

Prof.Dr.M.Bredol, FB Chemieingenieurwesen, FH Münster

Schlussbericht TRAF0-Projekt

Vorhaben:

Mobilisierung von Schwermetallen in Bildschirmgläsern

Zuwendungsempfänger: Fachhochschule Münster

Laufzeit des Vorhabens: 1.10.2003 - 30.9.2005

A.Planung des Projektes

A.1. Zur Sicherstellung der notwendigen (Röntgen-) Strahlungssicherheit während des Betriebes enthalten in Kathodenstrahlröhren eingesetzte Frontgläser erhebliche Mengen entweder an Blei oder aber in neueren Entwicklungen vornehmlich Barium und Strontium. Zusätzlich finden sich Nickel und Kobalt zur Färbung des Frontglases, allerdings in geringeren Anteilen [1, 2]. Diese ungewöhnliche, in keiner anderen nennenswerten Anwendung eingesetzte Glaszusammensetzung verhindert die Rückführung von *end-of-life-CRT-Glas* in den allgemeinen Glas-*Recycling*-Kreislauf. Gegenstand des Forschungsprojektes war daher die Abreicherung dieser Komponenten in gesammeltem Bildschirmglas, um so die Rückführung zumindest in den technischen Glaskreislauf zu ermöglichen. Seit dem Beginn des Jahres 2006 muss Elektronikschrott europaweit durch die Hersteller zurückgenommen werden, wobei eine überwiegend materielle Wiederverwertung vorgeschrieben ist; einfache Deponierung wird daher in Zukunft nicht mehr möglich sein.

A.2. Zum Zeitpunkt der Projektplanung war das Datenmaterial bezüglich der Abreicherungsmöglichkeiten von Schwermetallionen speziell aus CRT-Gläsern sehr beschränkt, vor allem da aus ökologischen und ökonomischen Gründen nur Verfahren bei Temperaturen unterhalb von 600°C betrachtet werden sollten; dies ist eine für mineralische Gläser eher niedrige Temperatur, die weit unterhalb der Glastemperatur liegt. Im Mittelpunkt sollten lösungsschemische Methoden (in Wasser), gegebenenfalls unter Druck (Hydrothermalverfahren) sowie solche der drucklosen Behandlung mit überhitztem Wasserdampf

stehen. Ansatzpunkt für dies Projektidee ist die Tatsache, dass mineralische Gläser generell thermodynamisch instabil gegen Wasserangriff sind; die technisch genutzten Bildschirmgläser gehören sogar zu den besonders hydrolyseempfindlichen Varianten.

Das Eindringen von Wasser in oxidische Gläser ist kinetisch zu verstehen als Kopplung von Diffusionsvorgängen mit chemischen Reaktionen [3]. Es ist zu erwarten, dass die Diffusionskoeffizienten der betreffenden Komponenten stark konzentrationsabhängig sind. Die angestrebten niedrigen Temperaturen werden zudem verhindern, dass stets (lokales) Gleichgewicht eingestellt ist; dies wird sich dann in (scheinbaren) Zeitabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten bemerkbar machen [4]. Für Langzeituntersuchungen stehen vor allem Daten aus Untersuchungen zur Glaskorrosion und dem Verhalten von Einschlussgläsern für radioaktive Abfälle zur Verfügung (z.B. in [5, 6]), da auch hier für die Glaschemie eher niedrige Prozesstemperaturen sowie der Angriff mit wässrigen Medien im Mittelpunkt stehen. Direkte Untersuchungen an Gläsern sind zu diesem Thema nur für das Modellglas Kieselglas verfügbar [7] und daher nicht direkt auf Mischgläser übertragbar.

Insbesondere nach Mahlprozessen wird die Glasoberfläche zudem aufgeraut sein oder unter starken Spannungen stehen; beide Effekte sollten den chemischen Angriff durch Wasser unterstützen. Abbildung 1 zeigt schematisch, wie sich ein Oberflächengel durch Wasserangriff und Wassereinlagerung ausbildet; die Mobilisierung der in diesem Projekt betrachteten schweren Erdalkalimetalle und Übergangsmetalle wird überwiegend innerhalb dieses Gels stattfinden.

Ein gangbarer Weg zur Wiedereingliederung von *end-of-life* Bildschirmgläsern in den allgemeine Stoffkreislauf war zu Projektbeginn nicht zu erkennen; lediglich das direkte Wiedereinschmelzen in der Bildschirmglasproduktion wurde beim Projektpartner *Schott Glas* in kleinerem Umfang erprobt, erforderte jedoch sehr sortenrein gesammeltes und nach Fraktionen sortiertes Altglas.

A.3. Aus der Ausgangslage heraus und angesichts des beschriebenen Standes der Technik war das gesellschaftliche Ziel des Projektes die Bereitstellung der physikochemischen Grundlagen für die potenzielle Wiederverwertung von Bildschirmgläsern; wissenschaftliches Ziel für die Arbeitsgruppe an der FH Münster war die Stärkung der Kompetenzen in Festkörperchemie und Grenzflächenchemie, die einen wichtigen Baustein im materi-

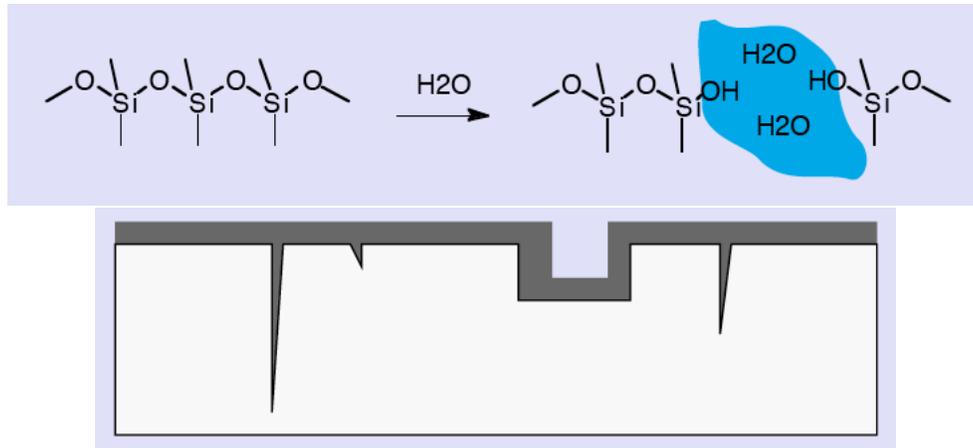


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Oberflächenquellung eines Glases durch Wasseranriff an einer aufgerauten Oberfläche

alwissenschafterlichen Forschungsschwerpunkt der Fachhochschule Münster darstellt. Für die industriellen Partner war der wirtschaftliche Anreiz gegeben, sich auf die durch die novellierte europäische Elektronikschrottreulierung veränderte Sachlage einzustellen, die eine weitgehende materielle Wiederverwertung erfordern wird.

