

HVG-Mitteilung Nr. 2060

Einsatz der Feinvermahlung beim Recycling von Fernseh- Schirmglas

E. Döring, Schott Glas, Mainz

Vortrag im Fachausschuss III der DGG am 11. März 2004 in Würzburg

1. Einleitung

Jährlich kommen zwischen 500000 und 1000000 t Fernsehglas auf den europäischen Markt. Eine ähnlich große Menge entsteht als Abfall beim Ausrangieren gebrauchter Geräte. Neben vielen Versuchen, das Fernsehglas ohne großen technischen und finanziellen Aufwand in verschiedenen Applikationen „unterzubringen“, wurde seit ca. 1989 versucht ein Recycling im geschlossenen Kreislauf für Fernsehglas aufzubauen. Spätestens seit 1999 waren die technischen Probleme für den Wiedereinsatz von Fernsehglas im Bereich der Trichter- (Konus-) Glasschmelze gelöst und Schott Glas begann im industriellen Maßstab sowohl Trichter- als auch Mischglas aus Schirm- und Trichterglas wiedereinzusetzen. Zur Versorgung mit End-of-Life(EoL)-Glas wurde ein europäisches Netzwerk, bestehend aus einer Vielzahl von Sammel- und Zerlegebetrieben sowie einigen wenigen Aufbereitungszentren für diese Gläser aufgebaut. Der Wiedereinsatz von getrenntem Schirmglas im geschlossenen Kreislauf, d.h. zur Herstellung neuer Schirmgläser galt jedoch als ausgeschlossen bzw. nur in homöopathischen Mengen möglich, da die notwendige Glasqualität mit Recycling-Gläsern nicht zu erzielen sei.

2. Aufbau einer modernen Farbfernsehbildröhre

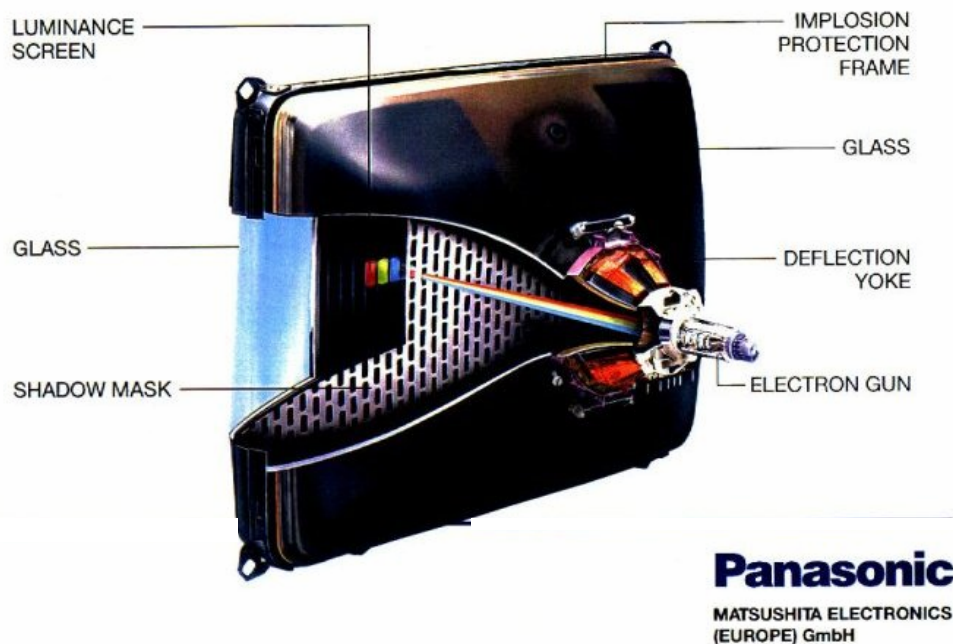


Bild 1: Moderne Farbfernsehbildröhre.

