

Entwicklung eines hydrothermalen Verfahrens zur  
Extraktion von Blei aus Kathodenstrahlrohr(CRT)-Altgläsern

# Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Konstantin Josef Storch

Erstgutachter: Prof. Dr. Thomas Hahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dirk Enke

Tag der Verteidigung: 05.02.2026

# Dissertationsbezogene bibliographische Daten und Exposé

M. Sc. Konstantin Josef Storch

Entwicklung eines hydrothermalen Kreislaufverfahrens zur Extraktion von Blei aus Kathodenstrahlrohr(CRT)-Altgläsern

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation

209 Seiten, 108 Abbildungen, 17 Tabellen, 205 Literaturzitate

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2019 bis September 2023 angefertigt. Diese Dissertation wurde durch Prof. Dr. Thomas Hahn betreut.

## Exposé

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden bleihaltige CRT-Gläser für die Entwicklung und Beschreibung eines hydrothermalen Recyclingverfahrens verwendet. Dabei erfolgt das Recycling der Gläser über eine doppelte, hydrothermale Behandlung, bei der CRT-Glas zunächst in einer alkalischen, wässrigen Lösung und anschließend in einer sauren, wässrigen Lösung extrahiert wird. Die Untersuchung und Beschreibung des Einflusses der Prozessparameter auf die behandelten CRT-Gläser erfolgt anhand der Charakterisierung der festen Produkte. Die Untersuchung der Zusammensetzung der alkalischen und sauren Lösungen findet mittels elektrochemischer Methoden oder indirekt über die Elementoxid-spezifischen Massenverluste der Feststoffe statt. Die Bestimmung des Elementoxid-spezifischen Massen und des Massenverlustes erfolgt gravimetrisch und mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Kristalline Phasen werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Zur Untersuchung der textuellen Eigenschaften der Feststoffe werden Stickstofftieftemperatursorption, Quecksilber-Intrusion und Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Zur Bewertung des Einflusses der hydrothermalen Behandlungen auf die textuellen Eigenschaften, wird anhand der BET-Oberfläche und der Porenvolumina der Feststoffe diskutiert. Durch die hydrothermalen Behandlungen werden die Bleioxid-Gehalte der verwendeten Feststoffe deutlich reduziert und gleichzeitig die BET-Oberfläche und die Porenvolumina des extrahierten Ausgangsglases erhöht.



## Abstract

Due to the low demand for CRT devices, it is no longer possible to recycle CRTs using traditional closed raw material cycles by separating the glass components and remelting them into CRTs. Open recycling approaches exist to tackle the socio-economic and ecological problems of the global quantities of CRT glass containing heavy metals. The heavy metal oxides contained in CRT glass, such as lead oxide, present challenges for material synthesis, pyrometallic, hydrometallic, mechanochemical and hydrothermal processes. The aqueous extraction of lead and the simultaneous transformation of the silicate glass network provide a spectrum of possibilities for the still insufficiently investigated hydrothermal processes. This is the starting point for the investigations carried out in this thesis.

The purpose of this thesis in the field of materials science is to develop a two-stage hydrothermal recycling process based on lead-containing CRT funnel glass. The glass is recycled via a double hydrothermal treatment in an alkaline and acidic, aqueous environment. The focus of this work is the description of the interactions of the relevant extraction parameters on the CRT glass, as well as the solid, liquid and intermediate products. Relevant process parameters are the leaching time, the leaching temperature, the glass mass to solvent volume ratio, the concentration of the base or acid used and the glass particle size. The influence of the process parameters on the treated CRT glass is investigated systematically and described by characterising the solid products. The composition of the alkaline and acidic solutions is analysed using electrochemical methods or indirectly via the element oxide-specific mass losses of the solids. The element oxide-specific masses and mass loss are analysed gravimetrically and via X-ray fluorescence (XRF). Crystalline phases are characterised using X-ray powder diffraction (XRD). Nitrogen low-temperature sorption, mercury intrusion and scanning electron microscope (SEM) are used to analyse the textural properties of the solids. To evaluate the influence of the hydrothermal treatments on the textural properties, the BET surface area and the pore volumes of the obtained solids are discussed. The hydrothermal treatments significantly reduce the lead oxide content of the solids used and at the same time significantly increase the BET surface area and pore volume of the starting CRT-glass material.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn für die Möglichkeit diese Promotion in seinem Arbeitskreis auf einem interessanten Themengebiet durchführen zu können. Ich danke ihm sehr für die entgegengebrachte Unterstützung, den wissenschaftlichen, technischen und philosophischen Austausch, sowie das Vertrauen in mich.

Ein großes Dankeschön möchte ich auch dem gesamten Arbeitskreis und dem Institut für Technische Chemie aussprechen. Die familiäre Arbeitsatmosphäre und fachlichen Diskussionen haben das Arbeiten stets sehr angenehm gestaltet.

Des Weiteren danke ich Jenny Bienias-Dragon für die Durchführung der Quecksilberporosimetrie- und Stickstofftieftemperatursorptions-Messungen und Herrn Dr. Roberto Köferstein für die Durchführung der RFA-Messungen. Für die Durchführung der XRD-Messungen möchte ich mich bei Eik Koslowski bedanken. Weiterhin geht mein Dank an Herrn Frank Syrowatka für die REM-Aufnahmen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Daniela Altendorf und Felix Tetschner die ich während ihrer Praktikums-, Bachelor und Masterarbeiten betreuen durfte.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern, meinen Geschwistern und Freunden, die mich immer in dieser Zeit unterstützt haben und stets ein offenes Ohr für mich hatten.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Zielstellung.....	8
2	Literaturübersicht.....	10
2.1	Einführung in die Glaschemie.....	10
2.1.1	Definitionen von Glas.....	10
2.1.2	Netzwerkstrukturen und Eigenschaften von Silikat-Gläsern.....	14
2.1.3	Rohstoffe zur Herstellung silikatischer Glaswerkstoffe.....	19
2.2	Kurzeinführung in Kathodenstrahlröhren.....	20
2.2.1	Aufbau und Funktion von Kathodenstrahlröhren.....	20
2.2.2	Zusammensetzung der CRT-Geräte und CRT-Gläsern.....	21
2.3	Kathodenstrahlrohr-Recyclingverfahren.....	24
2.3.1	Wertstoffliche Recyclingansätze.....	25
2.3.2	Pyrometallische Recyclingansätze.....	26
2.3.3	Hydrometallische Recyclingansätze.....	27
2.3.4	Mechano-chemische Recyclingansätze.....	32
2.3.5	Hydrothermale Recyclingansätze.....	34
2.3.6	Fazit der Literaturübersicht.....	38
3	Experimenteller Teil.....	40
3.1	Verwendete Chemikalien und Geräte.....	40
3.2	Demontage der Kathodenstrahlrohr-Geräten.....	41
3.3	Durchführung der Extraktionsversuche.....	41
3.3.1	Durchführung der alkalischen Extraktionsversuche.....	42

3.3.2	Durchführung der sauren Extraktionsversuche .....	42
3.3.3	Durchführung der Elektrolyse .....	43
3.3.4	Durchführung der elektrochemischen Analyse des Blei-Gehalts.....	45
3.4	Charakterisierungsmethoden .....	47
3.4.1	Röntgenfluoreszenzanalyse .....	47
3.4.2	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	48
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	49
3.4.4	Stickstofftieftemperatur-Sorption.....	50
3.4.5	Quecksilberporosimetrie.....	52
3.4.6	Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung.....	52
4	Ergebnisse und Diskussionen .....	55
4.1	Untersuchung und Charakterisierung der verwendeten CRT-Geräte und - Gläser	55
4.2	Untersuchung des Einflusses der alkalischen hydrothermalen Behandlung auf das CRT-Glas .....	58
4.2.1	Einfluss der Zeit .....	58
4.2.2	Einfluss der Temperatur .....	67
4.2.3	Einfluss der NaOH Konzentration .....	75
4.2.4	Einfluss des Masse zu Volumenverhältnisses.....	82
4.2.5	Einfluss der Partikelgröße .....	89
4.2.6	Zusammenfassung der Parametervariation für die alkalische Extraktion von bleihaltigen Altgläsern .....	96
4.2.7	Elektro-chemische Untersuchungen (Kalibrierung und Methodenvalidierung).....	102
4.2.8	Elektro-chemische Untersuchung und Elektroylse der bleihaltigen Lösungen .....	105
4.3	Untersuchung zum Einfluss der aciden hydrothermalen Behandlung auf das alkalisch-behandelte CRT-Glas .....	116

4.3.1	Einfluss der Zeit .....	116
4.3.2	Einfluss der Temperatur .....	126
4.3.3	Einfluss der Essigsäure Konzentration .....	133
4.3.4	Einfluss des Masse zu Volumenverhältnisses.....	141
4.3.5	Zusammenfassung der Parametervariation für die saure Extraktion der alkalisch-behandelten Rückstände .....	148
4.3.6	Fällung des gelösten Bleis aus der sauren Lösung mittels $PbI_2$ und zyklische Extraktion des Bleis mit wiedergewonnener Essigsäure.....	154
5	Zusammenfassung .....	161
6	Ausblick.....	170
7	Literaturverzeichnis.....	172
8	Anhang.....	180
9	Tabellarischer Lebenslauf.....	181
10	Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen .....	182
11	Erklärung - Promotionsordnung.....	183
12	Abbildungsverzeichnis.....	184
13	Tabellenverzeichnis.....	193

# Abkürzungsverzeichnis

AVV	Abfallverzeichnis-Verordnung
BAT	best available technique
BbodSchV	Bundesbodenschutz-Verordnung
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BGBL	Bundesgesetzblatt
BJH	Barett, Joyner, Halenda
CE	Gegen-Elektrode
COD	crystallography open database
CRT	cathode ray tube
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy
EoL	end of lifetime
GCE	Glas-Kohlenstoff-Elektrode
HHP	hydrothermal hot pressing
ICSD	inorganic crystal structure database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KZ	Koordinationszahl
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
LCD	liquid-crystal display
LSV	Lineare Sweep-Voltammetrie
Ma.-%	Massenprozent
m/V-ratio	Masse(Feststoff)/Volumen(Lösung)-Verhältnis
n.b.	nicht bestimmt
NBO	Non-bridging Oxygen
RE	Referenz-Elektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SD	Sustainable Development
SW	Schwarz-Weiß
STP	standard pressure
TCLP	toxicity characteristic leaching procedure
TV	television
VE	vollentsalzt
WE	Arbeitselektrode
WEEE	waste of electrical and electronic equipment

w.E.  
XRD

willkürliche Einheit  
X-ray diffraction

# Symbolverzeichnis

$a$	Ionenabstand
$A$	Querschnittsfläche des Adsorbat-Moleküls
$c$	Konzentration
$C_{\text{BET}}$	BET-Konstante
$d$	Netzebenenabstand
$d_p$	Partikeldurchmesser
$D_p$	Porendurchmesser
$E_A$	Aktivierungsenergie
$F$	Feldstärke
$k$	Boltzmann-Konstante
$m$	Masse
$m_p$	Probenmasse
$M$	Molarität
$M$	Molmasse des Adsorbats
$m/V$ -ratio	Masse(Feststoff)/Volumen(Lösung)-Verhältnis
$n$	Ganzzahligen Vielfachen
$N_A$	Avogadro-Zahl
$p$	Druck
$p_0$	Sättigungsdampfdruck
$p/p_0$	Relativdruck
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_g$	Glastemperatur
$T_s$	Schmelztemperatur
$V$	Volumen
$\dot{v}$	Volumenstrom
$V_{\text{ads}}$	adsorbiertes Volumen
$V_{\text{kum}}$	Kumulatives Volumen
$V_p$	Porenvolumen
$W$	adsorbierte Gasmenge
$W_m$	Gasmenge einer Monolage
$x$	Molenbruch
$z_K$	Ladung des Kations
$\rho$	Dichte

$\gamma$	Oberflächenspannung des Quecksilbers
$\lambda$	Wellenlängen der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung
$\Delta F$	Feldstärkeänderung
$\Delta S$	Entropieänderung
$\Delta T$	Temperaturänderung
$\theta$	Kontaktwinkel
$\Theta$	einfallender Winkel der Strahlung

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Das Recycling von technischen Geräten stellt nach dem Ende ihrer Lebenszeit/ End of Lifetime (EoL), eine Herausforderung für moderne, globale Kreislaufwirtschaften dar. CRT-Geräte waren einst eine Schlüsseltechnologie für Bildschirme und Fernseher und bestehen zu einem großen Teil aus Glas, welches als potenziell wertvolle Ressource auch problematische Elemente wie beispielsweise umweltschädliches Blei enthält. Im Jahr 2014 wurde der weltweite Abfall an Bildschirmen und Monitoren auf 6,3 Mt geschätzt. Dabei haben mit steigender Tendenz 1,7 Mt einen amerikanischen, 2,5 Mt einen asiatischen und 1,7 Mt einen europäischen Ursprung.<sup>[1]</sup>

In den Jahren von 2005 bis 2012 wurde in Deutschland ein deutlicher Anstieg des jährlichen Verkaufs von 5.758.000 Bildschirmen und Monitoren auf 9.619.000 verzeichnet, wobei die Verkaufszahlen seit dem Jahr 2012 rückläufig sind. Durch das Aufkommen leichter, platz- und stromsparender LCD- und Plasma-Geräte wurden CRT Geräten komplett aus den Verkäufen bis 2011 verdrängt. Diese alten CRT-Geräte erreichen das Ende ihrer Lebenszeit (End of Lifetime, EoL) und müssen dann entsorgt werden.<sup>[2],[3]</sup> Laut Umweltbundesamt sind in den Jahren 2010 und 2011 jährlich 2.400 Tonnen an CRT-Glasabfall (AVV Nr. 101111) mit einem mittleren Bleioxidgehalt von 24 Ma.-% angefallen.<sup>[4]</sup>

Zur Aufnahme und Verwertung dieser Mengen wurden nationale Gesetze wie das Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG)<sup>[4],[5]</sup> und europäische Direktive wie 2011/65/EU<sup>[6]</sup>, die 2002/96/EG über Elektro- und Elektronikaltgeräte (WEEE-Richtlinie)<sup>[7]</sup>, die BAT (Best Available Techniques) zur Direktive 2010/75/EU<sup>[8]</sup> und dem internationalen Protocol on Heavy Metals<sup>[9]</sup> erlassen, die die Emissionen von Schwermetallen aus anthropogenen Quellen reduzieren und die umweltgerechte Sammlung, Wiederverwendung und Verwertung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten in bestehenden Stoffkreisläufen regulieren sollen.

Das Auswaschen des im Glas gebunden Bleis aus Deponien ist unter Anderem in einer US-amerikanischen Studie untersucht worden. Die Studie untersuchte das Auswaschen von Pb bei unterschiedlichen pH-Werten, wobei die Einführung von weiteren Regulierungen nicht nötig sei, da lediglich Pb-Konzentrationen zwischen maximal 7 und 66  $\mu\text{g/L}$  erreicht wurden und moderne amerikanische Deponien in der Lage seien, diese Pb-Konzentrationen zu handhaben.<sup>[10]</sup> Zum Vergleich seien an dieser Stelle die deutschen Trinkwassergrenzwerte für Blei zu nennen, die seit 2013 bei 10  $\mu\text{g/L}$  liegen und bis 2028 auf 5  $\mu\text{g/L}$  gesenkt werden sollen.<sup>[11]</sup> Das Bundesgesetzblatt (BGBl II) 2008 gibt Grenzwerte für Gehalte in Feststoffen für Bodenaushubmaterial auf Bodenaushubdeponien von 150 mg/kg (I) und 500 mg/kg (II), sowie für Materialien für die Aufnahme auf Inert-Abfalldeponien von 500 mg/kg an.<sup>[7]</sup> Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) gibt im Prüf- und Vorsorgewerk - Pfad Boden - Mensch, ebenfalls Pb-Grenzwerte für Flächen an. So sind maximale Pb-Gehalte von 200 mg/kg für Kinderspielflächen, 400 mg/kg für Wohngebiete, 1000 mg/kg für Park und Freizeitanlagen, sowie 2000 mg/kg für Industrie- und Gewerbegrundstücke zulässig.<sup>[12]</sup>

Statt der Lagerung der Gläser in Deponien ist das Recycling des Glases in bestehende Glas-Stoffkreisläufe sehr sinnvoll, da etwa 75 - 85 % des Gesamtenergiebedarfs zur Herstellung des Glases auf die Erhitzung der Rohstoffe zurückzuführen ist. Durch den Zusatz von Altglas in Glasschmelzen können somit Energie eingespart und  $\text{CO}_2$ -Emissionen verringert werden.<sup>[13]</sup>

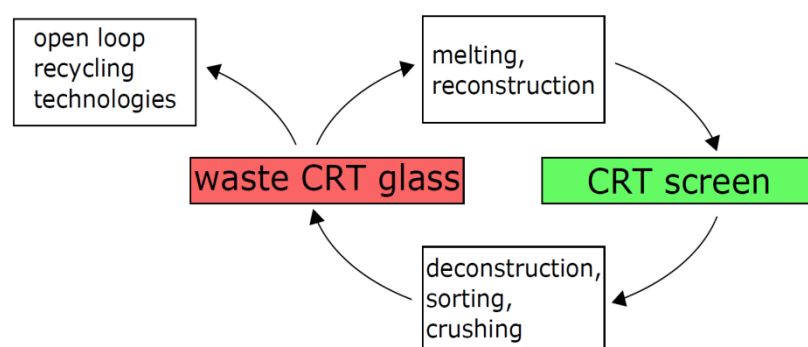


Abb. 1.1 Schematische Darstellung des closed-loop und open-loop Recyclings.

CRT-Gläser müssen vor dem Einschmelzen sortiert werden, da Kathodenstrahlröhren aus einem barium- und strontiumoxidhaltigen Panel-Glas und einem bleioxidhaltigen Funnel- und Neck-Glas bestehen. Die Element-Zusammensetzungen der Gläser variieren je nach Hersteller und Art der CRT-

Geräte (Schwarz-Weiß und Farbige). Für das CRT-Recycling gibt es allgemein zwei Ansätze: Das geschlossene/closed-loop und das offene/open-loop Recycling (Abb. 1.1). Bei dem closed-loop Recycling werden die Gläser sortenrein getrennt und erneut zu Kathodenstrahlröhren geschmolzen. Im open-loop Recycling werden die getrennten Panel- bzw. Funnel-/Neck-Gläser für die Herstellung von anderen Materialien wiederverwendet. <sup>[14],[15]</sup>

Jedoch ist auch die Wiederverwendung von CRT-Geräten mit sozio-ökonomischen Problemen verbunden. Entwickelte Industriestaaten verfügen über organisierte, effektive Rücknahmesysteme. Unter dem Vorwand einer „Wiederverwendung“ werden auch CRT-Geräte in Entwicklungsländer exportiert, die jedoch über keine ausreichende Recyclinginfrastruktur für Elektroschrott verfügen. Dadurch gelangen defekte CRT-Geräte mit Hausmüll auf offenen Deponien oder unsanierte Mülldeponien. Der illegale Export von Elektroschrott aus den hochentwickelten Industriestaaten in Entwicklungsländer ist nicht nur ein Umweltproblem, sondern beeinträchtigt auch die Wirtschaft der ordnungsgemäß arbeitenden Recycler in den Industrieländern. <sup>[16],[17]</sup>

Das Auswaschen/Leaching von Schwermetallen aus CRT-Altgeräten wurde unter realen <sup>[10],[18],[19]</sup> und Labor- <sup>[20],[21],[22],[23],[24]</sup> Bedingungen bei sauren, neutralen und alkalischen pH Werten beobachtet. Die ökotoxikologische Problematik durch das Auswaschen von Schwermetallen ist nicht nur bei CRT-Bildschirmen, sondern auch modernen Plasma-TVs und LCD-TVs dokumentiert. <sup>[25],[26]</sup> Die Auswirkungen von Blei auf Mensch und Umwelt verdeutlichen die weltweite Bedeutung der Entwicklung effektiver Blei-Recycling-Verfahren. <sup>[27],[28],[29],[30],[31],[32],[33]</sup>

Aktuell gibt es keine wirtschaftlichen, open-loop Recyclingverfahren für bleihaltige Gläser aus Abfall-Kathodenstrahlröhren. <sup>[34]</sup> In der anwendungstechnischen Forschung haben sich verschiedene stoffliche, pyrometallische, hydrometallische, sowie mechano-chemische und hydrothermale Recyclingansätze für CRT-Gläser entwickelt. Die Ansätze werden in diesem Kapitel kurz und in Kapitel 2.3 dann detailliert beschrieben. Bei dem stofflichen Recycling wird bleihaltiges CRT-Glas analog zu silikatischen Gläsern als Zuschlagstoff für Zement-, Asphalt-Mischungen und keramischen Glasglasuren verwendet. Das Auslaugen von Blei aus den Zement- bzw. Asphaltmischungen wird durch das Umschließen der Glaspartikel mit anorganischen Zement <sup>[35]</sup> bzw. organischen Asphalt <sup>[36]</sup> deutlich reduziert. CRT-Glasglasuren zeigen ähnliche ästhetische und mechanische Eigenschaften im

Vergleich zu Standardglasuren bei einer gleichzeitigen Reduktion der Umweltbelastung im Vergleich zu reinen CRT-Gläsern.<sup>[37],[38]</sup> Bei pyrometallischen Recyclingprozessen wird Blei durch Reduktionsmittel zu elementarem Blei reduziert, wodurch es sich als metallische Phase von der Glasschmelze abtrennt.<sup>[34]</sup> Die erkaltete Schlacke enthält jedoch noch erhebliche bleihaltige Anteile, und wird durch einen weiteren hydrometallischen Extraktionsschritt, unter Beachtung ablaufender Phasenseparationsprozesse<sup>[39],[40]</sup>, entfernt.<sup>[41]</sup> Bei hydrometallischen Verfahren findet ein Auslaugen von Blei aus CRT-Gläsern durch die Verwendung von sauren oder alkalischen, wässrigen Lösungen statt.<sup>[42]</sup> Mechano-chemische Verfahren erfolgen ebenfalls durch das Auslaugen in sauren oder alkalischen, wässrigen Lösungen mit einem zusätzlichen Eintrag von mechanischer Energie, wobei als mechanisches Hilfsmittel beispielsweise rostfreie Stahlkugeln verwendet werden.<sup>[43]</sup> Hydrothermale Verfahren verwenden ähnlich zu den hydrometallischen Verfahren saure oder alkalische Lösungen, jedoch befinden sich die Gläser und (unter-)kritischen wässrigen Lösungen bei Drücken höher Normaldruck in Teflon- bzw. Edelstahl-Autoklaven.<sup>[44]</sup>

Das hydrometallische, mechano-chemische und hydrothermale Recycling beabsichtigen die Extraktion des Bleis durch das Auslaugen in wässrige Lösungen. Die erhaltenen bleihaltigen Lösungen stellen, wie zuvor beschrieben, eine Gefahr für die Umwelt da. Die Immobilisierung des Bleis aus der Lösung kann dabei durch Ionenaustauschreaktionen mittels Adsorber, wie Analcim<sup>[45],[46]</sup>, Klinoptilolith und Chabasit<sup>[47]</sup>, MgO-SiO<sub>2</sub>-Adsorber<sup>[48]</sup>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[49],[50]</sup>, unlöslicher Huminsäure (IHA)<sup>[51]</sup>, Boden-huminstoffen<sup>[52]</sup>, Hydroxy-Sodalith/Cancrinit-Zeolith-Komposite<sup>[53]</sup>, Sepiolit<sup>[54]</sup> und Clinoptilolithen<sup>[55]</sup> geschehen. Fällungsreaktionen zu PbTiO<sub>3</sub><sup>[56],[57]</sup>, PbI<sub>2</sub><sup>[58]</sup>, PbSO<sub>4</sub><sup>[59]</sup>, PbS<sup>[60]</sup> oder elektrochemische Abscheidung als elementares Blei an der Kathode und als PbO<sub>2</sub> an der Anode stellen weitere Immobilisierungsmöglichkeiten dar. Um bei einer Elektrolyse bevorzugt elementares Blei an der Kathode zu bilden wird die Elektrolyse im alkalischen, wässrigen Niveau unter Verwendung von Kationen-Austauschmembranen durchgeführt. In alkalischen Lösungen liegt Blei als HPbO<sub>2</sub><sup>-</sup> vor, wodurch die Diffusion durch die Kationen-Austauschmembran deutlich gehemmt wird. Als Nebenreaktionen bei der Elektrolyse der bleihaltigen, wässrigen Lösungen finden die Bildung von Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode statt. Die Bleirückgewinnungsraten sind mit bis zu 99,8 % angegeben.<sup>[61],[62],[59],[63],[64],[65]</sup>

Für die Entwicklung von Verfahren ist die Kombination der technologischen Teilschritte entscheidend. Es gibt Patente für hydrothermale Verfahren, welche in diesem Kapitel kurz zusammengefasst und in Kapitel 2.3.5 detailliert beschrieben sind. Diese Verfahren sind jedoch nicht in großtechnischer Anwendung. Die Ansätze<sup>[66,67],[68,69],[70],[71],[72],[73],[74]</sup> beschreiben zunächst das Zerkleinern und das hydrothermale Behandeln des bleihaltigen CRT-Glases in NaOH-Lösungen bei Temperaturen zwischen 80 - 240 °C. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösungen erfolgt die Elektolyse der bleihaltigen Lösung mit der Abscheidung von elementarem Blei<sup>[66,67],[71],[72],[73],[74]</sup> oder eine Fällung des Bleis als Bleisulfid durch die Zugabe von Sulfiden<sup>[70]</sup> mit anschließender Trennung der Feststoffe von der Lösung. Durch eine Zugabe von Säure zur bleiarmeren Reaktionslösung fallen Silikate aus der Lösung aus, die von der Lösung durch Filtration getrennt werden.<sup>[72],[73],[74]</sup> Durch die Zugabe von Zink zur sauren Abfalllösung kann verbleibendes Blei aus der Lösung gefällt werden.<sup>[73],[74]</sup>

Alle hier genannten Verfahren extrahieren einen Großteil des Bleis aus den CRT-Gläsern, jedoch werden neue Abfälle erzeugt durch die extrahierten Gläser und die anfallenden Lösungen, welche nach den Aufschlüssen nicht nachhaltig wiederverwendet werden.

Nachhaltige Technologien orientieren sich an den Konzepten zur nachhaltigen Entwicklung (Sustainable Development, SD)<sup>[75]</sup>. Diese haben ihre Ursprünge in der Weltcharta für die Natur<sup>[76]</sup>, die den SD-Begriff als integralen Bestandteil eines nachhaltigen Umgangs mit natürlichen Ressourcen einführte. Im Bericht *Unsere gemeinsame Zukunft*<sup>[77]</sup> wurde das Konzept aufgegriffen und 1992 in den 40 Kapiteln der Agenda 21 systematisch weiterentwickelt<sup>[78]</sup>. Der Weltgipfel für soziale Entwicklung 1995 in Kopenhagen<sup>[79]</sup> erkannte die essenzielle Bedeutung nachhaltiger Entwicklung für die Sicherstellung sozialer Fortschritte an und ergänzte die „dritte Säule“ - die soziale Dimension - der bis heute geltenden Definition. Diese dreigliedrige Perspektive wurde auf dem Weltgipfel für nachhaltige Entwicklung 2002 in Johannesburg<sup>[80]</sup> sowie in nachfolgenden Dokumenten bestätigt und schließlich im Rio+20-Abschlussdokument *The Future We Want*<sup>[81]</sup> konsolidiert. Der thematische Schwerpunkt dieses Dokuments, „Grüne Wirtschaft im Kontext der nachhaltigen Entwicklung und Armutsbekämpfung“, unterstreicht die zunehmende Gewichtung der sozialen Komponente. Der aktuelle Entwurf

umfasst 17 Ziele, 169 Zielvorgaben - darunter 62 Zielvorgaben für die Mittel zur Umsetzung - sowie 303 spezifische Indikatoren.<sup>[82]</sup>

Die Ziele dieses Entwurf sind<sup>[83,82]</sup>:

- 1) Armut in all ihren Formen überall beenden,
- 2) Beendigung des Hungers, Erreichung von Ernährungssicherheit und verbesserter Ernährung sowie Förderung einer nachhaltigen Landwirtschaft,
- 3) Sicherstellung eines gesunden Lebens und Förderung des Wohlbefindens für alle Menschen in jedem Alter,
- 4) Gewährleistung einer inklusiven und gerechten hochwertigen Bildung und Förderung von Möglichkeiten des lebenslangen Lernens für alle,
- 5) Gleichstellung der Geschlechter und Stärkung der Rolle aller Frauen und Mädchen,
- 6) Sicherstellung der Verfügbarkeit und nachhaltigen Bewirtschaftung von Wasser und sanitären Einrichtungen für alle,
- 7) Sicherstellung des Zugangs zu erschwinglicher, zuverlässiger, nachhaltiger und moderner Energie für alle,
- 8) Förderung von nachhaltigem, integrativem und nachhaltigem Wirtschaftswachstum, produktiver Vollbeschäftigung und menschenwürdiger Arbeit für alle,
- 9) Aufbau einer widerstandsfähigen Infrastruktur, Förderung einer integrativen und nachhaltigen Industrialisierung und Unterstützung von Innovationen,
- 10) Verringerung der Ungleichheit innerhalb und zwischen Ländern,
- 11) Städte und menschliche Siedlungen integrativ, sicher, widerstandsfähig und nachhaltig machen,
- 12) Gewährleistung nachhaltiger Konsum- und Produktionsmuster,
- 13) Dringend Maßnahmen zur Bekämpfung des Klimawandels und seiner Auswirkungen ergreifen,
- 14) Erhaltung und nachhaltige Nutzung der Ozeane, Meere und Meeresressourcen für eine nachhaltige Entwicklung,
- 15) Schutz, Wiederherstellung und Förderung der nachhaltigen Nutzung terrestrischer Ökosysteme, nachhaltige Bewirtschaftung der Wälder, Bekämpfung der Wüstenbildung, Eindämmung und Umkehrung der Bodendegradation und Eindämmung des Verlusts der biologischen Vielfalt,

- 16) Förderung friedlicher und integrativer Gesellschaften für eine nachhaltige Entwicklung, Zugang zur Justiz für alle und Aufbau wirksamer, rechenschaftspflichtiger und integrativer Institutionen auf allen Ebenen sowie
- 17) Stärkung der Mittel zur Umsetzung und Neubelebung der globalen Partnerschaft für nachhaltige Entwicklung.

Die Entwicklung des in dieser Arbeit dargestellten Verfahrens zur Verwertung der Abfallströme an CRT-Altgläsern betrifft dabei die Ziele 3, 6, 12 und 15. Die bleihaltigen CRT-Gläser haben, wie zuvor beschrieben, einen Einfluss auf die Natur und Menschen durch das Auslaugen des Bleis aus den Gläsern. Zwar werden CRT-Gläser nicht mehr produziert, jedoch müssen die Aufarbeitungstechnologien nachhaltigen Produktionsmustern folgen. Die Aufarbeitung der Gläser aus Deponien dient dem Schutz und der Wiederherstellung zuvor bestehender Ökosysteme.

## 1.2 Zielstellung

Im Rahmen dieser Arbeit werden bleihaltige CRT-Gläser für die Entwicklung und Beschreibung eines hydrothermalen Recyclingverfahrens verwendet. Dabei soll das in den Gläsern enthaltene Blei über eine doppelte, hydrothermale Behandlung, im alkalischen und sauren, wässrigen Milieu, zunächst ausgelaugt werden.

Der Hauptaspekt dieser materialwissenschaftlichen Arbeit liegt in der Beschreibung der Stoffbilanzierung der ablaufenden, technologischen Teilschritte durch die Charakterisierung der CRT-Gläser, festen sowie flüssigen Produkten und deren Zwischenprodukten. Des Weiteren wird die Nachhaltigkeit dieses neuen und innovativen Gesamtverfahrens bewertet. Eine energetische Bilanzierung des Verfahrens und der Teilschritte ist dabei nicht Teil dieser Arbeit.

Die Innovation des in Abb. 1.2 dargestellten Gesamtverfahrens liegt neben dem Auslaugen des Bleis aus dem Ausgangsglas in dem geschlossenen Wiederverwenden der Extraktionslösungen, durch die Abscheidung von elementarem Blei und Sauerstoff aus der alkalischen Lösung, der Fällung von Bleiiodid aus der sauren Lösung mit anschließender Destillation der Essigsäure-Lösung, sowie der Erzeugung eines porösen Feststoffes mit hoher spezifischer Oberfläche. Die bei der Destillation ausfallenden Acetat-Salze sind durch deren eingeschränkte Nutzbarkeit für alternative Glasschmelzen als einziger Abfall des Verfahrens zu bewerten.

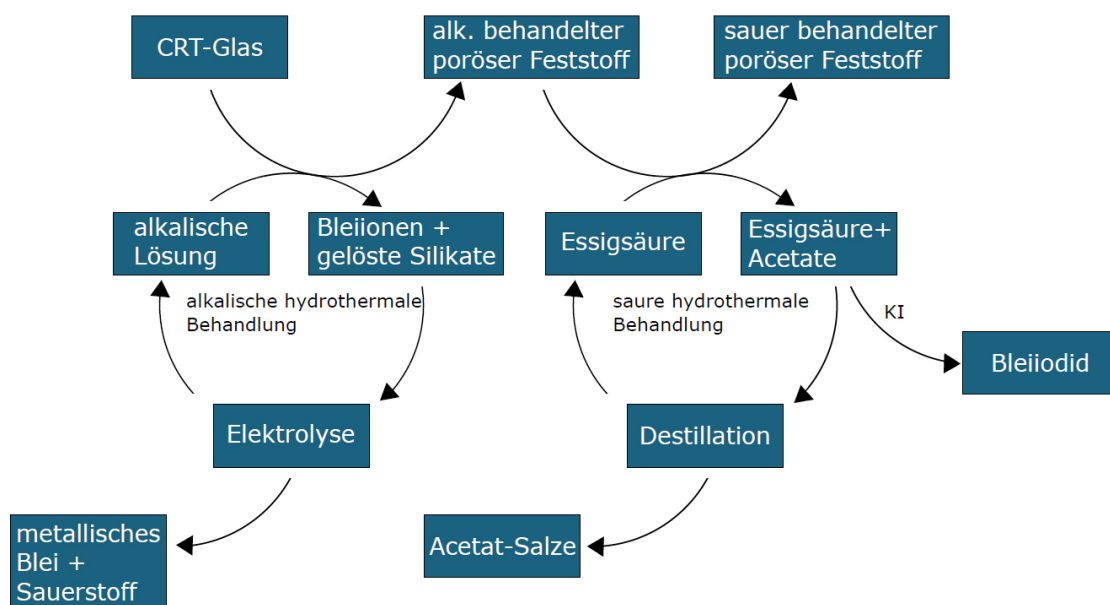


Abb. 1.2 Schematische Darstellung des hydrothermalen Recycling-Verfahrens und der ablaufenden, technologischen Teilschritte.

Die Ziele und Aufgabenstellungen der Arbeit ergeben sich aus folgenden Punkten:

- 1. Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung der CRT-Geräte.*
- 2. Auswahl eines geeigneten realen Ausgangsglases, Durchführung und Untersuchung der alkalischen und sauren hydrothermalen Behandlungsschritte.*
- 3. Untersuchung und Charakterisierung der elementspezifischen Zusammensetzung der bleihaltigen Ausgangsgläser, der porösen Produkte und deren Zwischenprodukte.*
- 4. Beschreibung der während der Extraktion stattfindenden Mechanismen anhand der Eigenschaften der festen Rückstände.*
- 5. Beschreibung der Aufarbeitung der bleihaltigen, alkalischen und sauren Extraktionslösungen mittels Elektrolyse, bzw. Ausfällung des Bleis.*
- 6. Bewertung der Nachhaltigkeit des Gesamterfahrens, sowie ein Vergleich dieses Verfahrens zu den bereits existierenden Verfahren hinsichtlich technischer Aspekte.*

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Einführung in die Glaschemie

#### 2.1.1 Definitionen von Glas

Gläser sind Feststoffe, die sich durch ihr thermisches Verhalten und ihre räumliche Ordnung von Kristallen unterscheiden und beschreiben somit eine Vielzahl von Materialien mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Eine Unterteilung findet dabei in metallische und nichtmetallische Gläser statt, wobei nichtmetallische Gläser in organische und anorganische Gläser unterteilt werden. Diese materialwissenschaftliche Arbeit beschäftigt sich im Allgemeinen mit anorganischen und im Speziellen mit der Untergruppe der oxidischen, silikatischen Gläser.<sup>[84]</sup>

Wie zuvor genannt, unterscheiden sich Gläser von Kristallen durch ihr Schmelzverhalten (Abb. 2.1).

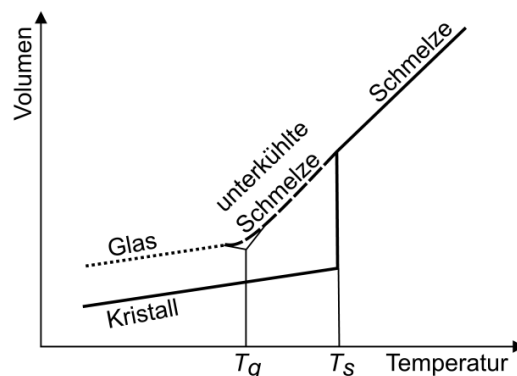


Abb. 2.1 Darstellung der temperaturabhängigen Volumenänderung von Gläsern und Kristallen.<sup>[85]</sup>

Kristalle weisen bei einer Temperaturerhöhung über die Schmelztemperatur  $T_s$  einen sprunghaften Volumenanstieg auf. Bei Gläsern ist hingegen kein sprunghafter Volumenanstieg bei einer Temperaturerhöhung über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu beobachten. Bei höheren Temperaturen als  $T_s$  bzw.  $T_g$  liegen sowohl Kristalle als auch Gläser als flüssige Phase bzw. Schmelze vor. Sobald durch Kühlen der Schmelze die Temperatur  $T_s$  bzw.  $T_g$  unterschritten wird, findet erneut die Bildung eines Kristall- bzw. Glassystems statt. Ausgehend von der Schmelze ist neben der Verfügbarkeit von Kristallkeimen auch die Abkühlrate entscheidend dafür, ob sich ein Glas oder ein Kristall bildet. Bei einer geringen Abkühlrate erfolgt die Ausbildung

eines Kristallsystems unter Anwesenheit von Kristallkeimen, was die Ausbildung einer Nah- und Fern-Ordnung zu Folge hat. Eine rasche Abkühlung führt auf Grund der verminderten Teilchenmobilität zu einer unterkühlten Schmelze und durch weiteres Kühlen letztendlich zum Glaszustand.<sup>[85,86]</sup>

Die Entglasung bezeichnet die unerwünschte Kristallisation aus der Glasschmelze, die durch die Modifikation des Gemenges und der Glaszusammensetzung vermeidbar ist. Für die Bildung von Kristallen aus einer Schmelze sind zwei Hauptfaktoren, die Keimbildung und das Keimwachstum, entscheidend. Die Keimbildung bezeichnet die Anzahl der sich bildenden Kristallisationszentren in einer Volumeneinheit über eine bestimmte Zeit. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der Kristallkeime wird als Keimwachstum bezeichnet. Die Abhängigkeit der Keimbildung und des Keimwachstums als Funktion der Temperatur (Unterkühlung) ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Der thermodynamische Ansatz in der klassischen Nukleationstheorie betrachtet das System ausgehend von einem metastabilen Zustand, einer unterkühlten Flüssigkeit, der sich durch thermische Aktivierung in den thermodynamisch stabilen Zustand, dem makroskopischen Kristall, übergeht. Die Keimbildung wird gefördert durch die Minimierung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$ . Der Phasenübergang ist durch die Differenz der freien, volumetrischen Energie zwischen dem Kristall und der Flüssigkeit ( $V\Delta G_V$ ) begünstigt, die die thermodynamische Triebkraft für die Kristallisation ist. Der Gewinn ist proportional zum Volumen der neuen Phase. Um diesen Phasenwechsel zu erreichen, muss eine energetische Barriere überwunden werden, die der Bildung einer Grenzfläche zwischen dem Kern und der unterkühlten Flüssigkeit entspricht (verbunden mit einer Kern-/Flüssigkeit-Oberflächenspannung). Die Energie für die Bildung dieser Grenzfläche ist proportional zur Oberfläche ( $S_V$ ) des Kristallkeims. Die Bildungsarbeit  $W$  entspricht der Konkurrenz zwischen dem Grenzflächen-Term (der zu überwindenden thermodynamischen Barriere) und dem Volumenterm, der die Keimbildung begünstigt. Für  $r < r^*$  wird  $W$  von der Oberflächenenergie dominiert. Der Kristallkeim, der auch als Embryo bezeichnet wird, ist nicht stabil und wird nach seinem Auftreten mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgelöst, um die freie Energie des Systems zu verringern. Für  $r > r^*$  wird der Kern als überkritisch definiert und kann wachsen, da eine Vergrößerung seines Radius zu einer Verringerung von  $W$  und damit der freien Energie des Systems führt.

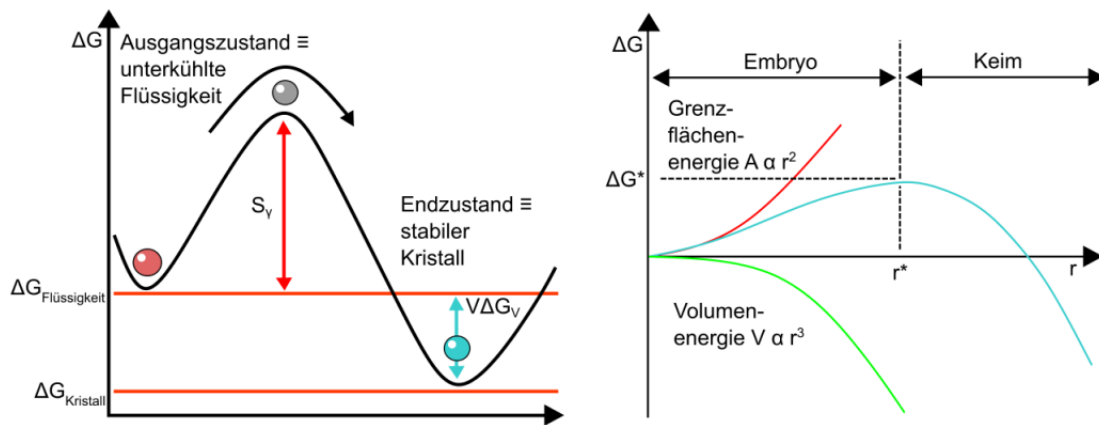


Abb. 2.2 Darstellung der energetischen Unterschiede zwischen Flüssig- und Kristallphase, sowie der energetischen Variation eines kugelförmigen Kerns mit einem Radius  $r$  (blaue Kurve), einschließlich der Oberfläche (rote Kurve) und des Volumens (grüne Kurve) in Abhängigkeit zu Radius  $r$ .<sup>[84]</sup>

Die Kristallisation (Entglasung) beginnt immer mit einer Keimbildung. Man unterscheidet eine homogene und eine heterogene Keimbildung. Homogene Keimbildung entsteht durch thermische Schwankungen in der Glasschmelze, die zu Dichteunterschieden und zur Bildung von Vorkeimen führt. Diese können sich erneut in der Schmelze auflösen. Sobald sich die Glasschmelze im Gleichgewichtszustand befindet, wachsen die Vorkeime weiter, wenn die kristische Kristallgröße überschritten wird. Die heterogene Keimbildung, wird durch Fremdkeime (Keimförderer) verursacht. Das gezielte Hinzufügen von Keimförderern (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) wird beispielsweise bei der Herstellung von Glaskeramiken angewandt.<sup>[87]</sup>

Im Vergleich zu Kristallen kann die Glasstruktur eher mit Flüssigkeiten als mit dreidimensionalen Kristallstrukturen verglichen werden. Die flüssigkeits-ähnliche Struktur weist im Vergleich zu Kristallen eine Nahordnung und keine periodische Fernordnung auf. Eine Schematik der Röntgendiffraktiogramme ist in Abb. 2.3 dargestellt.<sup>[88]</sup> Tammann bezeichnet daher Gläser als feste, nicht kristallisierte Stoffe.<sup>[89,90]</sup>

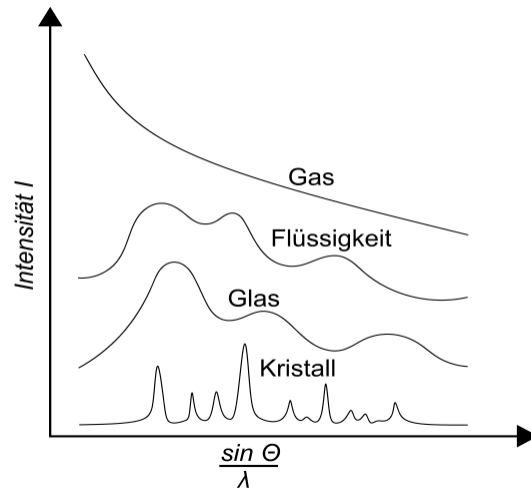


Abb. 2.3 Schematische Darstellungen der Röntgendiffraktogrammen von Stoffen in verschiedenen Ordnungs- und Aggregatzuständen. <sup>[89]</sup>

Die strukturellen Unterschiede zwischen Kristallen und Gläsern werden mithilfe von Abb. 2.4 am Beispiel von SiO<sub>2</sub> verdeutlicht:

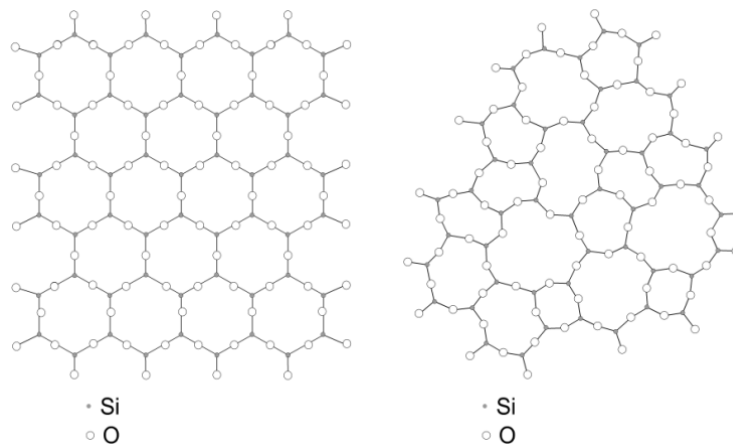


Abb. 2.4 Schematische Darstellung der geordneten Struktur von kristallinen und amorphen SiO<sub>2</sub>. <sup>[85]</sup>

Kristallines SiO<sub>2</sub> (beispielsweise Quarz) weist eine geordnete, periodische Struktur auf, während amorphes SiO<sub>2</sub> (beispielsweise Kieselglas) durch eine ungeordnete Struktur aus [SiO<sub>4</sub>]-Tetraedern gekennzeichnet ist. Die Netzwerkhypothese von WARREN-ZACHARIASEN basiert auf den zuvor beschriebenen Annahmen, welche Glasstrukturen und die Glasbildung beschreiben. Sie dient als Grundlage für weitere Netzwerkthesen, die zur Erklärung der Struktur von Gläsern dienen. Diese und weitere Ansätze werden in folgenden Teilkapitel detailliert beschrieben <sup>[85]</sup>.

## 2.1.2 Netzwerkstrukturen und Eigenschaften von Silikat-Gläsern

Nach WARREN-ZACHARIASEN bestehen Gläser aus Netzwerkbildnern, Netzwerkwandlern und Zwischenoxiden: <sup>[91],[92]</sup>

Netzwerkbildner ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeF}_2$ ...),

Netzwerkwandler (Alkali- und Erdalkalitionen:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ...),

Zwischenoxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ...).

Netzwerkbildner, wie z. B.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , bilden ein unregelmäßiges, ungeordnetes und dreidimensionales Netzwerk aus. Die kleinste Baueinheit bei  $\text{SiO}_2$ -Gläsern sind  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Diese Tetraeder mit der Koordinationszahl 4 sind eckenverknüpft, wodurch die daraus gebildeten Strukturen als Ketten, Ringe oder Schichten auftreten. In Abb. 2.5 a) ist die beschriebene unregelmäßige Struktur nach Zachariasen und WARREN dargestellt.

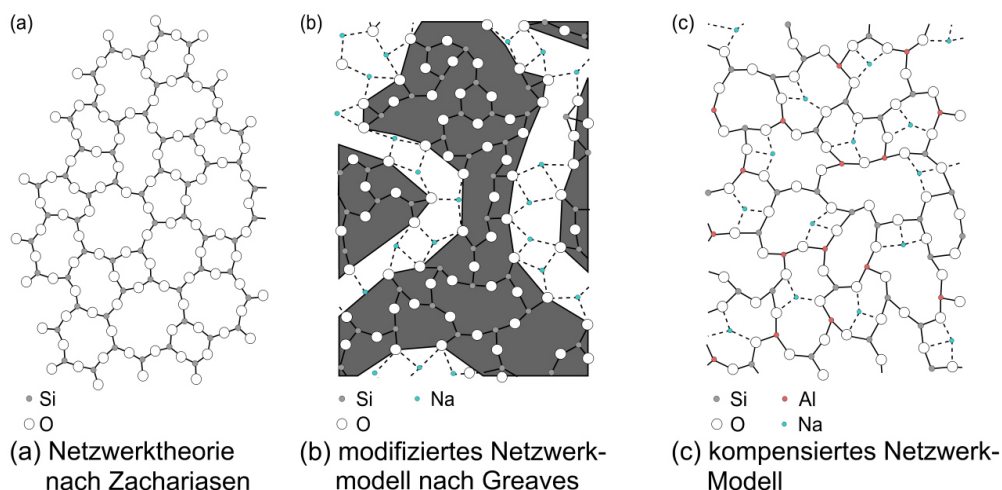


Abb. 2.5 Schematische Darstellung der verschiedenen Netzwerkmodelle: (a) Netzwerktheorie nach Zachariasen <sup>[91]</sup>(b) modifiziertes Netzwerkmodell nach Greaves <sup>[93]</sup>(c) Modell des kompensierten Netzwerks <sup>[94]</sup> (Abbildung angelehnt an <sup>[95]</sup>). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die vierte Bindung an Si bzw. Al nicht abgebildet.