A.4. Die Partner beabsichtigten, sich überwiegend durch geldwerte Leistungen zu beteiligen. Zu Projektbeginn war die Firma *Schott Glas*, Mainz als Projektpartner bereits auf dem Feld des Sammelns und Klassifizierens von *end-of-life*-Bildschirmgläsern tätig und konnte daher speziell für das Projekt aufbereitete Glasfraktionen, Glaskörnungen und Glasmahlungen bereitstellen, die einen repräsentativen Ausschnitt aus dem anfallenden Altglas darstellen. Diese Lieferungen sollten die Basis für das Experimentalprogramm an der FH Münster sein.

A.5. Die FH Münster betreibt einen ausgewiesenen Forschungsschwerpunkt in *Ange wandter Materialwissenschaft*, der als Plattform für die Durchführung dienen sollte. Laboratorien und Einrichtungen des Schwerpunktes wurden daher für die Durchführung genutzt. Weitere Sachmittel konnten nicht zur Verfügung gestellt werden und mussten aus Projektmitteln bestritten werden.

A.6. Die gewährte Zuwendung sollte überwiegend für Personalmittel genutzt werden, da der Fachhochschule Münster keinerlei Forschungspersonal aus laufenden Mitteln zur Verfügung steht. In geringerem Umfang sollten Sachmittel bestritten (Chemikalien, Laborgeräte, Verbrauchsmaterial) sowie die Erweiterung eines für die Hydrothermalverfahren

benötigten Laborautoklaven finanziert werden.

A.7. Zum Zeitpunkt der Projektplanung war eine exklusive Kooperation mit der Fa. Schott in Mainz geplant, um Zugriff auf dort vorhandene vertrauliche Informationen zu haben und die Grundlagen des zu erarbeitenden Verfahrens patentrechtlich schützen zu können. Im weiteren Verlauf des Projektes sollten dann zur weiteren Verwertung der Ergebnisse auch weitere, vor allem mittelständische Partner in der Entsorgungswirtschaft gewonnen werden.

B. Durchführung des Projektes

B.1. Die erste Hälfte des Zeitplanes konnte weitgehend der Planung entsprechend durchgeführt und abgeschlossen werden; insbesondere wurde der wichtige Meilenstein der Demonstration der Auslaugbarkeit der Glaspulver erreicht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse wurden wie geplant als Entscheidungspunkt genutzt; die weitere Projektphase konzentrierte sich daher weitgehend auf drucklose Verfahren, da diese das größere industrielle Realisierungspotenzial versprachen. In dieser Phase stellte sich auch heraus, dass der Partner *Schott*, Mainz sich aus dem Projekt zurückziehen würde, da die Produktion von Bildschirmglas in Europa komplett aufgegeben wurde. Hintergrund war der dramatische Markteinbruch bei Kathodenstrahlgeräten; innerhalb kürzester Zeit eroberten Fachbildsysteme auf LCD-Basis den Computer-Monitor-Markt und verdrängen derzeit zunehmend auch Fernsehansendungen von Kathodenstrahlröhren. Das Problem der Wiederverwertung wird dadurch allerdings noch verschärft: eine Rückführung in den Schmelzkreislauf wird verhindert, da die entsprechenden Produktionskapazitäten wegfallen, während der laufende Substitutionsprozess beschleunigt Altmaterial erzeugt. Mit Blick auf die Praxisanwendung wurde daher im Projekt die Option einer Wiederverwendung in der Glasschmelze aufgegeben und statt dessen verstärkt auf potenzielle Anwendungen in Keramik und Baustoffindustrie hingearbeitet. Glücklicherweise sind die für solche Anwendungen wichtigen Aspekte z.B. der Sinteraktivität auch genau die Punkte, die bei drucklosen Aufschlussmechanismen zu berücksichtigen sind, so dass die inhaltliche Ausrichtung nach wie vor zum Gesamtprojekt passte. In dieser Phase wurde als neuer Kooperationspartner zur Lieferung von Rohmaterial die Fa. *RWE Umwelt* mit ihrem Betriebsteil in Wunstorf gewonnen; dort wird eine entsprechende Demontageeinrichtung zur Zerlegung von Kathodenstrahlröhren betrieben. Leider wurde diese Aktivität gegen

Ende der Projektlaufzeit an die damalige Firma *Rethmann* veräußert, die sich mittlerweile in *Remondis* umbenannt hat. Dadurch kam die Kooperation wieder ins Stocken, so dass am Projektende kein verlässlicher Projektpartner mehr zur Verfügung stand, der für die nachhaltige Verwertung bereit stände. Es stellte sich bei den Versuchen schließlich heraus, dass die erforderliche Mobilisierung der Schwermetalle auch in drucklosen Verfahren voll erreicht werden kann. Der im Arbeitsplan enthaltene Punkt *Aufschluss in überkritischem Wasser* wurde daher zurückgestellt, da er zwangsläufig mit kommerziell eher uninteressanten Höchstdruckverfahren einhergeht.

B.2. Die Partner beteiligten sich insgesamt mit 6 Lieferungen von nach Spezifikation aufbereitetem (d.h. gesammeltem, demontiertem, gereinigtem und vermahlenem bzw. gebrochenem) Rohmaterial. Aufwand pro Lieferung: zwei Manntage, das entspricht in der Summe etwa 11000 Euro. Die Fa. *Schott* stellte zu Beginn des Projektes Barmittel in Höhe von 9500 Euro zu r Verfügung und übernahm alle Kosten einer einschlägigen Patentanmeldung [8] (etwa 5000 Euro für die Erstanmeldung sowie die Kosten für den Patentanwalt).

B.3. Die Fachhochschule Münster stellte Ressourcen aus dem Forschungsschwerpunkt Materialwissenschaft zur Verfügung, insbesondere mikroskopische und spektroskopische Einrichtungen, einen voll ausgestatteten chemischen Laborarbeitsplatz, die Kofinanzierung eines Laborautoklaven sowie die Möglichkeit zur Elektronenmikroskopie (Kooperation mit dem Fachbereich Physikalische Technik der FH Münster).