Im Wesentlichen besteht die Röhre aus den beiden Hauptglasfraktionen Schirm- und Trichterglas, welche im Massenverhältnis von ca. 2:1 vertreten sind. Als Nebenbestandteile enthält die Röhre metallische Einbauten wie z.B. Pins, Anode, Schattenmaske und Elektronenkanone, funktionelle Schichten wie die Leuchtschicht, eine Graphitschicht und einen Eisenoxidbelag und weiterhin diverse Aufkleber, Gummiteile etc. Alle Bestandteile sind unterschiedlich fest miteinander verbunden.

3. Recycling von Trichter- und Mischglas

Sowohl das Trichterglas als auch das Schirmglas sind Spezialgläser, die speziell für ihren definierten Anwendungsfall entwickelt wurden.

Beim Trichterglas handelt es sich um ein Bleisilikatglas. Wichtige physikalische Parameter für den Einsatz in der Bildröhre sind mechanische Festigkeit, elektrische Durchschlagsfestigkeit, definierter Ausdehnungskoeffizient und die Röntgenabsorption, um die im Betrieb entstehende Röntgenstrahlung hinreichend gut abzuschirmen. An die optischen Eigenschaften des Trichterglases werden keine besonderen Anforderungen gestellt. Beim Schirmglas handelt es sich um ein Barium-Strontium-Silikatglas, das neben den bereits erwähnten Anforderungen auch optische Eigenschaften zu erfüllen hat. Die typischen physikalischen Eigenschaften von Fernsehgläsern sind in Tabelle 1 dargestellt.

Parameter	Schirmglas	Konusglas
linearer Ausdehnungs-Koeffizient	$10 \cdot 10^{-6} / K$	$9,8 \cdot 10^{-6} / K$
TK 100	ca. 300 °C	ca. 330 °C
spezifische Dichte	2,78 g/cm ³	3,0 g/cm ³
Verarbeitungstemperatur	ca. 1000 °C	ca. 960 °C
Transformationstemperatur	ca. 500 °C	ca. 460 °C
Röntgen-Absorption	> 28 cm ⁻¹	> 63 cm ⁻¹

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von CRT Glas

Die physikalischen Eigenschaften werden durch die chemische Zusammensetzung der Gläser bestimmt. Es gibt aber, anders als beim Hohlglas, keine einheitliche Zusammensetzung sondern bedingt durch z.B. die lokale Rohstoffversorgung und Patentlage eine Vielzahl verschiedener Glaszusammensetzungen am Markt. Aufgrund geänderter technischer Anforderungen wurden diese Glasrezepturen im Laufe der Produktionsjahre weiter verändert.

Beim Recycling von Fernsehgläsern in der Trichterglasschmelze stellen die Inhomogenität des Eingangsmaterials sowie die Kontamination mit Fremdstoffen aus dem „Materialverbund Farbfernsehröhre“ die Hauptprobleme dar. Es wurde daher ein Aufbereitungsprozess installiert dessen wesentliche Aufgaben in der Entfernung aller Fremdstoffe und funktio-

ner Schichten sowie der Homogenisierung des Materials liegt. Dieser Aufbereitungsprozess sowie der Wiedereinsatz von getrenntem Trichter- bzw. Mischglas in der Trichterglasschmelze sind bei Schott Glas mittlerweile Standardprozesse; es wurde bereits eine Recyclingrate von 39% erfolgreich erzielt.

4. Recycling von Fernseh-Schirmglas

Das Recycling von Fernsehschirmglas im geschlossenen Kreislauf galt bisher als nicht machbar oder nur in geringen Mengen realisierbar. Begründet wurde dies mit den erhöhten Qualitätsanforderungen, welche an das Schirmglas gestellt werden [1].

Schirmglas ist ein optisches Glas. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen physikalischen Eigenschaften sind die Lichttransmission und die Eigenfarbe, der sogenannte „Farbort“ spezifiziert. Ebenso wie bei der Glaschemie ist auch bei diesen beiden Eigenschaften eine sehr weite Streubreite vorhanden; die Transmission reicht von 42% bis 83%; es gibt mindestens 4 verschiedene Farborte. Bedingt durch die Alterstruktur der im Recycling anzutreffenden Röhren und den hohen Importanteil bei CRTs tritt in Europa nahezu jedes diese Gläser auf. Tabelle 2 stellt die Variationsbreite der optischen Parameter von alten Schirmgläsern und die Toleranzbreite für neu zu produzierende Gläser gegenüber.