Die Addition von Netzwerkwandlern wie Alkali- oder Erdalkalimetallionen zu den  $\text{SiO}_2$ -Strukturen bewirkt eine Depolymerisierung der  $\text{SiO}_2$ -Strukturen durch die Spaltung der Si-O-Si Bindung unter Ausbildung von nicht verbrückenden Sauerstoffatomen (Non-Bridging Oxygen - NBO). Die Alkali- bzw. Erdalkalitionen kompensieren die Ladung der negativ geladenen Sauerstoffspezies. Falls der Anteil

der Netzwerkwandler eine formelle Zusammensetzung von  $2 R_2O \cdot SiO_2$  überschreitet, besteht zwischen den einzelnen Silizium-Ionen kein Zusammenhang mehr über Si-O-Si-Brücken, sodass keine Glasbildung auftritt.<sup>[84,85]</sup> Mit zunehmendem Gehalt des Netzwerkwandlers liegen somit mehr isolierte Tetraeder vor und die Struktur wird stärker gelockert, wobei frühere Theorien von einer statistischen Verteilung der Auflockerung ausgehen.<sup>[85],[89]</sup> Eine nichtstatistische Verteilung und die Ausbildung von Kanälen wurde durch GREAVES et. al. mittels Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen.<sup>[95]</sup> Die modifizierte Netzwerktheorie und die Kanalbildung ist in Abb. 2.5 b) dargestellt. Innerhalb der Kanäle wechselwirken die nicht verbrückten Sauerstoffatome (NBO) der Netzwerkbildner (Silizium) und der Netzwerkwandler (Natrium), wobei der Abstand zwischen Natrium und Sauerstoff größer als zwischen den Netzwerkbildnern Silizium und Sauerstoff ist. Diese Abstände bewegen sich im Größenbereich von ca.  $0,1 \text{ \AA}$ .<sup>[93]</sup>

Eine Mischform aus Netzwerkbildnern/-wandlern stellen die Zwischenoxide von Elementen wie Blei, Magnesium oder Aluminium dar. Diese können sowohl als Netzwerkwandler, als auch als Netzwerkbildner agieren, jedoch sind sie einzeln nicht in der Lage eine Glasstruktur auszubilden.<sup>[96]</sup> Das kompensierte Netzwerkmodell ist in Abb. 2.5 c) für die Elemente Natrium, Silizium, Aluminium und Sauerstoff dargestellt. Die Kompaktheit der Netzwerkstruktur wird durch das Verhältnis von Netzwerkwandler und Zwischenoxid bestimmt. Der Vernetzungsgrad und die Kompaktheit steigen bei molaren Verhältnissen von  $M_2O:Al_2O_3 < 1$ . Bei molaren Verhältnissen von  $M_2O:Al_2O_3 = 1$  wird der negativ geladene  $AlO_4^-$  Tetraeder von dem positiv geladenen Netzwerkwandler ausgeglichen und es liegen keine NBOs vor. Hingegen werden bei molaren Verhältnissen von  $M_2O:Al_2O_3 > 1$  erneut NBOs erzeugt mit gleichzeitig abnehmenden Vernetzungsgrad.

Die bleioxidhaltigen Gläser weisen ein detailliert beschriebenes, besonderes Mischungsverhalten im Vergleich zu anderen Zwischenoxiden auf.

<sup>[97],[98],[99],[100],[101],[102]</sup> PbO-SiO<sub>2</sub>-Gläser werden über bulkartige Phasen der Ausgangsstoffe PbO und SiO<sub>2</sub>, über Dotierung von PbO-Nanopartikeln in die SiO<sub>2</sub>-Volumenphase oder durch Sol-Gel Prozesse synthetisiert.<sup>[103]</sup> Wenn man das typische Netzwerkwandleroxid wie beispielsweise Na<sub>2</sub>O in SiO<sub>2</sub>-Glas einführt, dann wird, wie zuvor beschrieben, die Si-O-Si-Brücken gespalten. Bei etwa 50 Mol-% Na<sub>2</sub>O erstarrt die Schmelze nicht mehr glasig, sondern beginnt zu kristallisieren. Beim molaren Verhältnis von Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:1, ist kein Glasbildungsverhalten

beobachtbar. Das entspricht dem Normalfall gemäß der ZACHARIASEN-WARRENSCHEN Netzwerkhypothese. Binäre Bleisilikatgläser erstarren sogar bis zu 75 Mol-% PbO als Glas, was in Gewichtsprozenten ausgedrückt etwa 92,0 Ma.-% PbO und 8 Ma.-% SiO<sub>2</sub> entspricht.<sup>[104]</sup>

Derartige Gläser dürften gemäß der Netzwerktheorie nicht existieren, weil formal schon bei 66,6 Mol-% PbO im SiO<sub>2</sub>-Glas alle -Si-O-Si-Brücken gebrochen sind. FAJANS und KREIDL<sup>[105]</sup>, sowie J. E. STANWORTH<sup>[106]</sup> begründen diese Beobachtung durch die Polarisierbarkeit des Pb<sup>2+</sup>-Ions, welches auf seiner äußersten Elektronenschale zwei einzelne 6s-Elektronen besitzt. Diese zwei 6s-Elektronen bewirken die, durch Sauerstoff-Ionen induzierte, Polarisierbarkeit des Pb<sup>2+</sup>-Ions und die Verzerrung von dessen Elektronenhülle. Dadurch ist erklärbar, dass Pb<sup>2+</sup>-Ion auf der einen Seite einen metallischen Charakter und auf der anderen Seite den Charakter eines Pb<sup>4+</sup>-Ions besitzt. Die Folgen der durch Sauerstoffionen induzierten Polarisation und Deformation des Pb<sup>2+</sup>-Ions (Abb. 2.6) sind am Aufbau der tetragonalen Zelle des kristallinen PbO nachweisbar.

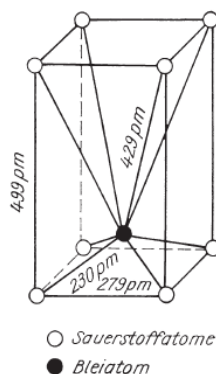


Abb. 2.6 Tetragonale Zelle des kristallinen PbO (Ursprung Fajans und Kreidl,<sup>[105]</sup> Darstellung aus<sup>[89]</sup>).

Die mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten Abstände des Bleiions zu den ersten vier Sauerstoffionen betragen 230 pm, diejenigen zu den anderen vier Sauerstoffionen 429 pm. Das ist nahezu der doppelte Abstand, in dem sich die Auswirkung der Polarisation und Deformation des Pb<sup>2+</sup>-Ions widerspiegelt. Bei geringen PbO-Konzentrationen in einem binären PbO-SiO<sub>2</sub>-Glas wird das Pb<sup>2+</sup>-Ion, wie das Na<sup>+</sup>-Ion in einem Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Glas, die Funktion eines Netzwerkwandlers ausüben. PbO-SiO<sub>2</sub>-Glas besteht aus Schichten, die [PbO<sub>3</sub>]-Ketten und Silikatketten enthalten. Für 2PbO-SiO<sub>2</sub>-Glas liegen Silikationen als drei verschiedene

Modellverbindungen, isolierte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder,  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -Ringe und  $(\text{SiO}_3)_n$ -Ketten vor, wobei alle Modelle  $[\text{PbO}_3]$ -Ketten enthalten. Die Silikatanionen im  $2\text{PbO-SiO}_2$ -Glas sind von Monomeren bis zu Polymeren verteilt, welche mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt polymerisieren und im  $\text{PbO-SiO}_2$ -Glas nur als Polymere vorliegen.<sup>[107],[108]</sup> Hohe  $\text{PbO}$ -Konzentrationen stellen ein  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$ -Gleichgewicht ein, wobei das  $\text{Pb}^{4+}$ -Ion als  $[\text{PbO}_4]$ -Komplex in das Netzwerk eintritt und somit die Glasbildung bis zu höchsten Konzentrationen begünstigt. BRAY hat experimentell die Viererkoordination des Bleiions über kernresonanz-spektroskopische Untersuchungen bei hoch bleihaltigen Gläsern oberhalb von 50 Mol-%  $\text{PbO}$  nachgewiesen.<sup>[109]</sup>

Die Wechselwirkungen von Netzwerkbildnern, Netzwerkwandlern und Zwischenoxiden bestimmt maßgeblich die Eigenschaften des Glases. Mittels der Netzwerkhypothese lässt sich die Veränderung der Eigenschaften des Glases, wie elektrische Leitfähigkeit, Viskosität der Glasschmelze und Glasübergangstemperatur, mit der Zusammensetzung erklären.<sup>[87]</sup> Für die Bildung oxidischer Gläser stellt Zachariasen folgende Bedingungen auf:

1. Das Kation darf nur eine geringe Koordinationszahl besitzen ( $\text{KZ} \leq 4$ ).
2. Einzelne Sauerstoff-Anionen dürfen maximal an zwei Kationen gebunden sein.
3. Die Sauerstoff-Polyeder dürfen untereinander nur ecken-, nicht kanten- oder flächenverknüpft sein.
4. Nicht weniger als drei Ecken eines jeden Sauerstoff-Polyeders müssen mit anderen Polyedern verbunden sein.

Diese Voraussetzungen werden für folgende Oxidtypen  $\text{R}_2\text{O}_5$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  und  $\text{RO}_2$  erfüllt, wobei entsprechende Beispiele Gläser aus  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{GeO}_2$  sind.<sup>[85]</sup> Eine Erweiterung der Netzwerkhypothese wird durch DIETZEL vorgenommen, indem dieser den Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulomb'sches Gesetz)<sup>[85]</sup> zwischen Anionen und Kationen auf das Glas in Betracht zieht. Als zu untersuchende Größe wurde die sogenannte *Feldstärke*  $F$  definiert, welche die Kraftwirkung des Kations im Abstand des Anions beschreibt ( $F = z_K / a^2$  mit  $z_K$ ...Ladung des Kations,  $a$ ...Ionenabstand). Entsprechend DIETZELS Hypothese kann mithilfe der Feldstärken der beteiligten Ionen vorausgesagt werden, ob ein binäres oder ternäres System ein Glas bildet. Andernfalls tritt Phasentrennung bzw. Kristallisation auf. Die Glasbildung findet bevorzugt mit einem möglichst großen

Unterschied der Feldstärke der beteiligten Kationen statt. Die untere Grenze für ein stabiles Glas liegt bei einem Feldstärkeunterschied  $\Delta F$  von 0,3. Während des Abkühlprozesses haben die Kationen in einer binären oder ternären Silikatschmelze jeweils das Bestreben sich mit den zur Verfügung stehenden Sauerstoff-Anionen zu umgeben. Je nach Größe des Feldstärkenunterschieds können drei Fälle dieses Konkurrenzverhaltens unterschieden werden. Für gleiche Feldstärken tritt meist eine Entmischung in getrennte Phasen auf, wo die Kationen in Form ihrer reinen Oxide vorliegen. Für Feldstärkeunterschiede von maximal 0,3 wird das Kation mit der höheren Feldstärke die Sauerstoff-Ionen koordinieren. Das Kation mit der geringeren Feldstärke bildet dann meist Verbindungen mit dem Anionenkomplex des Kations mit der höheren Feldstärke (z.B.  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ), sodass Kristallisation auftritt. Für steigende Feldstärkeunterschiede größer 0,3 steigt die Glasbildungstendenz und ab einem Unterschied größer 1,33 ist eine Glasbildung wahrscheinlich.<sup>[89]</sup>

Die zuvor von ZACHARIASEN<sup>[110]</sup> vorgenommene Einteilung in Netzwerkandler, -bildner und Zwischenoxide lässt sich mit der Erweiterung von Dietzel vereinbaren, denn die einzelnen Arten der Netzwerkbestandteile besitzen jeweils charakteristische Wertebereiche für den Feldstärken-Unterschied.<sup>[111a,85,111b]</sup>

Die Feldstärkebetrachtungen werden durch SMEKAL erweitert, dabei werden die Deformations- und Polarisationserscheinungen innerhalb des Glasnetzwerkes durch die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen berücksichtigt.<sup>[89]</sup>

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der Struktur in Gläsern ist die Kristallittheorie von LEBEDEW<sup>[112]</sup>, welche im Gegensatz zur Netzwerkhypothese keine statistische Verteilung der Netzwerkandler auf das Netzwerkbildner-Gerüst annimmt. Demnach setzen sich Glasstrukturen aus Ansammlungen von mikrokristallinen Gebilden zusammen. Diese werden als stark verzerrte Strukturen des normalen Kristallgitters angenommen. Die Ansammlung der in sich regelmäßigen Mikrokristalle wird deswegen als Kristallite bezeichnet, deren Durchmesser mit 0,8 bis 1,5 nm angegeben wird. Deren Ordnungsgrad nimmt konzentrisch ab, wodurch am Rande der Kristallite eine amorphe Zwischenschicht entsteht, die alle Kristallite miteinander verbindet. Mithilfe dieser Auffassung der Strukturen in Gläsern können Unstetigkeiten in Eigenschaftskurven gedeutet werden. Diese sind zu verstehen als Modifikationsumwandlungen der Kristallite. BOTWINKIN erweitert diesen Ansatz, indem er von Aggregationsprozessen der Ionen im Zuge des Abkühlungsprozesses ausgeht. Dadurch entstehen zwei deutlich voneinander zu unterscheidende

Molekülarten, welche in der Lage sind mischkristallähnliche Strukturen auszubilden. Somit kann mit der Kristallittheorie die Ähnlichkeit von Kristall- und Glaseigenschaften gedeutet werden.<sup>[113]</sup>

### 2.1.3 Rohstoffe zur Herstellung silikatischer Glaswerkstoffe

Silikatische Gläser machen den Hauptanteil der industriellen Produktion von Glaswerkstoffen aus, wobei die Hauptkomponente in silikatischen Gläsern mit 50 - 80 Ma.-%  $\text{SiO}_2$  ist. Durch den Zusatz verschiedener Komponenten (Abb. 2.7) werden Gläser mit definierten Eigenschaften erzeugt.

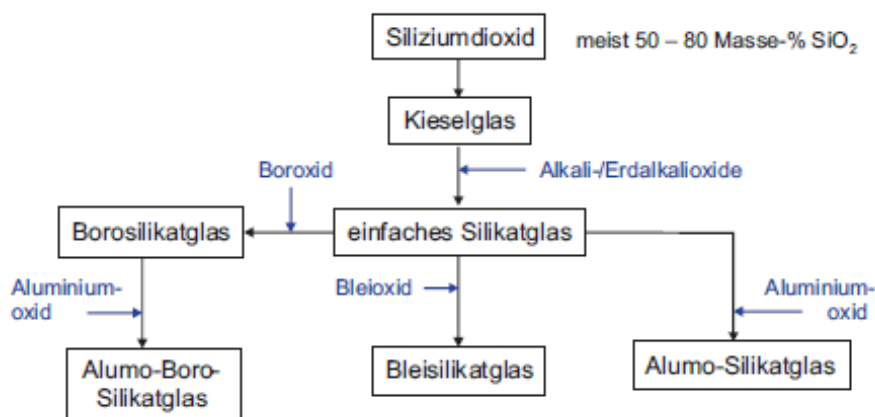


Abb. 2.7 Industrielle Produkte und Zwischenprodukte silikatischer Gläser <sup>[96]</sup>

Zur Herstellung silikatischer Glaswerkstoffe werden als Hauptkomponenten und damit als Glasrohstoffe die zuvorbeschriebenen Netzwerkbildner, Netzwerkwandler und Zwischenoxide verwendet. Als Netzwerkbildner werden Rohstoffe wie: Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ), Borax ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) und Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) verwendet. Die Addition von Netzwerkwandlern erfolgt durch Rohstoffe wie Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) und Witherit ( $\text{BaCO}_3$ ). Kalifeldspat ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), Mennige ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) dienen als Rohstoffe für Zwischenoxide. Zusätzlich werden noch weitere Rohstoffe, die beispielsweise als Läuterungsmittel (z.B.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), Schmelzbeschleuniger (z.B. Scherben, Fluoride), Farboxide (verschiedene Metalloxide), Entfärbungsrohstoffe (z.B. Salpeter) oder Trübungsmittel zur Erniedrigung der Transparenz (z.B. Fluorit, Kryolith) zugesetzt. <sup>[96],[88]</sup> Für bleihaltige CRT Gläser wie beispielsweise Funnel- und Neck-Glas werden bis zu 20 - 30 Ma.-% Mennige verwendet.

## 2.2 Kurzeinführung in Kathodenstrahlröhren

### 2.2.1 Aufbau und Funktion von Kathodenstrahlröhren

Kathodenstrahlröhren (engl. cathode ray tube) bestehen aus einem geschlossenen evakuierten Glaskolben. Dieser weist einen Massenanteil von über 50 Ma.-% des Gesamtgewichts der Bildschirme und Monitore auf. Die Elektronenstrahleinheit wird vom Neck-Glas umgeben und besteht aus einer Kathode mit Wolframdraht, sowie einem Wehneltzylinder. Durch Anlegen einer Spannung werden die Elektronen aus dem Draht emittiert. Der Wehneltzylinder lenkt die Elektronen in Richtung der Anode. Wird eine Spannung, die negativ gegen die Kathode ist, angelegt, so wirkt der Zylinder wie eine Blende mit veränderlicher Größe. Das austretende Strahlenbündel ist divergent und wird durch eine weitere Elektrode in einen konvergenten Stahl umgewandelt. Dieser trifft auf die Anode und wird, wie in der Abb. 2.8 dargestellt, mit Hilfe der Ablenkeinheiten in Richtung des Panel-Glases gestreut. Das Bild entsteht beim Auftreffen der Elektronen auf die Leuchtpulverschicht.<sup>[114],[115]</sup>

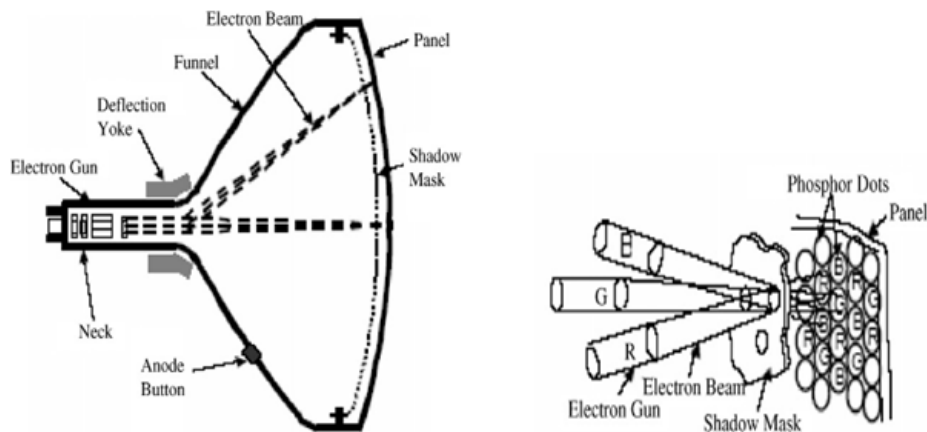


Abb. 2.8 Schematische Darstellung der elektronischen Bestandteile eines CRT-Gerätes.<sup>[38]</sup>

Der Glaskolben (Abb. 2.9) besteht aus drei Glaskomponenten, dem Panel-, Funnel- und Neck-Glas. Dabei tragen das Panel-Glas 2/3 und das Funnel-Glas ungefähr 1/3 zur Gesamtmasse der Kathodenstrahlröhre bei. Das Neck-Glas trägt weniger als 1 Ma.-% zur Gesamtmasse bei. Auf der Innenseite des Panel-Glases befindet sich eine mit Aluminium überzogene Leuchtpulverschicht. Die Innenbeschichtung des Funnel-Glases besteht aus einer Eisenoxidschicht. Die Außenseite ist mit Graphit und Polyvinylacetat beschichtet. An der Schnittstelle zwischen Panel- und Funnel-

Glas befindet sich die Glasfritte mit einem geringeren Schmelzpunkt, zum Schutz vor Implosionen (Abb. 2.9). Zur Abschirmung der Röntgenstrahlung weisen die Glasbereiche (Funnel- und Neck-Glas) in der räumlichen Nähe zur Elektronenstrahlleinheit einen hohen Bleianteil auf. Das Panel-Glas enthält kein Bleioxid, sondern geringe Mengen Barium- und Strontiumoxid, da dies genügt um die verbleibende Strahlenexposition zu verringern. Zur Verfeinerung der Schmelze und der Vermeidung von Blasen werden Antimon- und Arsenoxid als Läuterungsmittel zugesetzt. <sup>[116,38]</sup>

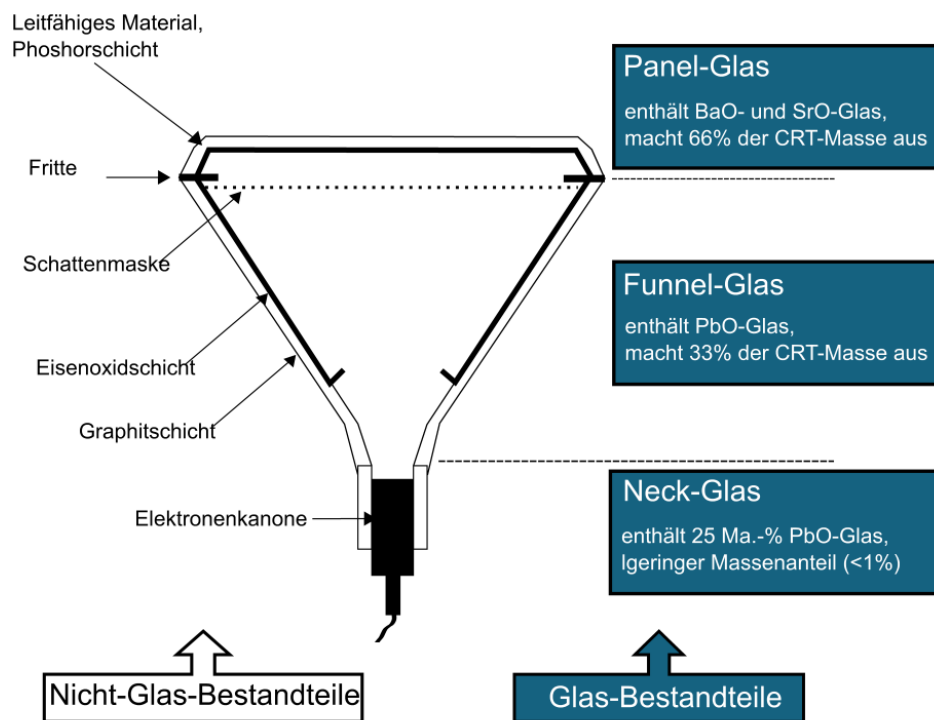


Abb. 2.9 Schematische Darstellung einer polychromen Kathodenstrahlröhre mit Unterteilung in nicht gläserne und gläserne Bestandteile, sowie deren Anteil am Gesamtgewicht des Glaskörpers (angelehnt an <sup>[14]</sup>)

## 2.2.2 Zusammensetzung der CRT-Geräte und CRT-Gläsern

Wie zuvor beschrieben, bestehen CRT-Geräte aus mehreren technischen, elektrischen und elektronischen Bestandteilen. In Tab. 2.1 sind exemplarisch alle Bestandteile eines 14 Zoll Philips-Farb-CRT-Gerätes (nach <sup>[117],[118]</sup>) aufgelistet. Die glasreichen Bestandteile des Panel-, Funnel- und Neck-Glases machen mit 44,3 Ma.-% einen Großteil der Masse eines CRT-Gerätes aus, gefolgt von den Polymer(Plastik und Gummi)-Bestandteilen mit ungefähr 20 Ma.-% und der Platine mit 14,3 Ma.-%. Die restlichen Bestandteile sind metallische Materialien wie Stahl

oder Kupfer. Vor dem Recycling eines CRT-Gerätes müssen alle Bestandteile möglichst sortenrein voneinander getrennt und entsprechenden Materialströmen zugeführt werden. Das Recycling der nicht-glasigen Bestandteile wird in dieser Arbeit nicht weiterbetrachtet. Die hier dargestellten Zahlen dienen lediglich der Veranschaulichung der Komplexität des Recyclings von CRT-Geräten. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Recycling der glasigen, im Speziellen der bleihaltigen Glasbestandteile.

Tab. 2.1 Zusammensetzung eines 14 Zoll Philips-Farb-CRT-Geräts (nach <sup>[117],[118]</sup>)

Bestandteil	Material	Masse / kg	Massenanteil / Ma.-%
Gehäuse	Plastik	2,032	17,38
CRT-Explosions- schutzzeinheit	Stahl	0,213	1,82
CRT-Einheit		5,638	48,23
Schattenmaske	Stahl	0,455	3,89
Panel-Glas	Glas	3,356	28,71
Funnel-Glas	Glas	1,731	14,81
Elektronen- kanone	Stahl, Glas, Kupfer, Plastik	0,096	0,82
Wehneltzylinder	Kupfer, Plastik, Stahl	0,589	5,04
Metallteile	Stahl	0,542	4,64
Platine	IC, Harz, Kupfer, Stahl	1,676	14,34
Kabel	Kupfer, Plastik	0,661	5,65
Gummiteile	Gummi	0,048	0,41
Plastikteile	Plastik	0,291	2,49
Gesamt		11,690	100,00

Die chemische Zusammensetzung von Funnel-, Neck- und Panel-CRT-Gläsern variiert je nach Hersteller und Gerätetyp (Schwarz-Weiß-(SW)- bzw. Farb-Geräte), wie in den Beschreibungen der Arbeiten von MÉAR et al. <sup>[14]</sup>, MUELLER et al. <sup>[17]</sup> und ANDREOLA et al. <sup>[37]</sup> erkennbar ist. Exemplarisch sind hierfür die angegebenen Glas-Zusammensetzungen nach ANDREOLA et al. <sup>[38]</sup> in Tab. 2.2 aufgelistet. Der SiO<sub>2</sub>-Anteil ist mit 50 Ma.-% bis 66 Ma.-% der größte Bestandteil aller Gläser. Alkalioxide, wie Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O sind mit 2,0 - 8,3 Ma.-% bzw. 5,3 - 10,0 Ma.-%, sowie

Aluminiumoxid mit 1 - 4,4 Ma.-% in allen Glastypen auffindbar. Die größten Unterschiede zwischen SW- und Farb-CRT-Gläsern besteht in den Schwermetall-Gehalten, wie SrO, BaO und PbO. In SW-Panel- und SW-Funnel-Gläsern ist ein hoher Bariumoxid-Anteil von ungefähr 11 Ma.-% vorhanden. Lediglich das Neck-Glas ist bleihaltig bei SW-Geräten mit 29 Ma.-% PbO. Bei Farb-CRT-Gläsern ist das Panel-Glas mit 0,02 Ma.-% PbO nahezu bleifrei, enthält jedoch 8,8 Ma.-% SrO und 10,0 Ma.-% BaO. Farb-Funnel- und Farb-Neck-Glas weisen Bleioxid-Gehalte im Bereich von 15 - 34 Ma.-% auf.

Tab. 2.2 Zusammensetzung von Schwarz/Weiß (SW) und Farb-Funnel-, Neck- und Panel-CRT-Gläser (nach <sup>[38]</sup>)

Glas	Panel-	Funnel-	Neck-	Panel-	Funnel-	Neck-
	SW	SW	SW	Farb	Farb	Farb
	/ Ma.-%	/ Ma.-%	/ Ma.-%	/ Ma.-%	/ Ma.-%	/ Ma.-%
SiO <sub>2</sub>	66,05	65,49	56,50	61,23	56,72	50,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,36	4,38	1,00	2,56	3,42	1,00
Na <sub>2</sub> O	7,63	7,05	4,00	8,27	6,99	2,00
K <sub>2</sub> O	6,65	5,72	9,00	5,56	5,37	10,00
CaO	0,00	0,00	0,00	1,13	3,12	2,00
MgO	0,01	0,00	0,00	0,76	2,02	0,00
BaO	11,38	11,20	0,00	10,03	4,03	0,00
SrO	0,99	0,94	0,00	8,84	1,99	0,00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,44	0,40	0,30	0,30	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,14	0,00	0,10	0,11	0,00
CoO	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,03	0,00	0,35	0,19	0,00
ZrO <sub>2</sub>	0,07	0,01	0,00	0,91	0,24	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,18	0,22	0,00
PbO	0,03	0,00	29,00	0,02	15,58	34,00
NiO	0,04	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00
Rest	1,96	3,56	0,00	0,00	0,00	0,00

## 2.3 Kathodenstrahlrohr-Recyclingverfahren

Vor dem Recycling der CRT-Gläser erfolgen zunächst die Demontage der CRT-Geräte, die Gewinnung der Glaskörper und die Auftrennung der Gläser in die einzelnen Glasbereiche.

Die Trennung der Glasbereiche findet mittels unterschiedlicher Trenn-Verfahren statt. Bei dem Thermosol-Verfahren wird die Trennung von Panel- und Funnelglas durch das Erhitzen auf 565 - 572 °C bei einer Haltezeit von 5 - 7 min erzielt, wodurch die Glasfritte erweicht und die Gläser einfach voneinander gezogen werden. Bei der Elektrodraht-Heizmethode wird ein Draht zwischen Panel- und Funnel-Glas gelegt und der Draht anschließend erhitzt. Durch rasches Abkühlen erfolgt ein thermischer Schock, der das Glas in Panel- und Funnelglas trennt. Eine nasschemische Methode ist das Säureätzverfahren, durch die Behandlung der Glasfritte zwischen den Gläsern mit einer 10 Ma.-% HNO<sub>3</sub>-Lösung. Des Weiteren werden die Gläser mittels Diamantsägen mechanisch von einander getrennt. Bei der Gravitationsfall-Methode wird das CRT-Glas angehoben und so fallengelassen, dass nur das Funnel-Glas bricht und vom intakten Panel-Glas getrennt wird. <sup>[118],[119]</sup>

Die Entfernung der fluoreszierenden Beschichtung kann mittels vier Verfahren stattfinden. Bei dem Vakuumsaugverfahren wird durch das Bewegen eines Vakuumsauggeräts über die innere Oberfläche des Panel-Glases die locker anhaftende fluoreszierende Beschichtung manuell entfernt. Mittels Ultraschallreinigungsverfahren wird Panel-Glas in Stücken von 5 cm bis 10 cm Länge mit einer Reinigungsflüssigkeit aus VE-Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure bedeckt und mit Ultraschall für 10 - 20 min behandelt. Das Nassschrubbverfahren, also durch das Schrubben des Glases in Wasser wird die auch die Beschichtung mechanisch gelöst. Durch Beschuss der Oberfläche mit Sand oder Stahlkugeln löst sich die Beschichtung ebenfalls mechanisch ab. <sup>[118]</sup>

Anschließend werden die Gläser zerkleinert und die Beschichtungen des Panel-, Funnel- und Neck-Glases entfernt. Die gewonnenen, einzelnen Gläser dienen als Ausgangsstoff für die eigentlichen Recyclingverfahren. <sup>[120]</sup>

Wie zuvor in Kapitel 1.1 beschrieben, werden beim closed-loop Recycling-Verfahren die zuvor gebeschriebenen Glasscherben für die Herstellung neuer CRT-Gläser verwendet. Das closed-loop Recyclingverfahren ist auf Grund der geringen Produktionsmengen und der steigenden Abfallmenge von Kathodenstrahlröhren,

nicht mehr möglich. Als open-loop Recyclingverfahren für bleihaltige Gläser aus Abfall-Kathodenstrahlröhren haben sich stoffliche, pyrometallische, hydro-metallische, sowie mechano-chemische und hydrothermale Recyclingansätze für CRT-Gläser entwickelt. <sup>[34]</sup> Diese Recyclingansätze werden in den folgenden Teilkapiteln detailliert beschrieben.

### 2.3.1 Wertstoffliche Recyclingansätze

Bei dem stofflichen Recycling wird bleihaltiges CRT-Glas analog zu silikatischen Gläsern als Zuschlagstoff verwendet. Es findet keine Extraktion des im Glas enthaltenen Bleis statt, sondern lediglich die Nutzung der Materialeigenschaften des Silikat-Glases unter Berücksichtigung dessen Bleioxid-Gehalts. So kann es als Substitut für Flusssand bei der Herstellung von Baumaterialien wie Schaumglas, Glaskeramiken, Ziegel- und Pflastersteinen Verwendung finden.<sup>[41],[121]</sup> Auch der Einsatz in anorganischem Zement<sup>[35]</sup>, Barite-Beton<sup>[122]</sup>, in Hochleistungsbeton<sup>[123]</sup> und organischen Asphalt<sup>[36]</sup> ist erfolgreich dokumentiert. Der Einsatz des Barium-, Strontiumoxid-haltigen Panel-Glases wird als Zusatz in Magnesium-Matrix-Kompositen oder für die Herstellung von isolierenden Glasschäumen mit Wärmeleitfähigkeiten von bis zu  $42 \text{ mW m}^{-1} \text{ °C}^{-1}$  verwendet.<sup>[124],[125],[126]</sup> CRT-Glasglasuren zeigen ähnliche ästhetische und mechanische Eigenschaften im Vergleich zu Standardglasuren bei einer gleichzeitigen Reduktion der Umweltbelastung im Vergleich zu reinen CRT-Gläsern.<sup>[37],[38],[127],[128]</sup> Das bleihaltige neu eingeschmolzene Funnel-Glas kann zur Herstellung von strahlenabsorbierenden Schutzgläsern in den Bereichen der Nuklear- und Röntgenmedizin zur Abschirmung von Gamma-Strahlung verwendet werden.<sup>[129]</sup>

Von MATAMOROS-VELOZA et al. wird Panel-Glas zunächst auf eine Partikelgröße von  $< 38 \mu\text{m}$  gemahlen. Das Glaspulver wird anschließend mit 5 - 10 Ma.-% Wasser vermengt und bei einer Temperatur von  $200 \text{ °C}$  und Druck von  $20 \text{ MPa}$  für 0,5 und 2 Stunden behandelt. Nach dem hydrothermalen Heißpressen (HHP) erfolgt eine thermisch-induzierte Schäumung des Glases bei  $650 - 850 \text{ °C}$ . Das Schaumglas weist eine geringe Wärmeleitfähigkeit von bis zu  $210 \text{ mW m}^{-1} \text{ °C}^{-1}$  auf.<sup>[130]</sup> Bei der hydrothermalen Heißpress-Technik, wird lediglich Wasser in einen Glaspressling bei Temperaturen von  $200 - 300 \text{ °C}$  und Drücken von bis zu  $40 \text{ MPa}$  eingetragen, welcher durch eine thermische Behandlung zwischen  $200 - 400 \text{ °C}$  unter

Atmosphärendruck aufschäumt wird und als poröses, isolierendes Material zur Verfügung steht.<sup>[131],[132],[133]</sup>

### 2.3.2 Pyrometallische Recyclingansätze

Bei pyrometallischen Recyclingprozessen wird Blei durch Reduktionsmittel zu elementarem Blei reduziert und durch die Phasenseparation der metallischen von der glasigen Phase getrennt.<sup>[34],[41],[134]</sup>

LV et al. führt CRT-Funnelglas einer traditionellen Bleischmelze zu. Mit einer Zugabe von weniger als 30 Ma.-% Glas wurde eine hohe Extraktionsausbeute von 97,5 % Blei aus der Mischung von Trichterglas und Bleischlacke erfolgreich erzielt, indem das C/PbO-Molverhältnis, das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, die Temperatur und die Behandlungszeit auf 0,9, 0,8, 1200 °C bzw. 60 min eingestellt wurden.<sup>[135]</sup>

HU und HUI gewannen metallisches Blei in einen Hochtemperatur-Schmelzprozess aus Abfall-CRT-Trichterglas durch Zugabe von Natriumcarbonat, Natriumsulfid sowie Kohlenstoffpulver und nutzen die Schlacke zur Herstellung einer Silikat-Lösung durch einen Hydrolyseprozess. Die optimalen Bedingungen für Natriumcarbonat, Natriumsulfid, Kohlenstoffpulver, Temperatur und Haltezeit lagen bei 25 Ma.-%, 8 Ma.-%, 3,6 Ma.-%, 1200 °C und 120 min mit einer maximalen Blei-Rückgewinnungsrate von 94 %. Die bleihaltige Glasschlacke wird durch Hydrolyse in Silikatlösungen umgewandelt, wobei die Silikatlösung noch einige Schwermetalle enthält.<sup>[136]</sup>

In der Arbeit von OKADA et al. werden Funnel-Glas, Aktivkohle und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel gegeben. Die anschließende Reduktionsschmelze erfolgt bei 1000 °C für 1,5 h mit einer anschließenden Temperaturreduktion auf 700 °C, welche wiederum für 2 h gehalten wird. Der Behälter wird auf Raumtemperatur gekühlt, wobei sich das reduzierte Blei von der Schlacke separiert. Die Schlacke der Reduktionsschmelze enthält noch 1,5 Ma.-% PbO, im Vergleich zu 24,9 Ma.-% im Ausgangsglas. Die Schlacke wurde anschließend gemahlen und mit Wasser im Verhältnis von 2,5/100 gemischt und für 1 h bei 75 °C extrahiert. Nach der wässrigen Extraktion wird ein weiterer Extraktionsschritt des Rückstandes in einer 1M HCl-Lösung durchgeführt. Der PbO Gehalt des Feststoffes nach diesem Extraktionsschritt beträgt 0,25 Ma.-% was einer gesamten Bleiextraktionsrate von

99,0 % entspricht. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Glases ist von anfänglich 47,4 Ma.-% auf 91,7 Ma.-% gestiegen.<sup>[137]</sup>

In MINGFEI et al. wird CRT-Funnelglas unter Zugabe von Kohlenstoff in einer reduzierenden Atmosphäre geschmolzen, das im Funnel-Glas enthaltenen  $\text{PbO}$  zu metallischem  $\text{Pb}$  reduziert und von der Glasphase getrennt. Die metallische  $\text{Pb}$ -Phase wurden vollständig durch 5 mol/L  $\text{HNO}_3$  ausgelaugt. Die gesamte Blei-Entfernungsrate aus dem Glas beträgt 94,8 %, indem die Temperatur, die Menge an zugesetztem Kohlenstoff und die Haltezeit auf 1200 °C, 10 % bzw. 30 Minuten eingestellt wurden.<sup>[138]</sup>

In einer weiteren Arbeit von MINGFEI et al. wird das CRT-Trichterglas unter Zugabe von Kohlenstoff und  $\text{B}_2\text{O}_3$  in einer reduzierenden Atmosphäre geschmolzen. Während des thermischen Prozesses wird ein Teil des in dem Trichterglas enthaltenen  $\text{PbO}$  zu metallischem  $\text{Pb}$  reduziert und von Glasphasen abgelöst. Die metallische  $\text{Pb}$ -Phase und die Borsäureoxidphase wurden vollständig durch 5 mol/L  $\text{HNO}_3$  ausgelaugt. Die Bleientfernungsrate beträgt 99,8 % und hochreines Kieselsäurepulver ( $\text{SiO}_2$  Reinheit > 95 Ma.-%) wird erhalten. Die Temperatur, die Menge an zugesetztem  $\text{B}_2\text{O}_3$  und die Haltezeit wurden auf 1000 °C, 20 Ma.-% bzw. 30 Minuten eingestellt. Die hergestellten hochsilikatischen Glaspulver können als Katalysatorträger, semipermeable Membranen, Adsorbentien oder zur Wiedereinschmelzung zu hochsilikatischem Glas, als Alternative zu Quarzglas, Verwendung finden.<sup>[139]</sup>

### 2.3.3 Hydrometallische Recyclingansätze

Bei hydrometallurgischen Verfahren erfolgt ein Auslaugen von Blei aus CRT-Gläsern durch die Verwendung von sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen.<sup>[42]</sup>

Zur Beschreibung der Azidität und Basizität wird zwischen den klassischen Modellen nach Brønsted und Lewis unterschieden. Als Brønsted-Säuren werden protische Verbindungen bezeichnet, welche Protonen abgeben (Protonen-Donatoren) und Basen als Verbindungen, die Protonen aufnehmen (Protonen-Akzeptoren). Als Lewis-Säuren werden aprotische Verbindungen bezeichnet, welche Elektronen aufnehmen und kovalente Bindungen ausbilden (Elektronen-Akzeptoren). Lewis-Basen geben Elektronen zur Ausbildung von kovalente Bindungen ab (Elektronen-Donatoren).<sup>[140]</sup>

Unter Normalbedingungen liegt Wasser als Flüssigkeit vor und ändert, wie in Abb. 2.10 erkennbar, durch die Variation von Druck und Temperatur seinen Aggregatzustand.

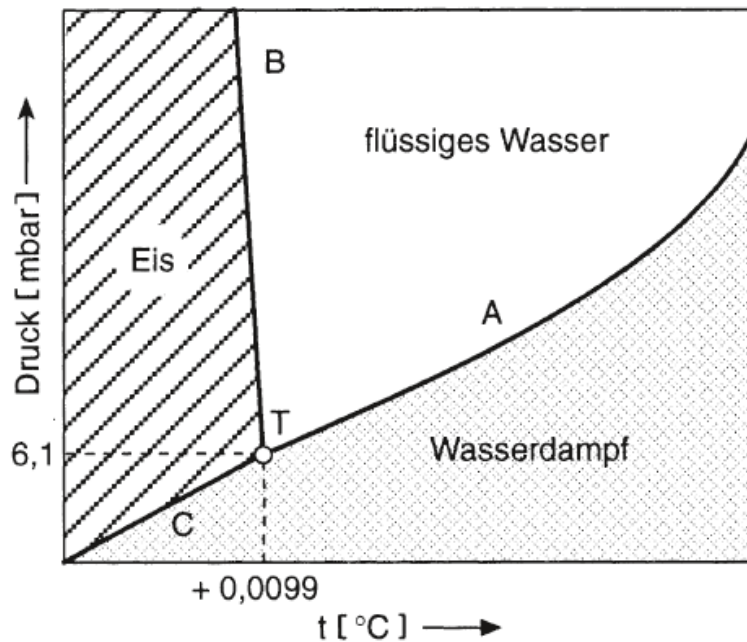
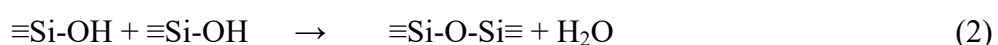
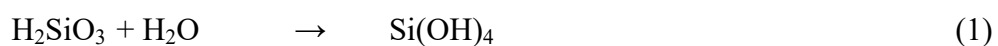
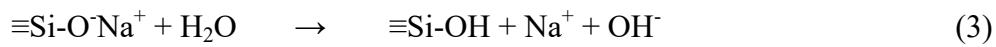


Abb. 2.10 Schematische Zustandsgleichung des Wassers, A = Dampfdruckkurve (von Wasser); B = Schmelzkurve (von Eis); C = Sublimationskurve (Dampf-Druckkurve von Eis); T = Tripelpunkt. <sup>[141]</sup>

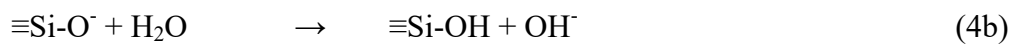
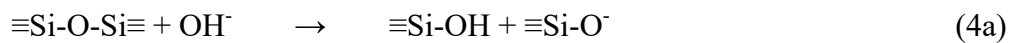
Durch die Mischung von Wasser mit einem Stoff werden schwache, physikalische (van der Waals) und starke, chemische (beispielsweise Komplexe) Bindungen gebildet. <sup>[142]</sup> Diese Gemische bilden dann Löslichkeitsgleichgewichte aus, wenn sich beide Phasen in einem gleichbleibenden Verhältnis zueinander befinden. Beispielsweise wird ein Feststoff (Fest-Flüssig), eine Flüssigkeit (Flüssig-Flüssig), oder ein Gas (Gasförmig-Flüssig) in Wasser gelöst. In jedem der hier dargestellten Fälle gibt es spezifische Bedingungen, unter denen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Konzentration des gelösten Stoffes in den Phasen bleibt stabil, solange die äußeren Bedingungen (wie Druck und Temperatur) konstant bleiben. Die Zugabe von Glas zu Wasser führt zur Hydrolyse- (Gl. 1) und Kondensationsreaktionen (Gl. 2) des Silikats. <sup>[143]</sup>



Durch den Ionenaustausch von Alkali-Ionen des Glases (z.B.  $\text{Na}^+$ ) mit Wasser werden Hydroxid-Ionen in die wässrige Lösung freigesetzt (Gl. 3).

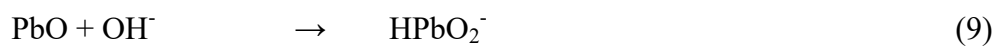
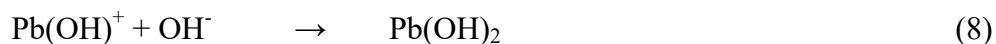
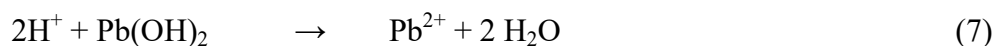
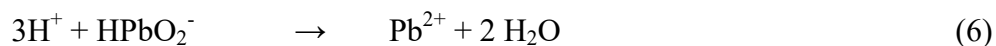


Nach den Reaktionen (Gl. 4a und 4b) werden Siloxan-Bindungen von Hydroxid-Ionen angegriffen und NBOs gebildet, welche wiederum mit Wasser reagieren und erneut Hydroxid-Ionen freisetzen.