B.4. Die Zuwendung wurde dem eingereichten Finanzplan entsprechend in voller Höhe verwendet (überwiegend Personalmittel für das Experimentalprogramm, zusätzlich in geringem Umfang Sachmittel und Reisemittel); ein detaillierter Nachweis ist durch die Drittmittelverwaltung der FH Münster bereits erstellt und eingereicht worden.

C. Ergebnisse und Verwertung

C.1. Um die Größenordnung der Eindringtiefe von Wasser in das Bildschirmglas durch diffusive Vorgänge abzuschätzen, wurde aus der Literatur ein Modell der Wasserdiffusion ausgewählt, das in komplexen natürlichen Mischgläsern die Diffusionskoeffizienten für molekulares Wasser für einen sehr großen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich angibt [9]. Die Daten sind dort experimentell bis zu Untergrenzen in der Temperatur

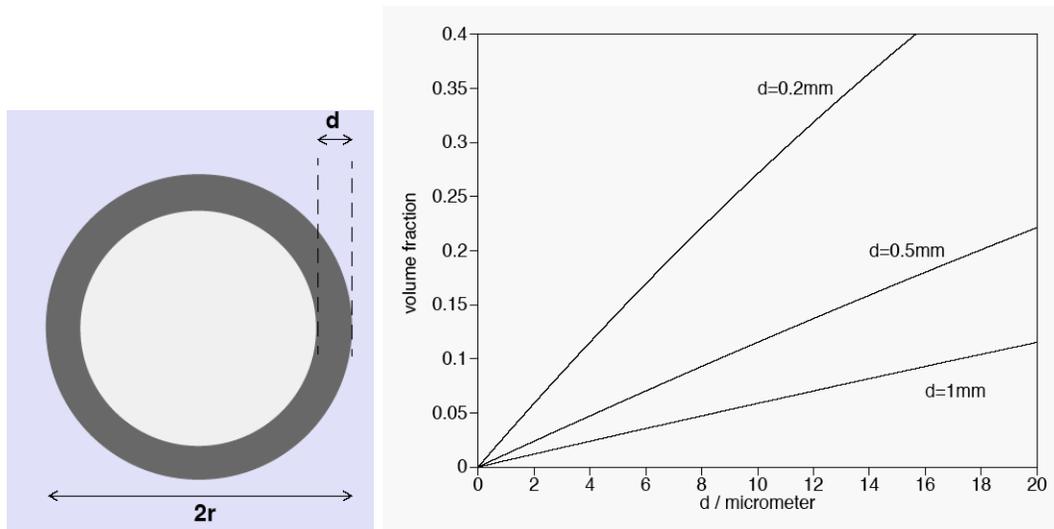


Abbildung 2: Aufgeschlossene Volumenanteile als Funktion der Schichtdicke d ; Parameter der Auftragung: Durchmesser der sphärischen Partikel (d entspricht hier $2r$ der linken Skizze)

von 673 K und im Druck von 0.1 MPa erhoben worden. Für die hier genutzten Abschätzungen wurden diese Daten noch bis auf 373 K extrapoliert.

Moderne Mahltechnik erlaubt unter ökonomischem Energieeinsatz die Vermahlung der CRT-Gläser bis hinunter zu Körnungen mit Durchmessern unterhalb von 1 mm. Unter diesen Randbedingungen müssen auf jedem Korn Mobilisierungen der Schwermetalle nur bis in wenige Mikrometer Tiefe erfolgen, wenn ein vorbestimmter Anteil des Volumens insgesamt zugänglich gemacht werden soll. Die Abbildung 2 zeigt für einige Körnungen, welche Schichtdicken durch Quellung erreicht werden müssen, um einen vorgegebenen Volumenanteil extrahieren zu können.

Zur Modellierung des Quellvorganges wurde für ein rundes Korn mit einem Durchmesser von $2r=0.2\text{mm}$ das 2. Fick'sche Gesetz in sphärischen Koordinaten angewandt und integriert. Die Randaktivität wurde konstant bei 0.1 gehalten, hydrothermale Bedingungen durch den Gesamtdruck berücksichtigt und eine Diffusionsdauer von 10h gewählt. Bei 373 K ergeben sich Eindringtiefen von weniger als 50 nm. Für Temperaturen von 473 K, 573 K und 673 K ergeben sich dann unter Nutzung des erwähnten Modells für die Diffusionskoeffizienten mit den erwähnten Randbedingungen die in Abb.3 gezeigten Diffusionsprofile.

Wenn als Maß für die Eindringtiefe das Aktivitätsniveau 0.01 herangezogen wird, ergibt

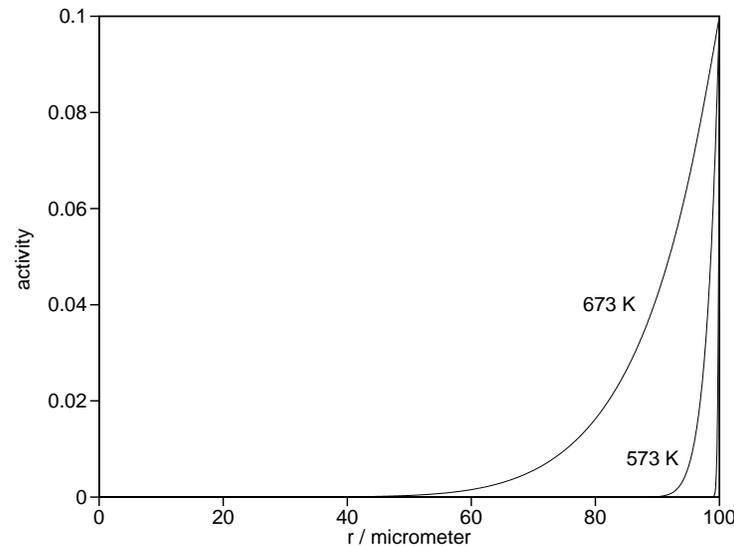


Abbildung 3: Diffusionsprofile für molekulares Wasser bei 473 K / 1 MPa (angedeutet bei $r = 100\mu\text{m}$ zu erkennen), 573 K / 5 MPa und 673 K / 15 MPa. Diffusionskoeffizienten nach [9], Diffusionsdauer 10 h, sphärische Partikel mit $2r=0.2\text{ mm}$

sich nach 10h für 373 K so ein Wert kleiner als 50 nm, bei 473 K ein Wert von 400 nm, bei 573 K bereits $4.3\ \mu\text{m}$ und bei 673 K $25\ \mu\text{m}$. Unter der Annahme, dass die so abgeschätzte durch eingedrungenes Wasser aufgequollene Oberflächenschicht chemisch für Ionenaustausch zugänglich ist, lassen sich so temperaturabhängig die Volumenanteile der Glaskörner berechnen, die abgereichert werden können (siehe Abbildung 2).