	EoL Glas	Produktionsglas
Licht Transmission	45 % Variation	±0,5 % Toleranz
Farbort	4 verschiedene Farborte	1 Farbort

Tabelle 2: Vergleich der optischen Parameter von EoL- und Produktionsglas

Die Einstellung der optischen Parameter erfolgt in der Gemengefertigung durch Zugabe von Farboxiden, in diesem Fall NiO und CoO. Typische Zugaben liegen in der Größenordnung ca. 100 ppm NiO und 10 ppm CoO. Die benötigte Menge hängt aber auch von der Glaschemie und dem Spannungszustand des Glases ab. Als weitere färbende Oxide gelangen über Verunreinigungen der Rohstoffe sowie Abrieb der Anlagen Eisen und Chrom in das Glas.

Um EoL-Schirmglas im geschlossenen Kreislauf recyceln zu können, bedarf es der vorherigen Lösung von drei Problemfeldern:

- exakte Beschreibung der chemischen Zusammensetzung,
- Verbesserung der Homogenität des Recyclates und
- Bestimmung des Gehaltes **aller** färbenden Oxide mit einer Auflösung von mindestens 0,1 ppm

Messungen an Einzelscherben haben gezeigt, dass im Materialstrom der EoL-Schirmgläser die gesamte Streubreite der zu erwartenden Zusammensetzungen enthalten ist. Je nach Herkunft ist jedoch mit einer unterschiedlichen Altersstruktur sowie Hersteller-

wahl und damit auch unterschiedlicher mittlerer Chemie einer Scherbenlieferung zu rechnen. Da eine Belieferung im 25 t LKW Maßstab erfolgen wird, ist mit einer groben Inhomogenität von Lieferung zu Lieferung zu rechnen, da das Glas aus ganz Europa angeliefert werden muss, um die notwendigen Mengen zu akkumulieren. Eine Separation der Gläser gemäß der Chemie würde weder bezahlbar sein, noch zu verwertbaren Losgrößen führen und scheidet damit als Lösungsmöglichkeit aus.

Die quantitative Bestimmung aller färbenden Oxide wurde im Labor versucht. Es zeigte sich, dass keine Methode verfügbar ist, die im industriellen Maßstab zu vertretbaren Kosten hinreichend genaue Ergebnisse liefern könnte. Eine Beprobung von Scherbenlosen im 100-500 t Maßstab bei Scherbengrößen von 1-50 cm Kantenlänge lieferte ebenfalls kein repräsentatives Ergebnis.

5. Problemlösung, Einsatz der Feinvermahlung

Die Lösung des oben beschriebenen Problems der Bestimmung der Farboxidkonzentration konnte durch eine Umkehrung des Vorgehens erreicht werden.

Es wurden aus feingemahlenem, homogenisiertem Probenmaterial Schmelzproben hergestellt. Die optischen Parameter dieser Proben konnten nach der üblichen Probenpräparation gemessen werden. Parallel zu diesen Proben wurde eine Referenzprobe mit bekannten optischen Parametern und bekannter Farboxid-Konzentration vermessen. Aus der Differenz der gemessenen optischen Parameter konnte die effektive Konzentration der vorhandenen Farboxide in der Schmelzprobe, bezogen auf das aktuelle Zielglas, errechnet werden. In einem nächsten Schritt konnte dann ein Korrekturgemenge zum Ausgleich der unterschiedlichen Konzentrationen berechnet werden.

Das Problem der repräsentativen Probennahme und des Risikos von Inhomogenitäten des Eingangsmaterials wurde durch den Einsatz der Feinvermahlung gelöst. Aus der Hohlglasfertigung und ebenso aus der Rohstoff-Aufbereitung sind leistungsfähige Mahlverfahren bekannt, welche kostengünstig und verunreinigungsarm im industriellen Maßstab die Vermahlung von Schirmglas ermöglichen.

