte mittels Si-50%Sn Legierung erzielt werden. Die Erhöhung der Verweilzeit der Wärmebehandlungen von 3h auf 20h bei 1450°C hat keinen wesentlichen Einfluss auf die PbO-Abnahme im Glas gezeigt.

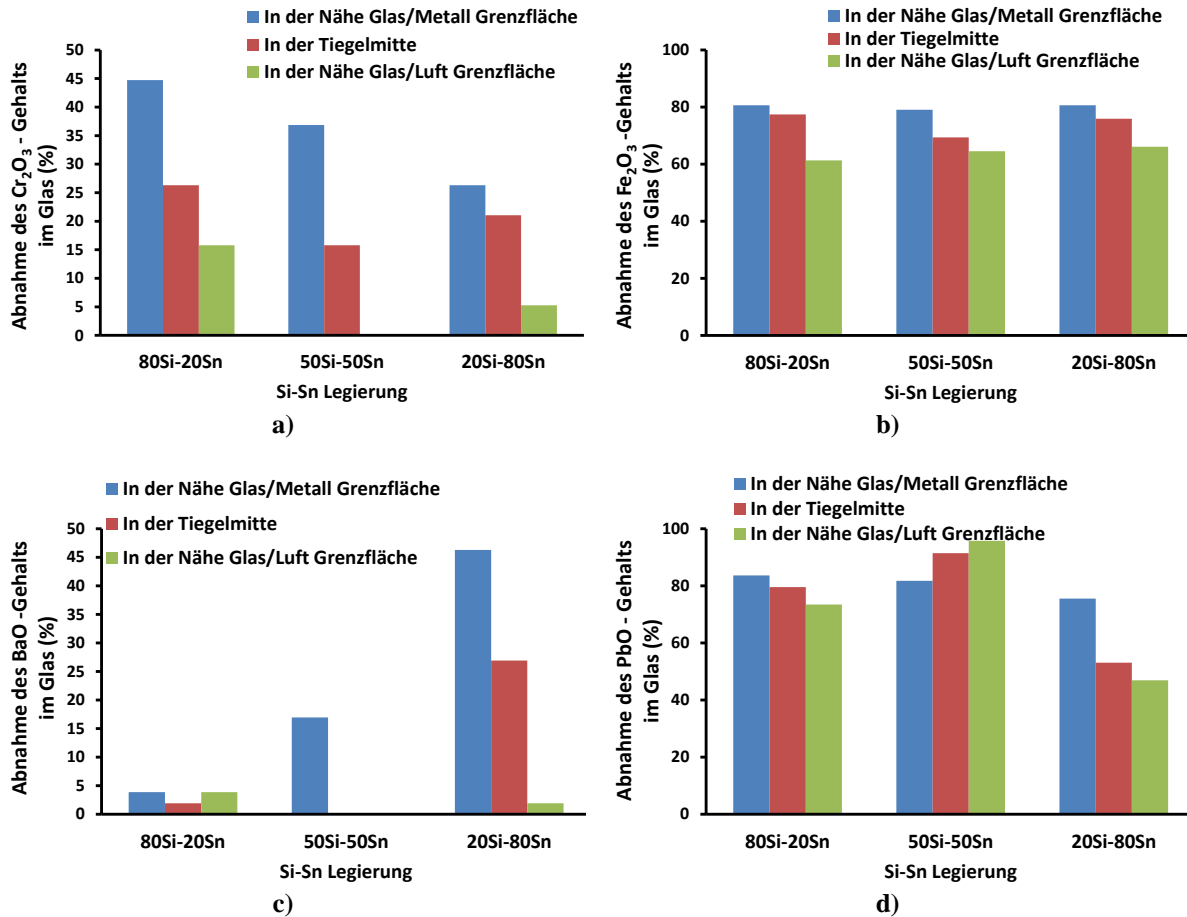


Abb. 15: Aufreinigung von Behälterglas (G91) durch Extraktion mit Si-Sn-Legierungen bei 1450°C für 3

a) Cr_2O_3 , b) Fe_2O_3 , c) BaO und d) PbO

Um die Zusammensetzungsgradienten in der Glasschmelze zu reduzieren, wurden mit dem Zinnbad bei 1350°C für 3h und 20h Versuche unter Rühren durchgeführt. Durch das Rühren der Schmelze wurde Sn in die Glasschmelze und es bildete sich im Glas SnO. Damit wurde der SnO-Gehalt im Glas bis zu 15% erhöht. Durch die gegenseitige Diffusion von Sn und Pb, konnte die Extraktion des Pb-Gehalts nicht verbessert werden. Die Abnahme des PbO-Gehalts betrug bei 3-stündiger Wärmebehandlung 40,5% und bei 20-stündiger Wärmebehandlung 54,6% (Abb. 16).