Temperaturabhängige Rechnungen erlauben schließlich auch, die benötigten Zeiten oder Temperaturen für einen gewünschten Abreicherungsgrad abzuschätzen. Die Daten lassen sich unter den oben angegebenen Randbedingungen in einem *Arrhenius*-Diagramm auftragen, siehe Abbildung 4.

Die durch Modellierung gewonnenen Daten wurden experimentell überprüft. Dazu wurden Quellexperimente an groben Bruchstücken einer Mischung von bereits mechanisch aufbereitetem *end-of-life*-Glas durchgeführt. Die Bruchstücke wurden in unterschiedlichen wässrigen Medien (pH-Werte) und bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt, zum Teil auch hydrothermal. Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der so erhaltenen Oberflächenstrukturen wurden die Materialien im Hochvakuum getrocknet und mit einem leitfähigen Gold- oder Kohlenstoffüberzug versehen. Durch den Trocknungsprozess des Oberflächengels werden Risse und teilweise abgeplatzte Schuppen in der erzeugten Schicht hervorgerufen. Aus diesen Sekundärstrukturen lassen sich die Dicken

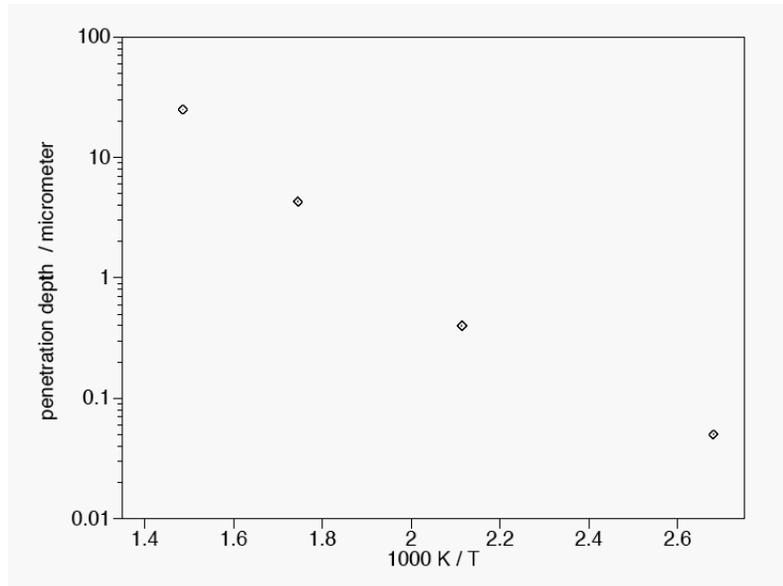


Abbildung 4: Wassereindringtiefen ($a=0.01$) als Funktion der inversen absoluten Temperatur (Arrhenius plot), Bedingungen wie in Abb.3

T in °C	pH	t/h	d/ μm
100	7	20	0.5
200	4	4	2
200	7	12	5
200	7	20	7

Tabelle 1: Schichtdicken des erzeugten Oberflächengels aus der elektronenmikroskopischen Analyse

der quellbaren Oberflächenschichten ermitteln. Abb.5 zeigt eine typische Oberflächenstruktur nach 3 Stunden hydrothormaler Behandlung bei 200°C und pH=3.9 .

Durch Vergleich mit den Daten aus der Diffusionsmodellierung zeigt sich, dass das Eindringen in die CRT-Gläser erwartungsgemäß deutlich schneller erfolgt als in der Literatur für die dort untersuchten Gläser angegeben. Ein konservativer Vergleich mit den Daten aus der Modellierung zeigt, dass etwa ein Faktor von 5 für die Skalierung der Eindringtiefe anzusetzen ist. Die Zugänglichkeit der Schwermetalle im Oberflächengel wurde durch Auslaugexperimente und chemisch-analytische Bestimmung der Konzentrationen nach dem Auslaugen verifiziert. Tabelle 1 zeigt nach elektronenmikroskopischer Ausmessung der Quellschichtdicken die an kompakten Glaskörpern erzielten Schichtdicken der durch Wasserquellung aufgeschlossenen Oberflächenengele.