Durch die Reaktionen (Gl. 4a) und (Gl. 4b) wird der Abbau von Glas mit der Reaktion von Hydroxid-Ionen mit Siloxan-Gruppen durch die Bildung von Silanol-Gruppen erklärbar.<sup>[144],[145],[146],[147],[148]</sup> Natriumreiche binäre  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  Spezies weisen eine hohe Löslichkeit in wässrigen Lösungen auf, wobei die Auslaugbarkeit allgemein von der Zusammensetzung abhängt und mit zunehmendem Siliziumgehalt des Ausgangsglases abnimmt.<sup>[149],[150],[151],[152]</sup>

Bleioxid-haltige Gläser hydrolysieren in wässrigen Lösungen zu  $\text{Pb}^{2+}$ - (Gl. 6 und Gl. 7) und Bleihydroxid-Spezies (Gl. 8 und Gl. 9)<sup>[153],[154],[155]</sup>



In alkalischen Lösungen von Bleioxid liegen komplexe Hydroxoplumbit-Verbindungen wie  $[\text{Pb(OH)}_3]^-$ ,  $[\text{Pb(OH)}_4]^{2-}$  und  $[\text{Pb(OH)}_6]^{4-}$  vor, die je nach Konzentration und Temperatur der Lauge auftreten. Die Isolierung als kristalline reine Hydroxoplumbite ist aufgrund ihrer Tendenz zur Zersetzung mit der Bildung von  $\text{PbO}$  nicht möglich.<sup>[156],[157],[158],[141],[159],[160]</sup>

WOOD und BALCHERE beschreiben den Extraktionsprozess von Blei aus  $\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ -Glas in wässrigen Lösungen anhand von, in Abb. 2.11 dargestellten, drei Bereichen. Die einsetzende Extraktion der Blei und Kalium aus dem Bulk-Glas

durch Ionenaustausch-, Hydratisierungs-, Hydrolyse- und Kondensations-Reaktionen führt zu einer Verarmung des Anteils der Netzwerk wandler im Glas (*Region I*) bis sich ein Gleichgewicht in der Oberfläche (*Region II*) ausbildet. Mit dem Fortschreiten des Extraktionsprozesses erfolgt die stetige Abnahme des *Bulk-Glases* bis zur vollständigen Extraktion oder der Einstellung eines komplexen Gleichgewichts aus Lösung, *Region II*, *Region I* und *Bulk-Glas*.<sup>[161],[162],[163]</sup>

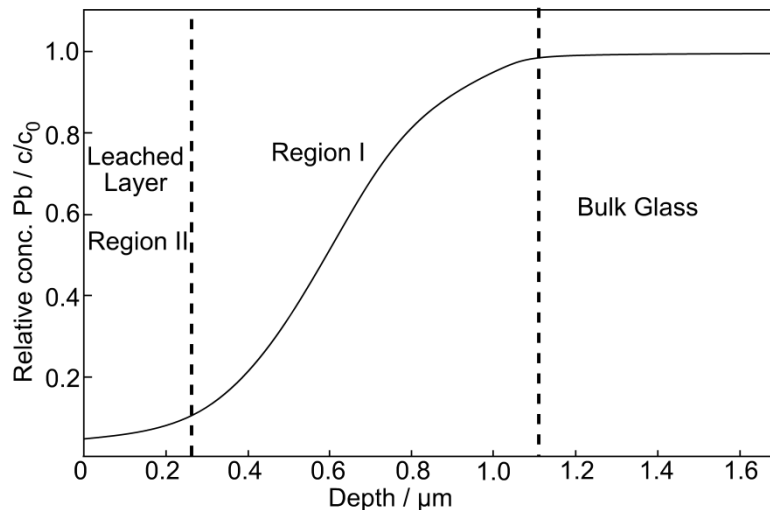


Abb. 2.11 Schematische Darstellung der Pb-Glas-Extraktionsprofile.<sup>[161]</sup>

Durch die Extraktion von Elementen aus dem Bulk-Glas bilden sich Konzentrationsgradienten aus, die durch die Löslichkeitsgleichgewichte der beteiligten Elemente beeinflusst werden. Die Löslichkeitsgleichgewichte der bleihaltigen Lösung werden durch die Zugabe von Fällungsmitteln wie Iodid- oder Sulfid-Spezies verschoben und entsprechend des in Abb. 2.2 beschriebenen Keimbildungs- und Keimwachstumsmechanismus kristalline Feststoffe wie  $PbI_2$  oder  $PbS$  gebildet.<sup>[164],[165],[166]</sup>

STRZALKOWSKA et al. untersuchten die  $Pb(II)$ -Extraktion aus Abfall-CRT-Trichterglas unter Verwendung von Salpetersäurelösung. Das Glas wurde zerkleinert und gesiebt. Die Extraktion wurde unter Verwendung von Arbeitslösungen aus konzentrierter  $HNO_3$  und mechanischem Rühren durchgeführt. Die Bleiextraktionsrate ist 80 % in einer 1 M  $HNO_3$ -Lösung, Partikeldurchmessern von  $< 0,5$  mm und einer Reaktionszeit von 3 h bei RT.<sup>[42]</sup>

SATERLAY et al. beschreiben den Einsatz von Ultraschall zur Erleichterung der sauren Bleiextraktion aus einem bleihaltigem CRT-Glas. Durch die Ultraschall-Behandlung der Gläser in einer  $HNO_3$ -Lösung wurden bereits nach der Extraktionszeit von 1 h mehr als 90 % des auslaugbaren Bleis entfernt. Die hohen Extraktionsraten werden

durch eine Kombination aus kavitationsbedingter Erosion und mechanischer Zertrümmerung des spröden CRT-Glases, unabhängig von der Partikelgröße, beschrieben.<sup>[167]</sup>

BURSI et al. konzentrierten sich auf die Entfernung von auslaugbarem Blei aus CRT (Kathodenstrahlröhren)-Glas unter Verwendung verschiedener Chelatbildner, wie NTA (Nitrilotriessigsäure) und ATMP (Amino-Trimethylenphosphonsäure). NTA ist ein effizienter Chelatbildner zur Entfernung von Blei aus dem Glasnetzwerk von Kathodenstrahlröhrenglas. Nach der Behandlung bei 80 °C für 1 Stunde bei pH 10 wurde der auslaugbare Blei bei pH 5 um 66 - 80 % verringert, abhängig von der Partikelgröße des Glases. Im Gegensatz dazu erwies sich ATMP als unwirksam bei der Bleientfernung aus CRT-Glas. Die Feststoffrückstände des geleachten Glases, die nach der Entfernung von Pb erhalten bleiben, könnten für die Herstellung von Baumaterialien wie Schaumglas, Glasur, keramischen Fliesen und Zement verwendet werden. Die Regeneration der Lösung durch Na<sub>2</sub>S ermöglicht die Bildung von PbS als Sekundärprodukt, und die Lösung kann für die neue Behandlung von Glas wiederverwendet werden.<sup>[168]</sup>

In der Arbeit von PRUKSATHORN und DAMRONGLERD wird Blei aus Glasfrittenabfällen elektronischer Anlagen mithilfe eines zweistufigen Verfahrens zurückgewonnen.

Im ersten Extraktions-Schritt wird mehr als 95 % des Bleis durch 0,1 M Salpetersäure oder 0,5 M Essigsäure bei einem Feststoff/Volumen-Verhältnis von 0,5 erfolgreich ausgelaugt. Im darauffolgenden Elektroabscheidungs-Schritt wird 80 - 95 % des Bleis aus der Auslauglösung abgeschieden. Die optimale Stromdichte betrug für 0,5 M Essigsäureelektrolyt-Lösung zwischen 8,8 - 10 mA/cm<sup>2</sup>, während sie für 0,1 M Salpetersäureelektrolyt-Lösung 15 bzw. 27,5 mA/cm<sup>2</sup> betrug.<sup>[63]</sup>

CRT-Trichterglas wird bei TOMOKO et al. einer Säure- und Hitzeeinwirkung unterzogen, um die Bleilaugung unter Deponiebedingungen zu unterdrücken. Die Säurebehandlung des Funnelglases erfolgte in jeweils einer 0,1 N CH<sub>3</sub>COOH, 0,1 - 0,001 N HNO<sub>3</sub> und 0,001 N HCl Lösung bei Temperaturen von 60 - 110 °C für 1 - 7 Tage in einem Teflon-Behälter. Nach der Säurebehandlung wird der Rückstand bei Temperaturen von 150 - 500 °C behandelt. Die thermische Behandlung unterdrückte eine nachfolgende Bleiextraktion in sauren Lösungen signifikant. Obwohl die Schutzschicht in sauren Lösungen wirksam war, wurden Pb-Ionen leicht in alkalische Lösungen ausgelaugt.<sup>[169]</sup>

In der Arbeit von LING und POON wird CRT-Funnel-Glas auf Partikelgrößen von  $< 0,6$  mm,  $0,6 - 2$  mm und  $2 - 5$  mm Studie zerkleinert und anschließend in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen mit Konzentrationen von 3 bis 5 %, extrahiert. Höhere Konzentrationen (5 %  $\text{HNO}_3$ ) und geringe Partikelgrößen ( $< 0,6$  mm) weisen Blei-Konzentrationen von bis zu  $522 \text{ mg L}^{-1}$  auf. Das behandelte CRT-Funnelglas wurde erfolgreich als Substitut für natürlichen Sand in der Zementmörtelproduktion verwendet. <sup>[170]</sup>

Das in US2015/0050199A1 beschriebene Verfahren beginnt mit dem Zerkleinern des bleihaltigen Ausgangsglases auf  $10 \mu\text{m} - 3 \text{ mm}$  und der Zugabe des Glaspulvers zur Reaktionslösung. Die Reaktionslösung enthält mindestens ein Oxidationsmittel (Ozon, Salpetersäure, Wasserstoffperoxid usw.), mindestens ein Lösungsmittel (Wasser), mindestens einen Metallchelator (EDTA, Zitronensäure, Maleinsäure, und andere organische Säuren und deren Derivate), einen Beschleuniger/ $\text{NO}_x$ -Unterdrücker (Ascorbinsäure, Zitronensäure und deren Derivate), und mindestens ein Ätzmittel (Karbonate, Hydroxide, Fluoride und Kombinationen davon). Nach der Reaktion geht Blei in die Lösung über. <sup>[171]</sup>

In WO00/20121 wird CRT-Glas zerkleinert und gemahlen um ein feinkörniges Pulver zu erhalten, welches mit einem Laugungsmittel ( $\text{NaOH}$ ) bei einer Temperatur von  $50 - 90^\circ\text{C}$  in Kontakt gebracht wird. Die Komponenten werden durch Flotation voneinander getrennt. Nach der Flotation wird das vom Blei gereinigte Glasmaterial in einem anschließenden Schritt getrocknet. Die beim Trocknungsschritt ablaufende Flüssigkeit wird gesammelt und nach Filtration wieder dem Trennprozess zugeführt. Die Lösung, die das Laugungsmittel und die zugehörige Flüssigkeit umfasst, wird in einer separaten Mischeinheit hergestellt, die von der Läutereinheit und/oder der Flotationseinheit getrennt ist. <sup>[172]</sup>

#### 2.3.4 Mechano-chemische Recyclingansätze

Mechano-chemische Verfahren erfolgen ebenfalls durch das Auslaugen in sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen mit einem zusätzlichen Eintrag von mechanischer Energie durch ein mechanisches Hilfsmittel. <sup>[43]</sup>

YUAN et. al beschreiben den Einfluss einer mechanischen Aktivierung als Vorbehandlungsprozess vor der sauren Extraktion von Blei aus CRT-Trichterglas. Unter optimalen Auslaugbedingungen erreicht die Bleirückgewinnungsrate für

Funnelglas, das 2 Stunden lang in der Kugelmühle bei einer Drehzahl von 500 U/min aktiviert wird, 92,5 %, verglichen mit 1,2 % bei der nicht aktivierten Probe.<sup>[173]</sup>

In einer weiteren Arbeit der Autoren wird durch die Extraktion von aktivierten CRT-Funnelglas in verdünnter Salpetersäure-Lösung eine hohe Bleiextraktionsrate von 92,5 % erreicht. Aus der bleihaltigen Lösung wird anschließend durch Schwefel-Sulfidierung Bleisulfid gefällt.<sup>[174]</sup>

ZHANG et. al untersuchen die Extraktion von Blei aus Kathodenstrahlröhren unter Einsatz einer alkalischen 5 M (NaOH)-Lösung und einem mechanischen Hilfsmittel bei 70 °C. Als mechanisches Hilfsmittel werden rostfreie Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm verwendet und das Massenverhältnis von Kugeln zu Glas ist 25:1. Die angewandte Methode erzielt eine Extraktionsrate von 97 %. Zusätzlich wird die Elektroabscheidung zur Gewinnung von Blei aus der Lösung eingesetzt, was eine Abscheidungsrate von ebenfalls 97 % ergab. Die verwendete Lösung kann nach der Extraktion wiederverwendet werden, was die Nachhaltigkeit des Prozesses unterstreicht.<sup>[43]</sup>

Analog zur vorherigen Arbeit wird Blei aus bleihaltigem Abfallglas in einer stark alkalischen Lösung mit mechanochemischer Reduktion extrahiert, jedoch in dieser Studie mit einem Eisen-Zusatz. Im Vergleich zu nicht aktiviertem bleihaltigem Glas steigt erneut die Pb-Extraktion bei mechanisch aktiviertem Glas signifikant an. Etwa 67 % des Bleis werden nach mechanischer Aktivierung ohne Eisen freigesetzt, während mehr als 90 % des Bleis im Glas nach mechanochemischer Reduktion mit Eisen extrahiert werden. Durch die Zugabe von Eisen erhöht sich die extrahierbare Blei-Ausbeute deutlich. Damit sind auch die hohen Ausbeuten in der vorhergehenden Veröffentlichung erklärbar. Die bleiarmer Lösung ist nach der Filtration des Bleipulvers durch Elektroabscheidung erneut als Reaktionslösung verwendbar.<sup>[175]</sup>

CN102417989A beschreibt ein Verfahren zur Extraktion von metallischem Blei aus bleihaltigem Altglas. Zunächst wird das bleihaltige Ausgangsglas auf eine Partikelgröße von 1 - 2 mm zerkleinert. Das zerkleinerte Glas wird mit einem Kugelmühlmaterial und einer Auslaugungsreaktionslösung vermischt, sodass das Verhältnis Rohmaterial zu Kugelmühlmaterial 1:(5 - 20) und das Verhältnis des Auslaugungsreaktionslösung zu im Rohmaterial enthaltenem Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>) (0,1 - 0,5): 1 beträgt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit einer NaOH-

Reaktionslösung (3 - 7 mol/L) versetzt und bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 100 - 350 U/min für 30 - 150 Minuten ausgelaugt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert. Die Lösung wird mittels Elektrolyse zur Gewinnung von elementarem Blei behandelt, wobei der filtrierte Rest als industrieller Feststoffabfall anfällt, der zur Herstellung von Schaumglas verwendet werden kann.<sup>[176]</sup>

In US2014/0109617A1 werden bleihaltige CRT-Glaspartikel einem flüssigen Auslaugmedium mit einem Blei-komplexierenden Mittel ausgesetzt, wobei das Blei-komplexierende Mittel einen Chelatbildner umfasst, der mit dem Blei im Glasinneren reagiert und ein Chelat bildet, das ins Auslaugmedium überführt wird. Der Chelatbildner kann Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder ein Phosphonsäurederivat sein. Der pH-Wert des Auslaugmediums liegt zwischen 10 und 14. Der Auslaugungsprozess wird durch Ultraschallwellen mit einer Frequenz von mindestens 20 kHz unterstützt.<sup>[177]</sup>

### 2.3.5 Hydrothermale Recyclingansätze

Hydrothermale Verfahren verwenden analog zu den hydrometallischen Verfahren saure oder alkalische Lösungen, welche unter subkritischen bzw. kritischen wässrigen Bedingungen im autoklavierten Zustand mit dem CRT-Glas reagieren.<sup>[44]</sup>

Durch die hydrothermale Behandlung von schwermetallhaltigen Gläsern, wie beispielsweise Hochofenschlacke, werden sowohl Schwermetalle, wie Blei, Arsen usw., extrahiert,<sup>[178],[179],[180]</sup> als auch poröse Silika-Matrizes<sup>[181],[182]</sup> oder Zeolithe wie Tobermorite,<sup>[178],[183],[184],[185]</sup> Hydroxysodalit, Chabasit, Faujasit,<sup>[186]</sup> sowie Analcim<sup>[187],[188]</sup> und Viseit<sup>[188]</sup> synthetisiert. Durch eine alkalische hydrothermale Behandlung von Flugasche für 24 h wird in Abhängigkeit zur Konzentration der NaOH-Lösung und der Temperatur Zeolith P (bei 2 - 4 N NaOH und T = 70 - 130 °C), Analcim (bei 2 N NaOH und T = 130 - 170 °C), Hydroxysodalit (4 - 10 N NaOH und T = 90 - 200 °C) und Cancrinit (bei > 7 N NaOH und T > 200 °C) gebildet.<sup>[189]</sup> Bleientfernungsraten liegen zwischen 90 %<sup>[178]</sup>, 40 %<sup>[179]</sup>, 88 %<sup>[180]</sup> und 92 %<sup>[185]</sup>. Durch Zugabe von Templatierungsagentien wie Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) erfolgt die hydrothermale Transformation von porösen Glasperlen zu Zeolith Beta (BEA) bei einer Temperatur von 160 °C.<sup>[190]</sup> Die Quarz-Synthese ist bei hydrothermalen Bedingungen von 14 kbar und 900 °C dokumentiert.<sup>[191]</sup>

MIYOSHI et al. behandelt bleihaltiges Funnel-Glas in unterkritischem Wasser bei 355 °C und 24 MPa. Im nachfolgenden sauren Extraktionsschritt mit 1,55 N Salpetersäure bei 100 °C werden 93 % des Bleis entfernt.<sup>[44]</sup>

Funnel-Glas wird in der Arbeit von Yao et al. mit Schwefel oder Na<sub>2</sub>S und einer 4 - 20 M NaOH bei einem Flüssig-Fest-Verhältnis von 4:1 in einen Autoklaven gegeben und bei 120 - 200 °C für 4 - 12 h hydrothermal behandelt. Nach dem Abkühlen wurde der Extraktionsrest filtiert. Bei einer Extraktionszeit von 8 h und bei einer Temperatur von 180 °C wurden in einer 6 M NaOH-Lösung bis zu 80 % des Bleisulfids erhalten.<sup>[60]</sup>

In einer weiteren Arbeit von YAO et al. wird bleihaltiges Glas mit einer 6 M NaOH-Lösung und einem Feststoff zu Lösungsmittelverhältnis von 1:8 gemischt und das Reaktionsgemisch bei 220 °C für 8 h hydrothermal behandelt. Die Bleiextraktionsrate beträgt dabei 85,8 %. Das Filtrat wird mittels Vakuumfiltration erhalten und durch die Zugabe von Na<sub>2</sub>S wurde PbS gefällt. Die Bleientfernungsrate aus der Lösung wird mit 99,4 % angegeben. Zur silikat-reichen, alkalischen Lösung wird anschließend SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegeben und bei einer Temperatur zwischen 80 - 210 °C für 2 - 12 h hydrothermal behandelt, wodurch sich Zeolithe wie NaA, Faujasit und Hydroxysodalith bilden.<sup>[192]</sup>

Bei Yuan et al. wird bleihaltiges CRT-Glas auf eine Partikelgröße von 124 - 178 µm zerkleinert und anschließend in der Kugelmühle bei einem Massenverhältnis Glas-zu-Kugel von 1:19 mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 r/min unter Atmosphärendruck für 2 h mechano-chemisch aktiviert. Das Glaspulver wird mit Schwefel und Wasser in einen Autoklaven gegeben, mit Stickstoff überspült und bei 100 - 300 °C für 1 - 8 h hydrothermal behandelt. Nach dem Abkühlen wird der Extraktionsrest filtiert, mit CS<sub>2</sub> behandelt und anschließend bei 50 °C getrocknet. Bei einer Extraktionszeit von 8 h und einer Temperatur von 300 °C werden 100 % des im Glas enthaltenen Bleis sulfidisiert.<sup>[193]</sup>

In CN103205577A wird das bleihaltige Ausgangsglas zunächst grob auf 0,5 - 3 mm und anschließend fein auf 100 - 300 Mesh zerkleinert. Das gemahlene Glas wird mit einer NaOH-Reaktionslösung (3 - 8 mol/L) versetzt. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 80 - 200 °C für 60 - 240 Minuten durchgeführt. Nach der Reaktion findet ein Filtrationsschritt statt, wobei die Reaktionslösung nachfolgend elektrolysiert wird. Für das auf der Kathode abgeschiedene Blei wird eine Reinheit von 97 % angegeben.<sup>[66,67]</sup>

Das in CN103215455A beschriebene Verfahren umfasst folgende Schritte: Das bleihaltige Ausgangsglas wird grob auf 1 - 3 mm und anschließend fein auf 100 - 200 Mesh zerkleinert und anschließend mit einer alkalischen Reaktionslösung (2 - 9 mol/L) versetzt. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 70 - 250 °C für 60 - 300 min durchgeführt. Nach der Reaktion wird eine blei- und siliziumhaltige Lösung erhalten. Die Auslaugungsraten für Blei liegen bei 80 - 95 % und für Silizium bei 75 - 95 %.<sup>[68,69]</sup>

Das Patent EP2455500A1 beschreibt zunächst, dass das bleihaltige Ausgangsglas mit einer alkalischen Reaktionslösung (Massenkonzentration von 10 - 50 Ma-%) versetzt wird. Die Reaktion findet bei einer Temperatur von 150 - 180 °C bei einem Gewichtsverhältnis von Bleiglas zu Alkalilösung zwischen 1/0,6 und 1/1,4 statt. Nach der Reaktion wird ein Sulfid ( $H_2S$  oder eine wasserlösliche Sulfid-Quelle) hinzugefügt, wodurch Blei als  $PbS$  ausgefällt. Dieses wird von der Reaktionslösung abgetrennt.<sup>[70]</sup>

In EP3222736A1 wird zerkleinertes CRT-Glas mit einer alkalischen NaOH-Lösung (Massenkonzentration von 20 - 50 Ma-%) bei 200 °C behandelt. Das Gewichtsverhältnis zwischen Bleiglas und Natriumhydroxid ist zwischen 2,8 und 3,5. Die Reaktionslösung wird filtiert, und elektrolysiert um metallisches Blei zu erhalten und eine bleifreie Lösung zu erzeugen. Die elektrolytische Zelle arbeitet in Serie mit einem Mischer und einem Filter, sodass die Zelle lösliche Silikate erhält, während unlösliche recycelt werden. Zusätzlich wird die Polung der Elektroden in der Zelle periodisch umgekehrt, um das Abscheiden von Blei von der Kathodenoberfläche zu erleichtern. Die bleifreie Lösung der löslichen Silikate wird abschließend mit einer Säure versetzt, um unlösliche Kieselsäure und eine Mischung aus löslichen Salzen zu bilden.<sup>[71]</sup>

Das Verfahren, welches in EP3460105A1 beschrieben wird, beginnt mit dem Zerkleinern des bleihaltigen Ausgangsglas auf 1 - 200 mm und einer anschließenden Zugabe zu einer alkalischen, wässrigen Lösung (Massenkonzentration von 30 - 50 Ma-%). Das Gewichtsverhältnis zwischen der Base und dem Glas beträgt 2,8 - 3,5 und die Reaktion findet in einem Temperaturbereich zwischen 180 - 240 °C statt. Die Lösung wird anschließend filtiert und bei einer Potentialdifferenz von 1,4 - 2,0 V und einer Stromdichte von 300 - 500 A/m<sup>2</sup> elektrolysiert. Das abgeschiedene Blei wird durch periodische Inversion der Elektrodenpolarität nach 10 - 60 min oder mit einem Kunststoffreinigungsbürste von den Kathoden entfernt. Nach der Elektrolyse

zusätzliches Blei durch die Reduktion mit Zink gefällt. Die Bleikonzentration der Lösung wird mittels ICP-OES bestimmt. Durch Zugabe einer Säure zur bleifreien Lösung wird reines Siliziumdioxid gebildet. Das  $\text{SiO}_2$  wird durch Filtration von der Lösung abgetrennt.<sup>[72]</sup>

In US2017/0275734A1 findet, analog zu EP3222736A1, das Mahlen des CRT-Glases mit einer nachfolgenden alkalischen NaOH-Lösung (Massenkonzentration von 20 - 50 Ma-%) bei 200 °C statt. Das Gewichtsverhältnis zwischen Bleiglas und Natriumhydroxid-Lösung liegt zwischen 2,8 und 3,5. Die Reaktionslösung wird filtriert, und elektrolysiert um metallisches Blei und eine bleifreie Lösung zu erhalten. Die elektrolytische Zelle arbeitet in Serie mit einem Mischer und einem Filter, sodass die Zelle lösliche Silikate enthält, während unlösliche recycelt werden. Zusätzlich wird die Polung der Elektroden in der Zelle periodisch umgekehrt, um das Abscheiden und Ablösen von Blei von der Kathodenoberfläche zu erleichtern. Die bleifreie Lösung der löslichen Silikate wird abschließend mit einer Säure versetzt, um unlösliche Kieselsäure und eine Mischung aus löslichen Salzen zu bilden. Metallisches Zink kann hinzugefügt werden, um verbleibendes Blei in der Lösung durch Zementation auf metallischem Zink zu eliminieren. Es werden ebenfalls Abscheideraten von 99,85 % erzielt werden.<sup>[73]</sup>

In WO2017/162757A1 erfolgt, entsprechend zu EP3460105A1, das Zerkleinern des bleihaltigen Ausgangsglases auf 1 - 200 mm und der Zugabe zu einer alkalischen, wässrigen Lösung (Massenkonzentration von 30 - 50 Ma-%). Das Gewichtsverhältnis zwischen der Base und dem Glas beträgt 2,8 - 3,5 und die Reaktion findet in einem Temperaturbereich zwischen 180 - 240 °C statt. Die Lösung wird anschließend filtriert und bei einer Potentialdifferenz von 1,4 - 2,0 V und einer Stromdichte von 300 - 500 A/m<sup>2</sup> elektrolysiert. Die Elektrolyseperioden dauern zwischen 10 und 60 Minuten. Das abgeschiedene Blei wird durch periodische Inversion der Elektrodenpolarität von den Kathoden entfernt. Die Bleikonzentration der Lösung wird mittels Titration bestimmt. Durch Zugabe einer Säure zur bleifreien Lösung wird reines Siliziumdioxid gebildet. Das  $\text{SiO}_2$  wird durch Filtration von der Lösung abgetrennt. Metallisches Zink kann hinzugefügt werden, um verbleibendes Blei in der Lösung durch Zementation auf metallischem Zink zu eliminieren.<sup>[74]</sup>

### 2.3.6 Fazit der Literaturübersicht

Die vorgestellten hydrothermalen Recyclingansätze zeigen Lösungswege für die Extraktion von Blei aus bleihaltigen CRT-Altgläsern, wobei eine detaillierte Untersuchung der festen Extraktionsrückstände, sowie eine Beschreibung der Extraktionsmechanismen vernachlässigt wird. In *keinem*, der hier vorgestellten, Verfahren wird eine nachhaltige Wiederverwendung der Extraktionslösungen in Betracht gezogen. Es wird lediglich eine Aufarbeitung der Lösung durch die Fällung in Form von Bleisulfid<sup>[60],[192],[193],[70]</sup> oder elektrochemische Abscheidung des Bleis<sup>[66,67],[71],[72],[73],[74]</sup> betrachtet. Eine weitere Methode zur Fällung von elementarem Blei ist das Hinzufügen von metallischem Zink.<sup>[73]</sup> Die bleiarmeren Lösungen enthalten gelöste Silikate, die durch das Versetzen der Lösungen mit Säure als unlösliche Kieselsäure gefällt oder durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer weiteren hydrothermalen Behandlung als Zeolithe wie NaA, Faujasit und Hydroxysodalith<sup>[192]</sup> genutzt werden. Das Versetzen der Lösung mit Säure zur Fällung von Kieselsäure erscheint nicht sinnvoll, da im Verhältnis zu den geringen Mengen an  $\text{SiO}_2$  eine größere Menge an Abwasser entsteht. Eine Wiederverwendung der, durch die Elektrolyse des Bleis gereinigten, Lösung erscheint deutlich nachhaltiger durch eine Verringerung der anfallenden Abfallmengen. Die Elektrolyse des Bleis in einer einfachen Elektrolysezelle<sup>[66,67]</sup> oder einer komplexeren Variante durch eine periodische Inversion der Elektrodenpolarität<sup>[71],[72],[73],[74]</sup> erscheinen sinnvoll, benötigen jedoch zusätzliche Filter zur Trennung des abgeschiedenen Bleis von der Extraktionslösung. Die Verwendung einer durchflossenen Arbeitselektrode wird in *keiner*, der genannten, Veröffentlichung erwähnt. Die *erstmalige* Verwendung einer durchflossenen Arbeitselektrode zur elektrochemischen Abscheidung von Blei und die nachhaltige Wiederverwendung der Extraktionslösungen sind daher Teil dieser wissenschaftlichen Arbeit. Eine zweistufige Extraktion von Blei aus CRT-Altglas wurde bereits in der Arbeit von MIYOSHI beschrieben, jedoch ist der erste Behandlungsschritt in unterkritischem Wasser bei einer hohen Temperatur von 355 °C und hohem Druck von 24 MPa. Im zweiten, sauren Extraktionsschritt mit 1,55 N Salpetersäure bei 100 °C werden 93 % des Bleis entfernt.<sup>[44]</sup> Die Aufarbeitung der beiden Extraktionslösungen ist *nicht* Teil seiner Arbeit. Des Weiteren werden die festen Extraktionsrückstände *nicht* betrachtet und Verwendung einer nachhaltigen, organischen Säure wird ebenfalls *nicht* diskutiert.

Die *erstmalige* Beschreibung der Extraktionsmechanismen durch die Untersuchung der festen Extraktionsrückstände in einem zweistufigen Extraktionsverfahren von Blei aus CRT-Altglas sowie die Verwendung einer nachhaltigen, organischen Säure sind Teil dieser Arbeit.

### 3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die experimentellen Vorgehensweisen und die Prinzipien der verwendeten Charakterisierungsmethoden erläutert. Bedingt durch die Vielzahl der verschiedenen realisierten Versuchsbedingungen, wird in diesem Abschnitt lediglich die prinzipielle Versuchsdurchführung erläutert. Die spezifischen Versuchsparameter wie bspw. verwendete Extraktionszeiten, Temperaturen, Partikeldurchmesser, Masse/Volumen-Verhältnisse sowie der Konzentrationen der Lösungen werden im Einzelnen während der Diskussion der entsprechenden Ergebnisse genannt.

#### 3.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Chemikalien angegeben. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Für die Herstellung der wässrigen Lösungen wurde ausschließlich vollentsalztes Wasser verwendet. In der Tabelle 3.2 sind die verwendeten Geräte aufgelistet.

Tab. 3.1 Verwendete Chemikalien.

Chemikalien	Lieferant	CAS-Nummer	Reinheit / %
NaOH	Carl Roth GmbH + Co.KG	1310-73-2	98
Essigsäure	Carl Roth GmbH + Co.KG	64-19-7	100
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ThermoFisher GmbH	10099-74-8	99
KI	VWR International GmbH	7681-11-0	≥99

Tab. 3.2 Verwendete Geräte.

Geräte	Firma	Sonstiges
Kugelmühle S 1000	Retsch	
Analysesiebe	Hans Bayer	
Trockenofen UF110	Memmert GmbH + Co.KG	
Autoklaven DAB-3	Berghof	V = 0,21 L

## 3.2 Demontage der Kathodenstrahlrohr-Geräten

Für die Gewinnung der CRT-Gläser wurden Monitore und Fernseher von unterschiedlichen Herstellern demontiert und die glasigen Bestandteile von den nicht-glasigen Bestandteilen (Metalle, Plastik, elektrische und elektronische Bestandteile) getrennt (Abb. 3.1).

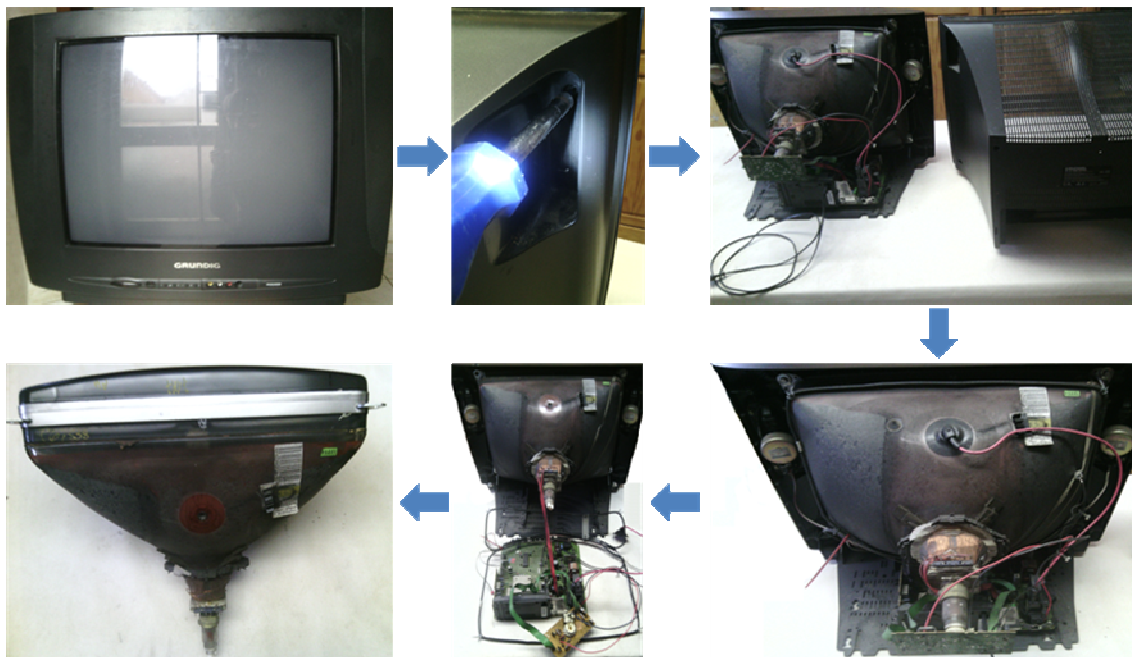


Abb. 3.1 Schematische Abfolge der Demontage eines CRT-Gerätes.

Die Glaskörper wurden mit einem Hammer manuell zerkleinert und die einzelnen Glasbestandteile (Panel, Funnel, Neck) voneinander separiert. Eine detaillierte Auflistung der verwendeten CRT-Fernseher und Monitore wird in Kapitel 4.1 angegeben.

## 3.3 Durchführung der Extraktionsversuche

Alle genutzten Ausgangsgläser wurden vor der Verwendung mit Hilfe einer Kugelmühle in einem Zirkoniumdioxid-Mahltopf mit Zirkoniumdioxid-Kugeln gemahlen und mittels Prüfsieben auf Partikelgrößen im Bereich von  $45\ \mu\text{m}$  bis  $315\ \mu\text{m}$  fraktioniert. Aufgrund der verfügbaren Mengen und des Bleioxid-Gehaltes wurde ausschließlich Funnel-Gläser für die Extraktionsversuche verwendet. Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren wurden folgende Parameter variiert:

- das Massen/Volumen-Verhältnis von Glas zur Lösung,
- die Konzentration der NaOH-Lösung,
- die Partikelgröße des CRT-Glases,
- die Reaktionszeit und
- die Reaktionstemperatur.

### 3.3.1 Durchführung der alkalischen Extraktionsversuche

Als alkalische Ausgangsextraktionsbedingungen werden 0,5 g eines  $54 \mu\text{m}$  ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  für 8 h hydrothermal behandelt. Nach dieser Reaktionszeit wird der Autoklav aus dem Reaktionsofen genommen und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird der Extraktionsrest filtiert.

Ausgehend von diesen Ausgangsbedingungen erfolgt eine Variation des Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnisses, hier als m/V-ratio bezeichnet, von  $0,45 \text{ g} / 70 \text{ mL}$  -  $10 \text{ g} / 70 \text{ mL}$ , der Konzentration der NaOH-Lösung in einem Bereich von reinem Wasser sowie 1 - 8 M, Partikelgrößen  $d_{p,90}$  zwischen  $54 - 382,5 \mu\text{m}$ , Reaktionszeiten von 1 h bis 24 h, sowie der Reaktionstemperaturen von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Parameteroptimierung und Validierung der Robustheit des Verfahrens.

### 3.3.2 Durchführung der sauren Extraktionsversuche

Für die sauren Ausgangsextraktionsbedingungen wird der alkalische behandelte Feststoff, bei den zuvor beschriebenen Ausgangsbedingungen, verwendet.

Als Ausgangsbedingungen für die saure Extraktion werden 0,5 g des alkalisch-behandelten Feststoffes mit 150 mL einer 7 M Essigsäure-Lösung bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  für 8 h hydrothermal behandelt. Nach dieser Reaktionszeit wird der Autoklav aus dem Reaktionsofen genommen und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird der Extraktionsrest filtiert.

Ausgehend von diesen Ausgangsbedingungen findet eine Variation des m/V-ratio von  $0,5 \text{ g} / 50 \text{ mL}$  -  $0,5 \text{ g} / 160 \text{ mL}$ , der Konzentration der Essigsäure-Lösung in einem Bereich von reinem Wasser sowie 1 - 10 M, Reaktionszeiten von 1 h bis 24 h, sowie Reaktionstemperaturen von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. Die Parametervariation für die sauren Extraktionsversuche dient analog zu den

alkalischen Versuchen zur Parameteroptimierung und Validierung der Robustheit des Verfahrens.

### 3.3.3 Durchführung der Elektrolyse

Die Elektrolyse wird in einer von zwei Lösungen durchflossenen, modularen Zelle mit Drei-Elektroden-Aufbau (Abb. 3.2) durchgeführt. Die Ausgangslösungen sind die bleihaltige Natriumhydroxid-Lösung aus der alkalischen Extraktion des CRT-Glases, sowie eine reine 5 M NaOH-Lösung. Als Arbeitselektrode (WE) wird eine Graphit-Folie mit einem 3 mm breiten und 50 mm langen Spalt verwendet, durch die der bleihaltige Elektrolyt gepumpt wird. Die Arbeitselektrode wird durch die bleihaltige Lösung durchflossen. Die Referenzelektrode (RE) ist eine Hg/HgO-Elektrode mit einer 1 M KOH-Lösung und wird ebenfalls von der bleihaltigen Lösung durchflossen. Als Gegenelektrode (CE) dient ein Nickel-Blech an dem die Sauerstoff-Entwicklung stattfindet. An der CE fließt die reine NaOH-Lösung entlang. Die zwei Kreisläufe der Zelle werden durch eine Nafion<sup>®</sup> 2030 Membran getrennt. Die bleihaltige Natriumhydroxid-Lösung aus der alkalischen Extraktion des CRT-Glases, sowie die reine 5 M NaOH-Lösung werden in jeweils einem Doppelwand-Gefäß auf 40 °C temperiert und mit 204 mL min<sup>-1</sup> durch die Zelle gepumpt.

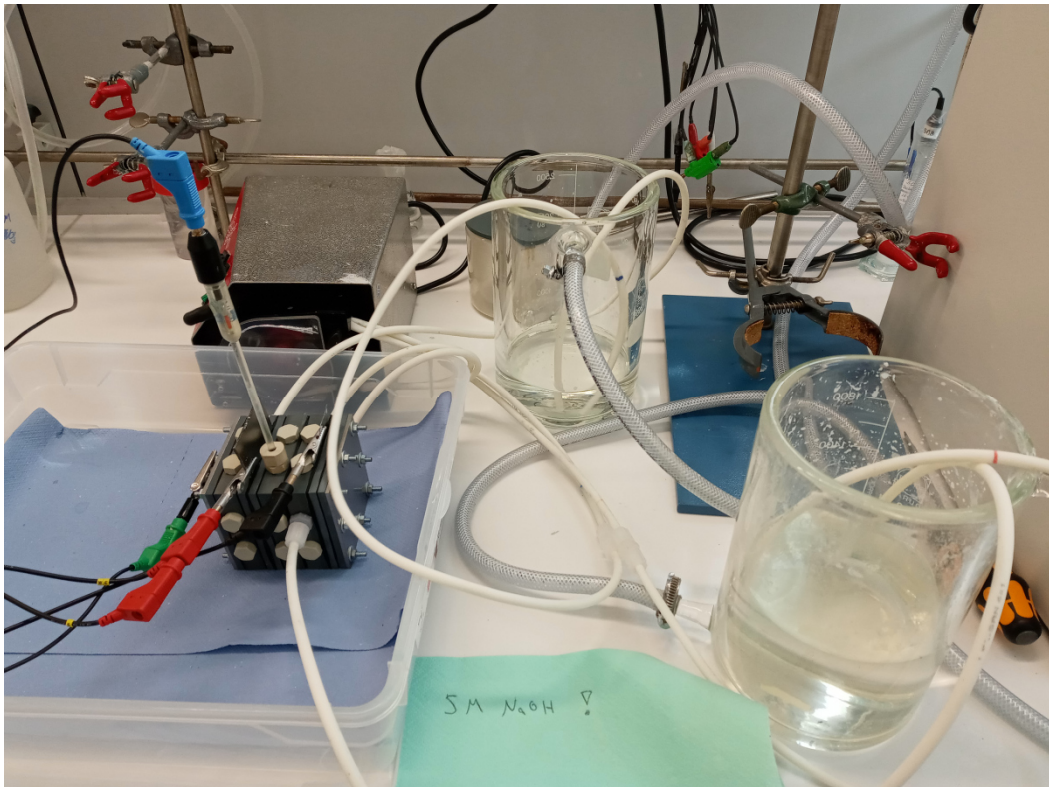


Abb. 3.2 Darstellung des beschriebenen Versuchsaufbaus zur Elektrolyse des Bleis.

Die potentiostatische Abscheidung des Bleis findet an der WE für 12 h bei 1,0 V statt. Zur elektrochemischen Analyse des Pb-Gehalts wurde vor der Abscheidung 7,5 mL und nach der Abscheidung 75 mL der bleihaltigen Lösung entnommen. Die abgeschiedene Menge an Blei kann mit Hilfe der Faraday-Gleichung (10) bestimmt werden:

$$m(\text{Pb}) = \alpha \frac{Q \cdot M(\text{Pb})}{z(\text{Pb}) \cdot F} \quad (10)$$

mit Stromausbeute  $\alpha$ , Ladungsmenge  $Q$ , Ladungszahl  $z$ , und der Faraday-Konstante  $F$ . Bei Pan et al. erfolgte die Elektrolyse von Pb ausgehend von einer alkalischen Pb-haltigen Lösung.<sup>[62]</sup> Durch eine Kationen-Austauschmembran ( $\text{Na}^+$  Nafion 2030) soll verhindert werden, dass  $\text{HPbO}_2^-$  zu  $\text{PbO}_2$  oxidiert wird (14). Eine schematische Darstellung der durchflossenen, modularen Zelle ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Kathode:



Anode:



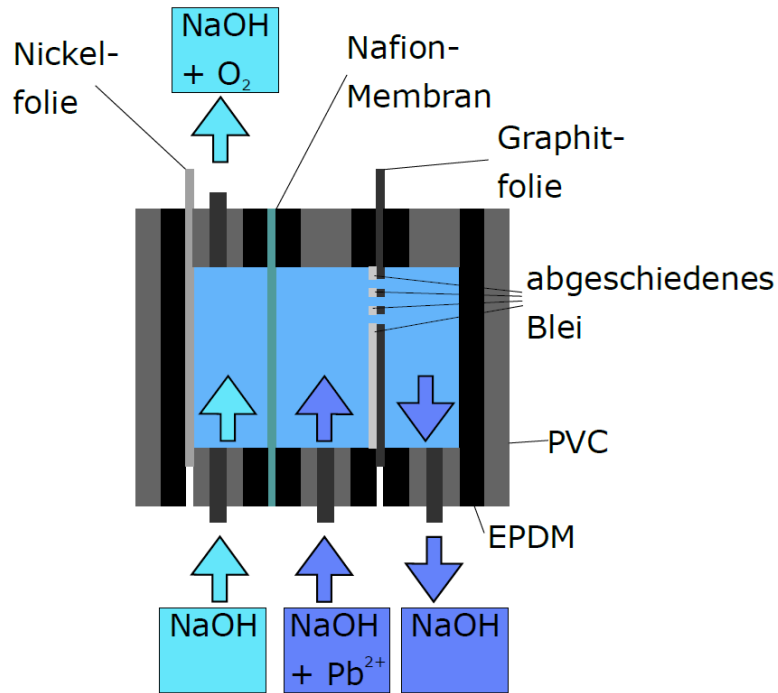


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der durchflossenen, modularen Zelle.

### 3.3.4 Durchführung der elektrochemischen Analyse des Blei-Gehalts

Die elektrochemische Analyse des Bleigehalts wird in einem temperierten Doppelwandgefäß mit Drei-Elektroden-Aufbau (Abb. 3.4) durchgeführt. Als Arbeitselektrode (WE) wird eine Glas-Kohlenstoff-Elektrode in Teflon (GCE) am Rotator verwendet. Die Referenzelektrode (RE) ist eine Hg/HgO-Elektrode mit einer 1 M KOH-Lösung. Als Gegenelektrode (CE) dient ein Platin-Netz. Die Zelle wird vor der Verwendung gründlich mit VE-Wasser gereinigt und mit der zu untersuchende Lösung ausgespült. Des Weiteren wird die GCE vor der Messung auf SiC Papier (2400) geschliffen.

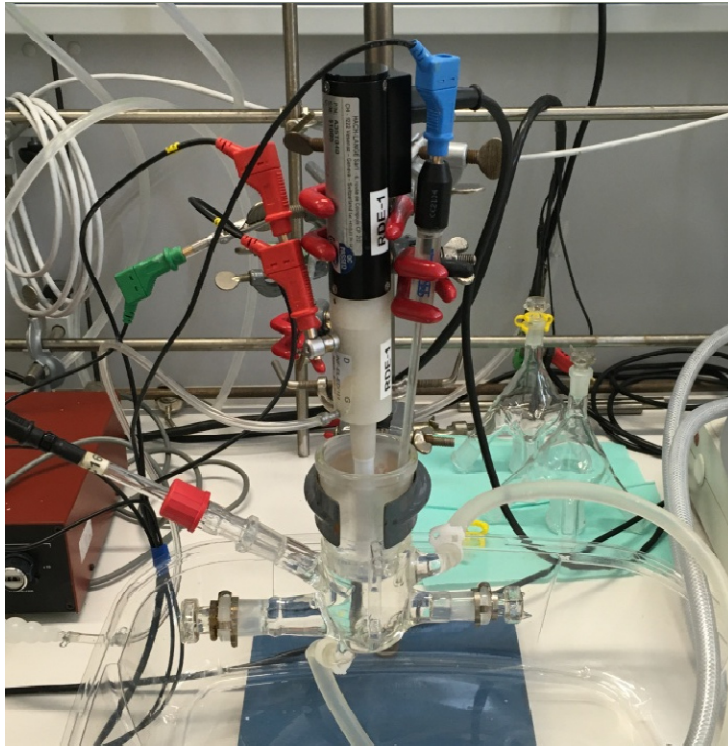


Abb. 3.4 Darstellung des beschriebenen Versuchsaufbaus zur elektrochemischen Bestimmung des Blei-Gehalts.

Die Prozedur für den Nachweis erfolgt in fünf Schritten (Abb. 3.5). Zunächst wird die Impedanz bei  $-0,4\text{ V}$  und  $50 - 1\text{ kHz}$  gemessen. Darauf folgt die potentiostatische Konditionierung bei  $-0,4\text{ V}$  für  $15\text{ s}$  mit  $900\text{ rpm}$  mit anschließender potentiostatischen Abscheidung des Bleis bei  $-1,0\text{ V}$  für  $10\text{ s}$  mit  $900\text{ rpm}$ . Das abgeschiedene Blei wird im nächsten Schritt durch lineare Sweep-Voltammetrie (LSV) von  $-1,0\text{ V}$  bis  $-0,4\text{ V}$  mit  $10\text{ mV s}^{-1}$  zu  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen oxidiert. Abschließend wird erneut eine potentiostatische Konditionierung der Elektrode bei  $-0,4\text{ V}$  für  $15\text{ s}$  mit  $900\text{ rpm}$  durchgeführt.

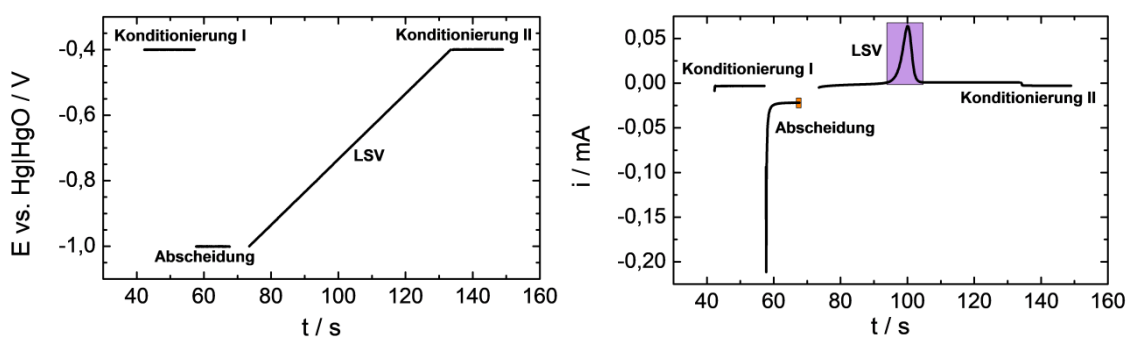


Abb. 3.5 Exemplarische Darstellung des angelegten Potentials (links) und des erhaltenen Stroms (rechts) im Zeitverlauf der Blei-Nachweisprozedur.

Mit Hilfe der Abscheidungskurven und der LSVs wird der Blei-Gehalt anhand der Nernstschen Gleichung (15) analog zu ARDUINI et. al. <sup>[194]</sup> bestimmt:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (15)$$

### 3.4 Charakterisierungsmethoden

#### 3.4.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermöglicht die zerstörungsfreie Bestimmung der chemischen Elementzusammensetzung von Proben. Hierbei erfolgt die quantitative Analyse der Elementkonzentration unabhängig von ihrer chemischen Bindung. Die Materialprobe wird mittels eines polychromatischen Strahls angeregt, welcher aus Ionen-, Gamma- oder Röntgenstrahlung besteht. Durch diese Anregung werden Elektronen aus den inneren Schalen des Atoms herausgeschlagen. Der Rückfall dieser Elektronen in einen niedrigeren Energiezustand geht mit der Aussendung von Energie einher, wie in Abb. 3.6 dargestellt. Diese Energie wird in Form von charakteristischer Fluoreszenzstrahlung abgegeben. Die emittierte Strahlung wird mithilfe eines Strahlendetektors analysiert. <sup>[195]</sup>

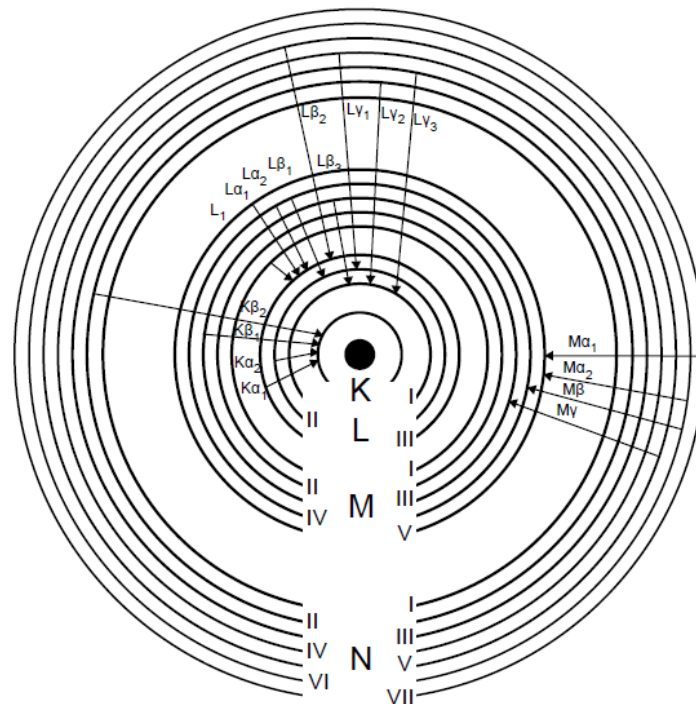


Abb. 3.6 Elektronenübergänge nach Anregung mit Röntgenstrahlung. <sup>[196]</sup>

Die RFA-Messungen in dieser Arbeit wurden alle mit dem Gerät Epsilon 4 von Malvern Panalytical durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer Silberröhre.