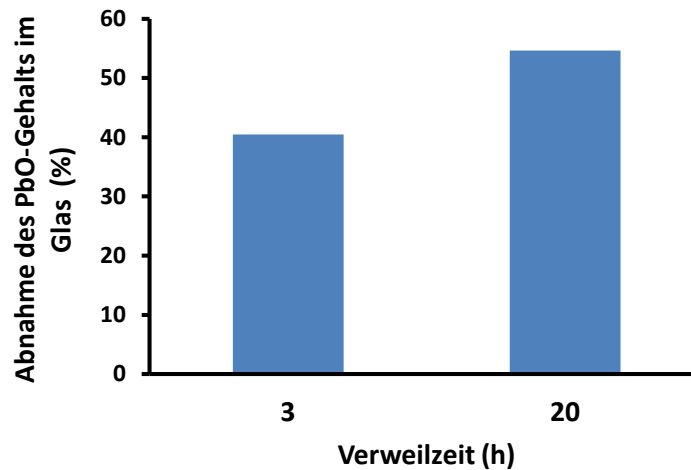


Abb. 16: Aufreinigung von Behälterglas durch Extraktion mit Rühren der Glas-Sn-Schmelze

7.2 Flüssig-Gas-Extraktion

Die Flüssig-Gas-Extraktion wurde zum einen für die Extraktion der Metalloxide aus dem Glas zum anderen für die Rückgewinnung von Silber aus dem Silber-beschichteten Glasscheiben eingesetzt.

7.2.1 Glasauswahl

Für die Durchführung der Flüssig-Gas-Extraktion wurde das Modellglas G91 leicht modifiziert. Die chemische Zusammensetzung des modifizierten Glases G91m ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Die chemische Zusammensetzung von G91m Glas (Gew. %)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	PbO
8,25	1,69	1,79	74,78	1,18	10,44	0,20	0,45	0,25	0,97

Die in einer Kugelmühle gemahlene Glaspulver und CaCl₂-Pulver (<15 µm) wurden mit Molverhältnissen nCl/nPb >20 gewählt, um eine ausreichende Menge Chlor für die Chlorierung zu gewährleisten.

Für die Rückgewinnung von Silber mittels Chlorierung wurden 3,8mm Glasscheiben mit low-e-Beschichtung von Interpane AG (Lauenförde, Deutschland) verwendet, die in



Photovoltaikanlagen eingesetzt werden. Die chemische Zusammensetzung der Glasscheibe aus einem Kalk-Natron-Glas ist in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Die chemische Zusammensetzung der Glasscheibe

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
11,1	4,0	0,35	75,3	0,4	8,85

Die XRD-Messung der Oberfläche des einseitig beschichteten Glases ist in Abbildung 17 dargestellt. Aus dem Spektrum ist eine reine Silber-Beschichtung deutlich zu erkennen.

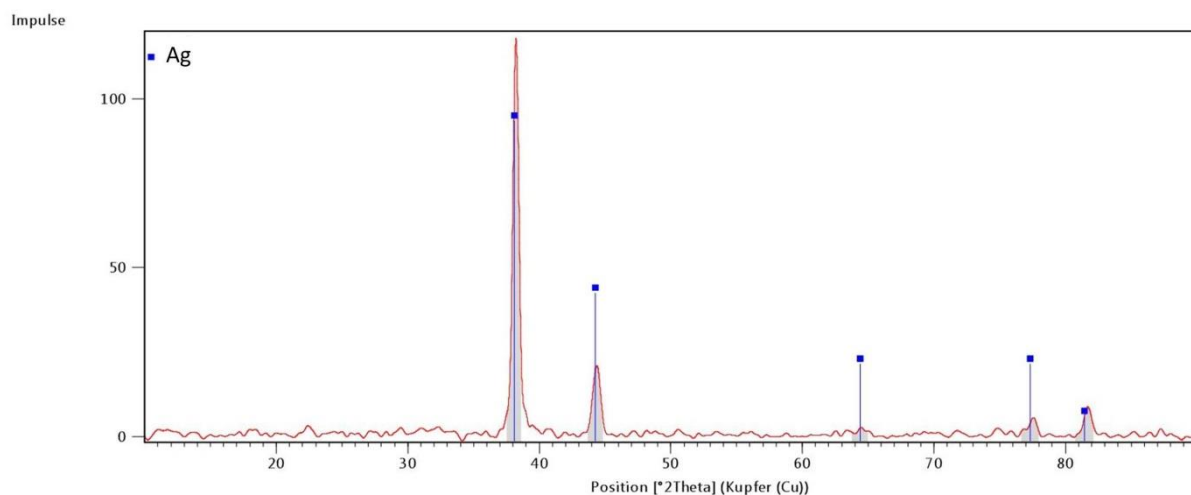


Abb. 17: XRD-Spektrum der Silberbeschichtung

Die Dicke der Silber-Beschichtung wurde mittels REM auf $830\text{nm} \pm 49\text{nm}$ abgeschätzt (Abbildung 18).

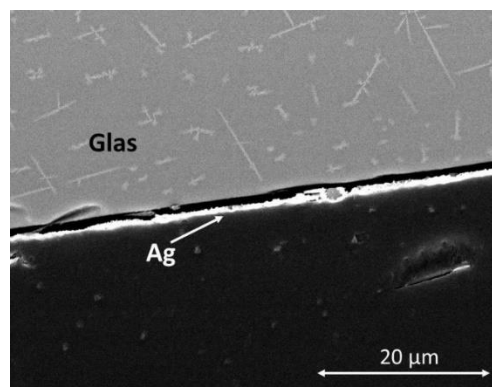




Abb. 18: Draufsicht eines mit Ag beschichteten Glases

Eine Mapping-Analyse der Glasoberfläche mit Silberbeschichtung zeigt eine homogen verteilte Silberbeschichtung entlang der gesamten Glasoberfläche (Abbildung 19).