Die Ergebniss aus Modellierung und hydrothormaler Behandlung größerer Glasstücke

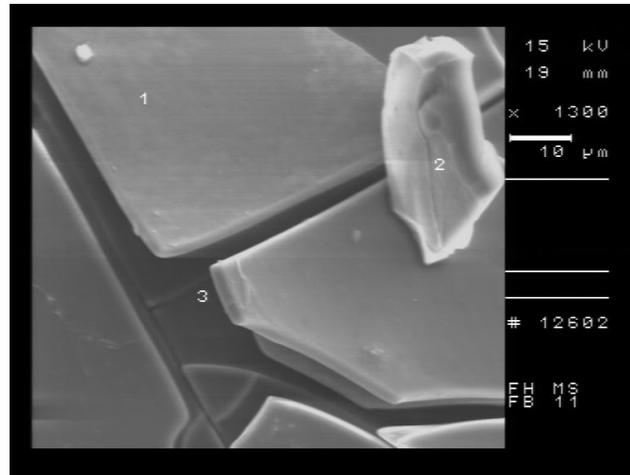


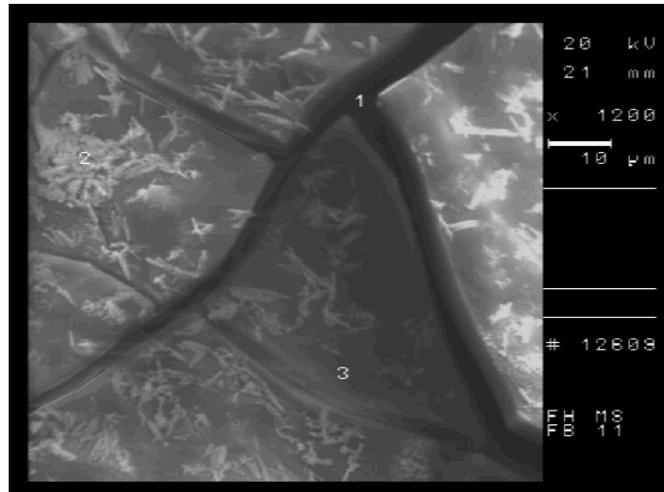
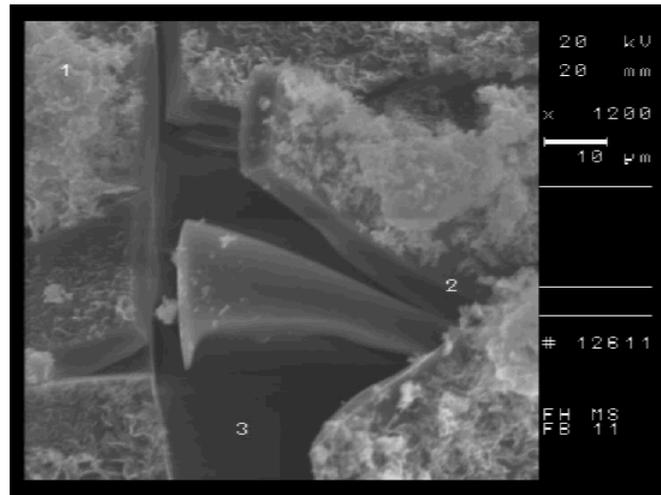
Abbildung 5: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Glasoberfläche nach 3 h bei 200°C und pH=3.9

wurden genutzt, um grobes Glaspulver gezielt zu behandeln. Dazu wurde eine Mahlung mit $d_{50} < 100\mu\text{m}$ bei 100°C für 24 h mit Wasser ausgelaugt. Als Resultat ergab sich, dass etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Mol $[\text{GE}^{2+}]$ bzw. 10^{-4} Mol Ba^{2+} und auch etwa 10^{-4} Mol $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ pro g Glas auszulaugen sind, was einer Auslaugung von etwa 20% des Gesamtgehaltes bei einem Pulver mit $d_{50} < 100\mu\text{m}$ entspricht (GE ist der Gesamtgehalt an Erdalkalimetall).

Die für Bildschirmfrontscheiben typischen Gläser können also offenbar unter milden Bedingungen hydrolytisch aufgeschlossen werden. Wünschenswert sind jedoch zur Beschleunigung des Prozesses höhere Temperaturen, die in vergleichsweise aufwendigen hydrothermalen Experimenten auch erreicht werden konnten. Drucklose Verfahren auch bei hoher Temperatur (Arbeit in überhitztem Wasserdampf) konnten nach Entwicklung geeigneter chemischer Analytik ebenfalls demonstriert werden (Meilenstein I).

Ein weiterer Effekt der Oberflächenquellung ist die Bildung von Sekundärphasen, die mit Ba- und Sr-haltigen Komponenten angereichert sind. Diese Phase machen sich nach Behandlung in Wasser oder Wasserdampf als Ausblühungen auf der Oberfläche bemerkbar (siehe das elektronenmikroskopische Bild in Abbildung 6).

Die Sekundärphasen lösen sich nach längerer Behandlung von der Gelschicht, so dass hier eine leichte mechanische Separation möglich wird. Abbildung 7 zeigt eine bereits flockig erscheinende Morphologie der Sekundärphasen. EDX-Messungen der Konzentrationen in diesen Ausscheidungen ergeben z.B. im Punkt 1 der Abbildung 7 ein Ba/Si-

Abbildung 6: Glasoberfläche nach 12 h bei 200⁰C and pH=7Abbildung 7: Glasoberfläche nach 20 h bei 200⁰C and pH=7

Verhältnis von 0.8, woraus der erhebliche Anreicherungsgrad deutlich wird.

Unter Druck kann nahezu vollständige Mobilisierung erreicht werden. Zur Ermittlung der kinetischen Parameter wurden auch bildgebende Verfahren entwickelt, die die Beobachtung fortschreitender Hydrolyse auf der Glasoberfläche gestatten. Abb.8 zeigt die Oberfläche einer Glasprobe, die partiell abgedeckt wurde (im linken Teil, in Falschfarben braun) und daher im rechten Teil den Korrosionsfortschritt zeigt (Falschfarben grün für erhaltene, aufgequollene Schicht; ganz rechts in hellbraun die Unterlage nach Abplatzen der Quellschicht).

Neben dem Leitelement Ba sind für eine Wiederverwertung der Gläser auch die farbge-

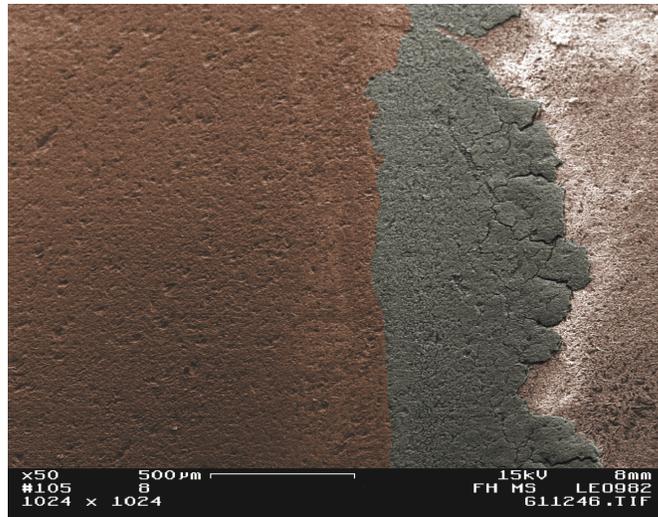


Abbildung 8: Glasoberfläche in unterschiedlichen Stadien der Korrosion (elektronenmikroskopische Aufnahme, dargestellt in Falschfarben)

benden Zuschläge (insbesondere Ni, Co) von großem Interesse. Ihre Konzentration liegt jeweils im ppm-Bereich und lässt sich direkt daher nur mühsam direkt verfolgen. Allerdings kann aus dem messbaren Schwärzungsgrad des Glases bzw. Glaspulvers auf den Gehalt an diesen Metallen geschlossen werden. Entsprechend zeigt sich auch in der Färbung, dass die Auslaugung mit schwach sauren Medien eine Aufhellung ergibt; offenbar verlassen nach Mobilisierung nicht nur Ba und Sr die Glasmatrix, sondern auch Co und Ni als farbgebende Komponenten (siehe Abbildung 9; die Reflektivität des Glases steigt im gesamten sichtbaren Spektralbereich durch Auslaugung, d.h. der Schwärzungsgrad wird erniedrigt).