### 3.4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie dient der strukturellen Analyse kristalliner Substanzen und basiert auf dem Phänomen der Röntgenbeugung an Kristallgittern. Hierbei wird das zu untersuchende pulverisierte Material in einen Präparatehalter gefüllt, der eine kontinuierliche Rotation der Probe während der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung ermöglicht, wobei der Einstrahlwinkel kontinuierlich variiert wird (primärer Strahlengang). In der Röntgenröhre wird Röntgenstrahlung erzeugt, indem Elektronen durch Elektronenbeschuss angeregt werden. Die auftreffende Röntgenstrahlung wird an den Gitterebenen der Pulverkristallite gebeugt und unter dem gleichen Winkel (sekundärer Strahlengang) detektiert, wie in Abb. 3.7 dargestellt. Die interferierenden gebeugten Wellen zeigen eine konstruktive Interferenz bei einem Gangunterschied, der ein Vielfaches der Wellenlänge ist und durch die Bragg-Gleichung (Gl. 16) beschrieben wird.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (16)$$

Dabei entspricht  $\lambda$  der Wellenlängen der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, n dem ganzzahligen Vielfachen, d einem Netzebenenabstand und  $\Theta$  dem einfallenden Winkel der Strahlung.<sup>[197]</sup>

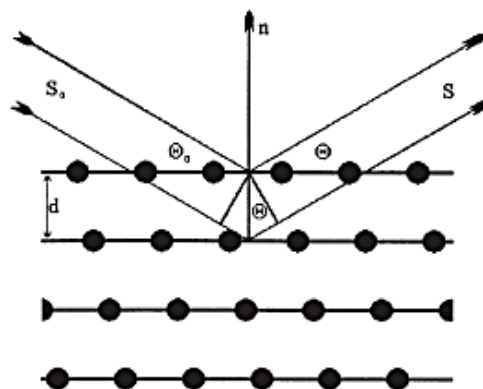


Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an einer Netzebenenschar.<sup>[197]</sup>

Die Messungen wurden an einem Bragg-Brentano Röntgenpulver-Diffraktometer Bruker D8 Advanced mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die gemessenen Daten wurden mit der Software Match! 3 ausgewertet, wobei die ICSD und COD-Datenbank für die Zuordnung der Reflexe verwendet wurde.

### 3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) stellt eine effektive Methode zur hochauflösenden Bildgebung von Festkörperoberflächen dar. Diese Technik ermöglicht die direkte Erfassung von Oberflächenstrukturen mit einer herausragenden Tiefenschärfe, was eine präzise Darstellung plastischer Details gestattet. Die schematische Darstellung des Strahlengangs eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abb. 3.8 ersichtlich. Eine Elektronenquelle emittiert einen Primärelektronenstrahl, der durch Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert wird. Mittels einer Rastereinheit, die magnetische Ablenkspulen verwendet, wird die Oberfläche der Probe abgetastet, während ein synchroner Sekundärelektronenstrahl einen TV-Monitor scannt. Die Vergrößerung des Bildes entspricht dem Verhältnis der abgetasteten Monitorstrecke zur Rasterstrecke auf der Probenoberfläche. Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probenoberfläche kommt es zu Wechselwirkungen mit den Atomen, was zur Emission von Strahlung führt und unterschiedliche Helligkeiten auf dem TV-Monitor erzeugt. Der Sekundärelektronenstrahl entsteht durch inelastische Anregungen der Probenatome, wobei die Ionisation der Atome durch den Primärelektronenstrahl zur Aussendung von Auger-Elektronen führt, deren Eigenschaften elementspezifisch sind. Ebenso erzeugt die ausgestrahlte Röntgenstrahlung charakteristische Signale für jedes Element. Diese Emissionsunterschiede manifestieren sich in Intensitätsvariationen im Bild, die auf lokale Variationen der Topographie und der Elementzusammensetzung zurückzuführen sind. <sup>[198]</sup>

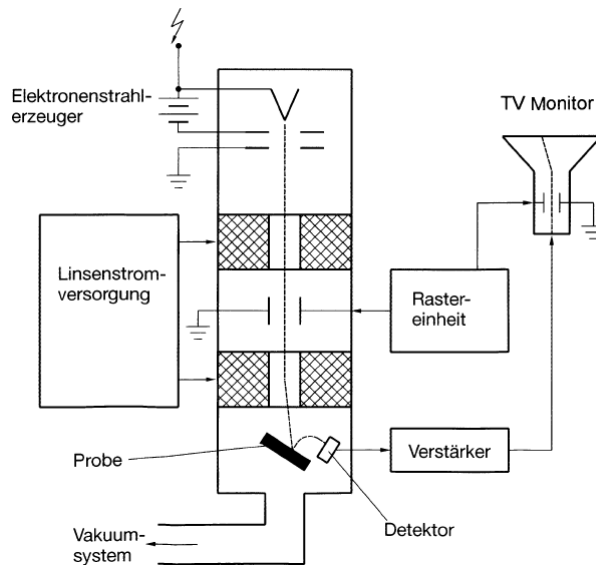


Abb. 3.8 Schematische Darstellung des Strahlenganges eines Rasterelektronenmikroskops.<sup>[198]</sup>

Die Proben wurden mit dem Gemini 500 der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH gemessen.

#### 3.4.4 Stickstofftieftemperatur-Sorption

Die Stickstofftieftemperatur-Sorption wird als Verfahren zur Charakterisierung poröser Materialien angewendet. Die Porosität eines Materials, definiert durch das Vorhandensein von Hohlräumen (Poren), wird gemäß den Richtlinien der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) klassifiziert, basierend auf dem Querschnitt der Poren in Makro- (Durchmesser über 50 nm bzw. 500 Å), Meso- (Durchmesser von 2 - 50 nm bzw. 20 - 500 Å) und Mikroporen (Durchmesser unter 2 nm bzw. 20 Å). Die Klassifizierung findet anhand der Adsorptionsisothermen statt, wie sie in Abb. 3.9 dargestellt sind. Typ I entspricht dabei einer Adsorption an Mikroporen, während Typen II und III Makroporen und Typen IV, V und VI Mesoporen repräsentieren. Die Porosität eines Materials wird durch die Quotientenbildung von Porenvolumen und Gesamtvolumen bestimmt.<sup>[199]</sup>

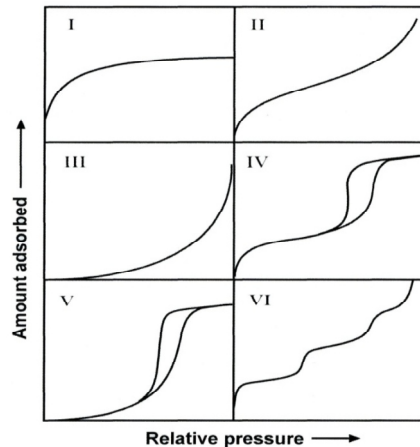


Abb. 3.9 IUPAC Klassifikationen der Sorptionsisothermen.<sup>[199]</sup>

Diese Analysemethode beruht auf der Sorption von Stickstoff ( $N_2$ )-Molekülen an der Oberfläche poröser Materialien. Vor den Messungen zur Adsorption und Desorption werden die Proben einer Entgasung (mittels Vakuum) unterzogen und dann bei einer Temperatur von  $-196\text{ °K}$  untersucht. Das evakuierte Probengefäß, das das Adsorbens enthält, wird schrittweise mit dem Adsorbat in Kontakt gebracht. Die Menge an adsorbiertem Gas wird in Abhängigkeit vom relativen Druck  $p/p_0$  aufgetragen. Die Menge des adsorbierten Gases kann durch das Gesetz für ideale Gase bestimmt werden. Die Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption ermöglicht die repräsentative Untersuchung von Porengrößen im Bereich von etwa  $0,35 - 100\text{ nm}$ . Die Auswertung der spezifischen Oberfläche erfolgt gemäß der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode, welche annimmt, dass alle Stellen auf der Probenoberfläche ab der zweiten Stickstoff-Adsorptionsschicht energetisch gleichwertig sind. Die spezifische Oberfläche wird im linearen Bereich der Isothermen ( $0,1 - 0,4\ p/p_0$ ) bestimmt, wobei die Gleichung (Gl. 17) für die adsorbierte Gasmenge  $W$  gilt.<sup>[200]</sup>

$$\frac{1}{W \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{W_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (17)$$

Die Gasmenge einer Monolage  $W_m$  und die BET-Konstante  $C_{BET}$  werden durch lineare Anpassung von  $1/W(p/p_0-1)$  gegen  $p/p_0$  ermittelt. Mit bekannter Probenmasse  $m_p$ , der Avogadro Zahl  $N_A$ , der Querschnittsfläche des Adsorbat-Moleküls  $A$  und der Molmasse des Adsorbats  $M$  berechnet sich die spezifische Oberfläche nach der BET-Gleichung (Gl. 18).<sup>[200]</sup>

$$S_{BET} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A}{m_p \cdot M} \quad (18)$$

Die Messungen wurden mit dem Autosorp IQ 2 der Firma Quantachrome durchgeführt.

### 3.4.5 Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie ist eine Analysetechnik, die verwendet wird, um das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung von Materialproben zu bestimmen. Diese Methode beinhaltet das Eindringen einer nicht benetzbaren Flüssigkeit, wie zum Beispiel Quecksilber, in die Poren der Probe unter hohem Druck. Die Probe wird in einem Dilatometer platziert, das mit Quecksilber gefüllt ist. Durch das Anlegen von Druck dringt das Quecksilber in die poröse Struktur der Probe ein, und der Füllstand im Dilatometer wird mittels einer Elektrode gemessen. Dies ermöglicht die Darstellung des intrudierten Volumens in Abhängigkeit vom angelegten Druck. Zur Berechnung des Porendurchmessers wird üblicherweise die Washburn-Gleichung (Gl. 19) verwendet, welche auf der Annahme eines zylindrischen Porenmodells basiert.

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_{Pore}} \quad (19)$$

Die Washburn-Gleichung bezieht die Druckdifferenz über der gekrümmten Oberfläche des Quecksilbers auf die entsprechende Porengröße  $r_{Pore}$ , die Oberflächenspannung des Quecksilbers  $\gamma$  und den Kontaktwinkel  $\theta$ . Hierbei beschreiben  $r_1$  und  $r_2$  die Schnittstelle der Krümmung. <sup>[201]</sup> Die Proben wurden mit dem POROSIMETER 140 (im Niederdruckbereich) und dem POROSIMETER 440 (im Hochdruckbereich) der Firma THERMO FINNIGAN gemessen.

### 3.4.6 Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung

Die Laserbeugung ist ein Verfahren zur Charakterisierung von Partikeln, bei dem eine Probe entweder in einer Flüssigkeit (Nassdispersion) oder in einem Gas

(Trockendispersierung) in angemessener Konzentration dispergiert wird. Ein monochromatischer Laserstrahl durchdringt die dispergierten Partikel und misst dabei die winkelabhängige Streulichtintensität. Größere Partikel streuen Licht in kleinen Winkeln, während kleinere Partikel das Licht in größeren Winkeln streuen. Die Abhängigkeit der Partikeldurchmesser und der Beugungswinkel wird in Abb. 3.10 anhand von Beugungsbildern sphärischer Partikel dargestellt. Die Beugungsmuster werden von Multielement-Photodetektoren erfasst und mittels eines geeigneten optischen Modells sowie eines mathematischen Verfahrens ausgewertet. Für die Auswertung werden entweder die FRAUNHOFER-Näherung oder die MIE-Methode verwendet. Die FRAUNHOFER-Näherung vernachlässigt optische Eigenschaften wie den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten der Partikel. Für Partikelgrößen unterhalb von  $100\ \mu\text{m}$  wird die MIE-Methode unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften gemäß den Empfehlungen der ISO 13320 eingesetzt.<sup>[202]</sup>

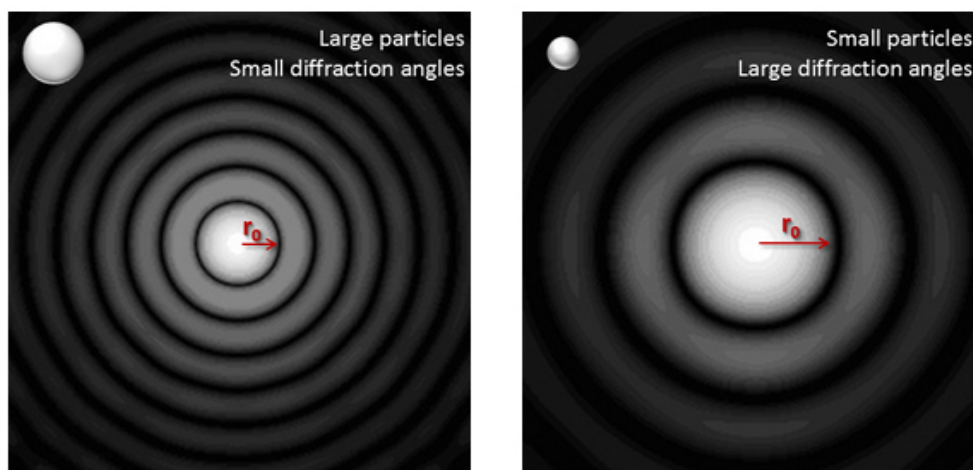


Abb. 3.10 Beugungsbilder für sphärische Partikel. (links) Kleine Abstände der Beugungsringe bei großen Partikeldurchmessern. (rechts) Große Abstände der Beugungsringe bei kleinen Partikeldurchmessern.<sup>[203]</sup>

Die Messungen liefern den Partikeldurchmesser in Kugeläquivalenten, der in einer Verteilungsfunktion dargestellt wird, wobei der logarithmierte Partikeldurchmesser auf der x-Achse und die Häufigkeit in Volumenprozent auf der y-Achse aufgetragen werden. Darüber hinaus wird das kumulative Volumen über den Partikeldurchmesser angegeben, aus dem Perzentile abgeleitet werden können. Zum Beispiel bedeutet ein Wert von  $d^{10} = 12\ \mu\text{m}$ , dass 10 Prozent der Partikel kleiner als  $12\ \mu\text{m}$  sind. Weitere übliche Perzentile sind  $d^{50}$  und  $d^{90}$ .

Die Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung erfolgte am Gerät des Typs Cilas 1064 der Firma QUANTACHROME. Die Messungen wurden als Nassdispersionen in Wasser durchgeführt und über die MIE-Theorie ausgewertet.

## 4 Ergebnisse und Diskussionen

### 4.1 Untersuchung und Charakterisierung der verwendeten CRT-Geräte und -Gläser

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden Monitore und Fernseher von unterschiedlichen Herstellern demontiert und die glasigen von den nicht-glasigen Bestandteilen getrennt. Die durchschnittlichen Massenanteile der Komponenten der untersuchten CRT-Geräte sind in Abb. 4.1 Zusammenfassung des durchschnittlichen Anteils der Komponenten der verwendeten CRT-Geräte dargestellt. 65 Ma.-% der Gesamtmasse der CRT-Geräte stammen von CRT-Glas, 13 Ma.-% von ABS-Plastik, 8 Ma.-% von den PCB-Leiterplatten und 6 Ma.-% von Eisenschrott. 4 Ma.-% gehen jeweils auf die verbauten Kabel, bzw. die Elektronensteuereinheit zurück. Die durchschnittliche Gesamtmasse der Geräte beträgt 23,61 kg.

Im Vergleich zum, in Kapitel 2.2.2 beschriebenen, 14 Zoll Philips-Farb-CRT-Gerätes (nach <sup>[117],[118]</sup>) mit 48,23 Ma.-%, ist bei den hier untersuchten Geräten ein deutlich höherer durchschnittlicher Massenanteil an CRT-Gläsern feststellbar, wobei alle anderen Komponenten bei dem Philips-Gerät höhere Massenanteile aufweisen.

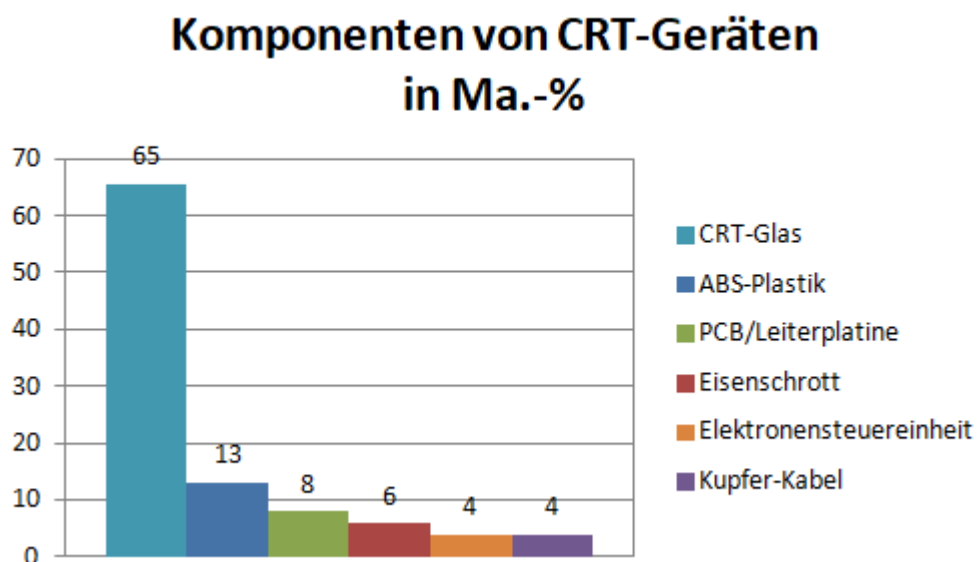


Abb. 4.1 Zusammenfassung des durchschnittlichen Anteils der Komponenten der verwendeten CRT-Geräte.

Das Philips Gerät ist mit einer Bildschirmdiagonale von 14 Zoll deutlich kleiner, als die meisten in dieser Arbeit untersuchten Geräte. Der 14 Zoll Philips-Farb-CRT-Fernseher (nach <sup>[117],[118]</sup>), weist eine Masse von 3,36 kg für das Panel-Glas, 1,73 kg für das Funnel-Glas und 0,10 kg für das Neck-Glas, also eine Gesamtmasse von 5,19 kg CRT-Glas, auf. Die Massen der in dieser Arbeit verwendeten CRT-Panel-, -Funnel- und -Neck-Gläser sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Der Watson FA3670 CH und der Sharp C-3704S(BK) haben eine Bildschirmdiagonale von 14 Zoll und weisen im Vergleich zum 14 Zoll Philips Glas vergleichbare Massen von 5,17 kg bzw. 5,32 kg auf. Die 17 Zoll Geräte wie beispielsweise der iiyama S700JT1 weisen eine CRT-Glas-Gesamtmasse zwischen 8,85 kg und 9,12 kg auf. Die Gesamtmasse des Glases beträgt bei 19 Zoll Geräte wie dem iiyama S902JT zwischen 11,06 kg und 12,88 kg und bei 21 Zoll Geräten wie dem Grundig ST 55-908 Dolby eine Masse von beispielsweise 13,02 kg. Die Gesamtmasse des CRT-Glases, sowie der relative Massenanteil des CRT-Glases an der Gesamtmasse der Geräte steigen mit einer Zunahme der Bildschirmdiagonalen an.

Tab. 4.1 Zusammenfassung der Massen der untersuchten Funnel-, Neck- und Panel- Gläser.

Hersteller	Gerätemodel	m(Panel-Glas) / kg	m(Funnel-Glas) / kg	m(Neck-Glas) / kg	m(Glas) gesamt / kg
Belinea	10-70-35	5,30	3,16	0,05	8,51
Sharp	C-3704S(BK)	3,36	1,93	0,03	5,32
Grundig	ST 55-908 Dolby	8,73	4,24	0,05	13,02
Watson	FA3670 CH	2,98	2,14	0,05	5,17
Schneider	STV 1760	14,74	7,66	0,04	22,44
iiyama	S902JT	7,36	4,20	0,05	11,61
Peacock	P1996DF1	6,82	4,18	0,06	11,06
iiyama	S700JT1	5,36	3,70	0,06	9,12
Conmark	TE772B	5,46	3,57	0,05	9,08
iiyama	MA 203 DT	10,06	5,22	0,05	15,33
Belinea	103040	5,20	3,60	0,05	8,85
iiyama	HM 204 DT A	9,92	5,26	0,06	15,24
Dell	P992	8,46	4,36	0,06	12,88
Belinea	103051	5,20	3,60	0,06	8,86

Die durchschnittlichen Elementoxid-spezifischen Massenanteile der untersuchten Panel-, Funnel- und Neck-Gläser sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die CRT-Gläser

weisen hohe SiO<sub>2</sub>-Gehalte von 42,2 Ma.-% für Neck-Glas, 48,1 Ma.-% für Funnel-Glas und 55,5 Ma.-% für Panel-Glas auf. Die größten Unterschiede zwischen dem Panel-, Funnel- und Neck-Gläsern besteht in den Schwermetall-Gehalten, wie SrO, BaO und PbO. Panel-Glas weist SrO und BaO von 11,1 Ma.-% bzw. 10,5 Ma.-%, während das Neck-Glas durchschnittlich zu 36,0 Ma.-% und das Funnel-Glas zu 26,4 Ma.-% aus PbO besteht. Im Vergleich zu den angegebenen Glas-Zusammensetzungen nach ANDREOLA et al. [38] in Tab. 2.2, ist der SiO<sub>2</sub>-Anteil, der in dieser Arbeit verwendeten Gläser um 8 - 11 Ma.-% niedriger. Des Weiteren sind die Schwermetallgehalte des Panel-Glas bei SrO um 3 Ma.-% und Funnel-Glases bei PbO um 11 Ma.-% höher, wobei diese Variation der Elementoxid-Gehalte durch deren Herstellung und wiederholten Recycling-Intervalle begründbar ist.

Bei einer durchschnittlichen Gesamtmasse der CRT-Geräte von 23,6 kg, einem CRT-Glas-Anteil von 65 Ma.-%, wovon 33 Ma.-% auf bleihaltige Funnel- und Neck-Gläser zurückgehen, mit einem PbO-Gehalt von durchschnittlich 26,4 Ma.-%, sind 1,3 kg der durchschnittlichen Gesamtmasse der CRT-Geräte nur auf PbO zurückführbar. Das *Funnel-Glas* stellt damit ein geeignetes reales Ausgangsglas für die Extraktionsversuche in den nachfolgenden Kapiteln auf Grund der verfügbaren Mengen und des Bleioxid-Gehaltes dar.

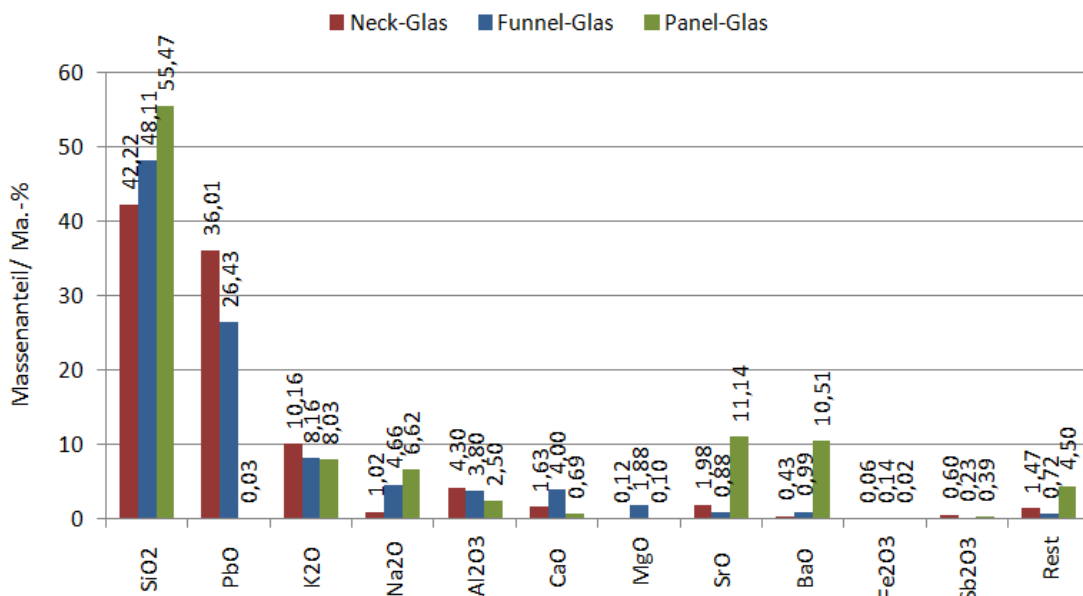


Abb. 4.2 Darstellung der durchschnittlichen Elementoxid-spezifischen Massenanteile der untersuchten Funnel-, Neck- und Panel- Gläser.

## 4.2 Untersuchung des Einflusses der alkalischen hydrothermalen Behandlung auf das CRT-Glas

Die Beschreibung der Durchführung der alkalischen Versuche ist in Kapitel 3.3.1 aufgeführt. Ausgehend von *Vorversuchen* wurden die Versuchsparameter für die hydrothermale Behandlung zunächst bei *0,5 g eines 54  $\mu\text{m}$  ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei 180 °C* festgelegt. Durch die Variation der Parameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Masse (Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis (oder in der Kurzform m/V-ratio), sowie die NaOH-Konzentration und die Partikelgröße wird der Einfluss auf die Blei-Extraktionsraten aus dem CRT-Funnel-Glas bestimmt. Des Weiteren wird der Einfluss der hydrothermalen Behandlung auf die Elementoxid-spezifische Zusammensetzung, die spezifische Oberfläche, die Porengröße, sowie das Porenvolumen des alkalisch-hydrothermal behandelten Feststoffes untersucht. Abschließend findet die Elektrolyse des Bleis statt, sowie elektro-chemische Bestimmung des Blei-Gehalts aus den Extraktions-Lösungen.

### 4.2.1 Einfluss der Zeit

In diesem Teilkapitel wird der Einfluss einer Variation der Reaktionszeit zwischen 1 bis 24 h auf die stofflichen und textuellen Eigenschaften des alkalisch-extrahierten bleihaltigen Funnel-Ausgangsglases untersucht.

In Abb. 4.3 sind der Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und der Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h dargestellt. Die weiteren Extraktionsparameter, wie dem Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis mit 0,5 g/70 mL, die Partikelgröße ( $d_{p,90}$ ) mit 54  $\mu\text{m}$ , sowie die Konzentration der NaOH-Lösung mit 5 mol/L und die Extraktionstemperatur mit 180 °C sind für die Versuche in diesem Teilkapitel konstant. Zu Beginn der alkalischen Extraktion nimmt zunächst der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  von 48 Ma.-% auf 38 Ma.-% nach einer Reaktionszeit von 2 h ab, wobei zeitgleich ein Anstieg des PbO Gehaltes von 26 Ma.-% auf 29 Ma.-% stattfindet. Nach 2 h steigt der  $\text{SiO}_2$  Gehalt der Probe auf 44 - 45 Ma.-% und ist nach 5 - 6 h Behandlungszeit konstant. Der PbO-Gehalt nimmt nach 2 h Extraktionszeit stark ab und erreicht nach 8 h Behandlungszeit ein Niveau von 0,8 - 1,0 Ma.-%. Die Alkali-

Gehalte wie  $K_2O$  und  $Na_2O$  nehmen im Behandlungszeitraum ab, während Erdalkali-Gehalte an  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SrO$  und  $BaO$  deutlich ansteigen. Beispielsweise ist ein Anstieg des  $CaO$ -Gehaltes von anfänglich 3,9 Ma.-% auf 25 Ma.-% und des  $MgO$ -Anteils von 2,3 Ma.-% auf 12 Ma.-% bereits nach 12 h feststellbar. Der anfängliche Anstieg des  $PbO$ -Gehalts, sowie der generelle Anstieg der Erdalkali-Gehalte sind mit dem relativen Löslichkeitsverhalten der Elementoxide zueinander erklärbar. Die Erdalkalioxide (wie  $CaO$ ,  $MgO$  und  $SrO$ ) lösen sich nicht in der alkalischen Extraktionslösung, was mit sehr geringen Massenverlusten dieser Elementoxide einhergeht. Die Calcium- und Magnesiumoxidgehalte nehmen sogar leicht durch die Herstellung der Lösung verwendeten  $NaOH$ -Plättchen zu (98 % Reinheit, siehe Tab. 3.1). Der leichte Anstieg des  $PbO$ -Gehalts zu Beginn der Reaktion liegt an dem anfänglich höheren, relativen Massenverlust des  $SiO_2$  des Silikatglases. Die Oberfläche der Silikatglaspartikel reagiert mit der  $NaOH$ -Lösung, wodurch weitere Elementoxide im Inneren des Glases mit der Extraktionslösung reagieren, wie in WOOD und BALCHERE beschrieben.<sup>[161]</sup> Der Masseverlust bei  $SiO_2$  steigt von 21,9 % nach einer Extraktionszeit von 1 h auf 81 % nach 24 h. Der Gesamtmassenverlust nach 24 h Extraktionszeit beträgt 80,9 %. Die Bleiextraktionsraten bzw. der Massenverlust an  $PbO$  steigt von 3,3 % nach einer 1 h auf 99,2 % bei 8 h Behandlungszeit deutlich an. Eine Erhöhung der Extraktionszeit auf 12 h, 16 h bzw. 24 h führt zu einer nur geringfügigen Erhöhung der  $Pb$ -Extraktionsrate auf 99,4 % an. Die Zeit für die alkalische hydrothermale Extraktion von  $Pb$  aus dem CRT-Glas ist mit 8 h ausreichend für eine sehr hohe Extraktionsrate von 99,2 %. Die Extraktionsraten bei diesen hydrothermalen Extraktionsbedingungen sind deutlich höher im Vergleich zu den in Kapitel 2.3 beschriebenen pyrometallischen<sup>[135],[136],[137],[138]</sup>, hydrometallischen<sup>[42],[167],[168],[63]</sup>, mechano-chemischen<sup>[173],[174],[43],[175]</sup> und hydrothermalen Verfahren<sup>[178],[179],[180],[185],[44],[60],[192],[66,67],[68,69]</sup> mit Blei-Extraktionsraten zwischen 40 % - 99 %. Lediglich das pyrometallische Verfahren<sup>[139]</sup>, sowie das hydrometallische Verfahren<sup>[193]</sup> weisen mit 99,8 % bzw. 100 % noch höhere Extraktionsraten auf. Die höhere Extraktionsrate bei MINGFEI et al.<sup>[139]</sup> werden durch die Reduktion von Bleioxid zu Blei durch die Zugabe von Kohlenstoff, die anschließende Phasenseparation und saure Extraktion erzielt. Bei Yuan et al. wird bleihaltiges CRT-Glas zunächst mechano-chemisch aktiviert und hydrothermal behandelt und das gelöste Blei anschließend mit  $CS_2$  gefällt.<sup>[193]</sup> Die höheren Extraktionsraten der

beiden Verfahren sind mit den Aktivierungsschritten durch die Reduktion und Phasenseparation bzw. durch die mechano-chemischen Aktivierung für die anschließende wässrige Extraktion zu erklären. Die Erhöhung der Zugänglichkeit des in dem CRT-Glas enthaltenen Bleis ist entscheidend für eine vollständige Entfernung des Bleis aus der silikatischen Glasmatrix. Dadurch sind die hohen Gesamtmassenverluste des CRT-Glases von 80,9 % des in dieser Arbeit beschriebenen Verfahrensschritts für die sehr hohen Blei-Extraktionsraten nötig, da ein selektives Lösen des Bleis aus der Glasmatrix nicht möglich ist.

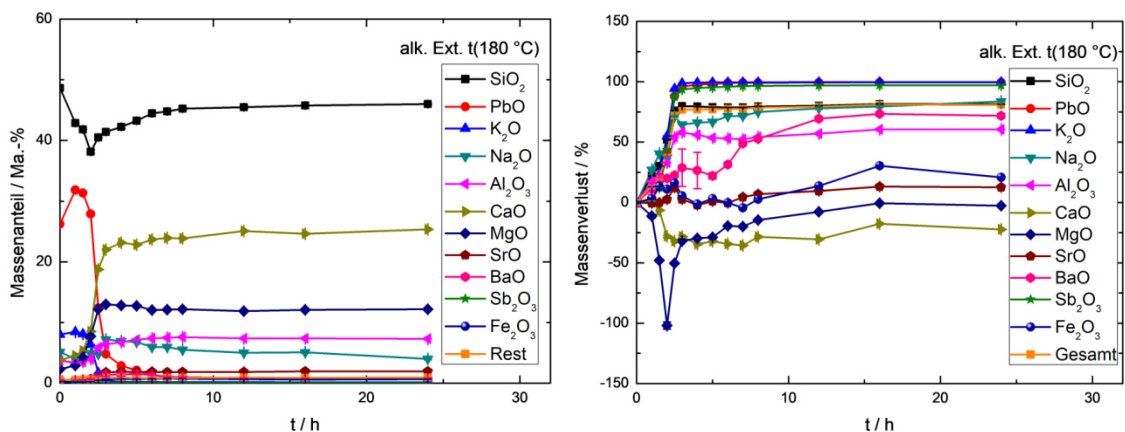


Abb. 4.3 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Durch die hydrothermale Extraktion wird die Glasmatrix aufgelöst, was die Zugänglichkeit der Extraktionslösung zum Entfernen des Bleis deutlich erhöht. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porengröße und des Porenvolumens werden die Ergebnisse anhand von Quecksilberintrusionsmessung und Stickstofftieftemperaturadsorption diskutiert. Die Quecksilberintrusionsmessung hat eine Limitierung für Poren kleiner 3,7 nm und es wird von einer zylindrischen Porengeometrie ausgegangen. Der Vorteil der Stickstofftieftemperaturadsorption ist die Erfassung von Poren unterhalb der 3,7 nm Grenze und die Wiederverwendbarkeit der Proben. Ein Nachteil der Stickstofftieftemperaturadsorption ist die Limitierung der Porengröße oberhalb von 100 nm. Daher werden beide Methoden komplementär verwendet.

Der Einfluss der Extraktionszeit des alkalischen Extraktionsschritts auf die spezifische Oberfläche des Feststoffs wird anhand der Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme in Abb. 8.1 deutlich, wobei exemplarisch die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme nach einer Extraktionszeit von 8 h in Abb. 4.4 dargestellt ist. Die Stickstoffadsorptionsisothermen aller Proben weisen den Verlauf einer Typ II Isothermen auf. Typ II Isothermen sind typisch für unporöse oder makroporöse Materialien. Ein charakteristisches Element einer Typ II-Isotherme ist der Beginn des BET-Bereichs bei niedrigen Relativdrücken  $p/p_0$ . Dieser Teil kennzeichnet das Ende der Monolagenbedeckung und den Beginn der Multilagenbedeckung. Bei diesen Materialien gibt es keine ungehinderte Ausbildung einer Monolagen-, Multilagenbedeckung. Ein weiteres charakteristisches Element einer Typ II-Isotherme ist keine Ausbildung von einer Hystereseschleife, welche durch die Kapilarkondensation von Stickstoff in Mesoporen entsteht.<sup>[199]</sup>

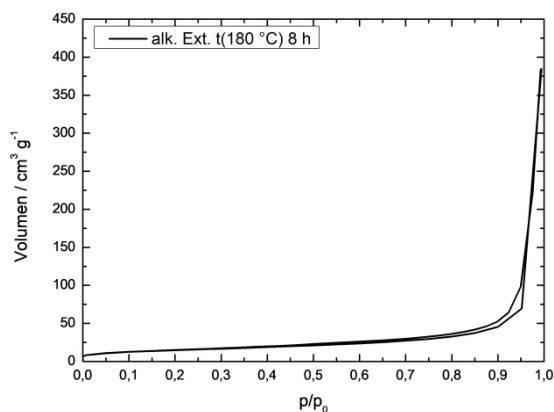


Abb. 4.4 Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen des alkalisch-behandelten Glases nach einer Behandlungszeit von 8 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ausgehend von den Adsorptions- und Desorptionsisothermen wird die BET-Oberfläche bestimmt, welche in Abb. 4.5 dargestellt ist. Die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases steigt bis zu einer Behandlungszeit von 5 h auf  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  an und sinkt ab einer Extraktionszeit von 12 h auf ein konstantes Niveau von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ab.

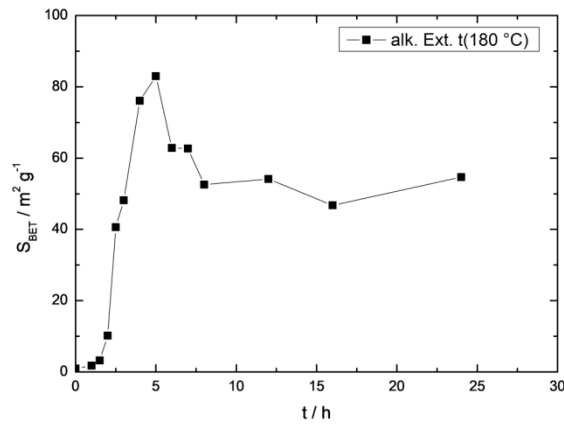


Abb. 4.5 Darstellung der BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Ergebnisse des durchschnittlichen Porendurchmessers  $d_p$ , der Porosität und des Porenvolumens sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Daten sind mittels Quecksilberintrusionsmessung bestimmt. Der durchschnittliche Porendurchmesser steigt bis zu einer Behandlungszeit von 2 h auf 120 nm an und fluktuiert bei steigenden Behandlungszeiten auf einen Niveau von 100 - 130 nm. Analog zu dem Verlauf der spezifischen Oberfläche erfolgt zunächst ein Anstieg der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens zu einer Behandlungszeit von 6 h auf 76 % bzw.  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und sinkt leicht auf ein Niveau von 74 % bzw.  $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei einer Extraktionszeit von 24 h. Der Anstieg und des Mesoporenvolumens ist bei einer Extraktionszeit von 4 h mit  $0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  der höchste feststellbare Wert für das Volumen der Mesoporen. Bei steigender Extraktionszeit ist eine deutliche Abnahme auf bis zu  $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 24 h feststellbar. Das Makroporenvolumen steigt nach 6 h Behandlungszeit auf  $1,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und sinkt leicht auf  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 24 h Behandlungszeit ab. Durch die Werte wird deutlich, dass ein Großteil der Porosität der Proben durch Poren im makroporösen Bereich feststellbar ist, was auch mit den hohen Porendurchmessern von 100 - 130 nm übereinstimmt. Ob die Mesoporen im Laufe des Extraktionsprozesses durch Ablagerungen geschlossen werden oder durch die Auflösungsprozesse lediglich eine Umwandlung der Meso- in Makroporen stattfindet ist mit diesen Werten allein nicht begründbar.

Tab. 4.2 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Extraktionszeit von 0 - 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

Zeit	durchschn. $d_p$	Porosität	$V_{\text{Poren}}$	$V_{\text{Poren}}$
h	nm	%	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$50 \text{ nm} > d_p$
	$< 1000 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$	$< 50 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$
	alk. Ext.	alk. Ext.	alk. Ext.	alk. Ext.
	t(180 °C)	t(180 °C)	t(180 °C)	t(180 °C)
0	108	11	0,00	0,02
1	65	11	0,04	0,02
1,5	89	12	0,00	0,06
2	123	37	0,07	0,20
2,5	124	65	0,30	0,54
3	113	67	0,21	0,73
4	114	74	0,46	0,86
5	103	74	0,38	0,91
6	123	76	0,32	1,15
7	115	75	0,32	1,15
8	121	71	0,10	1,02
12	125	74	0,10	1,19
16	125	72	0,10	1,06
24	131	74	0,17	1,12

Die optimalen Einstellungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei 4 - 6 h Extraktionszeit. Im Vergleich zur elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist in diesem Bereich keine nennenswerte, sprunghafte Veränderung der Probenzusammensetzung festzustellen. Während mit über 87,8 % des Blei nach 2,5 h aus dem Ausgangsglas gelöst wurde, ist ein erster nennenswerter Anstieg der spezifischen Oberfläche mit  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  und des Porenvolumens mit  $0,84 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ) festzustellen. Die Extraktionsrate von Blei erhöht sich auf insgesamt 97,6 % nach 4 h Extraktionszeit, welches gleichzeitig die höchsten Werte der spezifischen Oberfläche mit  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , der Porosität mit 74 % und des Porenvolumens mit  $1,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ) darstellt. Ab Extraktionszeiten von über 4 h ist der Einfluss der Umwandlung des Porensystems mit einer Abnahme der spezifischen Oberfläche, der Porosität und des Porenvolumens größer als die Bildung von neuen Poren durch die Extraktion von Blei aus dem CRT-Altglas. Beispielsweise sind nach 8 h insgesamt 99,2 % des Bleis aus dem bleihaltigen Altglas extrahiert, bei einer zeitgleichen Abnahme der spezifischen Oberfläche auf  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  und des Porenvolumens auf  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ). Die Bildung des Porensystems durch die Extraktion von Blei aus dem CRT-Altglas und die Umwandlung des Porensystems sind zwei Prozesse, die zeitgleich getrennt voneinander stattfinden.

In Abb. 4.6 ist exemplarisch das Quecksilberhistogramm des Glases nach einer alkalischen hydrothermalen Behandlungszeit von 8 h dargestellt. Das Histogramm zeigt eine multimodale Porengrößenverteilung, wobei ein Großteil des Porenvolumen auf das interpartikuläre Volumen ( $d_p > 1000 \text{ nm}$ ) und das Makroporensystem ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ) zurückgeht.

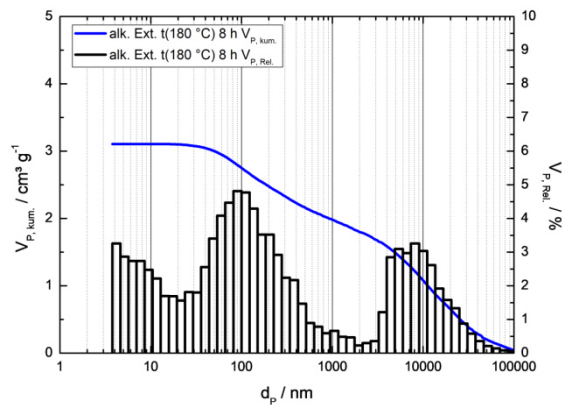


Abb. 4.6 Quecksilber-Histogramme des alkalisch-behandelten Glases nach einer Behandlungszeit von 8 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Komplementär zu dem Quecksilber-Histogramm wurde auch die BJH-Porengrößenverteilung für die Proben bestimmt, welche in Abb. 4.7 dargestellt ist. Für das alkalisch-behandelte Glas sind Mesoporen (bei  $4 \text{ nm}$ ) und Meso-/Makroporen (zwischen  $10$  und  $300 \text{ nm}$ ) feststellbar. Der zuvor beschriebene Anstieg des Porenvolumens und der BET-Oberfläche geht einher mit einer Zunahme des Meso- und Makroporenvolumens bis zu einer Behandlungszeit von

5 h. Bei höheren Behandlungszeiten ist eine Abnahme des Meso- und Makroporenvolumens beobachtbar, welche ab 12 h konstant sind.

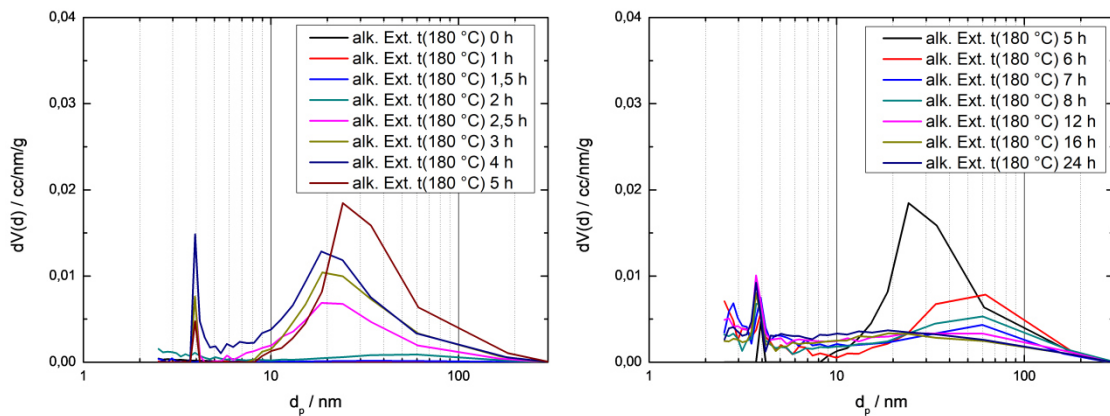


Abb. 4.7 BJH-PorengröÙeverteilung der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

In Abb. 4.8 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der alkalisch-behandelten Gläser nach Extraktionszeiten von 0 h, 2 h, 4 h und 8 h dargestellt. Das Ausgangsglas besteht aus Glaspartikel mit kleineren Anhaftungen. Die Probe zeigt keine Anzeichen für ein Porensystem auf. Nach 2 h Behandlungszeit ist die Ausbildung einer porösen Schicht mit einer Dicke von 1 - 2  $\mu\text{m}$  an der äußeren Oberfläche der Glaspartikel feststellbar. Unter dieser porösen Schicht ist der nicht-extrahierte Glaspartikel erkennbar. Nach 4 h Extraktionszeit gibt es kein Anzeichen für das Vorhandensein von unporösen Glaspartikel innerhalb dieser porösen Schicht. Die poröse Schicht ist auf 5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke angewachsen. Mit einer alkalischen Behandlungszeit von 8 h ist ein weiteres Schichtwachstum auf eine Dicke von 6 - 7  $\mu\text{m}$  zu beobachten. Die Form der porösen Schicht entspricht der Ausgangsform der verwendeten Glaspartikel. Des Weiteren ist die poröse Schicht aus ineinander-  
verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln aufgebaut, welche eine unregelmäßige Porenstruktur ausbilden.

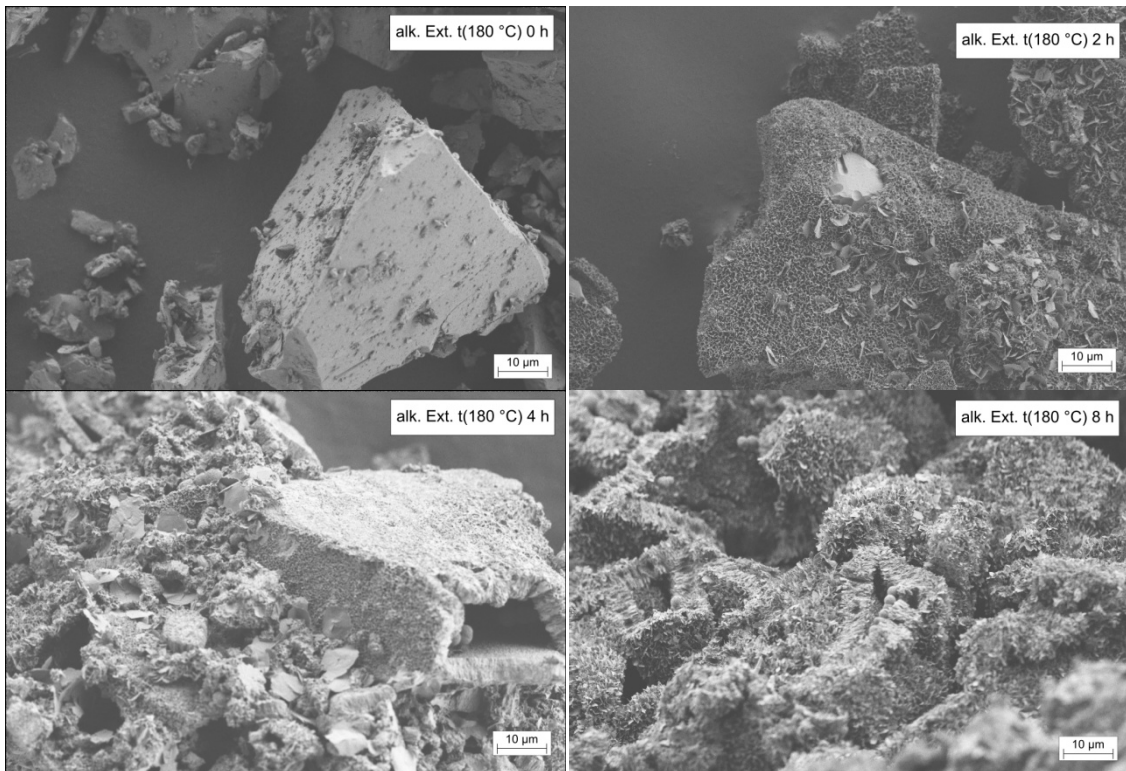


Abb. 4.8 REM-Aufnahmen der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit von 0 h (oben links) 2 h (oben rechts) 4 h (unten links) und 24 h (unten rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Röntgendiffraktogramme in Abb. 4.9 zeigen den klaren Übergang von einem amorphen (nach 0 h Behandlungszeit) zu einem kristallinen System (8 h). Die Reflexe des kristallinen Systems stimmen mit Referenzdiffraktogrammen von drei Calcit-Spezies und einer Dolomit-Spezies überein. Es konnten keine weiteren Spezies identifiziert werden, welche mit dem hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil der Proben übereinstimmen.