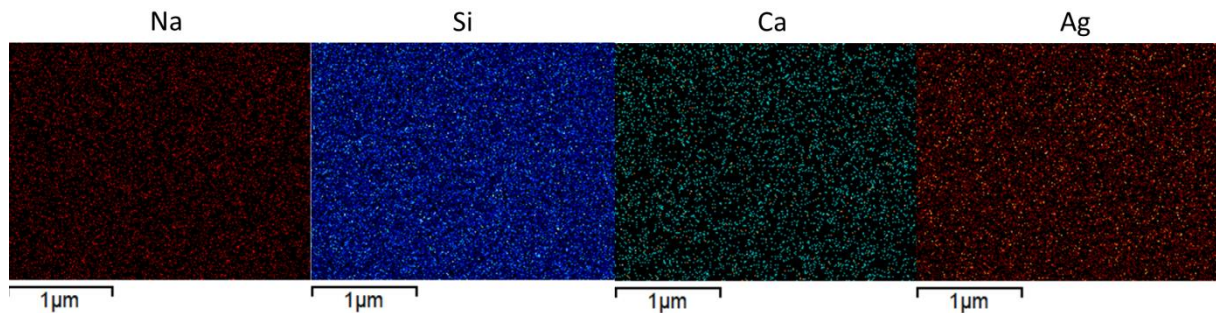


Abb. 19: Verteilung der Hauptelemente des Glases und Silber auf der Glasoberfläche

7.2.2 Ergebnisse der Flüssig-Gas-Extraktion: Pb-Extraktion

Die Mischung aus dem Ausgangsglas und CaCl_2 hergestellt wurde auf einem Al_2O_3 -Schiffchen im Rohrofen bei unterschiedlichen Temperaturen unter Luftatmosphäre wärmebehandelt (Abbildung 20).

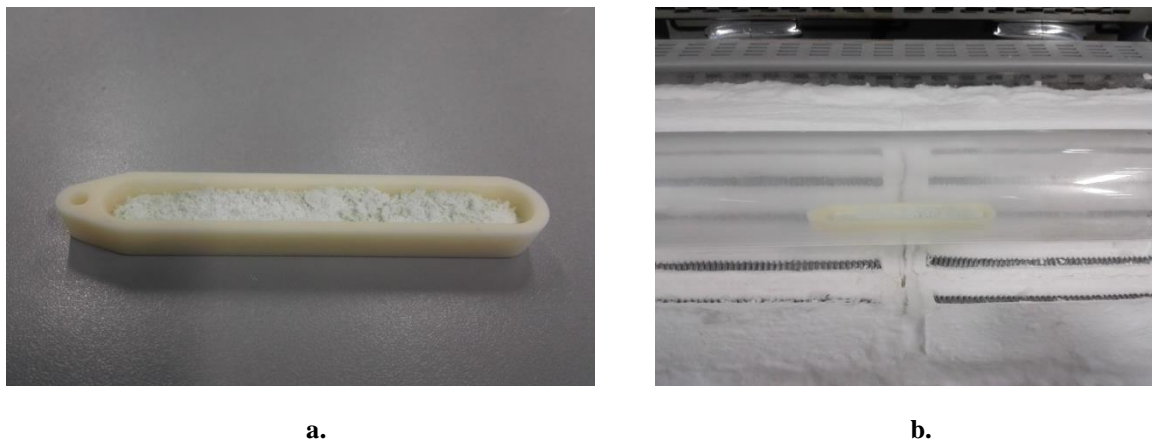
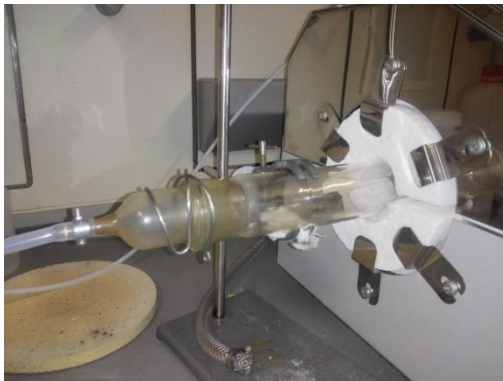


Abb. 20: Das mit Ausgangspulver a) gefüllte Keramik-Schiffchen in einem b) Quarzrohröfen

Die entstandenen Produktgase werden mit Luft als Trägergas durch das Quarzrohr in die Waschflaschen (NaOH und HNO_3) geleitet. Die flüchtige Chloride scheiden sich vor allem an kälteren Stellen ($< 500^\circ\text{C}$) des Quarzrohrs ab. Die restlichen Chloride kondensieren entweder im PTFE-Schlauch oder werden in den Waschflaschen neutralisiert (Abbildung 21).



a.



b.

Abb. 21: Das Quarzrohr a) vor dem Versuch und b) nach dem Versuch

Anschließend werden sowohl das Quarzrohr und der PTFE-Schlauch mit dem heißen destillierten Wasser (ca. 95°C) durchgespült. Um die aus dem Glas extrahierte Komponente zu quantifizieren, werden alle drei Flüssigkeiten - destilliertes Wasser, 1M NaOH sowie 1M HNO₃ - mittels ICP-OES untersucht. Das Al₂O₃-Schiffchen mit dem Glas wurde mittels REM/EDX analysiert. Hierfür wurde das Keramikschiffchen in der Mitte getrennt (s. Abbildung 22) und in Harz eingebettet.