Allerdings zeigte sich in den kinetischen Untersuchungen auch, dass die behandelten Glasfraktionen je nach Herkunft sehr unterschiedliche Auslauggeschwindigkeiten aufweisen. In praktisch-technischer Durchführung wird man daher entweder große Sicherheitspielräume einplanen müssen oder aber in der Sammelphase eine bessere Dokumentation der Herkunft anstreben müssen. Dies wird aber nur schwer in den Fraktionen gelingen, die aus der Hausmüllsammlung stammen, da Fernsehgeräte sehr langlebig sind (mehr als 20 Jahre), aus unterschiedlichsten Quellen und Ländern stammen und daher die Herstellerinformationen nur lückenhaft verfügbar sind.

Es stellte sich bei den Versuchen heraus, dass die Mobilisierung der Schwermetalle auch in drucklosen Verfahren voll erreicht werden kann. Der im Arbeitsplan enthaltene

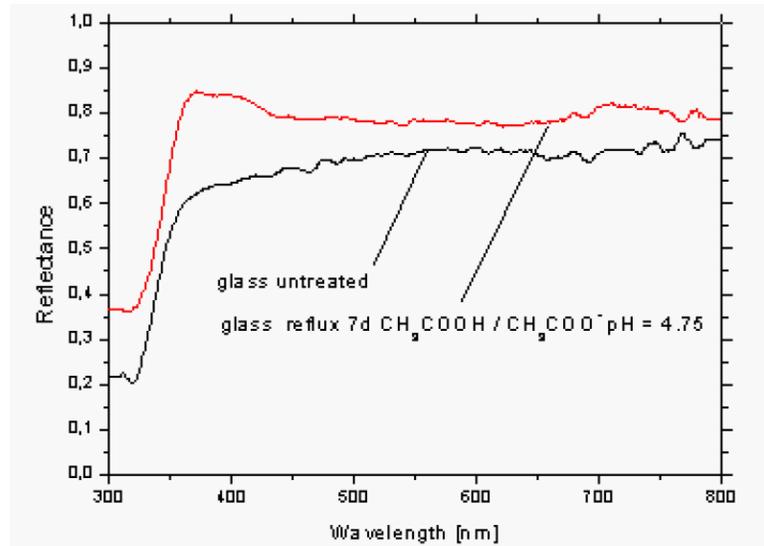


Abbildung 9: Reflektivität gemahlener Glasproben im Rohzustand sowie nach längerer Auslaugung mit schwach saurem Medium



Abbildung 10: Kompaktierte Glaspulver nach Behandlung bei 550°C in überhitztem Wasserdampf

Punkt *Aufschluss in überkritischem Wasser* wurde daher zunächst zurückgestellt, da er zwangsläufig mit kommerziell eher uninteressanten Hochdruckverfahren einhergeht. Abb.10 zeigt, wie nach Mobilisierung und Aktivierung der Oberfläche Glaspulver aus Bildschirmfrontglas in feuchter Atmosphäre bereits bei etwa 550°C zu kompakten Massen zusammenwachsen. Offenbar ist das gebildete Oberflächengel mit seinen mobilen Metallionen auch für starke chemische bzw. Sinteraktivität verantwortlich.

Bei drucklosem Arbeiten (überhitzter Wasserdampf) lässt sich genau wie im hydrotherma-

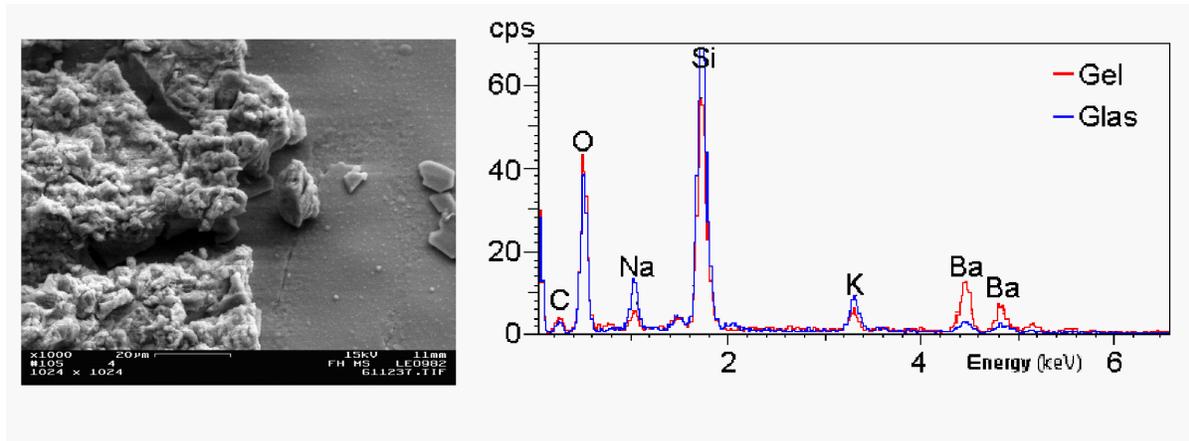


Abbildung 11: Oberflächengel und seine Zusammensetzung nach Behandlung bei 550°C in überhitztem Wasserdampf

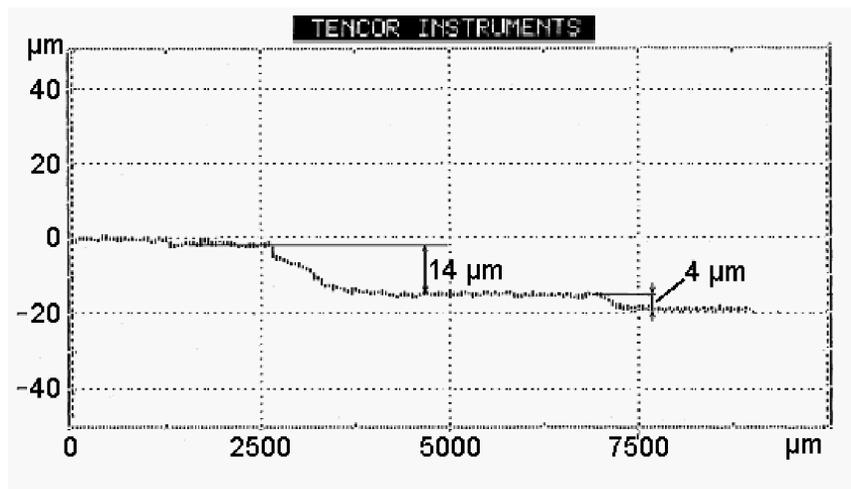


Abbildung 12: Oberflächengel und Substratglas nach Behandlung in überhitztem Wasserdampf und nachfolgender Ätzung, dargestellt als Höhenprofil

len Verfahren die Anreicherung von Barium im Oberflächengel nachweisen. Die Abbildung 11 zeigt eine entsprechende elektronenmikroskopische Aufnahme zusammen mit der EDX-Analyse des getrockneten Gels, verglichen mit dem unbehandelten Glas.