Um die Logistikaufwände für das Recycling von Schirmglas zu minimieren, wurde die Vermahlung auf zwei Zentren konzentriert:

- Firma EURA Glasrecycling GmbH in Germersheim.
Hier wird ein GlasMAX betrieben. Die Scherben gelangen auf einen schnelldrehenden Rotor, werden von dort gegen ein Polster aus Eigenmaterial geschleudert und zerplatzen an diesem Polster. Das Überkorn wird abgeseibt und dem Zerkleinerungsprozess erneut zugeführt. Durch diese Materialzirkulation wird die Homogenität des Glasloses verbessert.
- Firma Eggerding in Amsterdam.
Fa. Eggerding betreibt einen BAMAG-Brecher, welcher nach einem ähnlichen Prinzip wie der GlasMAX arbeitet. Das Überkorn wird ebenfalls abgeseibt und wieder in den Prozess zurück geführt.

Analysen der gemahlene Schirmglaslose zeigen, dass durch den Einsatz der Feinvermahlung in Verbindung mit einer sorgfältigen Auswahl der Eingangsfractionen (keine Vermischung von EoL- und Fabrikrückläufer-Fractionen), eine Homogenität des Materials erreicht werden kann, die mit der Homogenität primärer Rohstoffe konkurrieren kann. In Tabelle 3 sind die Analyseergebnisse für die Hauptkomponenten eines vermahlene Loses dargestellt.

Oxid	LKW Nr.				Mittelwert	Stdabw.
	1+2	3+4+5	6+7	8+9+10		
SiO ₂	61,59	61,54	61,57	61,77	61,62	0,104
Al ₂ O ₃	2,83	2,82	2,78	2,78	2,80	0,026
BaO	10,95	11,01	10,92	10,94	10,96	0,039
SrO	4,19	4,17	4,35	4,31	4,26	0,089
Na ₂ O	8,68	8,71	8,69	8,6	8,67	0,048
K ₂ O	7,06	7,07	7,08	7,05	7,07	0,013
ZrO ₂	0,82	0,8	0,83	0,81	0,82	0,013

Tabelle 3: Analyse der Hauptkomponenten eines vermahlene Schirmglasloses.

Das Risiko, bedingt durch die Vielzahl von Zulieferern und die mögliche Schwankungsbreite der Zusammensetzungen und optischen Parameter, beim Einsatz von Recyclat eine Störung der Glasqualität zu verursachen, schließt einen kontinuierlichen Betrieb wie bei einem primären Rohstoff aus. Das Recyclat wird immer losweise beprobt und eingesetzt. Um trotzdem der Forderung nach einer konstanten Zugabe nachkommen zu können, wurde eine spezielle Logistik erarbeitet, die einen quasikontinuierlichen Einsatz des Materials ermöglicht. Zu diesem Zweck wird das Recyclat zunächst einem Eingangslager von 400-1000 t Kapazität zugeführt. Aus diesem Puffer wird dann durch Vermahlung ein Ausgangslos von 200 – 500 t erzeugt, beprobt und für den Einsatz freigegeben. Während der Verarbeitung dieses Loses wird, bei kontinuierlicher Beschickung des Eingangspuffers, ein zweites Ausgangslos durch Vermahlung und Beprobung erzeugt. Bei geeigneter Abstimmung der Losgröße und der Recyclat-Zugabe in der Wanne kann so durch Wechsel zwischen den beiden Ausgangslosen ein quasikontinuierlicher Betrieb mit Recyclat dargestellt werden.

Durch den Einsatz von Recyclat auch in der Schirmglasschmelze können primäre Rohstoffe sowie Energie eingespart werden. Erkauft wird dieser Vorteil mit einem deutlich erhöhten personellen Aufwand für die Koordination der Materialströme.

[1] J.M. Hermans, J.G.J. Pelen, R. Bei; Recycling of TV Glass: Profit or Doom; Amer. Cer. Soc. Vol. 80, No3, S. 51