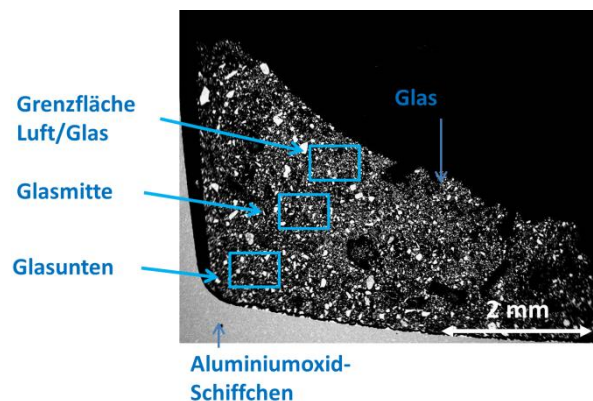


Abb. 22: BSE-Aufnahme und EDX-Messstellen eines Querschnitts mit Glas

Um den Einfluss der Temperatur und die Verweilzeit auf die Chlorierung zu untersuchen, wurden die Versuche bei 750°C und 950°C und bei unterschiedlichen Verweilzeiten (1h, 3h und 6h) durchgeführt. Die Ergebnisse der Pb-Gehaltsabnahme im Glas sind in Abbildung 23 gezeigt.

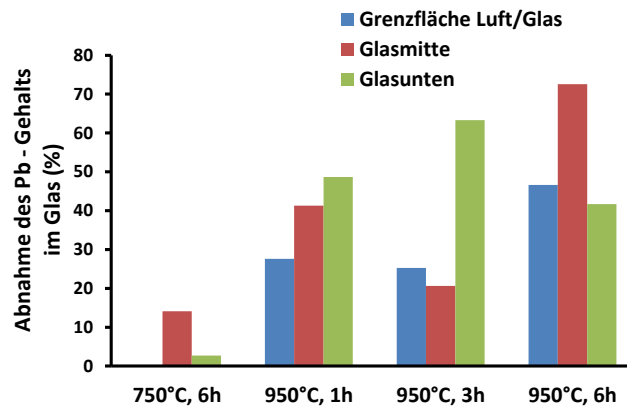


Abb. 23: Abnahme des Pb-Gehalts im Glas bei unterschiedlichen Prozessparametern

Bei 750°C ist die Extraktion von Pb aus dem Glas sehr gering. Dies ist auf die unzureichende Chlorgasentwicklung aus der Zersetzung von CaCl_2 zurückzuführen. Erhöht man die Temperatur auf 950°C, ist eine deutliche Extraktionsverbesserung festzustellen. Eine zusätzliche Erhöhung der Behandlungszeit verbesserte weiterhin die Extraktion des Pb-Gehalts aus dem Glas. So ist eine Erhöhung der Pb-Gehaltsabnahme bis zu 72% mit einer 6-stündigen Wärmebehandlung erreichbar. Um eine weitere Verbesserung der Chlorierung zu erreichen, wird zum einen die Temperatur auf 1100°C erhöht und zum anderen wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dem Glaspulver zugemischt. Diagramm 24 zeigt die Extraktionswerte von Blei für den Versuch mit und ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ für eine Wärmebehandlungszeit von 2 Stunden. Allein durch die Erhöhung der Temperatur auf 1100°C kann die Pb-Extraktion auf 87,8% erhöht werden.

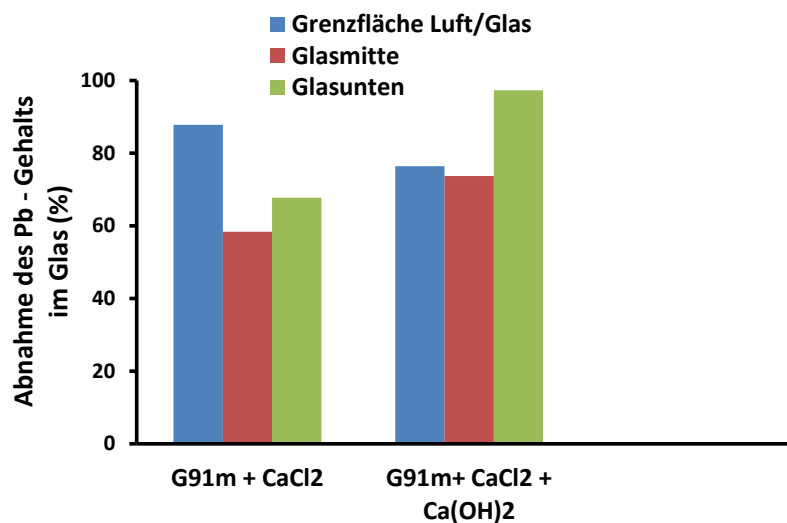


Abb. 24: Die Reduzierung von Pb in dem Glas durch Chlorierung bei 1100°C für 2 Stunden



Durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhöht sich die Extraktion von Blei auf bis zu 97,3%. Das Chlorgas zeigt eine deutliche Selektivität zwischen den Metallkomponenten im Glas. Die aus dem Glas extrahierte Mengen von Ba, Cr und Fe sind im Vergleich zu Pb sehr gering (s. Tabelle 7).