Für die (industriell gesehen interessante) drucklose Behandlung wurde die Kinetik der Gelbildung systematisch untersucht. Dazu wurde die Oberfläche behandelte Glasquader mit Flußsäure abgeätzt; aus der Differenz der Stufenhöhe nach Ätzung der gequollenen Oberfläche und des unbehandelten Glases wurde die Schichtdicke des Gels abgeschätzt. Abbildung 12 zeigt die nach Ätzung mit einem Oberflächentastgerät sichtbar gemachten Stufen, die dieser Methode zugrundeliegen.

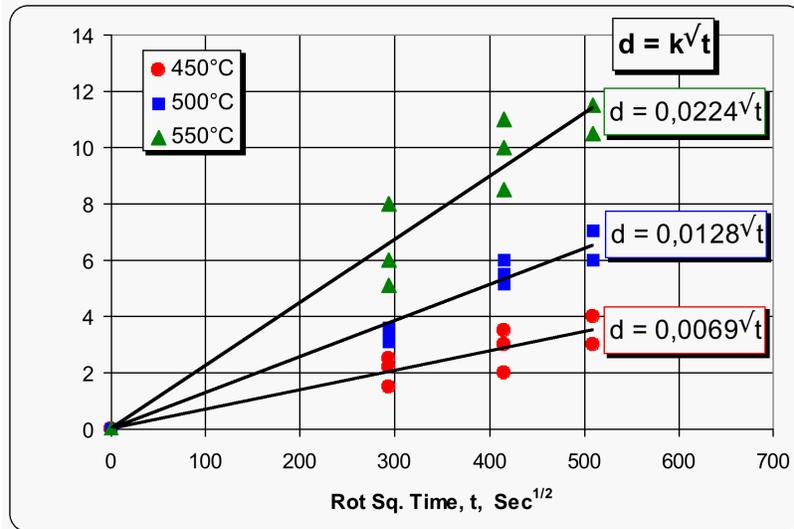


Abbildung 13: Gelschichtdicken als Funktion der Quellzeit (Quadratwurzel der Zeit)

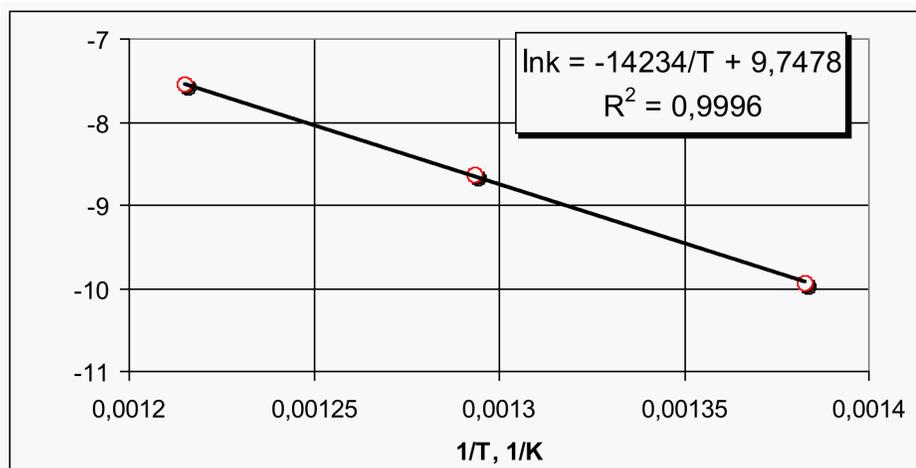


Abbildung 14: Arrheniusdarstellung der kinetischen Daten für drucklose Behandlung

Die Ergebnisse wurden als Schichtdicke über der Wurzel aus der Behandlungszeit aufgetragen, um auf den unterliegenden Mechanismus zu prüfen: bei diffusionslimitierter Schichtbildung ist mit einem *Wurzel-t*-Gesetz zu rechnen. Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse in einer entsprechenden Darstellung.

Aus den bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnenen Daten können schließlich in einer Arrhenius-Darstellung auch Aktivierungsenergien entnommen werden. Dazu werden die Steigungen der Darstellung in Abbildung 13 logarithmisch über der inversen absoluten Temperatur aufgetragen (Abbildung 14).

Die Ergebnisse legen nahe, dass die Diffusion des angreifenden Wassers im Oberflächen-gel die reaktionslimitierende Größe ist, während die chemischen Prozesse (Angriff auf das Netzwerk) eher schneller verlaufen. Entsprechend ist die Temperaturabhängigkeit des Aufschlusses hauptsächlich durch die Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Wasser im Gel bestimmt.

C.2. Zu den kinetischen Daten ist eine Publikation in der Fachzeitschrift *Glass Science and Technology* in Vorbereitung. Einige vorläufige Daten zum Glasaufschluss sind bereits auf Fachtagungen vorgestellt worden, z.B. der jährlichen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft [10]. Bei Interesse potenzieller Verwerter sind Seminarveranstaltungen geplant, auf denen die chemischen Grundlagen Interessenten aus der Verwertungsbranche vorgestellt werden sollen.

C.3. Die Projektpartner konnten bisher keinen Nutzen aus den Projektergebnissen ziehen, da sie sich entweder aus dem betreffenden Geschäft zurückgezogen haben oder aber angesichts der schleppenden Umsetzung der gesetzlichen Vorschriften noch mit der Realisierung zögern. Zudem ist derzeit noch ein Export des Frontscheiben-Altglases nach China zulässig, da dort noch Kathodenstrahlröhren in einem Umfang produziert werden, der das Einschmelzen gesäuberter Scherben ermöglicht.