Der anfängliche Anstieg der spezifischen Oberfläche ist mit dem Auflösen des Silikatglasnetzwerks, der Extraktion der Elementoxide und der Ausbildung der hier beschriebenen porösen Calcit-Schicht (siehe Abb. 4.9) erklärbar. Der Auflösungs- und Extraktionsprozess ist nach einer Reaktionszeit von 5 h, entsprechend Abb. 4.3 und Abb. 4.5, abgeschlossen. Mit steigenden Extraktionszeiten größer 5 h findet ein Verdichten der porösen Schicht durch die Abnahme des adsorbierten Volumens in den Meso- und Makroporen (siehe Abb. 4.7, Tab. 4.2 und Abb. 4.6) und ein weiteres Kristallwachstum der Schichten (siehe Abb. 4.8) statt. Die hohen Bleiextraktionsraten sind somit über den Abbau des Glasnetzwerks und der Bildung

von porösen Calcit-Strukturen erklärbar, welche bisher in keinen, der zuvor genannten hydrothermalen Verfahren<sup>[178],[179],[180],[185],[44],[60],[192],[66,67],[68,69]</sup> beschrieben wurden.

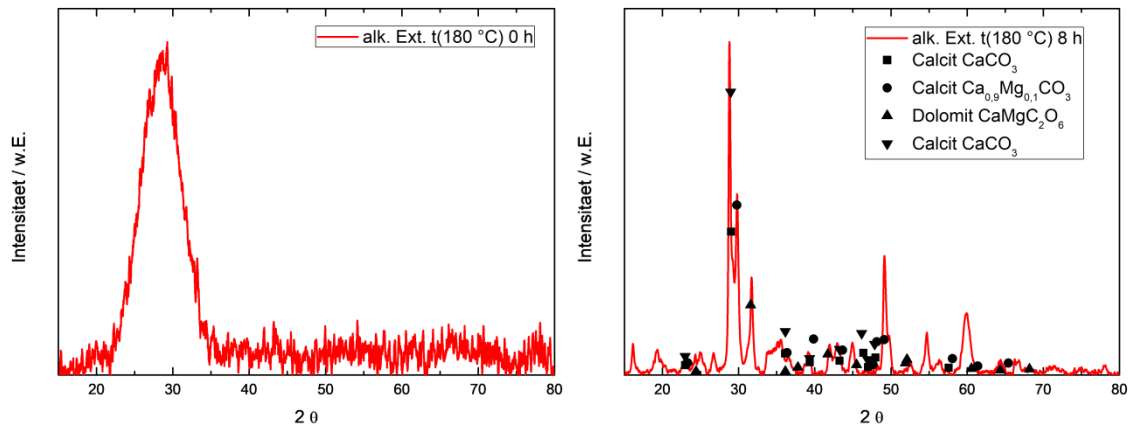


Abb. 4.9 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 h(links) und 8 h(rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Zeit für die alkalische hydrothermale Extraktion von Blei aus dem CRT-Glas ist mit 99,2 % bei einer Extraktionszeit von 8 h sehr hoch. Diese Parametereinstellung bildet einen guten Ausgangspunkt für weitere Parametervariationen zur Überprüfung der Robustheit des Verfahrens, welche in den folgenden Kapiteln beschrieben sind.

#### 4.2.2 Einfluss der Temperatur

Nach der systematischen Untersuchung des Parameters Zeit wird in diesem Teilkapitel der Einfluss einer Variation der Reaktionstemperatur dargestellt. In den zuvor beschriebenen hydrothermalen Verfahren<sup>[178],[179],[180],[185],[44],[60],[192],[66,67],[68,69]</sup> wird das Blei aus CRT-Gläsern bei Temperaturen von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $355 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeschlossen. Durch Vorversuche wurde eine Extraktionstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  festgelegt, wobei in diesem Teilkapitel bei Temperaturen von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  die Extrahierbarkeit des Bleis aus bleihaltigen Funnel-CRT-Glas und der Einfluss auf die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porengröße des extrahierten bleihaltigen Funnel-Ausgangsglases erläutert wird. Für die Versuche in diesem Teilkapitel sind das Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis mit  $0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ , die

Partikelgröße ( $d_{p,90}$ ) mit  $54 \mu\text{m}$ , sowie die Konzentration der NaOH-Lösung mit  $5 \text{ mol/L}$  und die Extraktionszeit von  $8 \text{ h}$  konstant.

Der Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Temperatur zwischen  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  sind in Abb. 4.10 dargestellt. Der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  steigt mit der Zunahme der Extraktionstemperatur von  $37 \text{ Ma.-%}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $43 \text{ Ma.-%}$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  linear an. Der  $\text{PbO}$ -Gehalt sinkt von  $17,8 \text{ Ma.-%}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $1 \text{ Ma.-%}$  bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  ab und bleibt auf diesem Niveau auch bei höheren Extraktionstemperaturen von  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Alkalioxid-Gehalte wie  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  bleiben über den untersuchten Temperaturbereich mit  $0,1 \text{ Ma.-%}$  bzw.  $5,5 \text{ Ma.-%}$  niedrig. Die Erdalkalioxid-Gehalte an  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  steigen an, wobei beispielsweise ist ein Anstieg des  $\text{CaO}$ -Gehaltes von  $14,1 \text{ Ma.-%}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $25,8 \text{ Ma.-%}$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt. Die Erdalkalioxide (wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SrO}$ ) lösen sich, wie im vorherigen Teilkapitel 4.2.1 beschrieben, nicht in der alkalischen Extraktionslösung. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil im Glasrückstand ist mit  $0,77 - 1,33 \text{ Ma.-%}$  gering und zeigt jedoch bei Temperaturen von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  einen negativen Massenverlust an. Der negative Massenverlust des Eisenoxidanteils ist mit Verunreinigungen in den NaOH-Plättchen ( $98 \text{ } \%$  Reinheit, siehe Tab. 3.1) erklärbar. Der Massenverlust an  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  steigt mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur (ab  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) deutlich an. Die negativen Massenverluste an Eisenoxid gehen wahrscheinlich auf eine Eisenhaltige Spezies zurück, welche sich jedoch bei höheren Temperaturen erneut auflöst. Der beobachtete Massenverlust des Bleioxids ist mit bis zu  $99,5 \text{ } \%$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , wie auch der Massenverlust Siliziumdioxid mit bis zu  $89,3 \text{ } \%$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  sehr hoch. Die Extrahierbarkeit des im CRT-Glas enthaltenen Bleis steigt geringfügig von  $99,2 \text{ } \%$  bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  um  $0,3 \text{ } \%$  an.

Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases ist  $88,1 \text{ } \%$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich gestiegen im Vergleich zu  $80,9 \text{ } \%$  bei einer Temperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dieser Anstieg des Gesamtmassenverlusts ist mit einer erhöhten Löslichkeit an  $\text{SiO}_2$  von  $80,4 \text{ } \%$  bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  zu  $89,3 \text{ } \%$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  erklärbar. Der Massenverlust von  $\text{SiO}_2$  ist im Bereich von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $80 \text{ } \%$  konstant. Erst durch die Erhöhung der Temperatur auf  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  steigt Löslichkeit an  $\text{SiO}_2$  an, wodurch die Erhöhung der Löslichkeit auf die Bildung einer neuen kristallinen Phase schließen lässt.

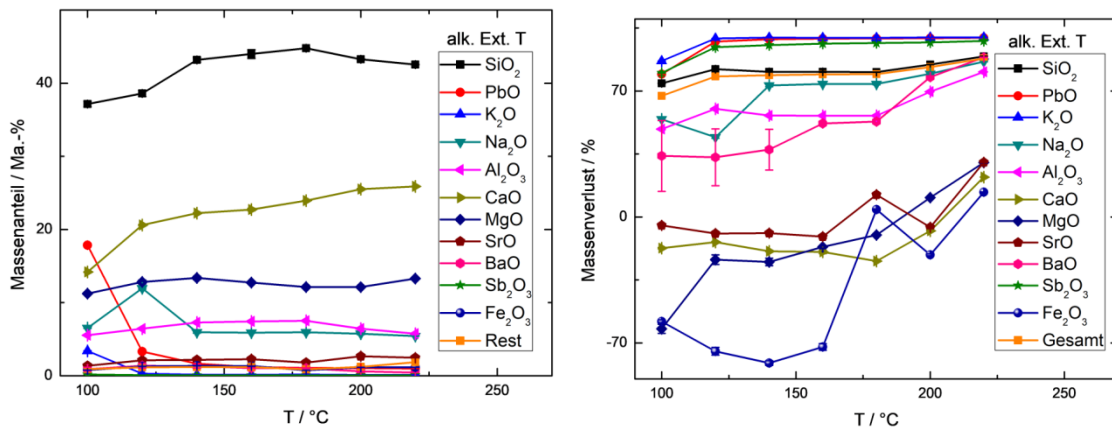


Abb. 4.10 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die Blei-Extraktionsraten sind temperaturabhängig und steigen linear im Bereich von 140 °C (mit 98,8 %) bis 220 °C (mit 99,6 %) robust an. Die gewählte Temperatureinstellung von 180 °C führt zu sehr hohen Blei-Extraktionsraten von 99,2 %. Die Erhöhung der Temperatur von 180 °C auf 220 °C bedeutet einen zusätzlichen Eintrag von Wärmeenergie in die ablaufende Extraktion mit einer 0,4 % höheren Blei-Extraktionsrate. Eine Senkung der Temperatur von 180 °C auf 140 °C verringert den Gesamtenergieeintrag und führt zu einem Rückgang der Blei-Extraktionsrate ebenfalls um 0,4 %. Diese Temperaturabhängigkeit der Blei-Extraktionsraten ist vor einem Upscaling des Verfahrens zu berücksichtigen. Im Vergleich zu der Blei-Extraktionsrate von 99,6 % (bei 220 °C) in dieser Arbeit, erzielte YAO et al. mit vergleichbarer Extraktionszeit, Temperatur und Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung (220 °C, 8 h, 6 M NaOH) lediglich eine Bleiextraktionsrate von 85,8 %. Die Gründe hierfür liegen vermutlich an einem höheren Feststoff zu Lösungsmittelverhältnis von 1:8.<sup>[192]</sup>

Die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen für die Variation der Extraktionstemperatur sind in Abb. 4.11 abgebildet, wobei die Stickstoffadsorptionsisothermen aller Proben den Verlauf einer Typ II Isothermen aufweisen.

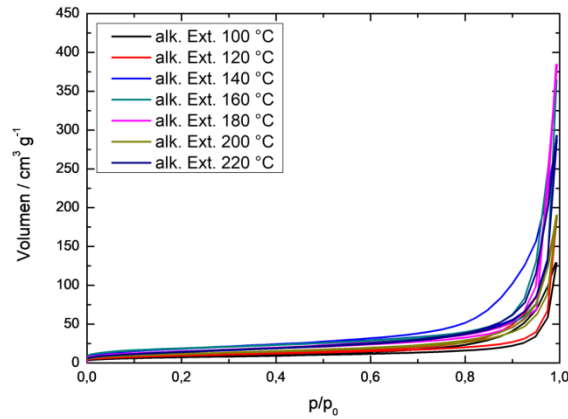


Abb. 4.11 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Der Einfluss der Temperatur auf die BET-Oberfläche sind in Abb. 4.12 dargestellt. Die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases steigt bis zu einer Temperatur von 160 °C auf  $66 \text{ m}^2/\text{g}$  an und sinkt mit steigenden Extraktionstemperaturen auf  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  bei 220 °C ab.

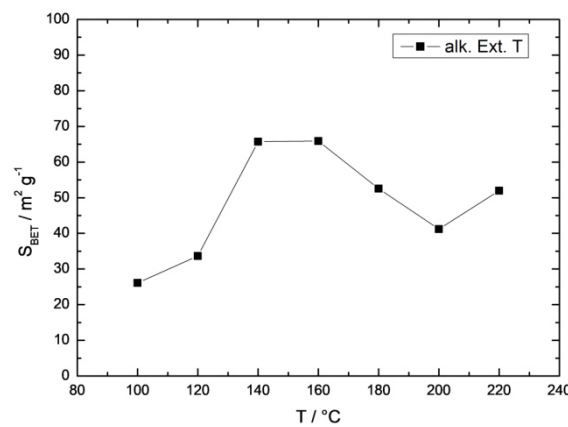


Abb. 4.12 BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Ausgehend von der Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgt die Untersuchung des durchschnittlichen Porendurchmessers  $d_p$ , der Porosität und des Porenvolumens mittels Quecksilberintrusionsmessung, wobei die Ergebnisse in Tab. 4.3 zusammengefasst sind. Die durchschnittlichen Porendurchmesser zeigen keine konsistente Zu- oder Abnahme auf und schwanken über den gesamten Temperaturbereich auf einen Niveau von 100 - 130 nm. Entsprechend zum Verlauf

der spezifischen Oberfläche erfolgt zunächst ein Anstieg der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens zu einer Behandlungstemperatur von 140 °C auf 77 % bzw. 0,36 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 1,19 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und sinkt leicht auf ein Niveau von 66 % bzw. 0,25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 0,63 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei einer Extraktionstemperatur von 220 °C.

Tab. 4.3 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Extraktionstemperatur von 100 °C - 220 °C mit (m/V = 0,5 g/70 mL; d<sub>p,90</sub> = 54 μm; c(NaOH) = 5 mol/L; t = 8 h) ; bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

T °C	durchschn. d <sub>p</sub> nm	Porosität %	V <sub>Poren</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>Poren</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	2 nm > d <sub>p</sub>	2 nm > d <sub>p</sub>	2 nm > d <sub>p</sub>	50 nm > d <sub>p</sub>
	< 1000 nm	< 1000 nm	< 50 nm	< 1000 nm
	alk. Ext. T	alk. Ext. T	alk. Ext. T	alk. Ext. T
100	113	59	0,19	0,46
120	137	71	0,31	0,78
140	108	77	0,36	1,19
160	130	76	0,29	1,14
180	121	71	0,10	1,02
200	115	65	0,12	0,70
220	104	66	0,25	0,63

Die spezifische Oberfläche, sowie die Meso und Makroporenvolumen werden durch die Extraktionstemperatur gleichzeitig stark beeinflusst. Es ist kein selektiver Einfluss durch eine Temperaturerhöhung während der alkalischen Extraktion ausschließlich auf die Meso- oder Makroporen feststellbar. Die optimale Einstellung für hohe texturale Eigenschaften wie einer hohen spezifische Oberfläche mit 65 m<sup>2</sup>/g, einer Porosität mit 77 % und einem Porenvolumen mit 1,58 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (bei 2 nm > d<sub>p</sub> > 1000 nm) ist bei einer Extraktionstemperatur von 140 °C, im Vergleich zu den optimalen Extraktionsbedingungen bei einer Temperatur von 180 °C mit einer spezifischen spezifischen Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g, einer Porosität von 71 % und einem Porenvolumens von 1,12 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (2 nm > d<sub>p</sub> > 1000 nm). Durch die hohen Porositäten bei 140 °C ist davon auszugehen, dass die Bildung des Porensystems via Extraktion bereits abgeschlossen ist. Die Bleiextraktionsraten sind mit 98,7 % bei 140 °C nur leichtfügig geringer im Verhältnis zu den 99,2 % bei

180 °C. Die Unterschiede in der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens von 140 °C zu 180 °C sind daher mit einer unvollständigen Umwandlung des Porensystems (siehe Kapitel 4.2.1) begründbar.

Exemplarisch sind die Quecksilberhistogramme des Glases nach einer alkalischen hydrothermalen Behandlungstemperatur von 100 °C (links) und 220 °C (rechts) in Abb. 4.13 dargestellt. Die Histogramme zeigen erneut eine multimodale Porengrößenverteilung mit einem erhöhten Volumina im Bereich des Makroporensystems ( $d_p > 50$  nm) bei der Probe bei 220 °C. Die Berechnung der Werte in Tab. 4.3 findet anhand der Porengrößen ( $d_p < 1000$  nm) statt, wodurch die Unterschiede in Porosität und Porenvolumina erklärbar sind.

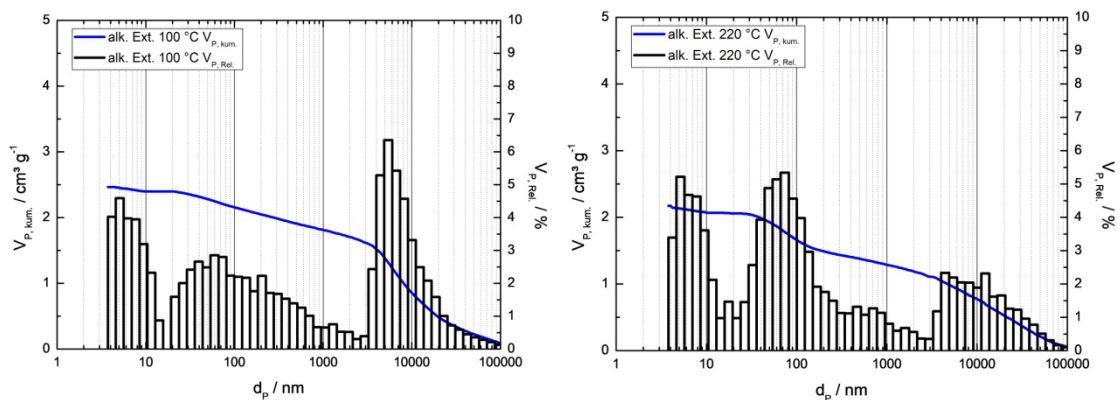


Abb. 4.13 Quecksilber-Histogramme des alkalisch-behandelten Glases nach einer Behandlungstemperatur von 100 °C (links) und 220 °C (rechts) mit  $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}; d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}; c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}; t = 8 \text{ h})$ .

An Hand der BJH-Porengrößenverteilung in Abb. 4.14 findet ähnlich zu den Quecksilber-Histogrammen, die Betrachtung der Meso- und Makroporen statt. Für das alkalisch-behandelte Glas sind ebenfalls Mesoporen (bei 4 nm) und Meso-/Makroporen (zwischen 10 und 300 nm) feststellbar. Bei der BJH-Porengrößenverteilung sind die Makroporen des Feststoffes durch die unvollständige Porenfüllung nicht komplett erfasst, wodurch der Anteil an Mesoporen im Vergleich zu den Makroporen größer als in den Quecksilber-Histogrammen erscheint. Des Weiteren liegen bei den Proben keine zylindrischen Poren vor, wodurch der anzunehmende Fehler bei der Darstellung der BJH-Porengrößenverteilung steigt. Mit steigenden Extraktionstemperaturen ist kein Anstieg des Anteils der Mesoporen bei ca. 4 nm festzustellen, wodurch ein temperaturbedingter Einfluss auf das Mesoporensystem der sich bildeten Calcit-Strukturen auszuschließen ist. Die

Beschreibung des Makroporensystems erfolgte bereits anhand der Ergebnisse der Quecksilber-Histogramme.

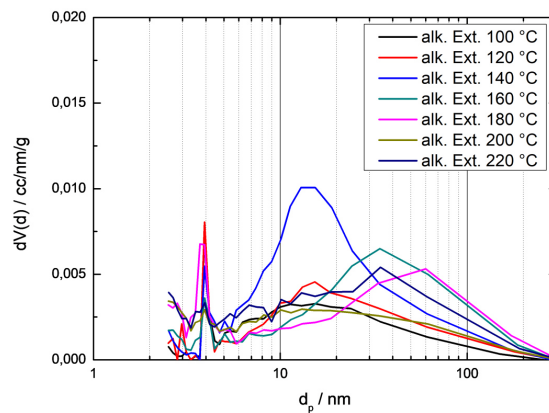


Abb. 4.14 BJH-Porengrößenverteilung (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die alkalisch-extrahierten Feststoffe bei 100 °C zeigen im Vergleich zu den bei 180 °C extrahierten Gläsern keine strukturellen Unterschiede auf (Abb. 4.15).

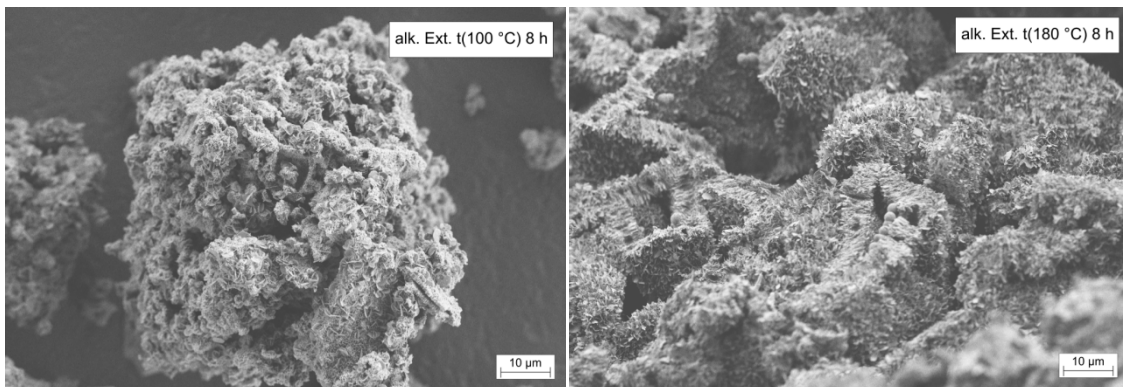


Abb. 4.15 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit von 100 °C (links) und 180 °C (rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Sie bestehen aus einer porösen Schicht aus ineinander-verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln, wobei bei beiden strukturtypischen Elementen eine unregelmäßige Porenstruktur ausgebildet ist. Bei beiden Proben entspricht die poröse Schicht der Ausgangsform der verwendeten Glaspartikel. Ein Unterschied zwischen diesen Proben liegt in der Ausbildung der Schichtdicke der Plättchenstrukturen. Bei 100 °C ist diese mit 10 - 15  $\mu\text{m}$  deutlich dünner im

Verhältnis zu den 25 - 30  $\mu\text{m}$  dicken Schichten bei der Probe mit einer Behandlungstemperatur von 180  $^{\circ}\text{C}$ .

In Abb. 4.16 sind zusätzlich die REM-Aufnahmen der alkalischen Gläser bei Extraktionstemperaturen von 180  $^{\circ}\text{C}$  und 220  $^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Mit einem Anstieg der Behandlungstemperatur auf 220  $^{\circ}\text{C}$  ist die Ausbildung einer neuen hexagonalen Kristall-Spezies beobachtbar. Die Plättchen-Strukturen sind bei dieser Temperatur kein strukturtypisches Element. In den hexagonalen Strukturen sind Defekte erkennbar, wobei keine Poren in den hexagonalen Strukturen nachweisbar sind. Die Porosität der Probe bei 220  $^{\circ}\text{C}$  stammt ausschließlich von den Defekten.

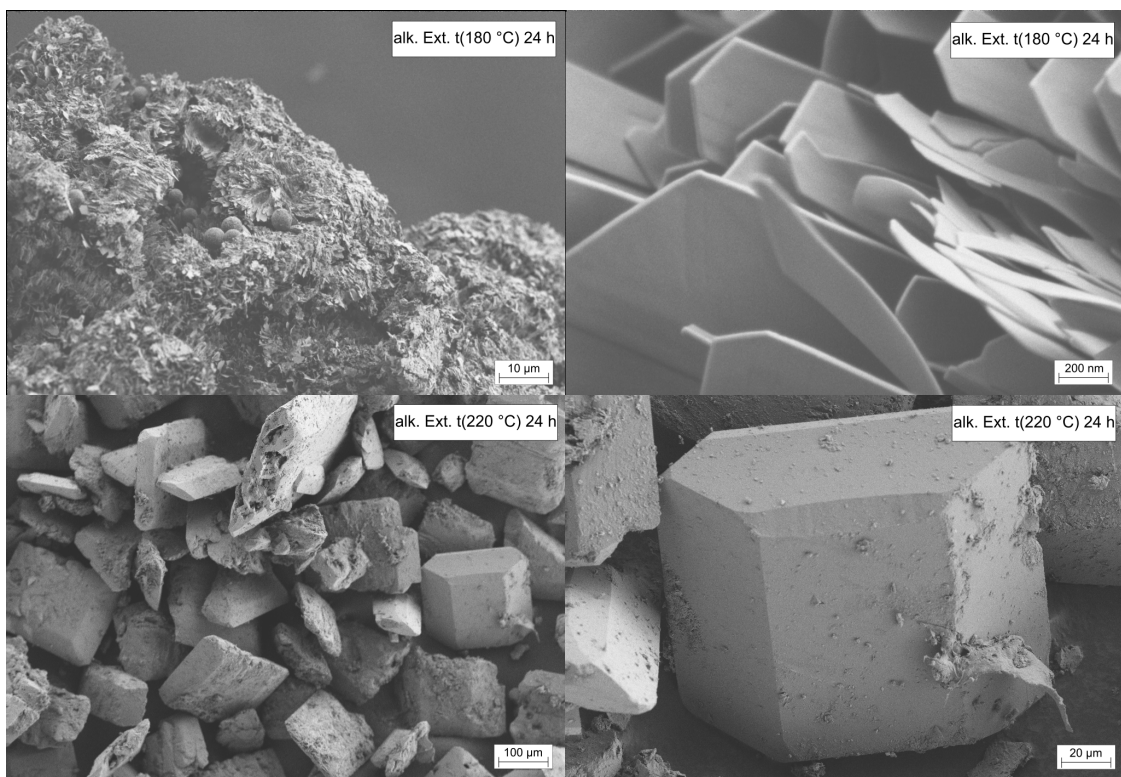


Abb. 4.16 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit von 180  $^{\circ}\text{C}$  (oben) und 220  $^{\circ}\text{C}$  (unten) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 24 \text{ h}$ ).

Zur Aufklärung der Kristallstruktur wurden die Proben bei 100  $^{\circ}\text{C}$  und 220  $^{\circ}\text{C}$  mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, wobei die Diffraktogramme in Abb. 4.17 dargestellt sind. Die Probe bei 100  $^{\circ}\text{C}$  weist, wie im vorherigen Teilkapitel beschrieben, drei Calcit-Spezies und einer Dolomit-Spezies auf. Im Vergleich zu dem Diffraktogramm bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.9, rechts) ist zwischen 23 und 32  $2\Theta$  ist bei der Probe 100  $^{\circ}\text{C}$  bei ein leicht ausgeprägtes

amorphes Halo zu sehen, welches mit einer unvollständigen Extraktion des Glases begründbar ist. Die Probe bei 220 °C zeigt Reflexe, die mit dem Referenzdiffraktogramm einer NaCa(SiO<sub>3</sub>(OH))-Spezies übereinstimmt. Der Hauptreflex bei 39 ° konnte keiner Spezies aus ICSD und COD Datenbank zugeordnet werden.

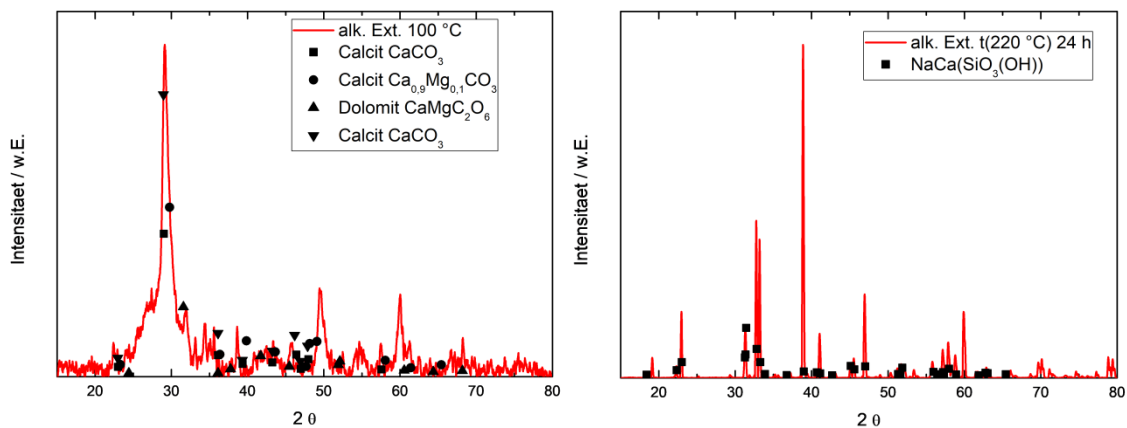


Abb. 4.17 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur von 100 °C (links) und 220 °C (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

#### 4.2.3 Einfluss der NaOH Konzentration

Während des Extraktionsprozesses von Blei aus CRT-Altglas finden Ionenaustausch-, Hydratisierungs-, Hydrolyse- und Kondensations-Reaktionen an der Oberfläche der Glasmatrix statt,<sup>[161],[162],[163]</sup> die in diesem Verfahren durch beispielsweise die Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung und das Masse(Glas) zu Volumen(Lösungsmittel) Verhältnis beeinflusst werden. In diesem Teilkapitel wird durch die Variation der NaOH-Konzentration der Extraktions-Lösung in einem Bereich von reinem Wasser bis zu 8 M NaOH die Robustheit des Verfahrens auf Abweichungen von den zuvor gewählten 5 M NaOH überprüft. Neben der Extraktionsrate werden ebenfalls die Auswirkungen auf die textuellen Eigenschaften (BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porengröße) des Feststoffrückstands beschrieben. Für die Untersuchung des Einflusses der Konzentration der NaOH wurden die Versuche bei gleichbleibenden Extraktionsparametern, wie dem Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis mit 0,5 g/70 mL, die Partikelgröße ( $d_{p,90}$ ) mit 54  $\mu\text{m}$ , sowie die Extraktionszeit von 8 h und die Extraktionstemperatur von 180 °C durchgeführt.

Die Ergebnisse der alkalisch-behandelten Gläser bei einer NaOH-Konzentration von reinem Wasser bis 8 M auf den Elementoxid-spezifischen Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) sind in Abb. 4.18 dargestellt.

Der Na<sub>2</sub>O Massenanteil der Proben steigt mit Zugabe von NaOH zur Lösung von 1 Ma.-% auf 5-6 Ma.-% an. Die Erdalkalioxid-Gehalte an CaO, MgO, SrO steigen ab der Verwendung einer 1 M NaOH-Lösung linear an. So ist beispielsweise ein Anstieg des CaO-Gehaltes von 19,5 Ma.-% bei einer 1 M NaOH-Lösung auf 25,6 Ma.-% bei einer 8 M Natriumhydroxid-Lösung zu beobachten. Mit der Zunahme der NaOH-Konzentration ist eine lineare Abnahme des Massenanteils an SiO<sub>2</sub> von 48 Ma.-% bei reinem VE-Wasser auf bis zu 40 Ma.-% bei einer 8 M NaOH-Lösung feststellbar. Der PbO-Gehalt von 30 Ma.-% bei reinem Wasser sinkt deutlich mit der Zunahme der Konzentration der NaOH-Lösung auf bis zu 0,7 Ma.-% ab einer 6 M Lösung. Der Massenverlust des Bleioxids ist bei der Verwendung von reinem VE-Wasser bei 5 % und steigt mit der Zugabe von NaOH auf 96 % bereits bei 1 mol/L und auf bis zu 99,6 % bei einer 8 M Konzentration der NaOH-Lösung an. Auch der Massenverlust an Siliziumdioxid ist bei reinem Wasser mit 9 Ma.-% sehr gering. Mit der Zugabe von NaOH steigt der Massenverlust auf 76 % bei einer bereits 1 M NaOH-Lösung an. Ohne die Zugabe von NaOH wird das Silikatglas-Netzwerk nicht ausreichend abgebaut, wodurch die Extraktion der Elementoxide aus dem Glas erschwert wird. Der Anteil an Netzwerkwandlern im Glas, wie Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O, ist zu gering um durch einen Ionenaustausch mit Wasser Hydroxid-Ionen freizusetzen, da der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases bei reinem Wasser mit 11 % und Blei-Extraktionsraten von 5 % sehr gering ist. Diese Gesamtmassenverluste sind nicht geeignet für eine Extraktion von Blei aus dem CRT-Glas. Durch die Verwendung einer 1 M NaOH steigt der Gesamtmassenverlust des Glases von 76 % mit der Blei-Extraktionsrate von 96,7 % an. Eine NaOH-Konzentration von 5 mol/L, erzielt mit einem Gesamtmassenverlust von 82 % eine Blei-Extraktionsrate von 99,3 % und somit eine Erhöhung der Pb-Extraktionsrate um 2,7 %. Bei einer 8 molaren NaOH-Lösung beträgt der Gesamtmassenverlust bereits 86 %, mit einer Blei-Extraktionsrate von 99,6 %. Im Vergleich zu einer 5 molaren NaOH-Lösung findet lediglich eine Erhöhung der Blei-Extraktionsrate um 0,3 % statt, wodurch der zusätzliche Eintrag von NaOH zur Extraktionslösung nicht sinnvoll ist. Eine NaOH-Konzentration von 5 mol/L ist sehr gut geeignet für eine Extraktion von Blei aus CRT-Altglas.

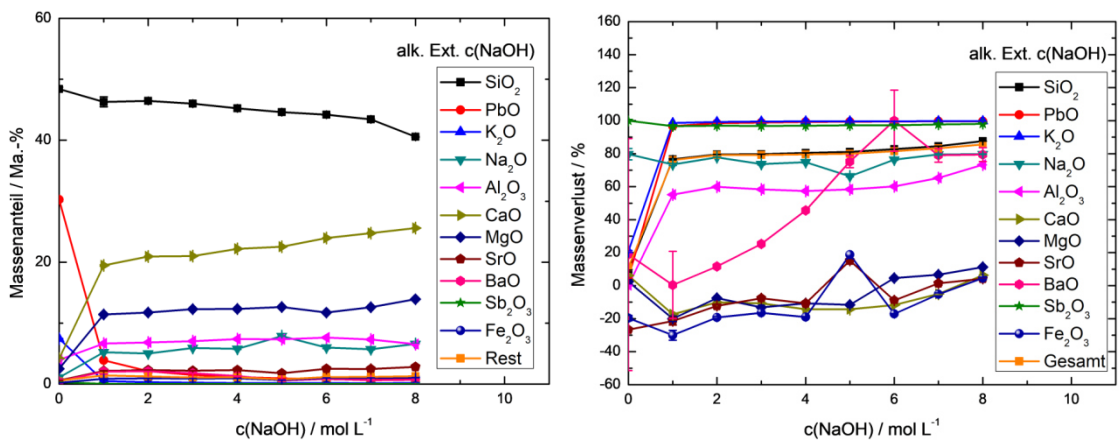


Abb. 4.18 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Durch die Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts der Proben mit steigenden NaOH-Konzentrationen ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche der Feststoffe zu erwarten. In Abb. 4.19 sind die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen für die Variation der NaOH-Konzentration dargestellt. Die Stickstoff-adsorptionsisothermen weisen erneut den Verlauf einer Typ II Isothermen auf.

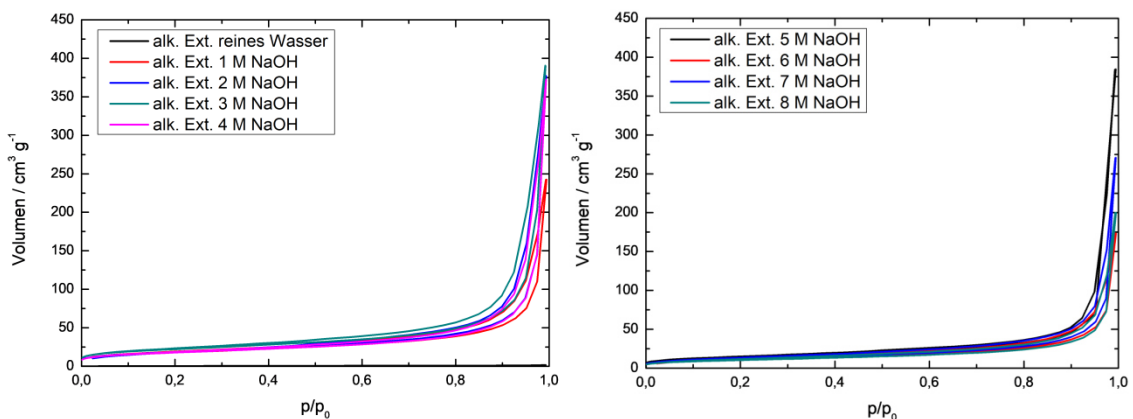


Abb. 4.19 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Der Einfluss der NaOH-Konzentration auf die BET-Oberfläche ist in Abb. 4.20 dargestellt. Mit der Einführung von NaOH in die wässrige Lösung steigt die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases auf  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einer 3 M NaOH-

Lösung an. Eine weitere Erhöhung der NaOH-Konzentration führt, wie erwartet, zu einer Abnahme der BET-Oberfläche auf 35 m<sup>2</sup>/g. Die hydrothermale Behandlung von CRT-Glas in reinem VE-Wasser führt zu Ausbildung von keiner Porosität.

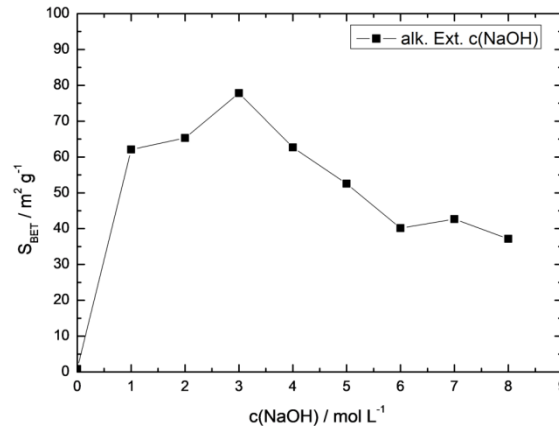


Abb. 4.20 Darstellung der BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit (m/V = 0,5 g/70 mL; d<sub>p,90</sub> = 54 μm; T = 180 °C; t = 8 h).

Mit der Abnahme der BET-Oberfläche ist ein Einfluss auf die durchschnittlichen Porendurchmesser  $d_p$ , die Porosität und das Porenvolumens zu erwarten, wobei die Ergebnisse in Tab. 4.4 zusammengefasst sind. Bei einer Extraktion des Glases in reinem Wasser sind die durchschnittlichen Porendurchmesser mit 60 nm deutlich geringer im Vergleich zu den mit NaOH-behandelten Gläsern ( $d_p$  zwischen 100 - 130 nm). Mit Zunahme der NaOH-Konzentration erfolgt zunächst ein Anstieg der Porosität und des Mesoporenvolumens und des Makroporenvolumens bis 4 mol/L auf 76 % bzw. 0,32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, sowie 1,14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und sinkt auf ein Niveau von 63 % bzw. 0,05 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 0,70 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 8 mol/L. Die optimalen Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einer Konzentration von 4 mol/L. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung erzielt eine Extraktion bei optimalen Extraktionsbedingungen von 5 mol/L geringere Mesoporenvolumina von 0,10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und Makroporenvolumina von 1,02 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei einer Porosität von 71 %. Die Extraktionsraten bei einer alkalischen Extraktion mit einer 4 M NaOH-Lösung liegen bei 99,1 % im Vergleich zu 99,2 % bei der Verwendung einer 5 M NaOH-Lösung. Auffällig ist, dass bei Konzentrationen über 4 mol/L werden die Mesoporenvolumina des Porensystems verhältnismäßig stärker gesenkt im Vergleich zum Makroporenvolumen. Diese

Abnahme ist durch die Auflösung der Porenwände mit einer Umwandlung der Meso- in Makroporen bzw. einer vollständigen Auflösung der Porenwände mit einer Zerstörung jeglicher Porosität zu begründen.

Tab. 4.4 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit (m/V = 0,5 g/70 mL;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

c(NaOH) mol L <sup>-1</sup>	durchschn. $d_p$ nm	Porosität %	$V_{\text{Poren}}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{Poren}}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	2 nm > $d_p$	2 nm > $d_p$	2 nm > $d_p$	50 nm > $d_p$
	< 1000 nm	< 1000 nm	< 50 nm	< 1000 nm
	alk. Ext.	alk. Ext.	alk. Ext.	alk. Ext.
	c(NaOH)	c(NaOH)	c(NaOH)	c(NaOH)
Reines Wasser	57	3	0,01	0,01
1	136	75	0,17	1,21
2	119	77	0,34	1,04
3	126	74	0,28	1,00
4	113	76	0,32	1,14
5	121	71	0,10	1,02
6	128	72	0,15	1,00
7	130	69	0,04	0,98
8	111	63	0,05	0,70

Exemplarisch sind die Quecksilberhistogramme des Glases bei einer hydrothermalen Behandlungstemperatur in reinem Wasser (links) und in 8 M NaOH (rechts) in Abb. 4.21 dargestellt. Das Histogramm der Probe mit reinem Wasser zeigt eine schwache Ausbildung von Makroporen auf.

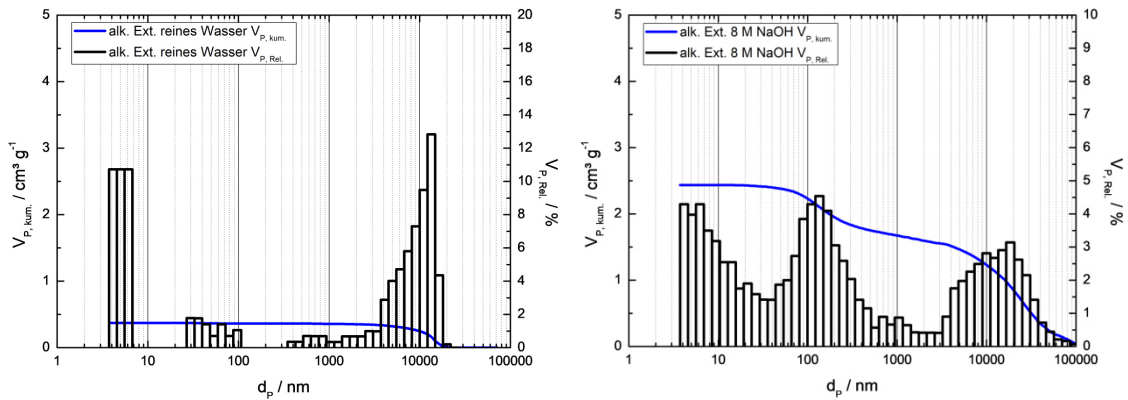


Abb. 4.21 Quecksilber-Histogramme des alkalisch-behandelten Glases bei einer Behandlung in reinem Wasser(links) und 8 M NaOH-Lösung (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Das Histogramm des mit NaOH-behandelten Glases hat eine multimodale PorengröÙeverteilung im Bereich des interpartikulären Volumens ( $d_p > 1000 \text{ nm}$ ), des Makroporensystems ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ).

Des Weiteren werden in Abb. 4.22 die Meso- und Makroporen mittels der BJH-PorengröÙeverteilung untersucht. Der zuvor beschriebene Anstieg des Porenvolumens und der BET-Oberfläche geht einher mit einer Zunahme der Mesoporen bis zu einer Natriumhydroxid-Konzentration von 2 - 3 M. Bei höheren Konzentrationen ist eine generelle Abnahme der Porosität beobachtbar.

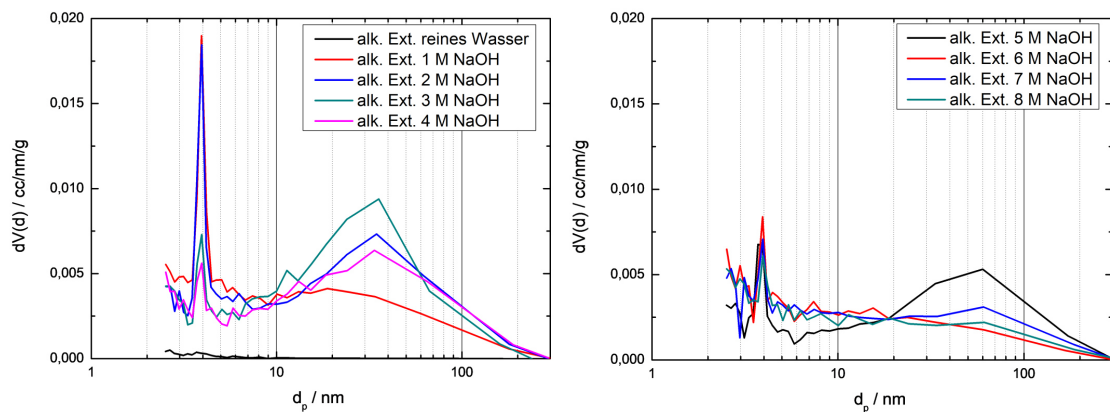


Abb. 4.22 BJH-PorengröÙeverteilung der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Behandlung in reinem Wasser(links) und 8 M NaOH-Lösung (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

In Abb. 4.23 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der behandelten Gläser bei reinem Wasser und einer NaOH-Konzentration von 7 mol/L dargestellt. Wie zuvor beschrieben ist bei dem Ausgangsglas nach einer hydrothermalen Behandlung in

VE-Wasser keine Ausbildung eines Porensystems beobachtbar. Das alkalisch-behandelte Glas bei einer NaOH-Konzentration von 7 mol/L zeigt die typische Schichtbildung mit ineinander verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln.

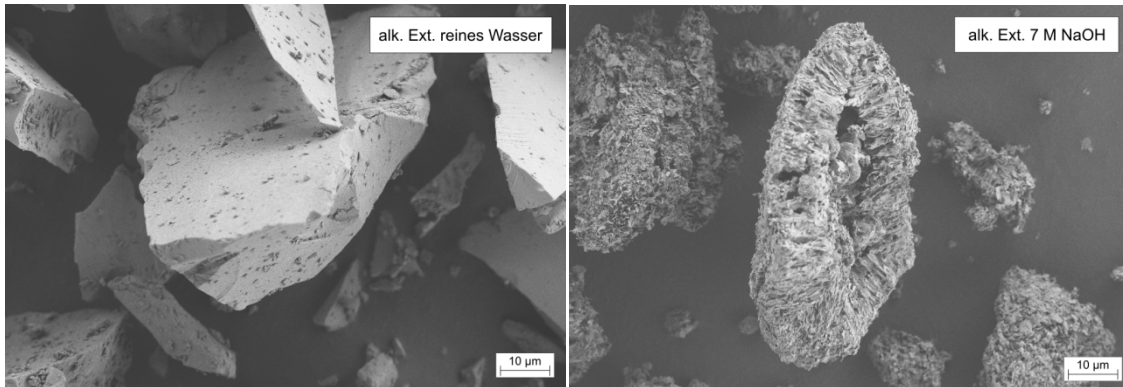


Abb. 4.23 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Behandlung in reinem Wasser(links) und 7 M NaOH-Lösung (rechts) mit  $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}; d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Von dem mit reinem Wasser-behandelte Glas ist das Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.24 dargestellt. Das Diffraktogramm ist typisch für amorphe Systeme und zeigt keine Anzeichen für die Ausbildung eines kristallinen Systems im Vergleich zum Diffraktogramm der alkalisch-behandelten Materials bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.9, rechts) auf.

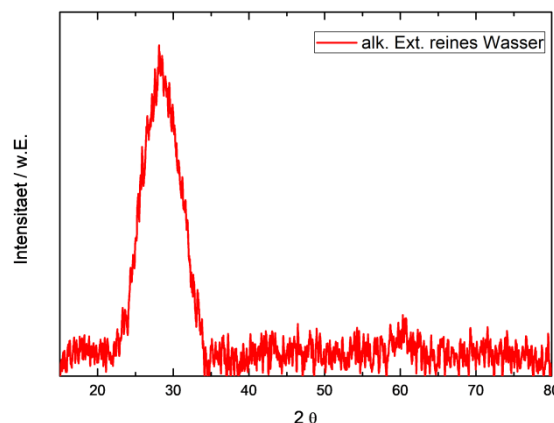


Abb. 4.24 Röntgendiffraktogramme des extrahierten Gläses nach einer Behandlung in reinem Wasser mit  $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}; d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

#### 4.2.4 Einfluss des Masse zu Volumenverhältnisses

Neben der Konzentration der NaOH-Lösung auf die Extraktionsraten von Blei aus den CRT-Altgläsern beeinflusst das Masse(Glas) zu Volumen(Lösung) Verhältnis Reaktionen und Lösungsprozesse aus der Glasmatrix deutlich, wodurch dieser Parameter ebenfalls sehr bedeutsam für ein Up-Scaling dieses Verfahrens ist.<sup>[161],[162],[163]</sup> Die Beschreibung des Einflusses einer Variation der Masse(Glas) zum Volumen(Lösungsmittel)-Verhältnis auf das Blei-Extraktionsverhaltens, in dieser Arbeit, findet innerhalb des Bereichs von 0,45 g/70 mL - 10 g/70 mL statt. Für alle Versuche in diesem Teilkapitel sind die Extraktionsparameter wie die Konzentration der NaOH mit 5 mol/L, die Partikelgröße ( $d_{p,90}$ ) mit 54  $\mu\text{m}$ , sowie die Extraktionszeit von 8 h und die Extraktionstemperatur von 180 °C konstant.