Tabelle 7. Die durchschnittliche Reduzierung von Cr, Fe und Ba im Glas (%)

	Δ Cr	Δ Fe	Δ Ba
G91m + CaCl_2	4.98	10.91	6.83
G91m+ CaCl_2 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.23	13.52	9.29

Die Tabelle 8 fasst die ICP-Ergebnisse der zwei Versuche (1150°C , 2h, CaCl_2 und 1150°C , 2h, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) zusammen. Dafür wurden die Lösungen in Waschflaschen (1M HNO_3 und 1M NaOH) sowie das für die Abspülung verwendete Wasser analysiert. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass das Chlorgas mit den anderen Elementen des Glases wie Al, B, Ca, K, Mg reagieren kann. Allerdings bleiben durch die Selektivität des Chlorgases die Mengen dieser Elemente im Vergleich zu K und Pb sehr gering. Die flüchtigen Chloride scheiden sich überwiegend in dem Rohrreaktor ab.

Tabelle 8. Ergebnisse der ICP-OES Analyse von Wasser, 1M HNO_3 - und 1M NaOH -Lösung

Versuch	1150°C, 2h, CaCl_2			1150°C, 2h, $\text{CaCl}_2+\text{Ca}(\text{OH})_2$		
	Flüssigkeit	HNO_3	NaOH	Wasser	HNO_3	NaOH
Elemente	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Al	0.02	0.11	0.07	0.00	0.93	0.09
B	0.01	0.22	0.19	0.02	2.69	0.56
Ba	0.00	0.16	0.03	0.00	0.00	0.23
Ca	0.33	0.69	0.84	0.20	0.19	2.97
Cr	0.00	0.01	0.83	0.02	0.01	2.72
Fe	0.02	0.02	0.06	0.01	0.03	0.20
K	0.56	25.09	146.73	1.51	22.21	302.80
Mg	0.09	0.00	0.04	0.05	0.00	0.37
Pb	0.15	0.30	71.35	0.58	0.07	233.10



7.2.3 Ergebnisse der Flüssig-Gas-Extraktion: Ag-Rückgewinnung

Für die Chlorierung des silberbeschichteten Glases wird eine 3 zu 5 cm Glasscheibe verwendet. Der feingemahlene Chlorierungsmittel CaCl_2 wird auf die beschichtete Oberfläche der Glasscheibe gestreut und in einem keramischen Schiffchen (Abbildung 25) im Rohrofen unter Luftströmung wärmebehandelt.

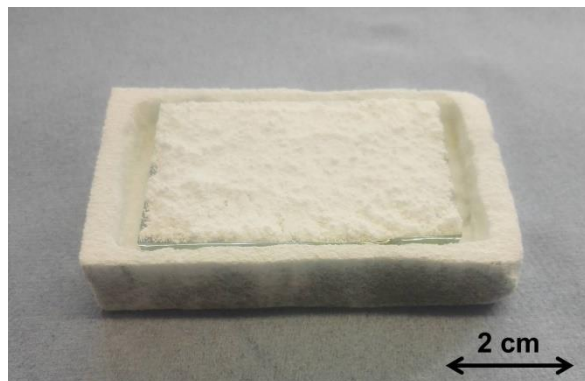


Abb. 25: Mit CaCl_2 -Pulver bedeckte Glasscheibe in einem keramischen Schiffchen

Die Wärmebehandlung wurde bei den Temperaturen 750°C , 850°C , 950°C , 1050°C und 1150°C für jeweils 2 h durchgeführt. Die folgenden XRD-Spektren zeigen, dass sich an der Oberfläche der Glasscheibe vorwiegend kristalline NaCl , SiO_2 und CaSiO_3 bildet. Mit der Erhöhung der Temperatur verschwinden die kristallinen Phasen und bei der Temperatur 1150°C ist eine reine amorphe Oberfläche festzustellen. Aus den XRD-Spektren ist kein Silber auf den Scheiben zu detektieren.