C.4. Die Grundlagen des erarbeiteten Verfahrens wurden noch in der Vorbereitungsphase des Projektes zum Patent angemeldet, um mit weiteren Interessenten auf sicherer Grundlage verhandeln zu können [8]. Zu diesem Zeitpunkt waren Erfindungen noch nicht als Dienstleistungen durch die Hochschulen in Anspruch zu nehmen. Daher wurde das entsprechende Patent durch den Projektleiter gemeinsam mit der Fa. Schott angemeldet. Die Fachhochschule Münster kann daher keinen unmittelbaren Nutzen aus der Verwertung erwarten.

C.5. Der Entwicklung in der Projektpartnerschaft zufolge werden die Projektergebnisse vorwiegend durch nicht im Projekt selbst tätige Partner erfolgen. Insbesondere bieten sich regionale und nationale Entsorger an. Die Erschließung dieses Interessentenkreises wird auch nach Projektabschluss als Aufgabe der Arbeitsgruppe des Projektleiters wahrgenommen werden. Eine konkrete Industrialisierung wird sicherlich nur im Rahmen eines weitergehenden Entwicklungsauftrages an die Hochschule zu realisieren sein, so dass in diesem Fall das Profil der FH Münster nochmals nachhaltig gestärkt werden wird.

C.6 Folgende förderpolitischen Ziele des TRAFO-Programms konnten erreicht werden:

- Die Arbeit des Forschungsschwerpunktes *Angewandte Materialwissenschaft* der FH Münster wurde unterstützt und gestärkt und damit das Forschungspotenzial des Fachbereichs aktiviert
- Durch die Kontaktaufnahme mit neuen industriellen und akademischen Partnern wurde die Sichtbarkeit der FH Münster als Forschungsstandort verbessert und die Einbindung der Arbeitsgruppe in FuE-Netzwerke verbessert
- Die Konzentration auf mittelständische Unternehmen der Entsorgungswirtschaft wird es auch nordrhein-westfälischen Unternehmen ermöglichen, von den Projektergebnissen zu profitieren
- Mehrere Projekt- und Abschlussarbeiten zum Thema ermöglichten es Studierenden, an einem aktuellen Forschungsthema teilzunehmen
- Einige der Ergebnisse fanden Eingang in die Darstellungen zur Glaschemie in der Studien-Vertiefungsrichtung *Materialwissenschaft* des Studiengangs Chemieingenieurwesen

D. Zusammenfassung

D.1. Zur Sicherstellung der notwendigen (Röntgen-) Strahlungssicherheit während des Betriebes enthalten in Kathodenstrahlröhren eingesetzte Frontgläser erhebliche Mengen entweder an Blei oder aber in neueren Entwicklungen vornehmlich Barium und Strontium. Die ungewöhnliche Glaszusammensetzung verhindert die Rückführung von *end-of-life-CRT-Glas* in den allgemeinen Glas-*Recycling*-Kreislauf. Gegenstand des Forschungsprojektes war daher die Abreicherung dieser Komponenten in gesammeltem Bildschirmglas.

D.2. Die Hochschule beabsichtigte mit der Durchführung des Projektes die Profilierung ihres Lehr- und Forschungsschwerpunktes Materialwissenschaft, die Einbindung des Schwerpunktes in Kooperationen mit regionalen mittelständischen Unternehmen und die

wissenschaftliche Profilierung der beteiligten Wissenschaftler. Die industriellen Partner suchten Möglichkeiten zur Vorbereitung auf die kommende Elektronikschrottverordnung.

D.3. Das Projekt hat gezeigt, dass die Abreicherung der Leitelemente Ba, Sr, Ni und Co aus *end-of-life*-Bildschirmglas mit drucklosen Verfahren in Wasserdampf möglich ist; damit sind Wege aufgezeigt, dieses spezielle Altglas zumindest in technischen Anwendungen wiederverwertbar zu machen.

D.4. Der Projektleiter hat zusammen mit einem industriellen Partner ein Grundlagenpatent angemeldet, das bei Kooperation mit weiteren Verwertern der Hochschule eine exponierte Stellung einräumen wird. Weitere Anwender können so auf die Ergebnisse zugreifen.

D.5. Das Forschungspotenzial der Hochschule konnte entscheidend und nachhaltig profiliert werden; die Konzentration auf mittelständische Unternehmen der Entsorgungswirtschaft wird es auch nordrhein-westfälischen Unternehmen ermöglichen, von den Projektergebnissen zu profitieren. Einige der Ergebnisse fanden Eingang in die Darstellungen zur Glaschemie in der Studien-Vertiefungsrichtung *Materialwissenschaft* des Studiengangs Chemieingenieurwesen.

D.6. Direkte und weitere Partner im Projekt waren: Schott Glas (Mainz), RWE Umwelt (Wunstorf), Electrocyling (Goslar), TU Clausthal, Lehrstuhl für Glaschemie, Prof. Deubener, Kompetenzplattform "Neue Materialien: nanoskalige Werkstoffe und funktionale Schichten" (FH Gelsenkirchen)

Literatur

- [1] K. Compton, CRT glass – not just sand, *Information Display* 6 (11) (1990) 10–13.
- [2] J. Brain, From cups to CAD: a history of glass with CRTs in mind, *Information Display* 6 (3) (1990) 12–15.
- [3] B. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 179 (1994) 300–308.
- [4] K. Davis, M. Tomozawa, Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity, *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) 203–220.
- [5] C. Jégou, S. Gin, F. Larché, Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 216–229.

- [6] S. Gin, C. Jégou, E. Vernaz, Use of orthophosphate complexing agents to investigate mechanisms limiting the alteration kinetics of French SON 68 nuclear glass, *Appl. Geochem.* 15 (2000) 1505–1525.
- [7] A. Oehler, M. Tomozawa, Water diffusion into silica glass at a low temperature under high water vapor pressure, *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 211–219.
- [8] Michael Bredol and Ulrich Kynast and Monika Klamka and Dominika Zielniok, Verfahren zum präparativen Aufschließen von schwermetallhaltigen Gläsern, DE 102 25 279 (2002).
- [9] Y. Zhang, H. Behrens, H_2O diffusion in rhyolitic melts and glasses, *Chem. Geol.* 169 (2000) 243–262.
- [10] M. Bredol, M. Schem, Luminescent materials: glasses as substrate, matrix and active medium, in: DGG Symposium Novel Optical Technologies, Würzburg, Germany, 2005.