In Abb. 4.25 sind die Ergebnisse der alkalisch-behandelten Gläser bei einem m/V-Verhältnis von 0,45 g/70 mL(6,4 g/L) - 10 g/70 mL(143 g/L) auf den Elementoxid-spezifischen Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) dargestellt. Der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  sinkt mit steigenden m/V-Verhältnissen von beispielsweise 45 Ma.-% bei einem m/V-Verhältnis von 6,4 g/L auf 34 Ma.-% bei einem m/V-Verhältnis von 143 g/L. Der  $\text{Na}_2\text{O}$  Massenanteil steigt deutlich von 4,3 Ma.-% auf bis zu 31 Ma.-% bei einem m/V-Verhältnis von 71 g/L an. Der PbO-Gehalt und der  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt des alkalisch-behandelten Glases steigen mit steigenden m/V-Verhältnissen von 0,9 Ma.-% bzw. 0,1 Ma.-% bei 6,4 g/L auf bis zu 20,5 Ma.-% bzw. 5,2 Ma.-% bei 143 g/L. Erdalkalioxid-Gehalte an CaO, MgO, SrO und BaO nehmen mit steigenden m/V-Verhältnissen konstant ab. Der CaO-Gehalt der Probe nimmt von beispielsweise 23,8 Ma.-% bei 6,4 g/L auf 7,3 Ma.-% bei 143 g/L ab. Mit steigenden m/V-Verhältnissen ist eine lineare Abnahme des Massenverlustes bei fast allen untersuchten Elementoxiden feststellbar. Die Löslichkeit der Elementoxide in der NaOH-Lösung ist begrenzt. Je mehr Elementoxide zur Lösung vorliegen desto weniger Elemente können relativ zum Lösungsmittel-Volumen in der Lösung gelöst werden, wodurch der Massenverlust abnimmt. Bei  $\text{Na}_2\text{O}$  ist die Abnahme des Massenverlusts nicht linear und zeigt ab m/V-Verhältnis von 21,4 g/L sogar einen deutlichen, negativen Massenverlust von bis zu -300 % an. Ab einem Masse(Glas) zu Volumen(Lösung) Verhältnis von 21,4 g/L werden zusätzliche Na-Ionen aus der Lösung auf der Oberfläche des hydrothermal-behandelten Feststoffs abgeschieden. Der Massenverlust an Bleioxid und Siliziumdioxid ist zwischen 99,3 % bzw 81,3 %

bei geringen m/V-Verhältnissen und 50 % bzw. 49 Ma.-% bei hohen m/V-Verhältnissen. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases sinkt von 80,7 % auf bis zu 30,3 % deutlich ab. Bei Erhöhungen der Bleiglas-Menge wie etwa 1,0 g/70 mL, 2,0 g/70 mL, 4,0 g/70 mL und 8,0 g/70 mL sinkt die Blei-Extraktionsrate auf 98,3 %, 95,3 %, 84,6 % und 57,3 % bei einem Gesamtmassenverlust des Glases von 73,0 %, 69,1 %, 48,6 % und 31,5 %. Das Verhältnis von 0,5 g/70 mL erzielt sehr hohe Blei-Extraktionsraten von 99,3 % bei einem Gesamtmassenverlust von 79,9 %. Für höhere Extraktionsraten an Elementoxiden in der NaOH-Lösung sollten daher geringere m/V-Verhältnisse gewählt werden. Die zusätzliche Aufnahme von Na<sub>2</sub>O aus der Extraktions-Lösung ist in keiner, der in Kapitel 2.3 beschriebenen, Veröffentlichungen erwähnt. Jedoch kann die deutlich geringere Pb-Extraktionsrate von YAO et al. mit 85,8 % durch ein höheres Feststoff zu Lösungsmittelverhältnis von 1:8 erklärt und anhand der in Abb. 4.25 dargestellten Elementoxid-spezifischen Massengehalte nachvollzogen werden.<sup>[192]</sup>

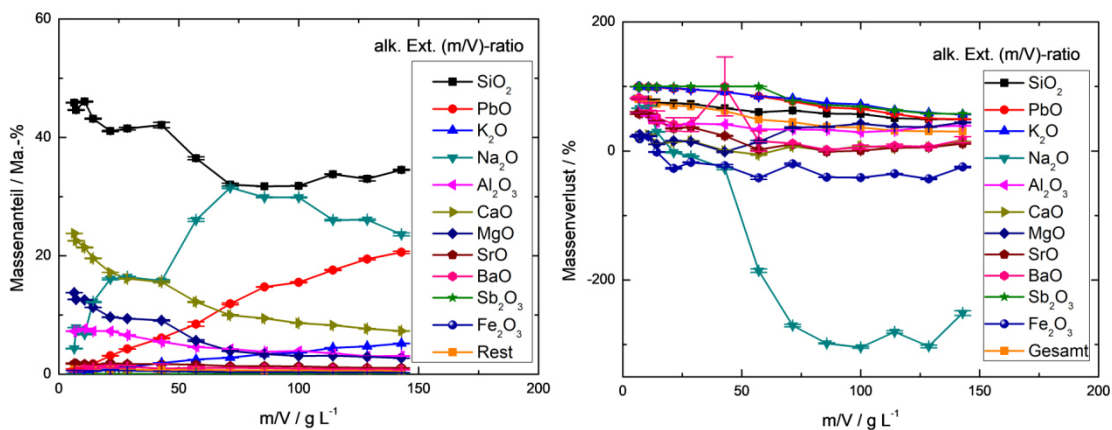


Abb. 4.25 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit ( $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Bei steigenden m/V-Verhältnissen ist ein deutlicher Anstieg des Na<sub>2</sub>O Gehalts und eine Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Gehalts der Proben zu beobachten. Die Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Massenanteils ist jedoch nicht durch eine Erhöhung des SiO<sub>2</sub>-Massenverlustes, also dem tatsächlichen Herauslösen von Silikat-Ionen in die Extraktionslösung, begründet. Vielmehr ist die Abscheidung einer unporösen Natrium-Spezies durch den negativen Massenverlust von bis zu -300 % zu vermuten. Durch die

Abscheidung einer unporösen Spezies ist ein deutlicher, negativer Einfluss auf die spezifische Oberfläche und das Porensystem der Feststoffrückstände zu erwarten.

Zunächst sind die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen bei einer Variation des m/V-Verhältnisses in Abb. 4.26 dargestellt. Die Stickstoffadsorptionsisothermen aller Proben weisen, wie zuvor, den Verlauf einer Typ II Isothermen auf.

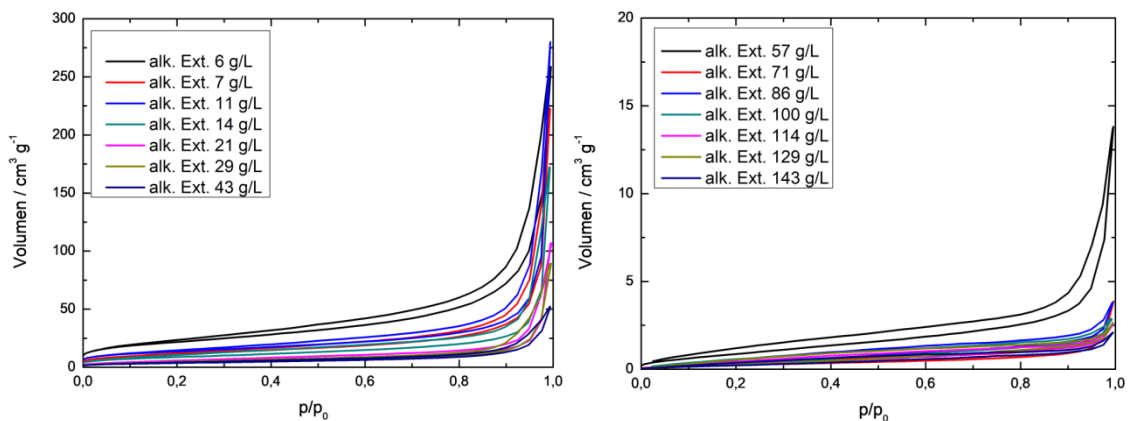


Abb. 4.26 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit ( $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Ausgehend von den Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen werden die BET-Oberflächen berechnet, welche für die Variation des m/V-Verhältnisses, in Abb. 4.27 dargestellt sind.

Wie erwartet, nehmen die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases deutlich von  $78 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Mit steigenden Masse(Glas) zu Volumen(NaOH-Lösung)Verhältnissen ist ab  $71 \text{ g/L}$  keine Porosität mehr feststellbar. Mit der Zunahme des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalts und der Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts der Feststoffe bei steigenden m/V-Verhältnissen scheint eine Blockade des Porensystems zu stattzufinden.

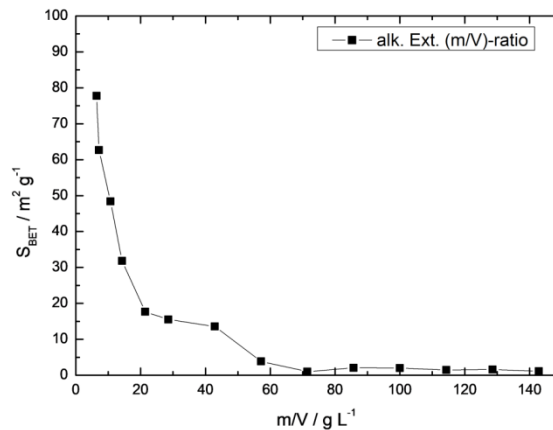


Abb. 4.27 Porenvolumen (links) und BET-Oberfläche (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ .

Die vermutete Blockade des Porensystems geht einher mit den Ergebnissen des durchschnittlichen Porendurchmessers  $d_p$ , der Porosität und des Porenvolumens in Tab. 4.5. Die durchschnittlichen Porendurchmesser sind auf einem konstanten Niveau von 100 - 130 nm bis zu einem m/V-Verhältnis von 14 g/L und fallen auf ein Niveau von 45 - 80 nm.

Analog zu dem Verlauf der spezifischen Oberfläche ist eine kontinuierliche Abnahme der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens von 74 % bzw.  $0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bis zu einem m/V-Verhältnis von 57 g/L zu beobachten. Bei höheren Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnissen sind hingegen keine Porosität und kein Porenvolumen mehr feststellbar. Die optimalen Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einem Masse zu Volumenverhältnis von 6-7 g/L, welches auch den optimalen Bedingungen für die Blei-Extraktion entspricht. Bei höheren Masse- zu Volumenverhältnissen werden die Makro- und Mesoporen durch Abscheidungen blockiert. Bei einer Blockade des Porensystems kann auch keine vollständige Extraktion von Blei stattfinden, wodurch die optimalen Einstellungen für die Extraktionsrate an Blei, der spezifischen Oberfläche, der Porosität und des Porenvolumens identisch sind.

Tab. 4.5 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ; bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

m/V-ratio	durchschn. $d_p$	Porosität	$V_{\text{Poren}}$	$V_{\text{Poren}}$
$\text{g L}^{-1}$	nm	%	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$50 \text{ nm} > d_p$
	$< 1000 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$	$< 50 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$
	durchschn. $d_p$	Porosität	$V_{\text{Poren}}$	$V_{\text{Poren}}$
6	119	74	0,19	1,13
7	129	70	0,11	0,93
11	136	72	0,15	1,00
14	118	60	0,09	0,60
21	95	46	0,10	0,29
29	104	35	0,06	0,18
43	107	35	0,08	0,16
57	104	10	0,01	0,04
71	47	4	0,00	0,02
86	84	14	0,04	0,03
100	79	6	0,01	0,2
114	64	3	0,01	0,01
129	46	8	0,03	0,01
143	79	4	0,03	0,02

Exemplarisch ist das Quecksilberhistogramm des Glases bei einem m/V-Verhältnis von 143 g/L in Abb. 4.28 dargestellt. Das Histogramm für diese Probe zeigt lediglich eine sehr schwache Ausbildung von Meso- bzw. Makroporen auf. Der Großteil des Volumens ist im Bereich des interpartikulären Volumens ( $d_p > 1000 \text{ nm}$ ), welches nicht in die Berechnung der Porosität und des Porenvolumens eingegangen ist.

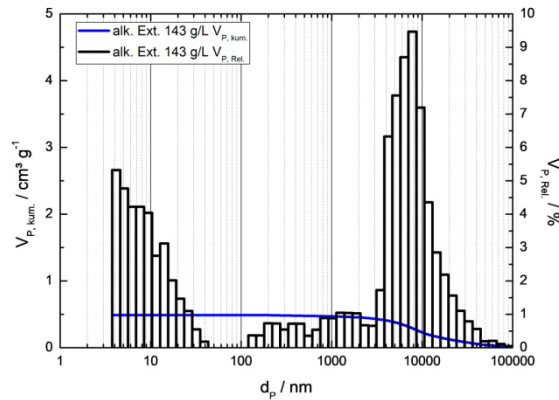


Abb. 4.28 Quecksilber-Histogramm des alkalisch-behandelten Glases bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 143 g/L mit  $(c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}; d_{p,90} = 54 \mu\text{m}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Die BJH-Porengrößenverteilungen in Abb. 4.29 zeigen ähnlich zur Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens eine klare Abnahme in allen Porendurchmessern mit steigenden m/V-Verhältnissen.

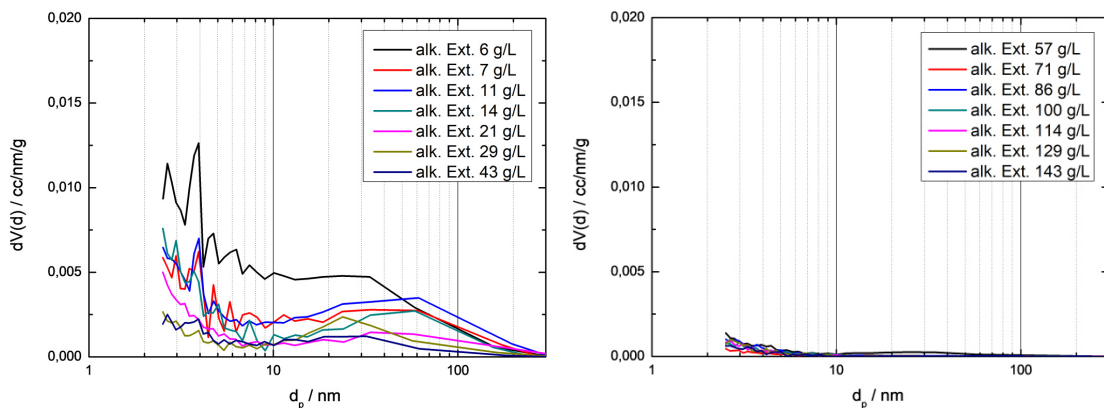


Abb. 4.29 BJH-Porengrößenverteilungen der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit  $(c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}; d_{p,90} = 54 \mu\text{m}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

In Abb. 4.30 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der alkalischen Gläser bei einem m/V-ratio von 71 g/L und 143 g/L dargestellt. Die Probe bei einem m/V-Verhältnissen von 71 g/L zeigt die, in den vorherigen Kapiteln beschriebene, typische Schichtbildung, wobei die ineinander verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln nicht mehr erkennbar sind. In den Aufnahmen ist keine Porosität mehr zu erkennen.

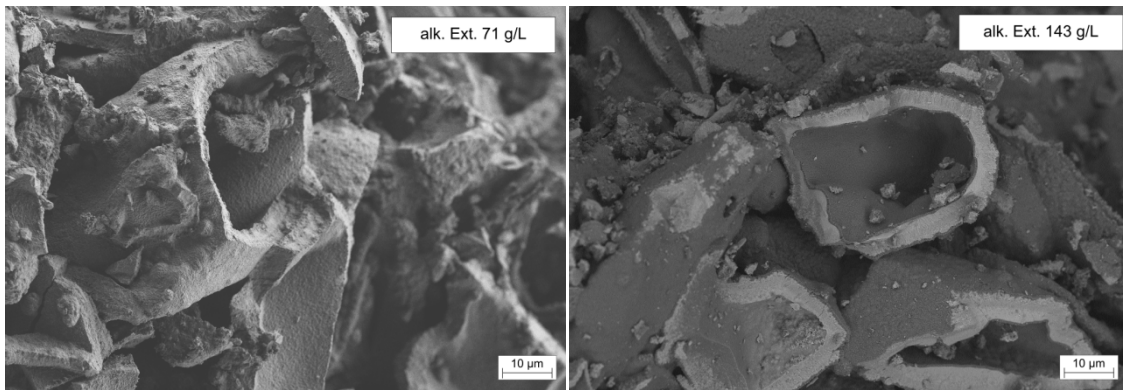


Abb. 4.30 REM-Aufnahmen der alkalisch-behandelten Gläser einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 71 g/L (links) und 143 g/L (rechts) mit  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Das REM-Bild bei 143 g/L wurde mittels Rückstreudetektor aufgenommen und zeigt, dass eine hohe Rückstreuung innerhalb des Schichtmaterials, bedingt durch hohe Bleioxid-Gehalte, beobachtbar ist. An der äußeren und inneren Oberfläche der Hohlkugel befindet sich eine Schicht mit geringer Rückstreuung. Mittels EDX-Untersuchungen wurde ein hoher Natrium-Gehalt dieser Schicht festgestellt. Das Porensystem wird durch die Ablagerung einer Natrium-Spezies blockiert, wodurch die weitere Extraktion von Blei aus den CRT-Gläsern verhindert wird.

Zur Aufklärung der Struktur der abgelagerten Natrium-Spezies ist das Röntgendiffraktogramm bei einem m/V-Verhältnissen von 143 g/L in Abb. 4.31 dargestellt. Die Probe bei 143 g/L weist, wie im vorherigen Teilkapitel beschrieben, die Calcit-Spezies und eine Dolomit-Spezies auf. Zusätzlich zeigte die Probe Reflexe, welche mit dem Referenzdiffraktogrammen von Thermonatrit, einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Spezies, übereinstimmt. Die zuvor beobachtete Schicht ist eine Natriumcarbonatschicht, welche sich sowohl auf der Innenseite als auch Außenseite der Hohlkugel gebildet hat. Die Carbonat-Ionen sind durch Verunreinigungen des verwendeten Natriumhydroxids (Tab. 3.1) und durch die Herstellung der Lösung mit der Aufnahme von  $\text{CO}_2$  aus der Luft erklärbar. Im Vergleich zu dem Diffraktogramm bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.9, rechts) ist zwischen 25 und  $32 \text{ } 2\Theta$  ist bei der Probe bei ein leicht ausgeprägtes amorphes Halo zu sehen, welches mit einer unvollständigen Extraktion des Glases begründbar ist.

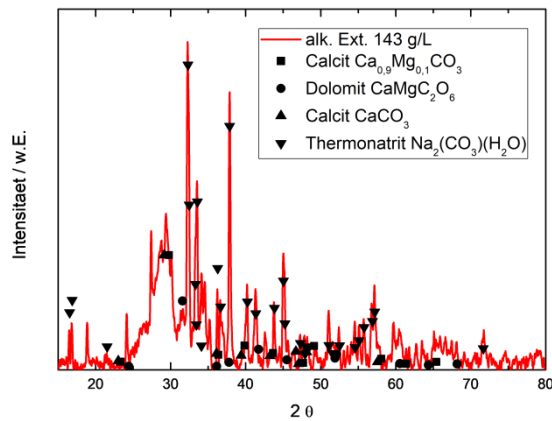


Abb. 4.31 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser bei m/V-ratios von 143 g/L mit  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ .

#### 4.2.5 Einfluss der Partikelgröße

Nach WOOD und BALCHERE laufen die Extraktionsprozesse von Blei aus bleihaltigen Silikat-Glas an der Oberfläche des Glases durch die Einstellung eines komplexen Gleichgewichts des Konzentrationsgradienten aus dem Glas-Inneren bis zur Extraktions-Lösung ab.<sup>[161]</sup> Eine mechano-chemischen Aktivierung mit einer Erhöhung der Oberfläche führt wie in den, in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschriebenen Extraktionsverfahren zu hohen Extraktionsraten von beispielsweise 97 %.<sup>[43]</sup> Eine Erhöhung bzw. Verringerung der Glas-Oberfläche, durch eine Variation der Glas-Partikelgröße müsste damit einen deutlichen Einfluss auf das Pb-Extraktionsverhalten aufweisen.

In Abb. 4.32 sind die Ergebnisse der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgrößen  $d_{p,90}$  zwischen  $54 - 382,5 \mu\text{m}$  auf den Elementoxid-spezifischen Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) dargestellt. Die Extraktionsparameter für alle Versuche in diesem Teilkapitel mit der Konzentration der NaOH mit  $5 \text{ mol/L}$ , der Partikelgröße ( $d_{p,90}$ ) mit  $54 \mu\text{m}$ , als auch der Extraktionszeit von  $8 \text{ h}$  und der Extraktionstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  sind konstant. Der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{PbO}$  ist auf einem konstanten Niveau von  $44 - 45 \text{ Ma.-%}$  bzw.  $1,0 - 1,5 \text{ Ma.-%}$ . Auch die Alkalioxid-Gehalte wie  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  bleiben bei der Variation der Partikelgrößen von  $54 - 382,5 \mu\text{m}$  konstant bei  $0,1 - 0,3 \text{ Ma.-%}$  bzw.  $4 - 6 \text{ Ma.-%}$ . Der Erdalkalioxid-Gehalt an beispielsweise  $\text{CaO}$  steigt leicht von  $24 \text{ Ma.-%}$  bei  $54 \mu\text{m}$  auf  $26 \text{ Ma.-%}$  bei  $382,5 \mu\text{m}$  an. Die sprunghaftigen Veränderungen der Massenverluste an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  sind mit deren geringen Massenanteilen von  $0,5 - 1 \text{ Ma.-%}$ ,  $2,2 - 2,6 \text{ Ma.-%}$  und  $0,7 - 1,7 \text{ Ma.-%}$  und mit Inhomogenitäten in

den verwendeten Gläsern zu erklären. Der Massenverlust an Bleioxid und Siliziumoxid, sowie der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases sind mit 99,1 - 99,8 %, 80,0 - 80,6 % und 79,2 - 79,3 % konstant bei einer Erhöhung der Partikelgrößen. Bei größeren Partikelgrößen ist im Verhältnis die äußere Oberfläche zu dem Volumen der Glaspartikel geringer bei vergleichsweise kleinen Partikelgrößen. Die alkalische Extraktion des CRT-Glases findet ausschließlich an der Oberfläche der Glaspartikel statt, wodurch eine unvollständige Extraktion der Glaspartikel zu erwarten ist. Entgegen aller Erwartungen hat die Partikelgröße, in dem untersuchten Bereich, keinen nennenswerten Einfluss auf die Extrahierbarkeit der Elementoxide des verwendeten CRT-Funnel-Glases. In dem untersuchten Bereich von Partikelgrößen  $d_{p,90}$  von  $57 \mu\text{m}$  bis  $457 \mu\text{m}$  sind keine Unterschiede feststellbar.

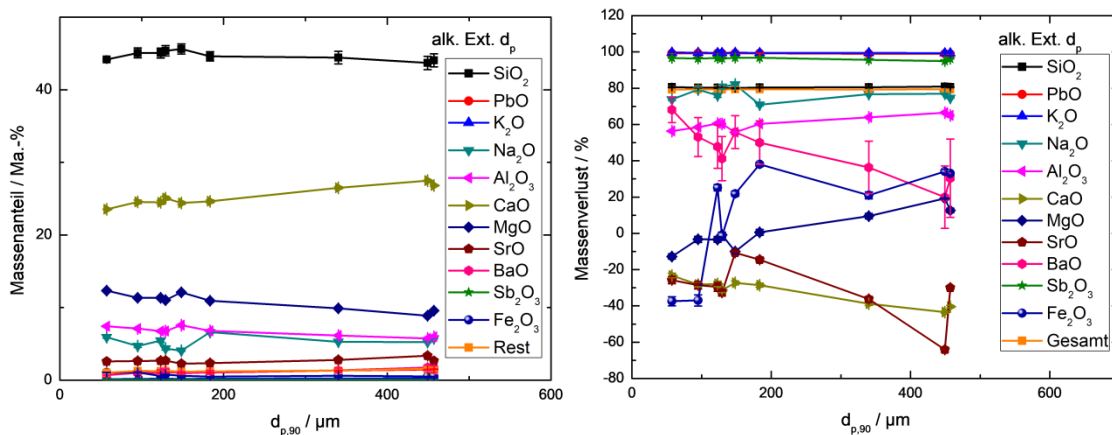


Abb. 4.32 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  zwischen  $57 \mu\text{m}$  bis  $456 \mu\text{m}$  mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die Variation der Partikelgröße hatte keinen Einfluss auf die Extrahierbarkeit des Bleis aus dem CRT-Altglas. Die Gehalte an  $\text{SiO}_2$  werden durch steigende Partikelgrößen nicht negativ beeinflusst, wodurch kein Einfluss auf die spezifische Oberfläche und die Ausbildung eines Porensystems zu erwarten sind. In Abb. 4.33 ist der Einfluss einer Variation der Partikelgröße auf die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen dargestellt. Die Stickstoff-Adsorptionsisothermen der Proben weisen den Verlauf einer Typ II Isothermen auf.

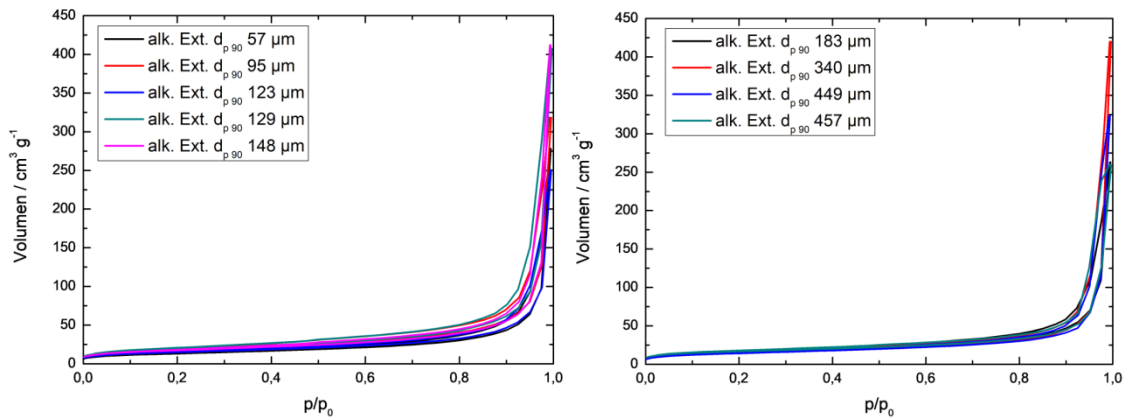


Abb. 4.33 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  zwischen  $57 \mu\text{m}$  bis  $456 \mu\text{m}$  mit  $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}; c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Der Einfluss der Partikelgröße auf die BET-Oberfläche ist in Abb. 4.34 dargestellt. Die BET-Oberflächen des alkalisch-behandelten Glases schwanken im untersuchten Bereich zwischen  $45 - 65 \text{ m}^2/\text{g}$ . Entsprechend der Erwartungen, hat die Partikelgröße, in dem untersuchten Bereich, keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche des alkalisch-behandelten CRT-Glases.

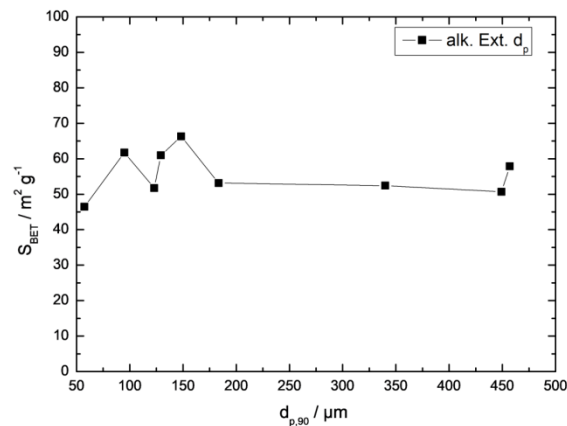


Abb. 4.34 BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  zwischen  $57 \mu\text{m}$  bis  $456 \mu\text{m}$  mit  $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}; c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Zur Überprüfung des Einflusses der Partikelgröße auf die textuellen Eigenschaften wurden die durchschnittlichen Porendurchmesser  $d_p$ , die Porosität und das Porenvolumens mittels Quecksilberintrusionsmessung bestimmt und in Tab. 4.6 zusammengefasst. Der durchschnittlichen Porendurchmesser fluktuiert auf einem Niveau von  $100 - 130 \text{ nm}$  bis zu einem  $d_{p,90}$  von  $184 \mu\text{m}$  und fällt auf ein Niveau

von 68 nm. Entsprechend zum Verlauf der spezifischen Oberfläche bleibt die Porosität der Proben auf einem konstanten Niveau von 68 - 75 %. Mit dem Anstieg der verwendeten Partikelgröße ist eine Zunahme des Mesoporenvolumens von  $0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $57 \mu\text{m}$  auf  $0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $457 \mu\text{m}$  bei einer gleichzeitigen Abnahme des Makroporenvolumens von  $1,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $57 \mu\text{m}$  auf  $0,78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $457 \mu\text{m}$  zu beobachten. Die optimalen Bedingungen für die Blei-Extraktion sind bei einer Partikelgröße von  $57 \mu\text{m}$  bei einer Extraktionsrate von 99,2 %. Selbst bei hohen Partikelgrößen von  $457 \mu\text{m}$  ist eine Extraktionsrate von 98,9 % feststellbar. Es gibt keine optimalen Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen in dem untersuchten Bereich der Partikelgrößen. Die spezifische Oberfläche ist mit  $50 - 60 \text{ m}^2/\text{g}$  ähnlich zu den Porositäten von 68 - 75 % im untersuchten Bereich relativ konstant. Die Zunahme des Mesoporenvolumens und die gleichzeitige Abnahme des Makroporenvolumens haben scheinbar keinen Einfluss auf die Porosität oder spezifische Oberfläche zu haben. Die Mesoporen haben eine höhere Oberfläche im Verhältnis zum Hohlräumvolumen im Vergleich zu Makroporen. Bei einem Anstieg des Mesoporenvolumens ist selbst bei einer gleichzeitigen Abnahme des Makroporenvolumens ein Anstieg der spezifischen Oberfläche zu erwarten. Ein Anstieg der spezifischen Oberfläche mit steigenden Partikelgrößen ist jedoch nicht feststellbar. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, finden zwei Prozesse während der hydrothermalen Behandlung gleichzeitig statt: Die Bildung eines Porensystems durch die Extraktion von Blei aus dem CRT-Altglas und die Umwandlung des Porensystems durch beispielsweise das Wachstum von porösen kristallinen Schichten (siehe Abb. 4.8). Durch die hohen Bleiextraktionsraten in dem untersuchten Bereich scheint die Bildung des Porensystems durch Extraktion abgeschlossen zu sein. Jedoch scheint die zeitliche Verzögerung bei der Extraktion der großen Partikel die Umwandlung des Porensystems durch das noch nicht abgeschlossene Kristallwachstum der Schichtstrukturen abgeschlossen zu sein. Warum dennoch kein Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Proben erkennbar ist, kann mit den vorhandenen Daten nicht eindeutig geklärt werden.

Tab. 4.6 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser bei Partikelgröße  $d_{p,90}$  zwischen  $57 \mu\text{m}$  bis  $456 \mu\text{m}$  mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

$d_{p,90}$ $\mu\text{m}$	durchschn. $d_p$ nm	Porosität %	$V_{\text{Poren}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{Poren}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$50 \text{ nm} > d_p$
	$< 1000 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$	$< 50 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$
	alk. Ext. $d_p$	alk. Ext. $d_p$	alk. Ext. $d_p$	alk. Ext. $d_p$
57	113	68	0,14	1,03
95	133	72	0,17	0,99
123	112	72	0,26	1,02
129	125	74	0,20	1,18
148	123	75	0,19	0,95
184	137	72	0,19	0,98
340	95	72	0,20	0,95
449	67	72	0,30	0,87
457	68	72	0,25	0,78

Der Einfluss der Partikelgröße auf die durchschnittlichen Porendurchmesser ist exemplarisch anhand des Quecksilberhistogramms des Glases mit einem Partikeldurchmesser von  $183 \mu\text{m}$  in Abb. 4.35 dargestellt. Das Histogramm zeigt eine multimodale Porengrößenverteilung, wobei ein deutlicher Anstieg des Porenvolumen im makroporösen Bereich im Vergleich zu Abb. 4.6 feststellbar ist.

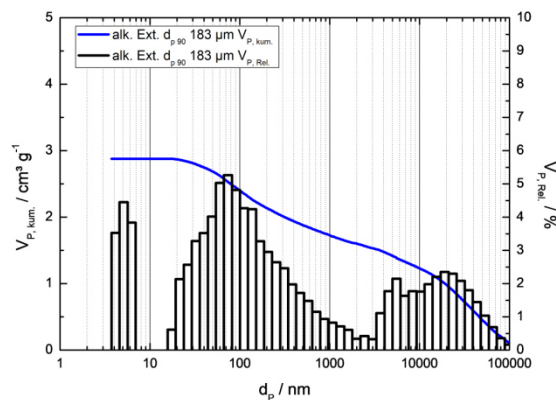


Abb. 4.35 Quecksilber-Histogramm des alkalisch-behandelten Glases bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  von  $183 \mu\text{m}$  mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Zusätzlich zum Quecksilber-Histogramm wurde auch die BJH-Porengrößenverteilung für die Proben bestimmt, welche in Abb. 4.36 dargestellt ist. Bei der BJH-Porengrößenverteilung werden jedoch die Makroporen des Feststoffes nicht komplett erfasst, wodurch der beobachtet Anstieg im makroporösen Bereich nicht nachvollzogen werden kann. Beide Methoden gehen bei der Berechnung der Porendurchmesser von zylindrischen Poren aus. Da, wie in Abb. 4.37 zusehen ist, keine zylindrischen Poren vorliegen, weisen die Messwerte bei der Darstellung der BJH-Porengrößenverteilung und der Quecksilber-Histogrammen einen geringen Fehler auf. Die BJH-Porengrößenverteilung ist in dieser Arbeit als komplementäre Methode zur Untersuchung der Mesoporen zu Verstehen.

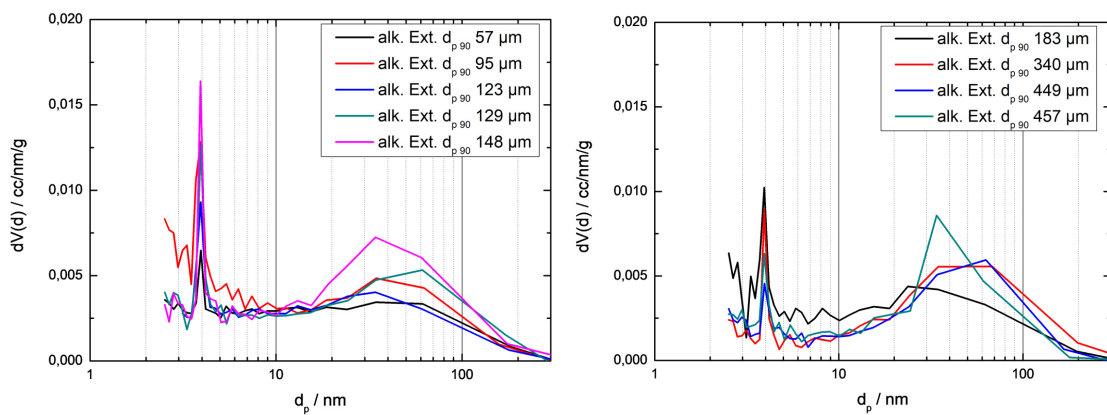


Abb. 4.36 BJH-Porengrößenverteilungen der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  zwischen  $57 \mu\text{m}$  bis  $456 \mu\text{m}$  mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

In Abb. 4.37 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Glas-Partikelgröße  $d_{p,90}$  von  $148 \mu\text{m}$  bzw.  $183 \mu\text{m}$  dargestellt. Das extrahierte Glas bei einer Partikelgröße von  $148 \mu\text{m}$  zeigt die typische Schichtbildung mit ineinander verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln. Die Form der porösen Schicht entspricht der Ausgangsform der verwendeten Glaspartikel. In der REM-Aufnahme bei einer Partikelgröße von  $183 \mu\text{m}$  ist der Querschnitt eines sphärischen Lamellenpartikels zu erkennen. Diese Partikel sind durchgängig aus lamellenartigen Schichten aufgebaut, welche vorallem im Inneren bzw. dem Zwischenraum der Plättchen-Schicht strukturtypische Elemente sind.

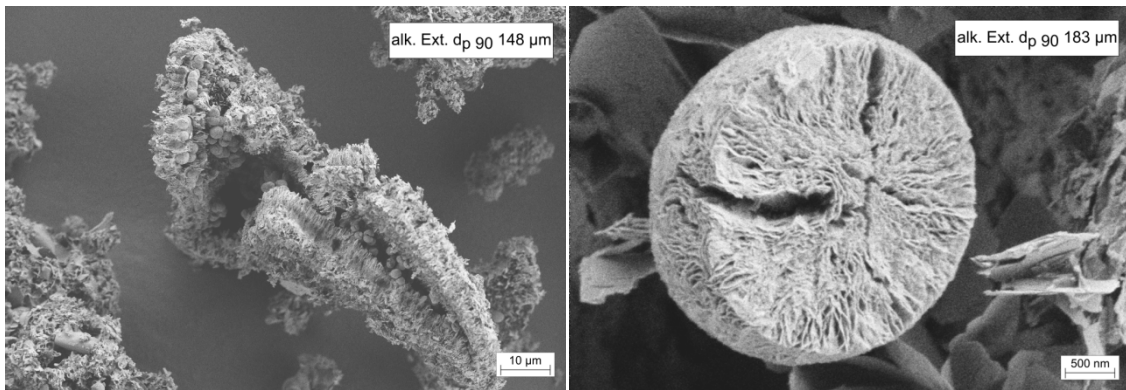


Abb. 4.37 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  von  $148 \mu\text{m}$  bis  $183 \mu\text{m}$  mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Das Röntgendiffraktogramm des extrahierten Glases bei einer Partikelgröße von  $148 \mu\text{m}$  in Abb. 4.38 dargestellt. Die Reflexe des kristallinen Systems stimmen mit Referenzdiffraktogrammen von drei Calcit-Spezies und einer Dolomit-Spezies überein, wobei jedoch, auf Grund der verfügbaren Daten, keine klare Zuordnung der Reflexe zu strukturtypischen Elementen aus Abb. 4.37 möglich ist. Im Vergleich zu dem Diffraktogramm bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.9, rechts) sind keine Unterschiede zu erkennen. Eine Erhöhung der Partikelgröße während der alkalischen Extraktion hat keinen Einfluss auf das kristalline System.

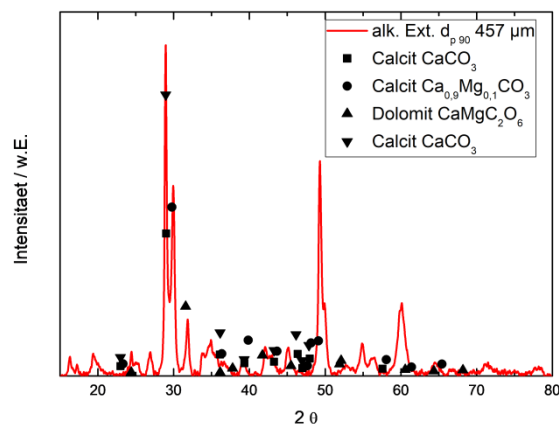


Abb. 4.38 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Partikelgröße  $d_{p,90}$  von  $457 \mu\text{m}$  mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

#### 4.2.6 Zusammenfassung der Parametervariation für die alkalische Extraktion von bleihaltigen Altgläsern

In diesem Teilkapitel wird der Einfluss der Parameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis (oder in der Kurzform m/V-ratio), sowie der NaOH-Konzentration und Partikelgröße auf die stofflichen Eigenschaften, wie der Bleiextraktionsrate, und textuelle Eigenschaften wie der BET-Oberfläche, der Porosität und des Porenvolumens zusammengefasst. Als optimale Extraktionsbedingungen für die hydrothermale Behandlung werden *0,5 g eines 54  $\mu\text{m}$  ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei 180 °C für 8 h* behandelt. Ausgehend von diesem Punkt variieren die Reaktionszeiten zwischen 1 h bis 24 h, die Reaktionstemperaturen von 100 °C bis 220 °C, die Konzentration der NaOH-Lösung in einem Bereich von reinem Wasser bis 8 M, das m/V-ratio von 0,45 g/70 mL(6,4 g/L) - 10 g/70 mL(143 g/L) und die Glas-Partikelgröße  $d_{p,90}$  von 57 bis 457  $\mu\text{m}$ .

Zunächst wird der Einfluss der Extraktionsparameter auf die Blei-Extraktionsraten aus dem CRT-Glas betrachtet. Zu Beginn der Extraktion reagiert die silikatische CRT-Glas-Oberfläche mit der NaOH-Lösung, wodurch weitere Elementoxide im Inneren des Glases mit der Extraktionslösung reagieren und in die Extraktionslösung übergehen. So steigt der Masseverlust bei  $\text{SiO}_2$  von 21,9 % nach einer Extraktionszeit von 1 h auf 81 % nach 24 h. Die Bleiextraktionsraten bzw. der Massenverlust an PbO steigt von 3,3 % nach einer 1 h auf 99,2 % bei 8 h Behandlungszeit deutlich an, wobei eine Erhöhung der Extraktionszeit auf 12 h, 16 h bzw. 24 h nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Pb-Extraktionsrate auf 99,4 % führt. Die optimale Extraktionszeit für die alkalische hydrothermale Extraktion von Pb aus dem CRT-Glas ist mit 8 h mehr als ausreichend für eine sehr hohe Extraktionsrate von 99,2 % bei einem Gesamtmasseverlust des CRT-Glases von 79,2 %. Der Einfluss der Extraktionszeit auf die Extraktionsraten von Blei ist sehr hoch. Der Einfluss des Extraktionsparameters der Extraktionszeit auf die textuellen Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche oder dem Porenvolumen ist ebenfalls sehr hoch. Beispielsweise steigt die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases bis zu einer Behandlungszeit von 5 h auf 80  $\text{m}^2/\text{g}$  an und sinkt ab einer Extraktionszeit von 12 h auf ein konstantes Niveau von 50  $\text{m}^2/\text{g}$  ab. Die Porosität

und das Meso- und Makroporenvolumen nehmen zunächst bis zu einer Behandlungszeit von 6 h auf 76 % bzw.  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  zu und sinken leicht auf ein Niveau von 74 % bzw.  $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei einer Extraktionszeit von 24 h. Die optimalen Einstellungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei 4 - 6 h Extraktionszeit. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist in diesem Bereich keine nennenswerte, sprunghafte Veränderung der Probenzusammensetzung festzustellen. Die Extraktionsrate von Blei erhöht sich auf insgesamt 97,6 % nach 4 h Extraktionszeit, welches gleichzeitig die höchsten Werte der spezifischen Oberfläche mit  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , der Porosität mit 74 % und des Porenvolumens mit  $1,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ) ist. Nach 8 h sind insgesamt 99,2 % des Bleis aus dem bleihaltigen Altglas extrahiert, bei einer zeitgleichen Abnahme der spezifischen Oberfläche auf  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  und des Porenvolumens auf  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ). Durch den raschen Anstieg und die darauffolgende Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens wird klar, dass die Bildung des Porensystems durch die Extraktion von Blei aus dem CRT-Altglas und die Umwandlung des Porensystems sind zwei Prozesse, die zeitgleich getrennt voneinander stattfinden.

Die Extraktionstemperatur hat ebenfalls einen sehr hohen Einfluss auf die Extraktionsraten des Bleis aus dem verwendeten CRT-Altglas. Der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  steigt mit der Zunahme der Extraktionstemperatur von 37 Ma.-% bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf 43 Ma.-% bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  linear an. Der  $\text{PbO}$ -Gehalt sinkt von 17,8 Ma.-% bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf 1 Ma.-% bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  ab und bleibt auf diesem Niveau auch bei höheren Extraktionstemperaturen von  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der beobachtete Massenverlust des Bleioxids ist mit bis zu 99,5 % bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , wie auch der Massenverlust Siliziumdioxid mit bis zu 89,3 % bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  sehr hoch. Die Extrahierbarkeit des im CRT-Glas enthalten Bleis steigt bei einer Erhöhung der Extraktionstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  nur geringfügig von 99,2 % bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  um 0,3 % an. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases ist 88,1 % bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich gestiegen im Vergleich zu 79,2 % bei einer optimalen Extraktionstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durch die Erhöhung der Temperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  wird die Löslichkeit aller Elementoxide des Ausgangsglases erhöht. Der Einfluss des Extraktionsparameters der Extraktionstemperatur auf die textuellen Eigenschaften wie der spezifischen

Oberfläche oder dem Porenvolumen ist hoch, wobei kein selektiver Einfluss durch eine Temperaturerhöhung während der alkalischen Extraktion ausschließlich auf die Meso- oder Makroporen feststellbar ist. So steigt die spezifische Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases bis zu einer Temperatur von 160 °C auf 66 m<sup>2</sup>/g an und sinkt mit steigenden Extraktionstemperaturen auf 50 m<sup>2</sup>/g bei 220 °C ab. Entsprechend zum Verlauf der spezifischen Oberfläche erfolgt zunächst ein Anstieg der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens zu einer Behandlungstemperatur von 140 °C auf 77 % bzw. 0,36 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 1,19 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und sinkt leicht auf ein Niveau von 66 % bzw. 0,25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 0,63 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei einer Extraktionstemperatur von 220 °C. Die optimale Einstellung für eine hohe spezifische Oberfläche mit 65 m<sup>2</sup>/g, Porosität mit 77 % und Porenvolumen mit 1,58 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (bei 2 nm >d<sub>p</sub>> 1000 nm) ist bei einer Extraktionstemperatur von 140 °C, im Vergleich zu den optimalen Extraktionsbedingungen bei einer Temperatur von 180 °C mit einer spezifischen Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g, einer Porosität von 71 % und einem Porenvolumen von 1,12 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (2 nm >d<sub>p</sub>> 1000 nm). Die Unterschiede in der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens von 140 °C zu 180 °C sind daher mit einer unvollständigen Umwandlung des Porensystems begründbar.

Der Einfluss der Konzentration der NaOH-Lösung auf die Extrahierbarkeit des Bleis aus dem CRT-Glas ist ebenfalls sehr hoch, da ohne die Zugabe von NaOH findet kein ausreichender Abbau des Silikatglas-Netzwerks statt, womit eine Extraktion der Elementoxide deutlich erschwert wird. Bei der Zunahme der NaOH-Konzentration ist eine lineare Abnahme des Massenanteils an SiO<sub>2</sub> von 48 Ma.-% bei reinem VE-Wasser auf bis zu 40 Ma.-% bei einer 8 M NaOH-Lösung feststellbar. Der PbO-Gehalt von 30 Ma.-% bei reinem Wasser sinkt deutlich mit der Zunahme der Konzentration der NaOH-Lösung auf bis zu 0,7 Ma.-% ab einer 6 - 8 M Lösung. Der Massenverlust an Siliziumdioxid und der Gesamtmassenverlust sind bei einer Extraktion in reinem Wasser mit 9 Ma.-% bzw. 11 % sehr gering und steigen mit der Zugabe von NaOH auf bereits 77 % bzw. 76 % bei 1 M NaOH-Extraktionslösung. Der Massenverlust des Bleioxids ist bei der Verwendung von reinem VE-Wasser bei lediglich 5 % und steigt, ähnlich zum Massenverlust an SiO<sub>2</sub>, mit der Zugabe von NaOH auf 96 % bereits bei 1 mol/L und auf bis zu 99,6 % bei einer 8 M Konzentration der NaOH-Lösung an. Bei optimalen Bedingungen bei der

Verwendung einer NaOH-Konzentration von 5 mol/L wird ein Gesamtmassenverlust von 79,2 % eine Blei-Extraktionsrate von 99,3 % erzielt. Im Vergleich zu diesem sehr guten Ergebnis wird bei der Verwendung einer 8 molaren NaOH-Lösung ein Gesamtmassenverlust von 86 % mit einer Blei-Extraktionsrate von 99,6 % erhalten. Eine Erhöhung der NaOH-Konzentration erscheint aufgrund der geringen Erhöhung der Bleiextraktionsrate und der deutlichen Steigerung des Gesamtmassenverlusts als nicht sinnvoll. Der Einfluss des Extraktionsparameters der Konzentration der NaOH-Lösung auf die textuellen Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche oder dem Porenvolumen ist hoch, da erst mit der Zugabe von NaOH in die wässrige Lösung die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases auf 80 m<sup>2</sup>/g bei einer 3 M NaOH-Lösung ansteigt. Eine Erhöhung der NaOH-Konzentration führt zu einer Abnahme der BET-Oberfläche auf bis zu 35 m<sup>2</sup>/g bei einer Konzentration von 8 mol/L. Die hydrothermale Behandlung von CRT-Glas in reinem VE-Wasser führt zu Ausbildung von keiner Porosität. Mit der Zugabe der NaOH-Konzentration erfolgt ebenfalls ein Anstieg der Porosität und des Mesoporenvolumens und des Makroporenvolumens bis 4 mol/L auf 76 % bzw. 0,32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, sowie 1,14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und sinkt auf ein Niveau von 63 % bzw. 0,05 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 0,70 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 8 mol/L. Die optimalen Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einer Konzentration von 4 mol/L gegeben. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung erzielt eine Extraktion bei optimalen Extraktionsbedingungen von 5 mol/L geringere Mesoporenvolumina von 0,10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und Makroporenvolumina von 1,02 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei einer Porosität von 71 %. Die Extraktionsraten bei einer alkalischen Extraktion mit einer 4 M NaOH-Lösung liegen bei 99,1 % im Vergleich zu 99,2 % bei der Verwendung einer 5 M NaOH-Lösung. Diese Abnahme ist durch die Auflösung der Porenwände mit einer Umwandlung der Meso- in Makroporen bzw. einer vollständigen Auflösung der Porenwände mit einer Zerstörung jeglicher Porosität zu begründen.