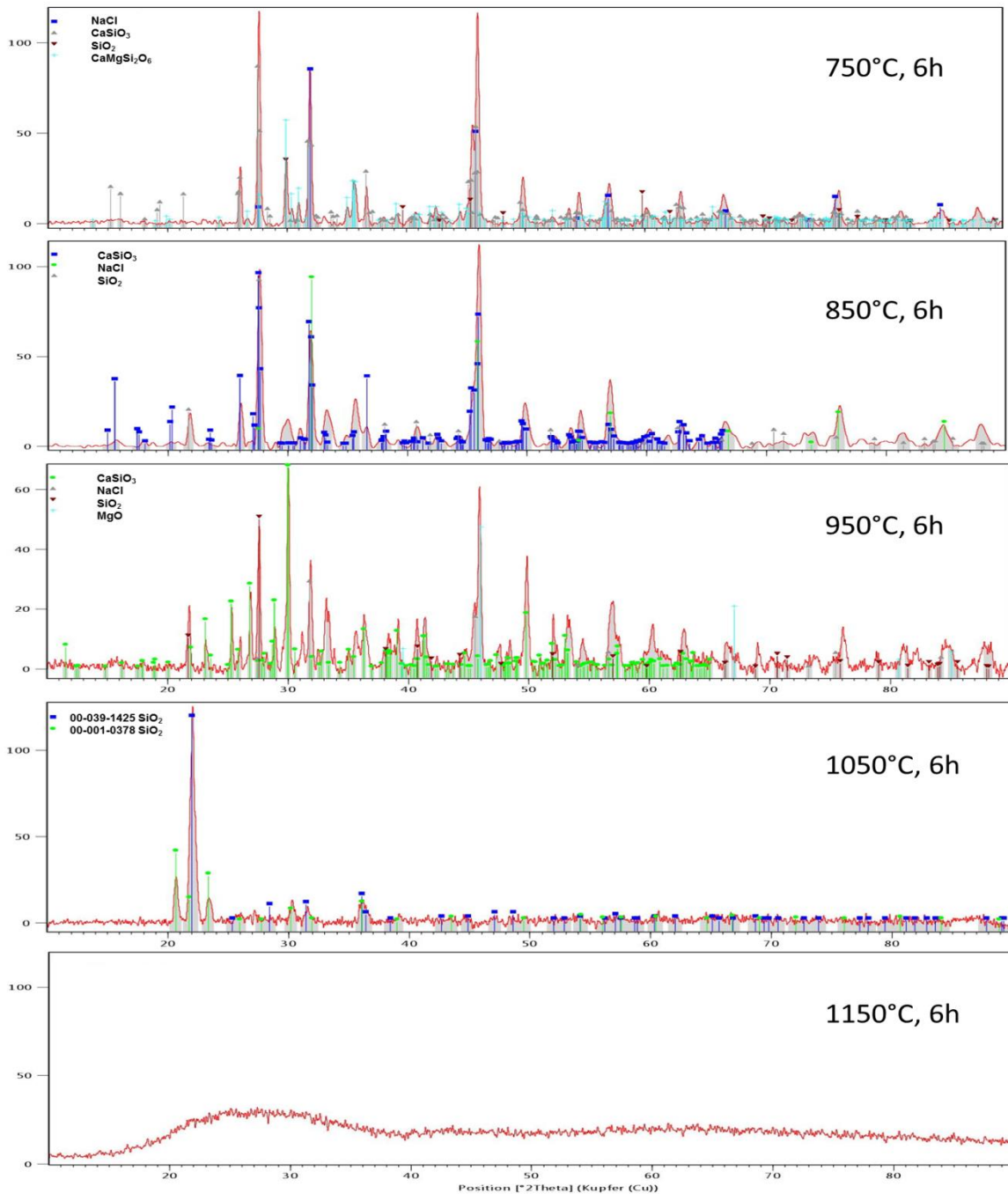


Abb. 26: XRD-Spektren der bei den unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelten Glasoberfläche

Die Mapping-Analyse der Oberfläche mittels REM/EDX zeigt ebenfalls kein Silber mehr auf der Glasoberfläche. Exemplarisch zeigt Abbildung 27 die bei 850°C wärmebehandelte Glasoberfläche.

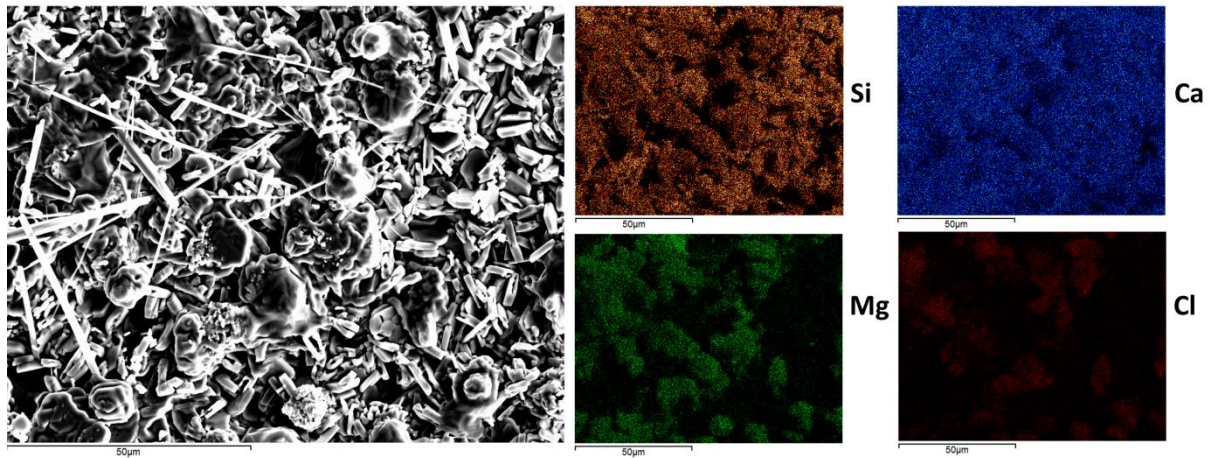


Abb. 27: REM-Aufnahme und Element-Mapping der wärmebehandelten Glasoberfläche

Die stark kristallisierte Glasoberfläche besteht hauptsächlich aus stäbchenförmigen und bienenwabenförmigen Silikat-Kristalliten. Außerdem ist das restliche Chlorid an der Oberfläche zu detektieren. Das Silber konnte somit vollständig von der Oberfläche entfernt werden.

Die ICP-Ergebnisse zeigen, dass das Chlor bevorzugt mit Na, Ca und K reagiert. Dennoch ist das Silber in der abgeschiedenen Phase gut detektierbar.

Tabelle 9: Element-Analyse der abgeschiedenen Phasen mittels ICP-OES

Versuch	750°C, 6h	850°C, 6h	950°C, 6h	1050°C, 6h	1150°C, 6h
Flüssigkeit	Wasser+HNO ₃	Wasser+HNO ₃	Wasser+HNO ₃	Wasser+HNO ₃	Wasser+HNO ₃
Elemente	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Ag	0.14	0.15	0.21	0.14	0.38
Al	0.45	0.11	0.26	0.41	0.18
Ca	7.29	2.57	7.87	3.80	2.27
K	1.78	5.98	21.28	8.41	23.08
Na	17.55	47.96	100.50	74.32	246.68

Grundsätzlich ist die Chlorierungsmethode als In-Situ-Verfahren zum Aufreinigung der Glasschmelze sehr gut geeignet. Die Schwierigkeiten in ihrer praktischen Anwendbarkeit bestehen darin, dass durch Chlorierung entstandenes Chlorgas zur Korrosion der Wanne führen kann und das Abscheiden der flüchtigen Chloride eine Modifikation der Abgasreinigung erfordert.



8 Zusammenfassung

Um den Energiebedarf insbesondere beim Schmelzprozess zu reduzieren, werden in der Behälterglasindustrie traditionell Altglasscherben eingesetzt. So reduziert sich bei einem Scherbenanteil von 75% der kumulative Energieaufwand (KEA) der Glasherstellung auf 7,5 GJ/t bzw. 475 kg CO₂/t im Vergleich zu ca. 10,7 GJ/t bzw. 829 kg CO₂/t, die benötigt werden, um Glas aus 95% Primärrohstoffen mit nur 5% Eigenscherven herzustellen.

Allerdings können trotz aufwendiger Trenntechnik bei der Aufbereitung von Altglasscherben Beimengungen von Fremd- und Spezialgläsern, die oftmals Schwer- oder Wertmetalle zur Läuterung, Färbung sowie Einstellung von optischen Eigenschaften enthalten, nicht vollständig vermieden werden. In Kombination mit den hohen Recyclingraten kommt es in den Behältergläsern zur Anreicherung von Schwermetallen und Dissipation von Wertmetallen. Die Verpackungsrichtlinie 94/62/EC [5] schreibt vor, dass der Konzentrationsgrad der Schwermetallen (Pb, Cd, Hg und Cr+6) im Behälterglas den Wert von 250 ppm nicht überschreiten darf.

Ziel des Projektes war die Aufarbeitung dieser Gläser durch selektive Schwermetallabtrennung, um auf diese Weise sowohl hochwertige Scherben für die Glasindustrie zu generieren, als auch um Wertmetalle als Sekundärrohstoffe zurückzugewinnen.

Gemeinsam mit den Industriepartnern Wiegand-Glas GmbH und Füller Glastechnologie wurden zwei Themen bearbeitet:

- (1) Kontamination von Glasverpackungen mit unerwünschten Elementen durch Einsatz der Altglasscherben;
- (2) Dissipation von Wertmetallen durch unsachgemäße Entsorgung der Spezial-Gläser.

Als Methode zur Extraktion der unerwünschten Oxide aus dem Glas wurde die Reduktion dieser Oxide und Extraktion mit einer reaktiv-Metallschmelze auf Basis von Zinn- und Silizium und deren Legierungen untersucht. Bei der Verwendung von Zinnschmelzen betrug die maximale Extraktion von Cr₂O₃, Fe₂O₃ und BaO aus dem Glas bei 1350°C betragen jeweils 26,3%, 56,1% und 6,1%. Die Extraktion von PbO betrug maximal 83,6%. Die Zinnschmelze ermöglicht eine homogene Extraktion von PbO im gesamten Glasvolumen und führt nicht zu Verfärbungen der Glasschmelze.

Mit dem Einsatz der Siliziumschmelze als Reduktionsmittel konnten alle im Glas unerwünschten Metalloxide deutlich besser aus dem Glas extrahiert werden. So betrug die Extraktion von Cr₂O₃, Fe₂O₃ und BaO aus dem Glas bei 1450°C jeweils 63,1%, 87% und 7%.



Die Extraktion von PbO beträgt 91,4%. Allerdings bleiben beim Einsatz der Siliziumschmelze aufgrund der starken Reduktion der metallischen Oxide und unzureichender Lösung in der Metallschmelze Metallpartikel im Glas, was zu einer grünlichen Verfärbung des Glases führt.

Des Weiteren wurden Legierungen von Sn und Si als Reduktionsmittel eingesetzt, um den Sn-Anteil zu reduzieren und die Verfärbung des Glases zu minimieren. Die Reduktion des Pb-Anteils im Glas bleibt hoch und beträgt 89% bei der Si-50%Sn Legierung. Einen positiven Einfluss hat die Si-80%Sn Legierung auf die Reduktion von BaO und die Extraktion kann bis zu 25% erhöht werden. Jedoch kann eine Verfärbung der Glasschmelze nicht vollständig vermieden werden.

Die zweite Methode zur In-Situ-Aufreinigung der Gläser ist die Flüssig-Gas-Extraktion. Bei dieser Methode wird Chlor als Extraktionsmittel der unerwünschten Metalloxide verwendet. Als Quelle wird CaCl_2 verwendet, welches sich bei Temperaturen $> 600^\circ\text{C}$ unter Bildung von Chlor zersetzt. Durch Zugabe von Chlorid können bei 950°C 72% PbO aus dem Glas entfernt werden, bei 1100°C werden bereits 87,8% extrahiert. Durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konnte die Extraktion bei gleicher Temperatur auf 97,3% erhöht werden.