Der Einfluss des Masse zu Volumen-Verhältnisses auf die Extrahierbarkeit des Bleis ist sehr hoch. Mit steigenden m/V-Verhältnissen ist eine lineare Abnahme des Massenverlustes bei fast allen untersuchten Elementoxiden feststellbar. Die Löslichkeit der Elementoxide in die NaOH-Lösung ist begrenzt. Je mehr Elementoxide zur Lösung vorliegen desto weniger Elemente können relativ zum Lösungsmittel-Volumen in der Lösung gelöst werden, wodurch der Massenverlust

abnimmt. Eine Ausnahme stellt  $\text{Na}_2\text{O}$  dar, welches ab einem m/V Verhältnis von 21,4 g/L sogar einen deutlichen, negativen Massenverlust von bis zu -300 % durch das Ausfallen einer Na-Spezies aufweist. Der Massenverlust an Bleioxid und Siliziumdioxid beträgt zwischen 99,3 % bzw 81,3 % bei geringen m/V-Verhältnissen und 50 % bzw. 49 Ma.-% bei hohen m/V-Verhältnissen. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases sinkt deutlich von 80,7 % auf bis zu 30,3 % ab. Die optimale Einstellung des m/V-Verhältnisses ist bei 0,45 g/70 mL(6,4 g/L) mit einem Gesamtmassenverlust von 79,2 % und einer Blei-Extraktionsrate von 99,3 % gegeben. Der Extraktionsparameter des Masse zu Volumen Verhältnisses hat auch einen hohen Einfluss auf die textuellen Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche oder dem Porenvolumen. Beispielsweise nimmt die BET-Oberfläche des alkalisch-behandelten Glases mit einer Zunahme des Masse zu Volumen-Verhältnisses deutlich von 78  $\text{m}^2/\text{g}$  auf 1  $\text{m}^2/\text{g}$  ab. Mit der Zunahme des Masse zu Volumen-Verhältnisses ist eine kontinuierliche Abnahme der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens von 74 % bzw. 0,19  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  und 1,13  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  bis zu einem m/V-Verhältnis von 57 g/L zu beobachten. Mit steigenden Masse(Glas) zu Volumen(NaOH-Lösung)Verhältnissen ist ab 71 g/L gar keine Porosität mehr feststellbar. Die optimalen Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einem Masse zu Volumenverhältnis von 6 - 7 g/L, welches auch den optimalen Bedingungen für die Blei-Extraktion entspricht. Mit der Zunahme des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalts und der Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts der Feststoffe bei steigenden m/V-Verhältnissen tritt eine Blockade des Porensystems ein. Bei höheren Masse- zu Volumenverhältnissen werden die Makro- und Mesoporen durch Abscheidungen blockiert. Bei einer Blockade des Porensystems kann auch keine vollständige Extraktion von Blei durchgeführt werden. Dadurch sind die optimalen Einstellungen für die Extraktionsrate an Blei, der spezifischen Oberfläche, der Porosität und des Porenvolumens identisch.

Die Partikelgröße des CRT-Altglases hat in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Extrahierbarkeit des Bleis aus dem CRT-Altglas. Der Massenanteil und der Massenverlust an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{PbO}$  sind auf einem konstanten Niveau von 44 - 45 Ma.-% bzw. 1,0 - 1,5 Ma.-%. 99,1 - 99,8 %, 80,0 - 80,6 %. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases ist mit 79,2 - 79,3 % konstant bei einer Erhöhung der Partikelgrößen. Die Partikelgröße des CRT-Glases hat in dem

untersuchten Bereich keinen nennenswerten Einfluss auf die textuellen Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche oder dem Porenvolumen. Beispielsweise bleiben die BET-Oberflächen und die Porosität des alkalisch-behandelten Glases schwanken im untersuchten Bereich auf einem konstanten Niveau von 45 - 65 m<sup>2</sup>/g bzw. 68 - 75 %. Mit dem Anstieg der verwendeten Partikelgröße ist eine leichte Zunahme des Mesoporenvolumens von 0,14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 57 μm auf 0,25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 457 μm bei einer gleichzeitigen leichten Abnahme des Makroporenvolumens von 1,03 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 57 μm auf 0,78 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 457 μm zu beobachten. Die optimalen Bedingungen für die Blei-Extraktion sind bei einer Partikelgröße von 57 μm bei einer Extraktionsrate von 99,2 %. Selbst bei hohen Partikelgrößen von 457 μm ist selbst eine hohe Extraktionsrate von 98,9 % feststellbar. Es gibt keine „optimalen“ Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen in dem untersuchten Bereich der Partikelgrößen. Die Extraktionsraten bei den optimalen hydrothermalen Extraktionsbedingungen sind deutlich höher im Vergleich zu den in Kapitel 2.3 beschriebenen pyrometallischen<sup>[135],[136],[137],[138]</sup>, hydrometallischen<sup>[42],[167],[168],[63]</sup>, mechano-chemischen<sup>[173],[174],[43],[175]</sup> und hydrothermalen Verfahren<sup>[178],[179],[180],[185],[44],[60],[192], [66,67],[68,69]</sup> mit Blei-Extraktionsraten zwischen 40 % - 99 %. Die einzigen Verfahren, die mit 99,8 % und 100 % noch höhere Extraktionsraten aufweisen, ist das pyrometallische Verfahren von MINGFEI et al.<sup>[139]</sup> und das hydrometallische Verfahren von Yuan et al.<sup>[193]</sup> Die Erhöhung der Zugänglichkeit des in dem CRT-Glas enthaltenen Bleis ist entscheidend für eine vollständige Entfernung des Bleis aus der silikatischen Glasmatrix. Dadurch sind die hohen Gesamtmassenverluste des CRT-Glases von 79,2 % des in dieser Arbeit beschriebenen Verfahrensschritts für die sehr hohen Blei-Extraktionsraten nötig, da ein selektives Lösen des Bleis aus der Glasmatrix nicht möglich ist. *Erstmals* erfolgte eine detaillierte Untersuchung und Beschreibung des Einflusses der genannten Extraktionsparameter auf den alkalisch-behandelten CRT-Altglas-Rückstand. Durch die Ergebnisse ist es möglich zu Verstehen, dass nicht einfach nur eine Extraktion des CRT-Glases stattfindet, sondern eine Abscheidung von kristallinen Calcit-Spezies, welche eine Hohlkugel entsprechend der Ausgangsform des verwendeten CRT-Glaspartikels bilden. Die textuellen Eigenschaften werden maßgeblich durch die Extaktion des Glases und durch die Bildung und Umwandlung der kristallinen Spezies bestimmt.

#### 4.2.7 Elektro-chemische Untersuchungen (Kalibrierung und Methodvalidierung)

Durch die Elektrolyse, welche in Kapitel 3.3.3 detailliert beschrieben ist, wird Blei selektiv abgeschieden. Ionen von Elementen wie Natrium, Silizium, Calcium usw. verbleiben in der Lösung, bedingt durch deren Reduktionspotenziale.<sup>[175]</sup> Bei der Wiederverwendung der Lösung für weitere Extraktions- und Elektrolyse-Zyklen erhöht sich die Konzentration dieser Elemente in der Lösung, bis die Löslichkeitsgrenze erreicht ist, wodurch diese Elemente aus der Lösung als Salze ausfallen. Der Gesamtmassenverlust des Feststoffs nach der alkalischen hydrothermalen Behandlung wird bei einer steigenden Anzahl an Wiederverwendungszyklen der Lösung durch die Löslichkeitsgrenzen der Elementoxide reduziert. Die Wiederverwendung der Lösung für eine Elektrolyse und Abtrennung des Bleis erfüllt klar die Nachhaltigkeitskriterien zur Sicherstellung des gesunden Lebens aller Menschen, der nachhaltigen Bewirtschaftung von Wasser, sowie der Gewährleistung von nachhaltigen Produktionsmustern.<sup>[83,82]</sup>

Vor der Elektrolyse der realen, bleihaltigen Extraktionslösungen erfolgt die externe Kalibrierung ausgehend von idealen  $\text{PbNO}_3$ -Lösungen mit Konzentrationen im Bereich von 0,1 mM - 10 mM. Die Abscheideströme  $i_{\text{dep}}$ , also die Ströme die bei der elektrochemischen Abscheidung gemessen werden, sind in Abb. 4.39 dargestellt. Es existiert eine Korrelation zwischen der Erhöhung der Blei-Konzentration und einer Erhöhung der Abscheidungsströme.

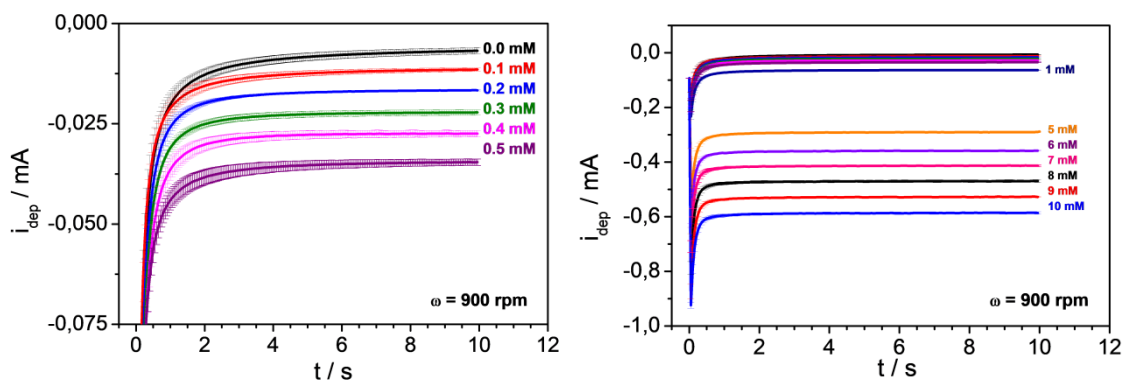


Abb. 4.39 Darstellung der Abscheidungsströme für reine  $\text{PbNO}_3$ -Lösungen im Bereich von 0,1 mM bis 10 mM.

Zusätzlich sind die LSV-Profile für ideale  $\text{PbNO}_3$ -Lösungen im Bereich von 0,1 mM - 10 mM in Abb. 4.40 zusammengefasst. Diese steigen analog zu den Abscheideströmen in Abhängigkeit der Blei-Konzentration an. Bei der linearen Sweep-Voltammetrie (LSV) werden die Ströme an der Arbeitselektrode (WE) gemessen,

bei einem gleichzeitig stattfindenden, linearen, zeitlichen Anstieg des Potentials zwischen Arbeitselektrode (WE) und Referenzelektrode (RE).

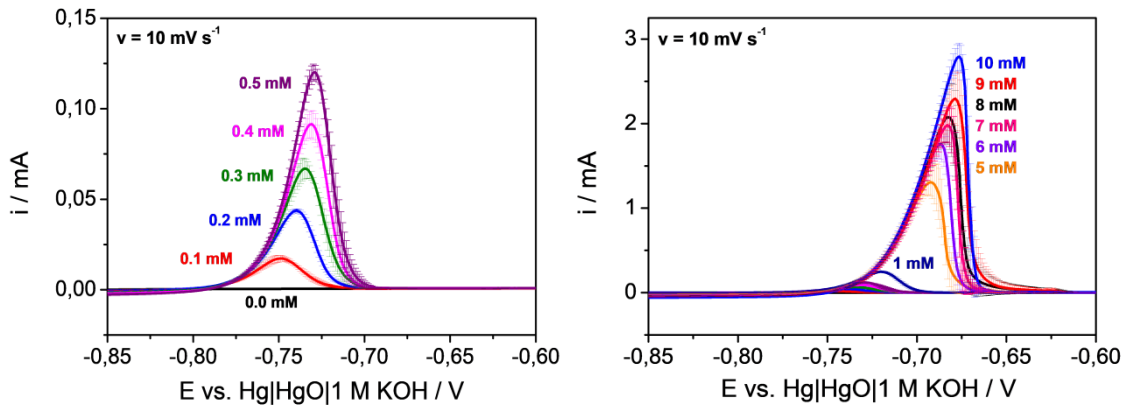


Abb. 4.40 Darstellung der LSV-Profile für reine  $\text{PbNO}_3$ -Lösungen im Bereich von 0,1 mM bis 10 mM.

Mittels externer Kalibrierung können die Pb-Konzentrationen der Lösungen mit Zielgrößen, wie dem Abscheidestromen  $i_{\text{dep}}$ , dem maximalen Strömen des LSV's und der Peakfläche der LSV-Profile ins Verhältnis gesetzt und für die nachfolgende Konzentrationsbestimmung der realen Lösungen verwendet werden. Die Aufnahme der Kalibrierkurven für die geringen und hohen Bleikonzentrationen fand anhand der erwarteten Konzentrationsbereiche der realen Lösungen vor und nach der Elektrolyse statt. Die Kalibrierkurven für die Abscheideströme  $i_{\text{dep}}$  (oben), dem maximalen Strömen des LSV's (mitte) und der Peakfläche der LSV-Profile (unten) für die Konzentrations-Bereiche von 0,1 mM - 0,5 mM (Abbildungen links) und 5 mM - 10 mM (Abbildungen rechts) sind in Abb. 4.41 dargestellt.

Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist für  $i_{\text{dep}}$ , die maximalen Ströme der LSV's und die Peakfläche der LSV's mit 99,6 %, 99,9 % und 99,9 % bei geringen Konzentrationen von 0,1 mM - 0,5 mM sehr hoch und mit 99,7 %, 97,9 % und 99,9 % bei höheren Konzentrationen von 5 mM - 10 mM ebenfalls sehr hoch. Die Abscheidungsströme  $i_{\text{dep}}$ , die maximalen Ströme der LSV's und die Peakflächen der LSV's nehmen mit einem Anstieg der Blei-Konzentrationen der Lösungen linear zu. Die Standardabweichungen der Einzelwerte schwanken für die Messpunkte bei  $i_{\text{max}}$  bei hohen Konzentrationen deutlich. Die relativen Abweichungen der Steigung  $m$  für  $i_{\text{dep}}$  sind mit 3,43 % (0,1 mM - 0,5 mM) bzw. 2,48 % (5 mM - 10 mM) und für die Peakflächen der LSV's mit 1,62 % (0,1 mM - 0,5 mM) bzw. 1,24 % (5 mM - 10 mM) gering. Die relativen Abweichungen der Steigung  $m$  für die maximalen

Ströme der LSV's weisen starke Abweichung von 10,78 % (0,1 mM - 0,5 mM) bzw. 7,39 % (5 mM - 10 mM) auf. Die relativen Abweichungen vom Schnittpunkt  $\Delta t$  sind für  $i_{\text{dep}}$ , die maximalen Ströme der LSV's und die Peakfläche der LSV's mit 7,99 %, 10,78 % und 15,90 % für die geringen Pb-Konzentrationen hoch und steigen deutlich auf 92,6 %, 151,6 % und 82,2 % für die höheren Pb-Konzentrationen an. Diese hohen Abweichungen verdeutlichen, dass die Aufnahme von Kalibrierkurven die geringen und hohen Konzentrationsbereiche nötig sind für richtige Bestimmung der Bleikonzentrationen der realen Lösungen.

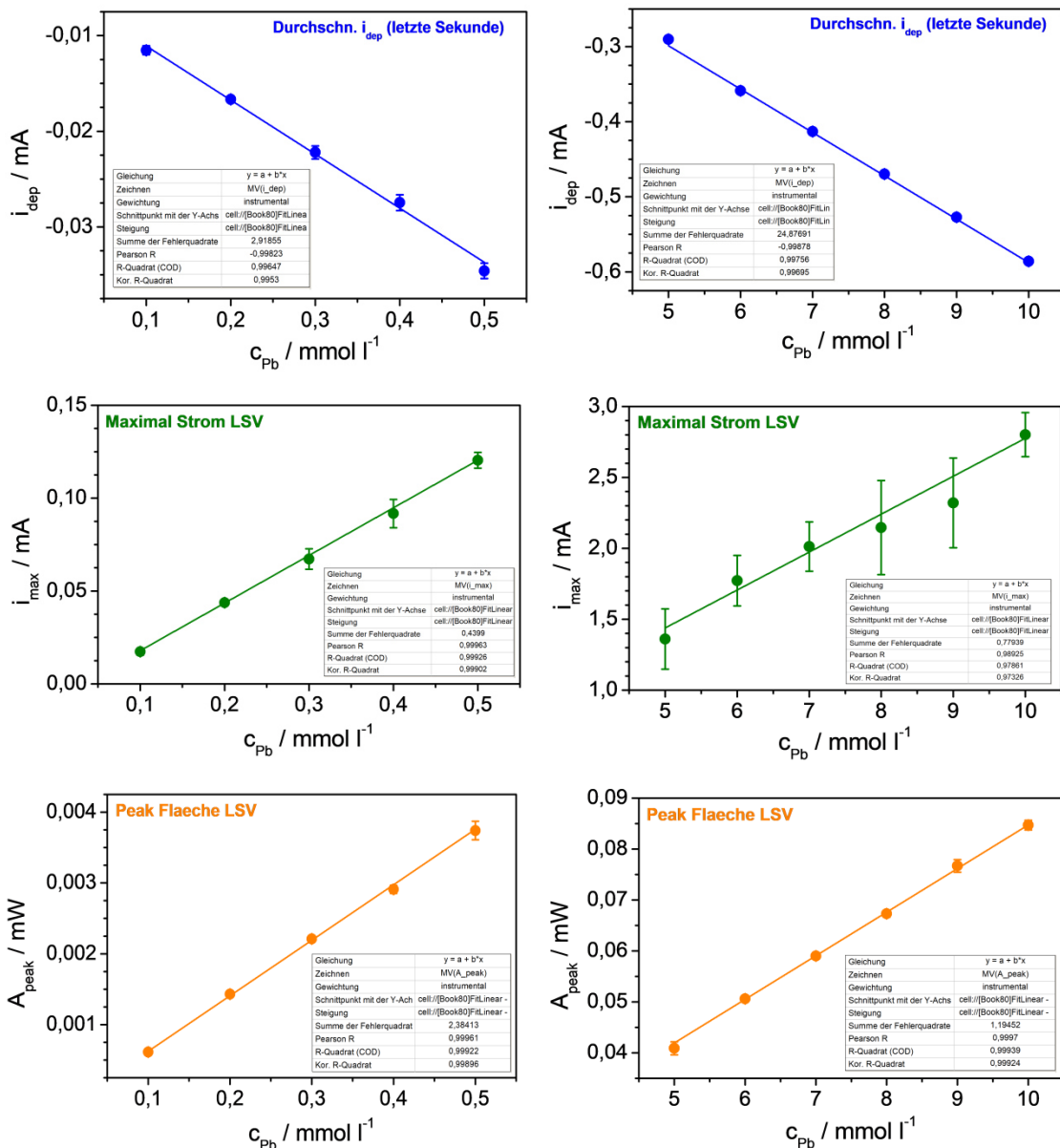


Abb. 4.41 Darstellung der Kalibrierkurven für reine  $\text{PbNO}_3$ -Lösungen im Bereich von 0,1 mM bis 0,5 mM (links) und 5 mM bis 10 mM (rechts) für die Abscheidestöme (oben), den maximalen Strömen der LSV's (mitte) und der Peakfläche der LSV's (unten).

#### 4.2.8 Elektro-chemische Untersuchung und Elektroylse der bleihaltigen Lösungen

In den vorherigen Untersuchungen der Versuchsparameter wurde eine Überprüfung der Robustheit der Parameter durch eine Erhöhung oder Verringerung der Parameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Masse (Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis, sowie der NaOH-Konzentration und der Partikelgröße durchgeführt. In diesem Teilkapitel wird *erstmalig* der Einfluss einer zyklischen Fahrweise, also der Wiederverwendung der alkalischen Extraktionslösung nach einer Abscheidung des extrahierten Bleis beschrieben. Für die Gewährleistung von nachhaltigen Produktionsmustern (Unterpunkt 12 des Abschlussdokuments „Future we want“)<sup>[82]</sup> ist die zyklische Wiederverwendung der Lösung nach dem Elektrolyse ein *essenzieller und innovativer Schritt*. Durch die nachhaltige Wiederverwendung der alkalischen Lösung reduziert sich das Aufkommen von Abfällen aus „festen Salzen und Lösungen, die Schwermetalle enthalten“ (AVV. 060313\*)<sup>[5]</sup>. Für die zyklische hydrothermale Extraktion von 0,5 g eines 54  $\mu\text{m}$  ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL NaOH-Recyclat-Lösung bei 180 °C und 8 h sind die Ergebnisse des Elementoxid-spezifischer Massenanteils (links) und der Massenverlusts (rechts) in Abb. 4.42 dargestellt. Der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  nimmt mit steigender Anzahl der Wiederverwendungs-Zyklen von 35 Ma.-% auf 45 Ma.-% zu, wobei der Anteil an  $\text{PbO}$  mit 1,4 - 1,5 Ma.-%, bedingt durch Elektrolyse der Lösung vor der weiteren Verwendung, konstant bleibt. Die Alkalioxid-Gehalte an  $\text{K}_2\text{O}$  verbleiben mit Massenanteilen im Bereich von 0,3 - 0,8 Ma.-% gering, während die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte der festen Rückstände deutlich von 24 Ma.-% auf bis zu 10 Ma.-% abnehmen. Der Massenanteil der Erdalkalioxid-Gehalten an  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  bleiben auf einem konstanten Niveau von 17 - 19 Ma.-%, 9 - 11 Ma.-%, 2,0 - 2,3 Ma.-% und 1,0 - 1,3 Ma.-%. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases zeigt mit Zunahme der Wiederverwendungszyklen eine abnehmende Tendenz von anfänglich 78,8 % auf bis zu 71,3 % nach dem 5. bzw. 6. Zyklus. Der Grund für die Abnahme der Gesamtmasse nach der alkalischen Extraktion liegt in der Abnahme des Masseverlusts von  $\text{SiO}_2$ . Nach dem ersten Zyklus liegt dieser bei 84,7 % und sinkt auf 73,7 % nach dem 5. bzw. 6. Zyklus ab. Der  $\text{NaO}_2$ -Massenverlust weist eine steigende Tendenz auf auf bis zu 42 % nach dem 5. bzw. 38 % nach dem 6. Zyklus auf, was auf eine Verringerung der Na-Konzentration der Extraktionslösung nach jedem Elektrolyse-Schritt hinweist. Die Erdalkalimetalloxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SrO}$

zeigen mit zunehmender Zyklenzahl einen negativen Massenverlust von bis zu -33 %, -31 % bzw. -12 %. Der Anstieg der Erdalkalimetalloxid-Gehalte ist bedingt durch die Wiederverwendung der alkalischen Lösung. Mit jedem Zyklus lösen sich Erdalkalimetalloxide in der NaOH-Lösung und reichern sich so mit jedem Zyklus sowohl in der Lösung als auch in den alkalisch-extrahierten Feststoffen an. Die Pb-Extraktionsrate bleibt auf einem konstanten Niveau von 98,3 - 98,7 %. Mit zunehmender Zyklenzahl wird die SiO<sub>2</sub>-Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze ansteigen. Durch den steigenden SiO<sub>2</sub>-Anteil in der Lösung und das Vorliegen von Erdalkali-Ionen in der Lösung, ist die Bildung von kristallinen Erdalkali-Silikaten (wie in Abb. 4.17) zu erwarten. Es ist zu vermuten, dass das Auflösen des amorphen Silikat-Glases nicht an der Löslichkeitsgrenze endet, sondern darüber hinaus das Glas komplett gelöst wird mit der gleichzeitigen Bildung einer kristallinen Erdalkali-Silikat-Spezies. Die Triebkraft der hydrothermalen Behandlung liegt in der Bildung eines thermodynamisch-stabilen Feststoffs (Kristall) ausgehend von dem Glas als einem metastabilen Produkt. Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche wurde jedoch die SiO<sub>2</sub>-Löslichkeitsgrenze auf Grund der zeitlichen und materiellen Limitierung nicht erreicht.

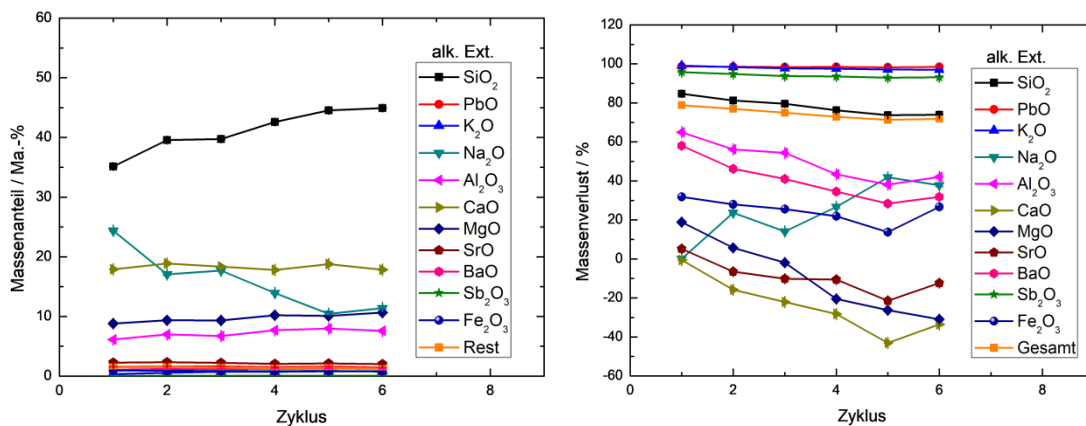


Abb. 4.42 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit (m/V = 0,5 g/70 mL; c(NaOH) = 5 mol/L; d<sub>p,90</sub> = 54 μm; T = 180 °C; t = 8 h).

Die Elektrolyse der bleihaltigen Extraktionslösung findet in einer mit zwei Lösungen (bleihaltige Extraktionslösung und 5 M NaOH) durchflossenen, modularen Zelle mit Drei-Elektroden-Aufbau (siehe Kapitel 3.3.3) statt.

Die Abscheidung des Bleis erfolgt an der Arbeitselektrode, einer Graphit-Folie mit einem 3 mm und 50 mm langen Spalt. Die Abscheideströme  $i$  während der Elektrolyse sind in Abb. 4.43 von 0 - 4 h (links) und von 4 - 12 h (rechts) dargestellt. Um zu testen, dass während der Elektrolyse keine Bildung von Wasserstoff an der Arbeitselektrode entsteht, wurde auch das Elektrolyse-Profil einer reinen 5 M NaOH Lösung aufgenommen. Im Laufe der Elektrolyse wurde bei keiner Lösung eine Blasenbildung an der Arbeitselektrode beobachtet, wodurch die Bildung von Wasserstoff bei diesen Potentialen ausgeschlossen ist. Die bleihaltigen Lösungen weisen klare Abscheidprofile auf. Beispielsweise ist bei dem ersten Zyklus eine deutliche Zunahme der Abscheideströme bis zu 0,28 A feststellbar, da das abgeschiedene Blei die Oberfläche der Arbeitselektrode und somit des Abscheidestroms erhöht. Nach bereits einer Stunde ist die Blei-Konzentration der Lösung soweit gesunken, dass eine Abnahme des Abscheidestroms feststellbar ist. Selbst nach 4 h Behandlungszeit und der Abnahme der Abscheideströme um 96 % findet die weitere Abscheidung von Blei aus der Lösung statt. Nach 12 h der Elektrolyse der Lösung (siehe Abb. 4.43 rechts) ist der Abscheidestrom um 99 % des Maximalwerts gesunken.

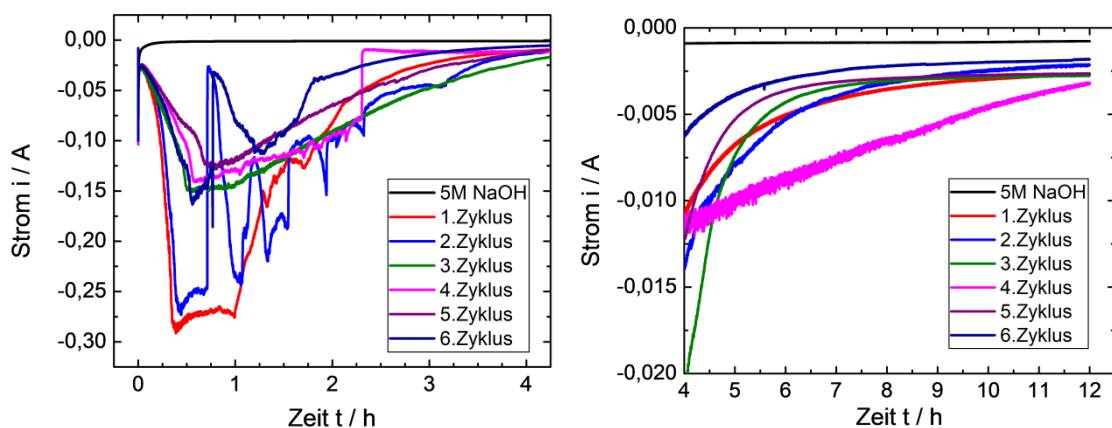


Abb. 4.43 Darstellung der Abscheidungsströme  $i$  über den zeitlichen Verlauf (0 - 4 h, links) und (4 - 12 h, rechts) der Elektrolyse bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen.

Bei dem zweiten Zyklus sind während der Elektrolyse starke Schwankungen in den Abscheideströmen zwischen 0,5 - 2 h Elektrolysezeit beobachtbar. Das im Graphit-Spalt abgeschiedene Blei bildet einen porösen Filter durch den die Extraktionslösung gepumpt wird. Durch die konstante Abscheidung von Blei

verengen sich die Poren des Bleischwammes, bis dieser sich von dem restlichen, abgeschiedenen Blei abtrennt und durch den Spalt gedrückt wird. Durch die erneute Abscheidung von Blei wird erneut ein Bleischwamm im Graphit-Spalt (siehe Abb. 4.44) gebildet. Ab dem dritten Wiederverwendungszyklus der Lösung sind die Pb-Abscheideströme um 45 % im Vergleich zu den ersten beiden Zyklen reduziert. Der Grund für diese Verringerung der Abscheideströme ist mit einem Anstieg der Viskosität der Lösung durch die steigenden Silikat-Gehalte erklärbar.<sup>[148]</sup> Wie bei den vorherigen Elektrolysen wird ein Bleischwamm im Graphit-Spalt ausgebildet. Durch die höhere Viskosität der Extraktionslösung wird dieser Bleischwamm bereits bei geringeren Behandlungszeiten durch den Graphit-Spalt gedrückt. Über den 12 h Verlauf der Elektrolyse werden vergleichbare Mengen an Blei abgeschieden, sodass die Abscheideströme ab 12 h bei Extraktionslösungen ab dem dritten Elektrolysezyklus mit 0,0025 - 0,005 A vergleichbar sind.



Abb. 4.44 Aufnahme der Graphit-Elektrode nach der zweiten Abscheidung von Blei bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen.

In Abb. 4.45 sind die Ergebnisse der elektrochemisch-bestimmten Blei-Konzentrationen vor und nach der Elektrolyse der Extraktionslösungen dargestellt. Die Lösungen vor der Elektrolyse weisen Pb-Konzentrationen je nach Bestimmungsmethode von 6 mmol/L bei der Bestimmung über den maximalen Strom des LSV's und 8 mmol/L bei der Bestimmung über die Abscheideströme  $i_{\text{dep}}$  bzw. über die Peak-Fläche des LSV's auf. Die Konzentrationen der Extraktionslösung liegen im Bereich, der zuvor aufgenommenen Kalibriergraden für

Konzentrationen von 5 mM - 10 mM. Die Bestimmung der Konzentration über den maximalen Strom des LSV's zeigte bereits zuvor in Abb. 4.41 starke Standardabweichungen der Einzelwerte und das geringste Bestimmtheitsmaß für die hohen Konzentrationen im Bereich von 5 mM - 10 mM auf. Daher ist die Abweichung der Pb-Konzentrationen von 25 % auf die Messabweichungen bei der Bestimmung von  $i_{\max}$  zurückzuführen. Die Bestimmung der Blei-Konzentration über  $i_{\text{dep}}$  bzw. über die Peak-Fläche der LSV's sind vergleichbarer zueinander. Die bestimmten Konzentrationen vor der Elektrolyse weisen geringe Abweichungen für die einzelnen Extraktions-Zyklen auf.

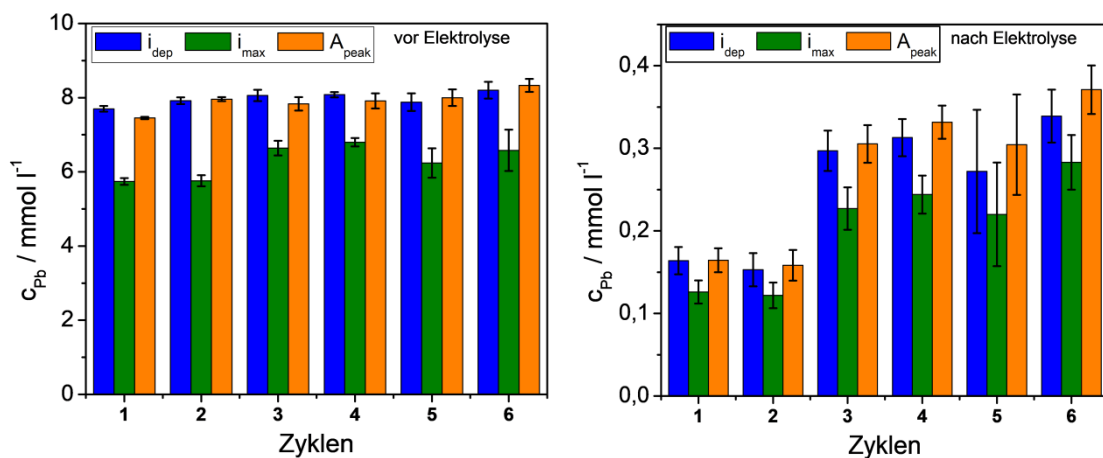


Abb. 4.45 Darstellung der elektrochemisch-bestimmten Blei-Konzentrationen der Extraktions-Lösungen vor und nach der Elektrolyse bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen.

Nach der Elektrolyse können Pb-Konzentrationen je nach Bestimmungsmethode von 1,25 - 2,6 mmol/L bei der Bestimmung über den maximalen Strom des LSV's und 1,5 - 3,5 mmol/L bei der Bestimmung über die Abscheideströme  $i_{\text{dep}}$  bzw. über die Peak-Fläche des LSV's festgestellt werden. Auch bei den geringen Konzentrationen können Abweichungen bei der Konzentrations-Bestimmung über  $i_{\text{max}}$  zwischen 20 - 34 % im Vergleich zur Bestimmung über  $i_{\text{dep}}$  bzw. die Peak-Fläche der LSV's beobachtet werden. Die Bestimmung der Blei-Konzentration über die maximalen Ströme der LSV's erscheint daher ungeeignet.

Aus den Abscheideströmen in Abb. 4.43 wurde bereits ein unterschiedliches Abscheideverhalten zwischen den ersten beiden Zyklen und den darauffolgenden Abscheideströmen ab dem dritten Extraktionszyklus beschrieben. Die verminderten Abscheideströme führen zu höheren Blei-Konzentrationen der Extraktionslösungen

nach der Elektrolyse. Während bei den ersten beiden Zyklen 98,1 % des Bleis mittels Elektrolyse abgeschieden wurden, wird ab dem dritten Zyklus 95,9 % abgeschieden. Die verminderten Abscheideraten haben jedoch keinen Einfluss auf die Extraktionsraten des Bleis.

Diese Abscheideraten sind im Vergleich zu Yao, der lediglich 80 % des Bleis als Bleisulfids ausfällt, deutlich höher.<sup>[60]</sup> In einer weiteren Arbeit von YAO wurde das Blei zu 99,4 % mittels Elektrolyse abgeschieden. In CN103205577A werden die Bedingungen und Abscheideraten nicht näher erläutert, sondern lediglich Reinheiten für das abgeschiedene Blei von 97 % angegeben.<sup>[66,67]</sup> In den Patenten EP3460105A1 und WO2017/162757A1 wird die Elektrolyse einer alkalischen bleihaltigen Extraktionslösung bei Potentialdifferenz von 1,4 - 2,0 V und einer Stromdichte von 300 - 500 A/m<sup>2</sup> ohne eine Angabe der Elektrolyse-Temperatur und -Zeit beschrieben. Das abgeschiedene Blei wird durch periodische Inversion der Elektrodenpolarität nach 10 - 60 min oder mit einem Kunststoffreinigungsbürste von den Kathoden entfernt. Nach der Elektrolyse wird zusätzliches Blei durch die Reduktion mit Zink gefällt, jedoch ohne Angabe von Abscheideraten für die Teilschritte.<sup>[72],[74]</sup> In US2017/0275734A1 und EP3222736A1 wird die Elektrolyse in einer komplexen Zelle mit einer Serie von Mischern und Filtern durchgeführt, wobei die Polung der Elektroden in der Zelle periodisch umgekehrt wird, bei einer Elektrolysetemperatur zwischen 30 - 80 °C und Abscheideraten von 99,85 %. Die Elektrolysedauer ist in diesen beiden Patenten nicht angegeben.<sup>[71],[73]</sup> Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit zu den Ergebnissen der Arbeiten von Yao, CN103205577A, EP3460105A1, WO2017/162757A1, US2017/0275734A1 und EP3222736A1 wird durch die fehlenden Angaben über die Elektrolysetemperatur, -dauer, Potenziale oder gar Abscheideraten sehr erschwert. Dai<sup>[61]</sup> gibt Abscheideraten von 95 - 97 % für die Elektrolyse von Blei ausgehend von alkalisch-aufgeschlossenen Blei-Akkumulatoren an. Die höheren Abscheideraten sind mit deutlich höheren Potentialen von 2,8 - 2,9 V (!) und Elektrolysetemperaturen von 30 - 60 °C bei einer Elektrolysezeit von bis zu 3,5 h verbunden. Durch die hohen angelegten Potenziale bildet sich Wasserstoff und senkt damit die Stromausbeuten auf bis zu 87 %. In der Arbeit von Pan<sup>[62]</sup> werden bei Potentialen von 1,23 - 1,49 V, Elektrolysetemperaturen von 85 °C bei einer Elektrolysezeit von bis zu 7 h Abscheideraten von 99,8 % bei Stromausbeuten von 99,9 % bei ebenfalls alkalischen Extraktionslösungen von aufgeschlossenen Blei-

Akkumulatoren erreicht. Die deutlich höheren Elektrolysetemperaturen und die höheren Potentiale führen zu einer Steigerung der Abscheideraten um 1,8 % im Vergleich zu den Abscheideraten in dieser Arbeit. Durch die verwendeten EPDM-Dichtungen zwischen den PVC-Strukturelementen in dieser Arbeit war eine Erhöhung der Elektrolysetemperatur auf 60 - 90 °C aus Sicherheitsgründen nicht möglich. Bei der Verwendung von geprüft chemikalienresistenten Materialien in diesen Temperaturbereichen werden leicht erhöhte Abscheideraten bei geringeren Elektrolysezeiten möglich. Pruksathor<sup>[63]</sup> gibt eine Pb-Abscheiderate von 80 - 99 % für die sauren bleihaltigen Extraktionslösungen, bei einer Elektrolysetemperatur zwischen 30 - 60 °C und einer Elektrolysedauer von 3,5 h in seiner Arbeit an. Die geringeren Abscheideraten an Blei werden mit der Wasserstoff-Bildung während Elektrolyse begründet. Durch die Wasserstoff-Bildung bei der Verwendung von sauren Lösungen wird das angelegte Potential nicht effizient für die Metallreduktion genutzt. Eine Elektrolyse von Blei ausgehend von stark sauren Extraktionslösungen geht einher mit verringerten Abscheideraten, wodurch eine Metallreduktion aus sauren Lösungen in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit nicht durchgeführt wird. Bei höheren Potentialen, längeren Elektrolysedauern und höheren Elektrolysetemperaturen können die Abscheideraten weiter erhöht werden. Letztendlich sind jedoch die Abscheideraten von 95,9 - 98,1 % nach 12 h Behandlungszeit sehr hoch. Eine Zusammenfassung der Zusammensetzung des abgeschiedenen Bleis ist in Tab. 4.7 dargestellt.

Tab. 4.7 Zusammenfassung des abgeschiedenen Bleis bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit (m/V = 0,5 g/70 mL; c(NaOH) = 5 mol/L;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; T = 180 °C; t = 8 h).

Zyklus	Pb / Ma.-%	Na <sub>2</sub> O / Ma.-%	MgO / Ma.-%	CaO / Ma.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Ma.-%	Rest / Ma.-%
1	87	10	1,4	0,6	0,2	0,8
2	86	11	0,8	1,4	0,2	0,6
3	85	11	1	1,3	0,2	1,5
4	87	10	0,6	1	0,1	1,3
5	89	8	0,7	1	0,2	1,1
6	91	6	0,6	1,3	0,2	0,9

Das abgeschiedene Blei besitzt eine Reinheit von 85 - 91 %. Die Verunreinigungen gehen auf Reste an Elementoxiden wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurück, wobei diese oxidischen Verunreinigungen durch die filtrierende Wirkung des gebildeten Bleischwammes in dem Graphit-Spalt erklärbar sind. In dem Patent CN103205577A scheidet man Blei elektrochemisch, jedoch ohne Angabe der Abscheideraten, ab. Für das abgeschiedene Blei wird eine Reinheit von 97 % angegeben.<sup>[66,67]</sup> Die Abscheidung in dieser Arbeit fand im Vergleich zur Literatur *erstmal*s über eine durchflossene Arbeitselektrode statt. Durch diese Abscheidungsweise werden hohe Abscheideraten von 95,9 - 98,1 % nach 12 h Behandlungszeit mit einer Reinheit von 85 - 91 % erhalten.

Bei einem Anstieg der Wiederverwendungszyklen der NaOH-Lösung sind ein deutlicher Anstieg des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts und eine Abnahme des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalts zu beobachten, wodurch ein deutlicher Einfluss auf die spezifische Oberfläche und das Porensystem der Feststoff zu erwarten ist. Da die Proben für die Versuche in Kapitel 4.3.6 benötigt wurden und die Quecksilberintrusionmessungen die Proben für eine Weiterverwendung unbrauchbar machen, wurden keine Quecksilberintrusionmessungen an den Proben durchgeführt. Die spezifische Oberfläche, der Porendurchmesser und das Porenvolumen wurden daher ausschließlich aus den Daten der Stickstofftieftemperaturadsorptionsmessung bestimmt. Die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen, sowie die Porengrößenverteilung nach BJH sind in Abb. 4.46 dargestellt.

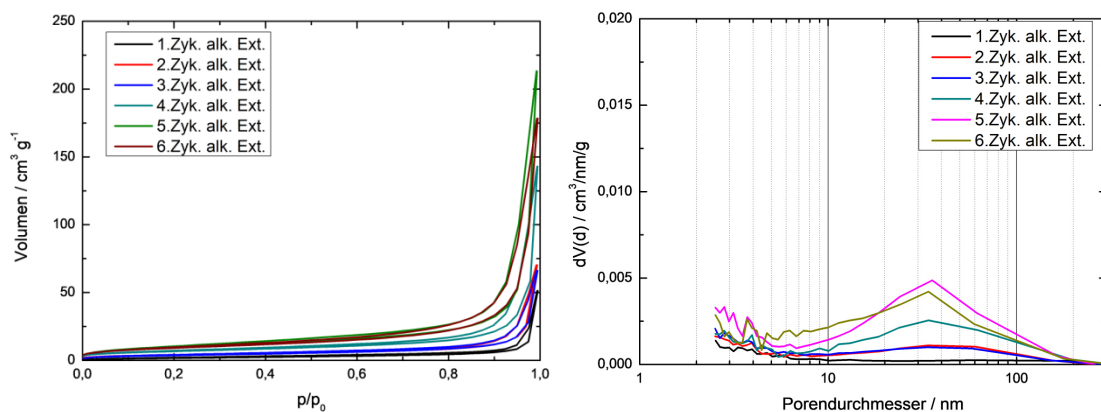


Abb. 4.46 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen(links) und BJH-Porengrößenverteilungen(rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die Stickstoffadsorptionsisothermen aller Proben weisen, den Verlauf einer Typ II Isothermen auf. Für das alkalisch-behandelte Glas sind Mesoporen (bei 4 nm) und Makroporen (zwischen 50 und 300 nm) feststellbar. Mit steigender Zyklenzahl ist ein Anstieg des Makroporenvolumens feststellbar. Bei der BJH-Porengrößenverteilung werden jedoch die Makroporen des Feststoffes nicht komplett erfasst, wodurch der beobachtet Anstieg im makroporösen Bereich nicht zweifelsfrei nachvollzogen werden kann.

Ausgehend von den Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen werden die BET-Oberflächen und Porenvolumina berechnet, welche in Abb. 4.47 dargestellt sind. Wie erwartet, nehmen die Porenvolumina und die BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser deutlich von 0,07 cm<sup>3</sup>/g bzw. 6 m<sup>2</sup>/g auf 0,3 cm<sup>3</sup>/g bzw. 35 m<sup>2</sup>/g zu. Durch die Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Gehalts und die gleichzeitige Abnahme des Na<sub>2</sub>O-Gehalts der Feststoffe ist mit steigender Anzahl der Wiederverwendungen der Natriumhydroxid-Lösung auch ein Anstieg der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens erfolgt.

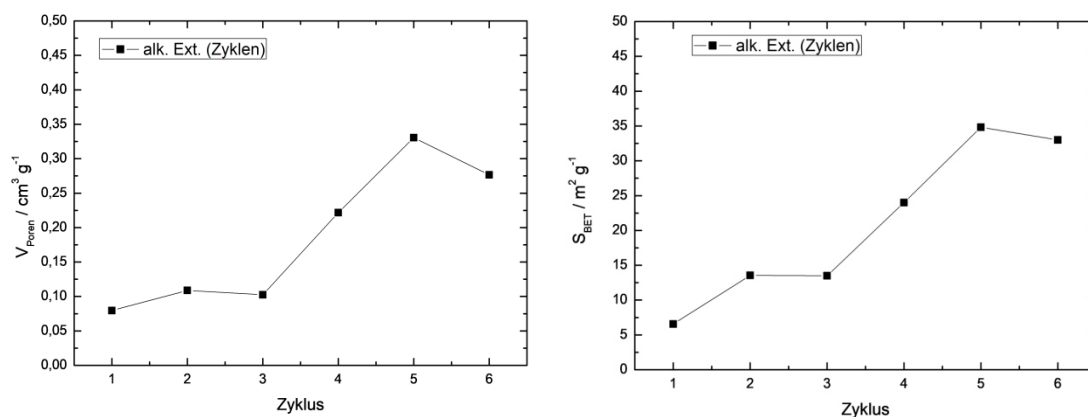


Abb. 4.47 Porenvolumen (links) und BET-Oberfläche (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Das Röntgendiffraktogramm des extrahierten Glases nach dem 6. Wiederverwendungszyklus der NaOH-Lösung ist in Abb. 4.48 dargestellt. Den Reflexen des kristallinen Systems können Referenzdiffraktogrammen von drei Calcit-Spezies und einer Dolomit-Spezies gegenübergestellt werden. Im Vergleich zum Diffraktogramm in Abb. 4.9 sind keine Unterschiede feststellbar. Somit geht mit der Wiederverwendung der NaOH-Lösung keine Veränderung der Kristallinität des alkalisch-extrahierten CRT-Altglases einher.

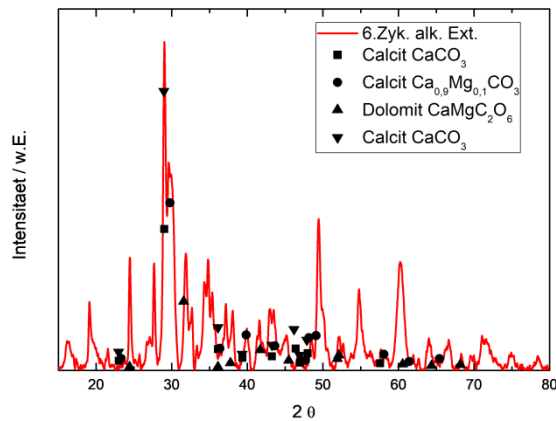


Abb. 4.48 Röntgendiffraktogramm des alkalisch-behandelten Glases nach dem sechsten Wiederverwendungszyklus der alkalischen Lösung mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ;  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ;  $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

In Abb. 4.49 sind der vermutete Auflösungsmechanismus (nach TAKEI et al. <sup>[182]</sup>) und der in den vorherigen Teilkapiteln beobachtete Mechanismus schematisch dargestellt. TAKEI et al. beschreiben, dass durch die alkalische Behandlung des Glases die Oberfläche angeätzt und durch das selektive Herauslösen von Elementoxid-spezifischen Glasbestandteilen ein Porensystem entsteht. Die Porosität entsteht demnach im Inneren der Glaspartikel. Durch die Sättigung der Lösung werden Feststoffe gefällt, welche das Porensystem teilweise blockieren.