Die diese Chlorierungsmethode konnte ebenfalls Silber aus der Silberbeschichtung auf Glas erfolgreich abgetrennt werden. Bereits den Temperaturen $> 750^\circ\text{C}$ konnte Silber vollständig von der Glasoberfläche entfernt werden.



9 Ausblick

Vor einer Skalierung der Aufreinigungsmethoden sind Langzeitversuche zur Untersuchung der Korrosion der Feuerfeststeine durch die Metallschmelzen sowie durch das Chlor erforderlich. Die Extraktion mit Metallschmelzen erfordert zudem eine Anpassung des Wannendesgin und kann daher nur Mittelfristig umgesetzt werden.

Die selektive Chlorierung durch Zusatz von CaCl_2 könnte ohne bauliche Veränderungen der Glaswannen realisiert werden, sofern durch Minimierung des Chlorit-Zusatzes ein erhöhter Verschleiß der Feuerfestmaterialien ausgeschlossen werden kann.

10 Weiterführung und Ausbau der Industriekooperationen

Im Rahmen der während der Projektlaufzeit gegründeten EFRE-Technologieallianz Glas-TA00 ist das Thema „Post Consumer Recycling“ deutlich erweitert worden. Alle Projektpartner sind auch Partner im Glas-TA00.

In Kooperation mit einem weiteren bayerischen Unternehmen konnte bereits erstmalig gezeigt werden, dass bei der Produktion hochwertiger Gläser ohne Qualitätsverlust Altglas eingesetzt werden kann.

Gemeinsam mit dem Partner Wiegand und weiteren bayerischen Partnern werden ergänzend zum ForCycle-Konzept weitere Möglichkeiten zur Verwertung von Reststoffströmen aus der Behälterglasindustrie untersucht.



11 Literaturangaben

- [1] Jahresbericht 2013.
http://www.bvglas.de/fileadmin/media/Presse/Jahresberichte/Jahresbericht_2013.pdf,
Bundesverband Glasindustrie e.V.
- [2] The European Container Glass Federation: www.feve.org
- [3] <https://www.umweltbundesamt.de/daten/abfall-kreislaufwirtschaft/entsorgung-verwertung-ausgewaehlter-abfallarten/glas-altglas>
- [4] Martens, H.: Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis. Heidelberg: Spektrum, Akad. Verl 2011
- [5] *Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste*
- [6] Glaäser, H. J.: Dünnschichttechnologie auf Flachglas. Schorndorf: K. Hofmann 1999
- [7] Sui, Z., Zhang, L., Wang, M., Lou, T. u. Chen, H.: Feasibility of recovering metals from associated slags. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts (2004), S. 183–187
- [8] Paul, A.: Oxidation — Reduction Equilibrium in Glass Forming Melts. In: Levy, R. A. u. Hasegawa, R. (Hrsg.): Amorphous Magnetism II. Boston, MA: Springer US 1977, S. 597–611
- [9] Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. u. van Ende, M.-A.: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. Calphad 54 (2016), S. 35–53
- [10] Schreiber, H. D.: Redox Processes in Glass-Forming Melts. Journal of Non-Crystalline Solids 84 (1986), S. 129–141
- [11] Ehrt, D., Leister, M. u. Matthai, A.: Redox Behaviour in Glass Forming Melts. Molten Salt Forum 5-6 (1998), S. 547–554
- [12] Morita, K. u. Miki, T.: Thermodynamics of solar-grade-silicon refining. Intermetallics 11 (2003) 11-12, S. 1111–1117
- [13] Cahoon, J., Jiao, Y., Tandon, K. u. Chaturvedi, M.: Interdiffusion in liquid tin. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 27 (2006) 4, S. 325–332



- [14] Hayashi, Y., Matsumoto, K. u. Kudo, M.: The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 282 (2001) 2-3, S. 188–196
- [15] Emsley, J.: *Nature's building blocks. An A-Z guide to the elements.* Oxford, New York: Oxford University Press 2003, 2001
- [16] Reisch, R., Stachel, D. u. Traufelder, S.: Investigation of the dissolution of metallic silicon spheres in a container glass melt. *Glass Science and Technology* 69 (1996) 11, S. 343–347
- [17] Jena, P. K. u. Brocchi, E. A.: Metal Extraction Through Chlorine Metallurgy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 16 (2008) 4, S. 211–237
- [18] Iniaghe, P. O. u. Adie, G. U.: Management practices for end-of-life cathode ray tube glass: Review of advances in recycling and best available technologies. *Waste Management & Research* 33 (2015) 11, S. 947–961
- [19] Grause, G., Yamamoto, N., Kameda, T. u. Yoshioka, T.: Removal of lead from cathode ray tube funnel glass by chloride volatilization. *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (2014) 4, S. 959–966
- [20] Mongi, T., Naruoka, T. u. Igura, T.: Method for separating heavy metal from glass EP2813297 A4
- [21] Syed, S.: Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. *Waste Management* 50 (2016), S. 234–256
- [22] Priven, A. I. u. Mazurin, O. V.: Glass Property Databases: Their History, Present State, and Prospects for Further Development. *Advanced Materials Research* 39-40 (2008), S. 147–152
- [23] Olesinski, R. W. u. Abbaschian, G. J.: The Pb–Si (Lead–Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984) 3, S. 271–273
- [24] Karakaya, I. u. Thompson, W. T.: The Pb–Sn (Lead–Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 9 (1988) 2, S. 144–152