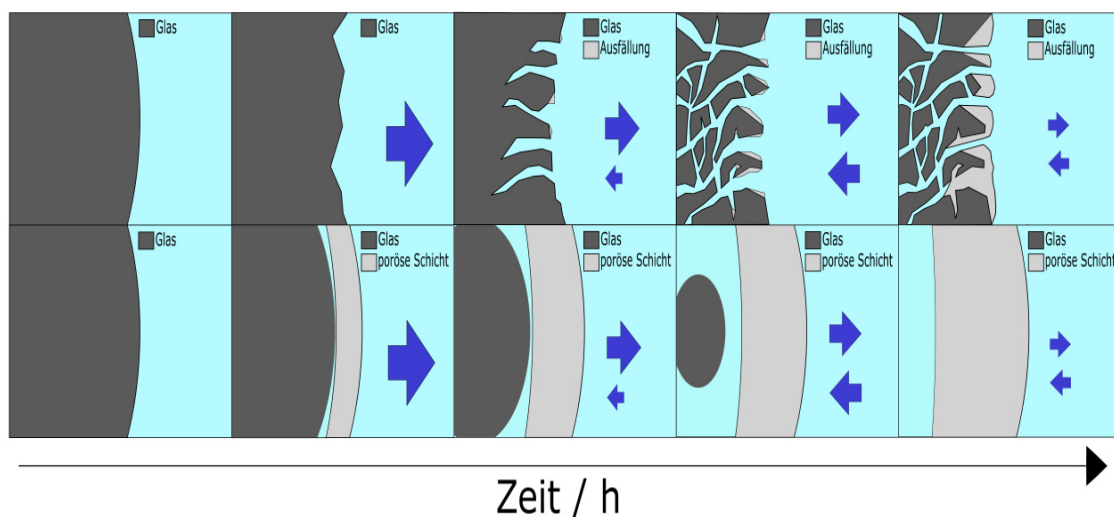


Abb. 4.49 Schematische Darstellung der vermuteten Auflösungsprozesse nach Takei et al. <sup>[182]</sup>, und dem hier beobachteten Mechanismus.

In dieser Arbeit wird jedoch *erstmalig* gezeigt, dass die Porosität nicht durch das selektive Herauslösen von Bestandteilen aus dem Glas entsteht, also dem Inneren

der Glaspartikel, sondern durch die Abscheidung von Kristallen auf der Oberfläche des sich auflösenden Glases. Die poröse Schicht besteht aus ineinander verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln, welche eine unregelmäßige Porenstruktur ausbilden. Die Form der porösen Schicht entspricht der Ausgangsform der verwendeten Glaspartikel. Selbst nach der vollständigen Auflösung des CRT-Glases ist weiteres Kristallwachstum an dieser porösen Schicht feststellbar.

Die Extraktionsdauer und die Extraktionstemperatur sind kritisch für die vollständige Auflösung des bleihaltigen Glases und die Ausbildung der porösen Schicht an der Außenseite des Glaspartikels. Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur von 180 °C auf 200 °C bzw. 220 °C führt zur Bildung einer unporösen, kristallinen Spezies durch die Umwandlung der zuvorbeschriebenen porösen Schicht. Durch eine Erhöhung des m/V-Verhältnisses nehmen textuelle Eigenschaften wie der BET-Oberfläche und des Porenvolumens deutlich ab, bis keine Porosität mehr zu erkennen ist. Es bilden sich dabei Hohlkugeln an der Außenseite des Glaspartikels, welche einen hohen Blei- und Natriumgehalt aufweisen. Die Blockade des Porensystems durch die Sättigung der Lösung ist also analog zu TAKEI et al. durch die Abscheidung von Feststoffen zu begründen (siehe Kapitel 4.2.4).

## 4.3 Untersuchung zum Einfluss der aciden hydrothermalen Behandlung auf das alkalisch-behandelte CRT-Glas

Die Durchführung für die Versuche in Essigsäure ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Für den Vergleich des Einflusses der in Kapitel 1.1 beschriebenen Parameter wurden in diesem Kapitel die Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis (oder in der Kurzform m/V-ratio), sowie die Essigsäure-Konzentration separat voneinander variiert. In dieser Arbeit wird Essigsäure verwendet, da diese als Plattformchemikalie hergestellt und als organische Säure auch aus biogenen Quellen gewonnen werden kann.<sup>[204]</sup> Als Ausgangsmaterial wird der alkalisch-behandelte Feststoff verwendet, welcher bei der hydrothermale Behandlung von *0,5 g eines 54 µm ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei 180 °C für 8 h* gewonnen wird. Die Masse nach der alkalischen Extraktion beträgt 19,1 % der ursprünglichen CRT-Altglasmasse. Als Ausgangsbedingungen für die saure Extraktion wird *0,5 g des alkalisch-behandelten Feststoffes mit 150 mL einer 7 M Essigsäure-Lösung bei 180 °C für 8 h* hydrothermal behandelt.

### 4.3.1 Einfluss der Zeit

Für das in dieser Arbeit beschriebene Extraktionsverfahren erfolgt nach der alkalischen, hydrothermalen Behandlung des bleihaltigen Ausgangsglases, ein zusätzlicher saurer, hydrothormaler Extraktionsschritt. Ein doppelter Extraktionsschritt ist für die Extraktionen von CRT-Altglas mit Wasser und dann Säure bei MIYOSHI beschrieben. In dessen Arbeit wird bleihaltiges Funnel-Glas in unterkritischen Wasser bei 355 °C und 24 MPa und anschließend mit 1,55 N Salpetersäure bei 100 °C behandelt, wobei 93 % des Bleis entfernt werden.<sup>[44]</sup> Diese Behandlungsbedingungen sind nicht vergleichbar zu den Bedingungen in dieser Arbeit. Die Behandlung des Glases in unterkritischen Wasser bei extremen Bedingungen von 355 °C und 24 MPa stellen einen Aktivierungsschritt für die eigentliche saure Extraktion mit Salpetersäure dar. In dieser Arbeit ist bereits ein Großteil des Bleis im ersten alkalischen Behandlungsschritt mit Extraktionsraten von 99,2 - 99,3 % extrahiert und der nachfolgende Behandlungsschritt mit Essigsäure dient der nahezu vollständigen Entfernung von Blei aus dem verbleibenden Material. Wie bereits beschrieben, ist die Verwendung von Essigsäure als nachhaltig-

gewinnbarer organischer Säure sinnvoller im Vergleich zu Salpetersäure. Des Weiteren ist durch die Verwendung von Essigsäure eine nachhaltige Rückgewinnung durch Destillation möglich.

Wie zuvor in dieser Arbeit gezeigt, ist eine rein wässrige Extraktion von bleihaltigen Altgläsern nicht vergleichbar mit einer alkalischen Extraktion (siehe Kapitel 4.2.3). Die wässrige Extraktion von CRT-Altglas führt zu deutlich geringeren Blei-Extraktionsraten mit keiner Ausbildung eines porösen Systems. Die Verwendung von Salpetersäure bei MIYOSHI erscheint im Vergleich zur Verwendung von Essigsäure in dieser Arbeit nicht nachhaltig. Essigsäure kann, wie zuvor beschreiben, als organische Säure auch aus biogenen Quellen hergestellt werden.<sup>[204]</sup> Die Gesamt-Extraktionsraten bei MIYOSHI mit 93 % sind im Vergleich zu den Extraktionsraten mit 99,2 %, im alkalischen Behandlungsschritt dieser Arbeit, deutlich geringer. Durch den zusätzlichen, sauren Extraktionsschritt sollen die Blei-Extraktionsraten erhöht und die Schwermetall-Rückstände im verbleibenden Feststoff so minimiert werden, dass diese auch als Baumaterial für Flächen entsprechend der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) Verwendung finden können.<sup>[12]</sup> Die Minimierung der Blei-Restgehalte der extrahierten CRT-Gläser stehen im direkten Bezug zu den Zielen des Entwurfs „Future we want“ durch den Schutz und der nachhaltigen Nutzung terrestrischer Ökosysteme.<sup>[83,82]</sup>

Durch Vorversuche wurde eine Extraktionsdauer von 8 h festgelegt, wobei in diesem Teilkapitel bei Behandlungsdauern von 1 - 24 h die Extrahierbarkeit des Bleis aus den alkalischen-behandelten CRT-Gläsern beschrieben werden. Für die Untersuchung des Einflusses der Extraktionszeit fanden die Versuche bei gleichbleibenden Extraktionsparametern, wie dem Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis von 0,5 g/150 mL, der Konzentration der Essigsäure-Lösung von 7 mol/L und der Extraktionstemperatur von 180 °C statt.

In Abb. 4.50 sind der Elementoxid-spezifische Massenanteil (links) und der Massenverlust (rechts) des sauer-behandelten Feststoffes bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h dargestellt. Mit Beginn der sauren Extraktion erfolgt eine deutliche Zunahme des Massenanteils an SiO<sub>2</sub> von 38 Ma.-% auf 76 Ma.-%, nach einer Reaktionszeit von bereits 1 h. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt bleibt auf diesem Niveau über die gesamte Reaktionszeit hinweg. Der PbO Gehaltes sinkt von 1,5 Ma.-% auf 0,042 Ma.-% ebenfalls nach bereits einer Stunde Extraktionszeit. Die Alkali-Gehalte wie K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O und Erdalkali-Gehalte an CaO, MgO, SrO und BaO nehmen im

Behandlungszeitraum konstant ab. Beispielsweise sinkt der CaO-Gehalt von anfänglich 17 Ma.-% auf 1 Ma.-% und der Na<sub>2</sub>O-Anteil von 21 Ma.-% auf 0 Ma.-%. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalt des steigt im Extraktionsverlauf von anfänglich 6 Ma.-% auf bis zu 12 Ma.-% nach 24 h konstant an. Der Massenverlust des alkalisch-behandelten Feststoffs ist nach 8 h Extraktionszeit bei der sauren Extraktion mit 71,3 % sehr hoch. Dabei geht ein Großteil des Massenverlusts mit der Extraktion der Elementoxide Na<sub>2</sub>O, CaO und SiO<sub>2</sub> einher. Natriumoxid und Calciumoxid weisen mit 100 % und 98,3 % sehr hohe und Siliziumdioxid mit 41 % moderate Massenverluste nach 8 h Extraktionszeit auf. Die Massenverluste an Aluminiumoxid nehmen ausgehend von einer Behandlungszeit von zwei Stunden von 66 % auf 56 % bei 8 h bzw. auf 41 % nach 24 h Extraktionszeit ab. Die Bleiextraktionsraten bzw. der Massenverlust an PbO steigt bereits nach einer Stunde Behandlungszeit auf 99,1 % und verweilt auf diesem sehr hohem Extraktionsniveau auch für höhere Extraktionszeiten von 8 h, 12 h, 16 h bzw. 24 h. Durch die alkalische Extraktion des bleihaltigen CRT-Altglases, siehe Kapitel 4.2.1, wird ein alkalisch-behandelter Feststoff erhalten, der aus porösen Calcit-Schichten aufgebaut ist. Eine saure Extraktion bzw. ein Auflösen dieser Calcit-Schichtstrukturen tritt aufgrund deren spezifischen Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g nach bereits einer kurzen Reaktionszeit von 1 h ein. Die optimale Reaktionszeit von 8 h erhöht die Bleiextraktionsrate leicht um 0,1 - 0,2 %. Der Bleiextraktionsrate ist nach 8 h Reaktionszeit mit 99,2 % sehr hoch und die Bleirestgehalte des festen Rückstands mit 460 ppm sehr gering. Diese Parametereinstellung ist einen guten Ausgangspunkt für weitere Parametervariationen zur Überprüfung der Robustheit des Verfahres, welche in den folgenden Kapiteln beschrieben sind.

Der Einfluss der Extraktionszeit auf den Massenverlust des alkalisch-behandelten Feststoffs ist im untersuchten Bereich von 1 - 24 h auf einem konstanten Niveau von 68,8 - 72,0 %, wobei bei optimalen Bedingungen von 8 h ein Massenverlust von 71,3 % entsteht. Nach der alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases werden bei optimalen Bedingungen der Extraktionszeit von jeweils 8 h 5,97 % der Ausgangsmasse als sauer-extrahierter Rückstand erhalten, wodurch 94,03 % der Ausgangsmasse in die alkalische und saure Lösung übergehen. Diese Extraktionsverluste erscheinen sehr hoch, jedoch werden durch diese doppelte Extraktion über *sehr hohe* 99,99 % des enthaltenen Bleis aus dem CRT-Altglas extrahiert. Das Kernthema dieser Arbeit ist die Extraktion des Bleis aus dem CRT-

Altglas. Von den Bleioxid-Gehalten von ursprünglich 26,22 Ma.-% des CRT-Ausgangsglases verbleiben nur noch Spuren von 460 ppm Bleioxid im Ausgangsglas. Diese Extraktionsraten sind im Vergleich zu fast allen genannten Extraktionsverfahren <sup>[135],[136],[137],[138],[42],[167],[168],[63],[173],[174],[43],[175],[178],[179],[180],[185],[44],[60],[192],[66,67],[68,69],[139]</sup> mit Bleiextraktionsraten von 40 - 99,8 % deutlich höher. Einzig bei dem Verfahren von Yuan et al. werden 100 % des im CRT-Glas enthaltenen Bleis extrahiert ohne Angabe des erhaltenen Glasrückstands.<sup>[193]</sup> Nur bei der Betrachtung der reinen Extraktion ohne die zyklische Wiederverwendung der Lösungen erscheint das Verfahren nicht sinnvoll. Bei der Skalierung des Verfahrens auf 1 kg bleihaltigen CRT-Altglas mit einem PbO-Massenanteil von 26,22 Ma.-%, ohne Betrachtung von negativen Skaleneffekten wie beispielsweise einer unvollständigen Extraktion, entstehen 140 L einer bleihaltigen alkalischen Lösung mit einer Pb-Konzentration von 9 mmol/L und 150 L einer sauren Lösung mit einer Pb-Konzentration von 0,5 mmol/L, sowie einem sauer-extrahierten Feststoff mit einer Masse von 59,7 g und einem PbO-Massenanteil von 460 ppm.

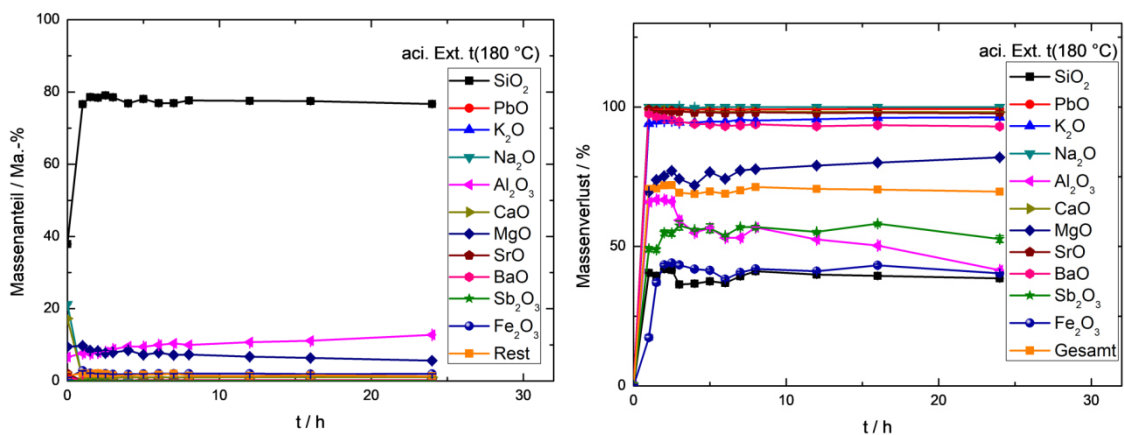


Abb. 4.50 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ °C}$ ).

Durch die Extraktion wird ein sauer-extrahierter Feststoff mit nur 5,97 % der ursprünglichen Masse des nicht-nutzbarem CRT-Altglases als Nebenprodukt übrig, was die Lagerflächen auf entsprechenden Mülldeponien deutlich reduziert. Ohne die Wiederverwendung der Extraktionslösungen fallen jedoch hohe Mengen an mit blei-kontaminierten alkalischen und sauren Lösungen an, wodurch das Verfahren selbst nicht nachhaltig wäre. Erst durch die Wiederverwendung der alkalischen

Lösung durch Elektrolyse (siehe Kapitel 4.2.8) und die Destillation der sauren Lösung (siehe Kapitel 4.3.6) erscheint das Verfahren sinnvoll, nachhaltig und skalierbar für eine industrielle Nutzung. Mit der Wiederverwendung der Lösungen und einer Skalierung des Verfahrens können die jährlich 2.400 Tonnen an CRT-Glasabfall in Deutschland (AVV Nr. 101111)<sup>[4]</sup> nutzbar gemacht werden. Der anfallende sauer-extrahierte Feststoff und das elektrochemisch-abgeschiedene Blei können den bestehenden Wertstoffkreisläufen in der Baustoff- oder Chemieindustrie zugeführt werden. Nach der Betrachtung der Sinnhaftigkeit des Verfahrens zur Extraktion von Blei aus CRT-Altglas erfolgt nun eine Betrachtung der textuellen Eigenschaften des sauer-extrahierten Rückstand wie der spezifischen Oberfläche, der Porosität und dem Porenvolumen. Durch die saure Extraktion werden Alkali- und Erdalkalimetalloxide aus dem alkalisch-behandelten Feststoff gelöst und so auch die spezifische Oberfläche des Feststoffs beeinflusst. Die Veränderung der spezifischen Oberfläche wird anhand der Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme in Abb. 8.2 deutlich, wobei exemplarisch die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei einer Extraktionszeit von 8 h in Abb. 4.51 dargestellt sind. Die Stickstoffadsorptionsisothermen aller Proben weisen den Verlauf einer Typ II Isothermen auf, welche typisch für unporöse oder makroporöse Materialien ist. Des Weiteren ist die leichte Ausbildung einer Hystereseschleife erkennbar, welche typisch für mesoporöse Materialien (Typ IV Isothermen) ist. Das Porensystem der Feststoffe scheint daher vorallem aus Makroporen zu bestehen, wobei die mesoporösen Anteile durch das Herauslösen der Alkali- und Erdalkalimetalloxide zu begründen sind.

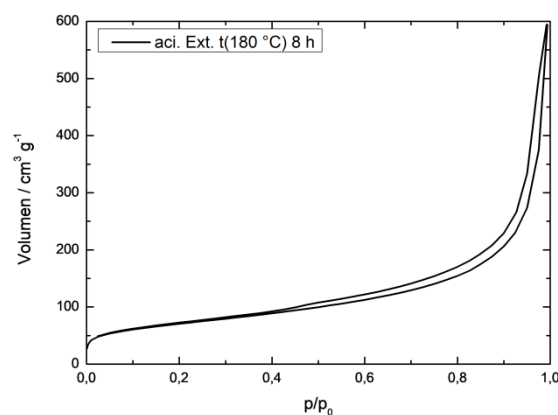


Abb. 4.51 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisotherme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit von 8 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ °C}$ ).

Ausgehend von den Adsorptions- und Desorptionsisothermen erfolgt die Bestimmung der individuellen BET-Oberflächen, welche in Abb. 4.52 dargestellt sind. Die BET-Oberfläche des sauer-behandelten Feststoffes steigt bis zu einer Behandlungszeit von 1,5 h auf 380 m<sup>2</sup>/g an und sinkt bei steigenden Extraktionszeiten auf 200 m<sup>2</sup>/g ab. Durch die saure Behandlung steigt die spezifische Oberfläche des alkalisch behandelten Feststoffs (50 m<sup>2</sup>/g) im Zeitraum von 1,5 h bis 24 h deutlich um 300 - 650 % an.

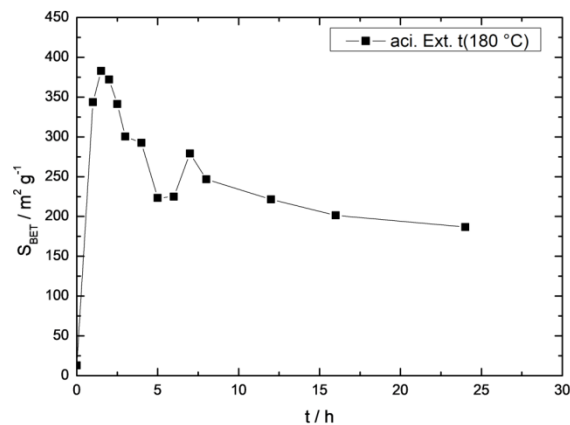


Abb. 4.52 BET-Oberflächen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ °C}$ ).

Die Werte des durchschnittlichen Porendurchmessers  $d_p$ , der Porosität und des Porenvolumens sind mittels Quecksilberintrusionsmessung bestimmt und in Tab. 4.8 zusammengefasst. Die durchschnittlichen Porendurchmesser steigen bis zu einer Extraktionszeit von 1 h auf 130 nm an und nehmen anschließend auf ein konstantes Niveau von 95 - 120 nm ab. Die hohen spezifischen Oberflächen zusammen mit der Abnahme des durchschnittlichen Porendurchmessers sind Hinweise auf die Ausbildung von zusätzlichen Mesoporen. Durch die saure-hydrothermale Extraktion des alkalisch-behandelten Feststoffs können die Durchmesser der Meso- und Makroporen des verbleibenden Feststoffs nicht gezielt eingestellt werden. Ähnlich zu dem Verlauf der spezifischen Oberfläche wird zunächst ein Anstieg der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens bis zu einer Behandlungszeit von 1,5 h auf 77 % bzw.  $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  beobachtet. und bleibt auf diesem gleichbleibenden Niveau bis zu einer Extraktionszeit von 24 h. Im Vergleich zu den alkalisch-behandelten CRT-Glasrückständen ist durch die saure Behandlung der

mesoporöse Anteil des zurückbleibenden Feststoffs deutlich gestiegen, wodurch auch der enorme Anstieg der spezifischen Oberfläche erklärbar ist. Die optimalen Einstellungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei 1 - 1,5 h Extraktionszeit. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist in diesem Bereich eine sprunghafte Veränderung der Probenzusammensetzung festzustellen.

Tab. 4.8 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktionszeit zwischen 0 - 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

Zeit h	durchschn. $d_p$ nm	Porosität %	$V_{\text{Poren}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{Poren}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$50 \text{ nm} > d_p$
	$< 1000 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$	$< 50 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$
	aci. Ext. $t(180 \text{ }^\circ\text{C})$	aci. Ext. $t(180 \text{ }^\circ\text{C})$	aci. Ext. $t(180 \text{ }^\circ\text{C})$	aci. Ext. $t(180 \text{ }^\circ\text{C})$
0	119	52	0,15	0,34
1	130	71	0,37	0,75
1,5	108	77	0,63	0,90
2	118	76	0,49	0,93
2,5	111	76	0,46	0,99
3	107	78	0,63	1,01
4	114	80	0,60	1,19
5	107	77	0,58	0,96
6	97	79	0,68	1,00
7	105	75	0,46	0,93
8	99	79	0,57	0,95
12	96	78	0,63	0,96
16	107	75	0,41	0,98
24	108	77	0,60	0,87

Bereits nach 1,5 h wurden 99,0 % des Bleis aus dem alkalisch-behandelten Feststoff extrahiert zusammen mit einem sprunghaften Anstieg der spezifischen Oberfläche auf  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  und des Porenvolumens von  $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ) auf

1,53 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (2 nm > d<sub>p</sub> > 1000 nm). Ab Extraktionszeiten von über 1,5 h erfolgt ein leichter Anstieg der Blei-Extraktionsraten auf 99,2 % bei beispielsweise 8 h Behandlungszeit, den optimalen Bedingungen für die Bleiextraktion, gefolgt von einer Abnahme der spezifischen Oberfläche auf 250 m<sup>2</sup>/g und des Porenvolumens auf 1,52 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (2 nm > d<sub>p</sub> > 1000 nm). Die Erhöhung der Porosität und des Porenvolumens sind klar mit der Bildung von neuen Poren durch die saure Extraktion des alkalisch-behandelten Materials zu begründen. Im Vergleich zur alkalischen Extraktion aus Kapitel 4.2.1 findet die Bildung eines Porensystems durch die Extraktion von Elementen aus dem alkalischen-behandelten Feststoff statt, zusammen mit einer Umwandlung des Porensystems. Die Umwandlung des Porensystems wird vorallem durch den Verlauf der spezifischen Oberfläche in Abb. 4.52 deutlich.

In Abb. 4.53 ist exemplarisch das Quecksilberhistogramm des Feststoffes bei einer sauren-hydrothermalen Behandlungszeit von 8 h dargestellt. Das Histogramm zeigt eine multimodale Porengrößeverteilung, wobei das Porenvolumen über einen breiten Bereich des interpartikulären Volumens (d<sub>p</sub> > 1000 nm), des Makroporen- und Mesoporensystems verteilt ist. Durch das Herauslösen der Alkali- und Erdalkalimetaloxide wurden, im Vergleich zu Abb. 4.6, vor allem Mesoporen gebildet. Eine definierte Einstellung der Porengrößenverteilung durch die saure-hydrothermale Extraktion des alkalisch-behandelten Feststoffs ist allerdings nicht möglich.

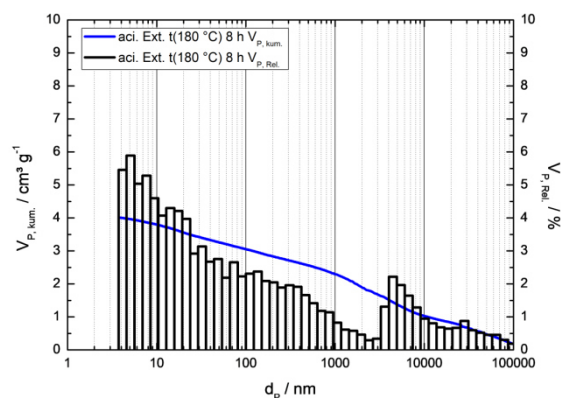


Abb. 4.53 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit von 8 h und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; T = 180 °C).

Komplementär zu der Porengrößenverteilung mittels Quecksilber-Intrusion werden die Meso- und Makro-Poren mit Hilfe der BJH-Porengrößenverteilung in Abb. 4.54 betrachtet. Für den sauer-behandelten Feststoff sind Mesoporen (bei 4 nm) und Meso-/Makroporen (zwischen 50 und 300 nm) feststellbar. Es ist zu beachten, dass das Porensystem aus keinen zylindrischen Poren besteht und bei der BJH-Porengrößenbestimmung die Makroporen nicht komplett erfasst werden. Die zuvor beschriebenen Veränderungen des Porenvolumens und der BET-Oberfläche gehen einher mit einer Zunahme des Volumens der Meso- und Makroporen bis zu einer Behandlungszeit von 2 h.

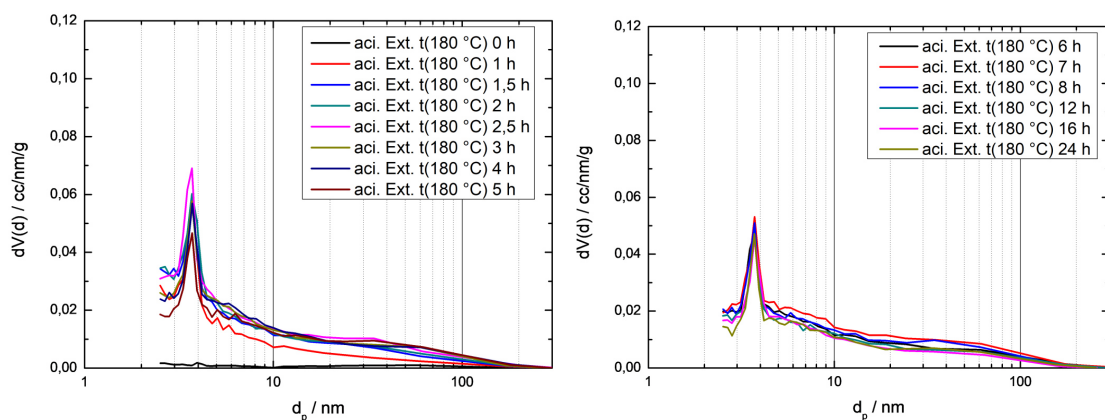


Abb. 4.54 BJH-Porengrößenverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

In Abb. 4.55 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der sauren Feststoffe bei Extraktionszeiten von 1 h, 4 h und 24 h dargestellt. Nach 1 h Behandlungszeit ist ein poröses Agglomerat mit einer heterogenen Porenverteilung feststellbar. Die in den vorherigen Kapiteln beschriebene poröse Schicht aus ineinander-verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln ist bei der Probe nach 4 h Extraktionszeit noch deutlich erkennbar. Die Schichten der Plättchenstrukturen und die sphärischen Partikel erscheinen deutlich dünner (mit 15 - 20 nm) im Vergleich zu den Schichtstrukturen der alkalisch-extrahierten Proben (mit 25 - 30 nm). Nach 24 h sind die Plättchen-Schichtstrukturen noch schwach erkennbar und bilden eine irreguläre, poröse und schwammartige Netzwerkstruktur aus. Die sphärischen Partikel sind noch klar nachweisbar. Es sind keine weiteren strukturtypischen Elemente beobachtbar.

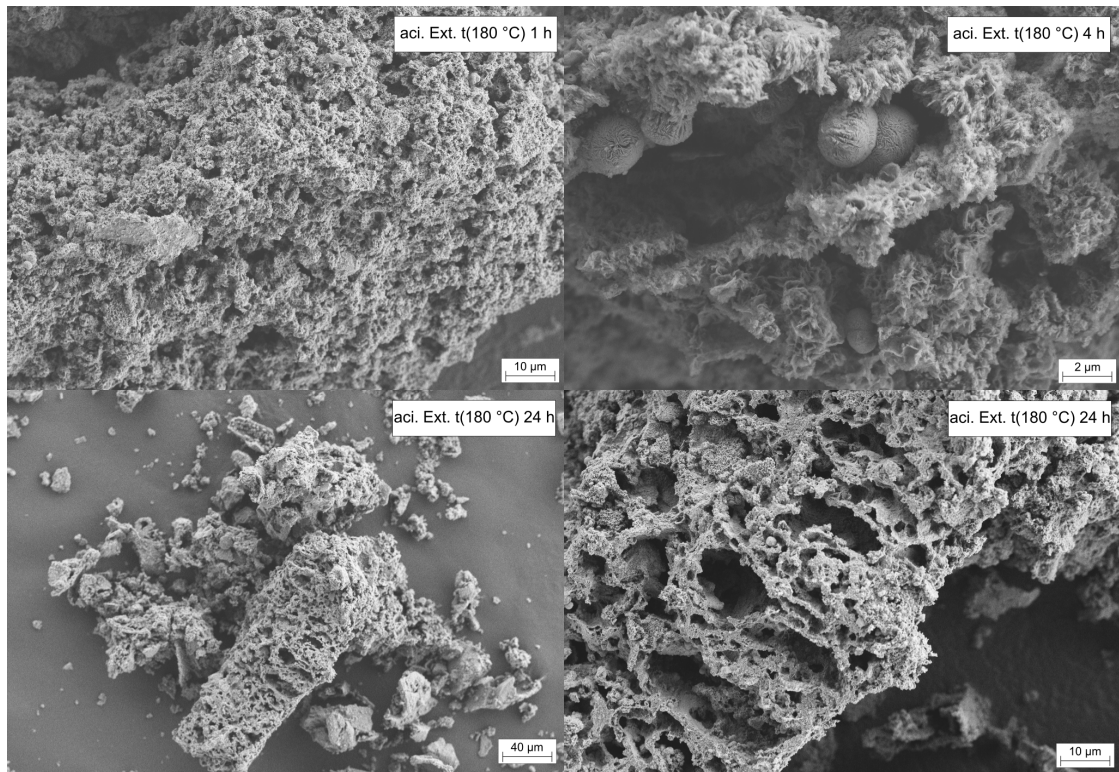


Abb. 4.55 REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 h (oben links), 4 h (oben rechts) und 24 h (unten) und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; T = 180 °C).

In Abb. 4.56 ist das Röntgendiffraktogramm der sauer-behandelten Probe bei einer Behandlungszeit von 8 h dargestellt. Das Halo bei 18 und 32  $2\theta$  ist durch amorphes  $\text{SiO}_2$  erklärbar. Durch die saure Extraktion der alkalischen Calciumcarbonat-Spezies bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.9, rechts) wird der Anteil an Silikat in den Proben deutlich erhöht. Die erkennbaren Reflexe konnte keiner Spezies aus ICSD und COD Datenbank eindeutig zugeordnet werden. Zwar ist die Bildung von beispielsweise Zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) durch die Reaktion von Silikat- Ionen durch die hydrothermalen sauren Bedingungen mit den Restmengen an verbleibenden Zirkonoxid in der Lösung möglich, jedoch lassen sich die Reflexe einer derartigen Spezies nicht eindeutig von den amorphen Halo trennen, wodurch deren Bildung unter den verwendeten Bedingungen unwahrscheinlich ist.<sup>[205]</sup>

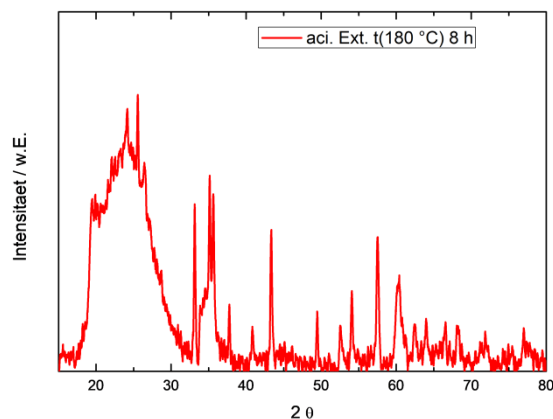


Abb. 4.56 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit von 8 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ °C}$ ).

### 4.3.2 Einfluss der Temperatur

Bei den Verfahren von STRZALKOWSKA<sup>[42]</sup>, PRUKSATHORN & DAMRONGLERD<sup>[63]</sup>, BURSI<sup>[168]</sup>, TOMOKO<sup>[169]</sup>, SATERLAY<sup>[167]</sup> erfolgt die Pb-Extraktion mit Säuren ( $\text{HNO}_3$  bzw. Essigsäure) mit bleihaltigen Gläsern bei Temperaturen von  $< 110 \text{ °C}$  mit Extraktionsraten von 66 bis 95%. Da keine wissenschaftlichen Arbeiten gefunden werden konnten, die über  $110 \text{ °C}$  Blei aus CRT-Gläsern extrahieren und zur Überprüfung der Robustheit des Verfahrens findet die Variation der Extraktionstemperatur hydrothermal im Bereich von  $100 \text{ °C}$  bis  $220 \text{ °C}$  und weiteren konstanten Extraktionsparametern wie dem Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis mit  $0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ , der Extraktionszeit von 8 h und der Konzentration der Essigsäure-Lösung von  $7 \text{ mol/L}$  statt. Auf Grund von Vorversuchen wurden die Versuche im vorherigen Kapitel bei einer Temperatur von  $180 \text{ °C}$  durchgeführt.

Der Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Temperatur zwischen  $100 \text{ °C}$  bis  $220 \text{ °C}$  sind in Abb. 4.57 dargestellt. Der Massenanteil des Netzwerkbildners  $\text{SiO}_2$  sinkt mit der Zunahme der Extraktionstemperatur von 86 Ma.-% bei  $100 \text{ °C}$  auf 73 Ma.-% bei  $220 \text{ °C}$  linear ab, während der  $\text{PbO}$ -Gehalt von 0,030 Ma.-% bei  $100 \text{ °C}$  auf 0,046 Ma.-% bei  $180 \text{ °C}$  ansteigt und auf diesem Niveau bleibt auch bei höheren Extraktionstemperaturen von  $220 \text{ °C}$ . Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil des Feststoffs des steigt ebenfalls im Temperaturverlauf von 5 Ma.-% bei  $100 \text{ °C}$  auf bis zu 14 Ma.-% bei  $220 \text{ °C}$  konstant an. Die Alkalimetalloxid-Gehalte wie  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  bleiben über

den untersuchten Temperaturbereich mit 0,03-0,04 Ma.-% bzw. 0,0 Ma.-% niedrig. Die Erdalkalioxid-Gehalte an CaO, MgO steigen leicht an, wobei beispielsweise ist ein Anstieg des CaO-Gehaltes von 0,5 Ma.-% bei 100 °C auf 1,2 Ma.-% bei 220 °C erfolgt. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases sinkt von 79,2 % bei 100 °C auf bis zu 71,8 % bei 180 °C ab. Eine deutliche Verringerung des Massenverlustes ist für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu beobachten, dass von 82 % bei 100 °C auf bis zu 44 % bei 220 °C abnimmt. Eine derartige Abnahme des Massenverlustes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist bei keiner, der in Kapitel 2.3 beschriebenen Veröffentlichungen, erwähnt. Im Vergleich dazu nimmt der SiO<sub>2</sub>-Massenverlust von 52 % bei 100 °C auf 40 % bei 160 °C ab und steigt anschließend erneut auf Massenverluste von 49 % bei 220 °C an. Die temperaturbedingte Löslichkeitsabnahme ist auch bei MgO beobachtbar. Der MgO-Massenverlust sinkt von 93 % bei 100 °C auf 77 % bei 180 °C ab und steigt anschließend wieder leicht auf 83 % bei einer Temperatur von 220 °C. Die Blei-Extraktionsrate sinkt von 99,6 % bei 100 °C auf 99,2 % bei 160 °C und bleibt auf diesem Niveau bis 220 °C. Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur von 100 °C auf 180 °C führt zu einer Verringerung des Gesamtmassenverlustes von 7,4 % im Vergleich zu einer leichten Abnahme der Blei-Extraktionsrate um 0,4 %. Der alkalisch-behandelte Feststoff besteht aus porösen Calcit-Schichten. Durch geringe Extraktionstemperaturen werden die porösen Calcit-Schichtstrukturen scheinbar stärker aufgelöst im Vergleich zu höheren Extraktionstemperaturen wie beispielsweise 180 °C. Während der Extraktion treten zwei Prozesse, das Auflösen bestehender Strukturen und die Umwandlung der bestehenden Strukturen, unabhängig voneinander auf. Durch höhere Extraktionstemperaturen scheint der Prozess zur Umwandlung des sauer-extrahierten Feststoffs durch die unterschiedlichen Massenverlustes des Feststoffs bei 100 °C zu 180 °C stärker abzulaufen, wobei die saure Extraktion des Bleis aus den alkalisch behandelten Feststoffen bei optimalen Temperaturen von 180 °C selektiver ist.

Bei einer Erhöhung der Extraktionstemperatur im untersuchten Bereich von 100 - 220 °C tritt eine Abnahme des Massenverlusts des alkalisch-behandelten Feststoffs von anfänglich 79,2 % auf 71,3 % bei einer optimalen Extraktionstemperatur von 180 °C ein. Der Einfluss der Extraktionstemperatur der alkalischen und sauren Extraktion auf den Gesamtmassenverlust ist hoch. Der Massenverlust des CRT-Glases nach der alkalischen Extraktion bei optimalen Bedingungen beträgt 79,2 %. Wie zuvor in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ist der Gesamtmassenverlust nach der

alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases mit 94,03 % der Ausgangsmasse bei optimalen alkalischen und sauren Bedingungen sehr hoch. Nach der alkalischen und sauren Extraktion werden 5,97 % der Ausgangsmasse als sauer-extrahierter Rückstand erhalten. Die Extraktion des Bleis aus dem CRT-Altglas steht im Fokus dieser Arbeit. Durch die alkalische und saure Extraktion des CRT-Altglases bei optimalen Bedingungen werden insgesamt *sehr hohe* Bleiextraktionsraten von 99,99 % erhalten, wobei nur noch Bleioxid-Spuren von 460 ppm im sauer-extrahierten Feststoff verbleiben. Durch alkalische Extraktion und die Elektrolyse der alkalischen Extraktionslösung, siehe Kapitel 4.2.8, werden 95,1 - 97,3 % des im CRT-Glas enthaltenen Bleioxids als elementares Blei erhalten. Bei einer zyklischen Wiederverwendung der Lösung ist das Verfahren sinnvoll da fast das gesamte, im CRT-Glas enthaltene, Bleioxid extrahiert wird. Durch die Anwendung des Verfahrens können die CRT-Glas-Abfallmengen auf den Mülldeponien extrem reduziert werden. Mit den 5,97 % bleibt ein poröser Feststoff als Nebenprodukt übrig, der in der Bau- und Chemieindustrie in bestehenden Wertstoffkreisläufen Verwendung finden kann.

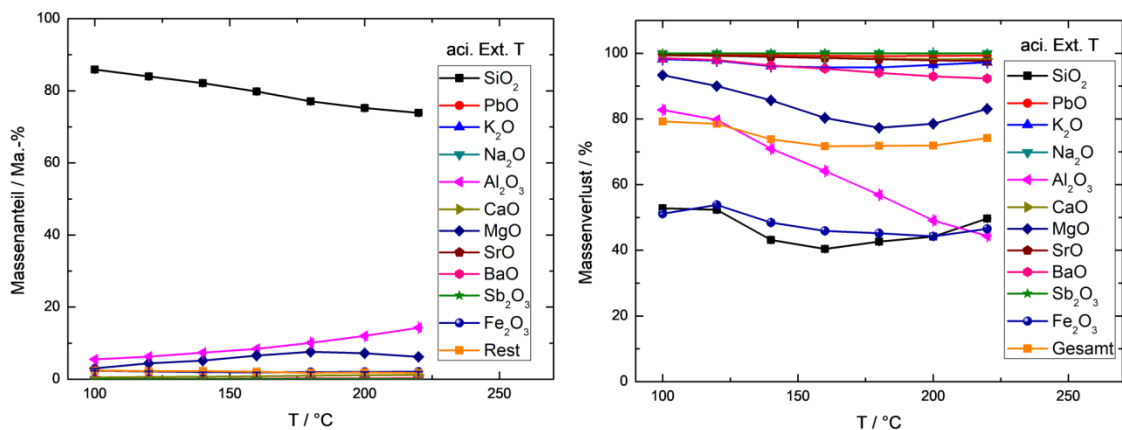


Abb. 4.57 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Der Sinnhaftigkeit des Verfahrens zur Extraktion von Blei aus CRT-Altglas ergibt sich ab einer Wiederverwendung der anfallenden Lösungen. Der anfallende sauer-extrahierten Rückstand nach einer Variation der Extraktionstemperatur wird im Folgenden hinsichtlich der textuellen Eigenschaften des sauer-extrahierten Rückstands wie der spezifischen Oberfläche, der Porosität und dem Porenvolumen

betrachtet. Durch die Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts und Zunahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - als auch des  $\text{MgO}$ -Massenanteils ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche zu erwarten. Durch die Untersuchung der Proben mittels Stickstofftieftemperaturadsorption werden Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen erhalten, welche für die Variation der Extraktionstemperatur in Abb. 4.58 abgebildet sind. Die Stickstoffadsorptionsisothermen weisen den für makroporöse Materialien typischen Verlauf einer Typ II Isothermen auf, wobei jedoch auch leichte Ausbildung einer Hystereseschleife erkennbar ist. Hystereseschleifen sind Hinweise auf zusätzliche Mesoporen (Typ IV Isothermen).

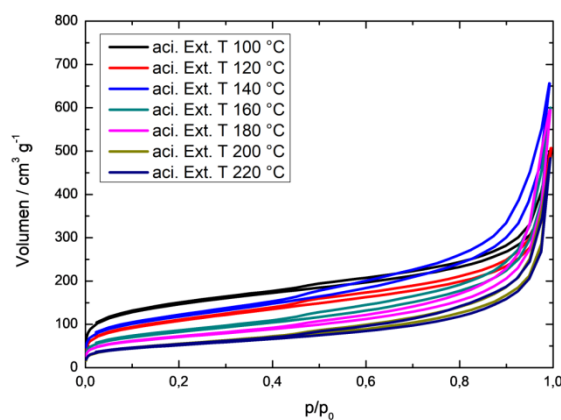


Abb. 4.58 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen(links) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Der Einfluss der Temperatur auf die BET-Oberfläche ist in Abb. 4.59 dargestellt.

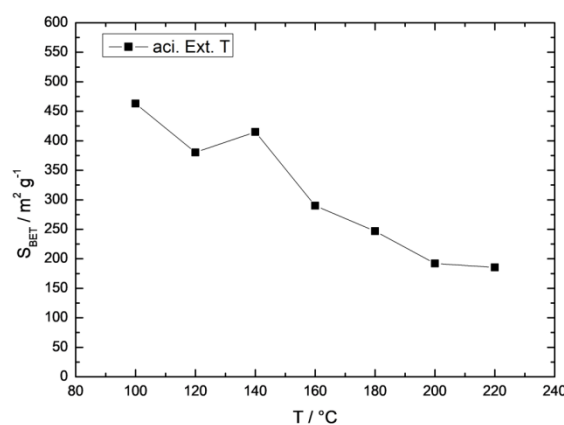


Abb. 4.59 BET-Oberfläche der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die BET-Oberfläche nimmt mit steigenden Temperaturen von 460 m<sup>2</sup>/g bei 100 °C auf 190 m<sup>2</sup>/g bei 220 °C ab. Die vermutete Abnahme der spezifischen Oberfläche durch die Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Gehalts und Zunahme des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- als auch des MgO-Massenanteils konnte durch die Daten aus der Stickstofftieftemperaturadsorption-Messung bestätigt werden. Zur Überprüfung des Einflusses der Extraktionstemperatur auf die durchschnittlichen Porendurchmesser d<sub>p</sub>, die Porosität und das Porenvolumen wurden die Proben mittels Quecksilberintrusionsmessung untersucht und sind in Tab. 4.9 zusammengefasst.

Tab. 4.9 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktionstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; t = 8 h); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

T °C	durchschn. d <sub>p</sub> nm	Porosität %	V <sub>Poren</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>Poren</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	2 nm > d <sub>p</sub> < 1000 nm	2 nm > d <sub>p</sub> < 1000 nm	2 nm > d <sub>p</sub> < 50 nm	50 nm > d <sub>p</sub> < 1000 nm
	aci. Ext. T	aci. Ext. T	aci. Ext. T	aci. Ext. T
100	133	74	0,25	1,02
120	123	77	0,40	1,08
140	120	79	0,64	1,03
160	117	78	0,57	1,06
180	118	79	0,57	1,10
200	135	74	0,29	0,99
220	165	71	0,10	1,00

Die durchschnittlichen Porendurchmesser nehmen leicht von 130 nm bis 120 nm bei 180 °C ab und steigen anschließend auf bis zu 170 nm an bei 220 °C an. Entgegen dem Verlauf der BET-Oberfläche steigt die Porosität und das Meso- bzw. Makroporenvolumen zunächst auf 79 % bzw. 0,57 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 1,10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 180 °C an und fällt anschließend ab auf 71 % bzw. 0,10 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 1,00 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Die optimalen Reaktionsbedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einer Extraktionstemperatur von 180 °C gegeben. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist entsprechend zur Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Anteils eine Abnahme der spezifischen

Oberfläche zu beobachten. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche geht einher mit einer Abnahme des Mesoporenvolumens. Bei dem Makroporenvolumen ist keine Abnahme feststellbar.

Die Abnahme des Mesoporenvolumens ist durch die temperaturbedingte Umlagerung des Porensystems erklärbar.

Das Quecksilberhistogramm des Feststoffes bei einer Extraktionstemperatur von 100 °C ist exemplarisch in Abb. 4.60 dargestellt, mit einer multimodalen Porengrößenverteilung über einen breiten Bereich. Die Porengrößen sind im Bereich von Meso- und Makroporen erkennbar. Ebenfalls ist ein Porenvolumen im Bereich des interpartikulären Volumens ( $d_p > 1000$  nm) ausgebildet, welches jedoch nicht in die Berechnung der Porosität, des Porenvolumens und des durchschnittlichen Porendurchmesser eingegangen ist. Im Vergleich zu Abb. 4.53, wurden vor allem Makroporen gebildet.

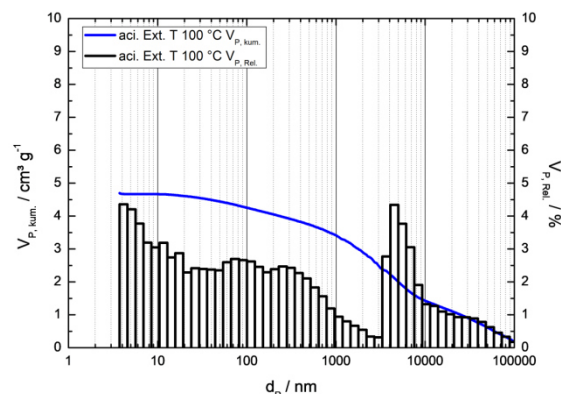


Abb. 4.60 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C und ( $m/V = 0,5$  g/150 mL;  $c(\text{AcOH}) = 7$  mol/L;  $t = 8$  h).

Zusätzlich zu dem Quecksilber-Histogramm sind in Abb. 4.61 die BJH-Porengrößenverteilungen des sauer-behandelten Materials bei 100 °C dargestellt. Für die sauer-behandelten Feststoffe sind, die zuvorbeschriebenen Mesoporen (bei 4 nm) und Makroporen (zwischen 50 und 300 nm) feststellbar. Die Makroporen des Feststoffes werden jedoch bei der BJH-Porengrößenverteilung nicht komplett erfasst, wodurch der beobachtet Anstieg im Bereich der Makroporen nicht eindeutig nachvollzogen werden kann.

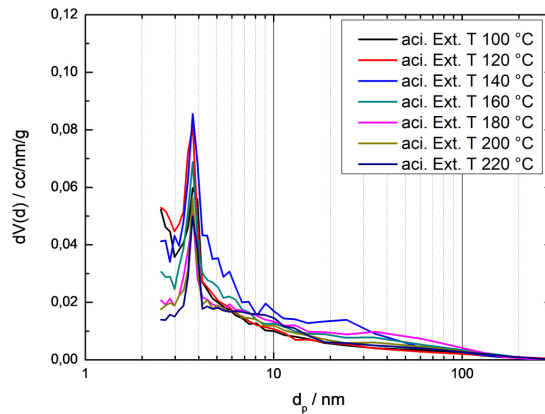


Abb. 4.61 BJH-Porengrößenverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen 100 °C und 220 °C und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die REM-Aufnahme des sauer-extrahierten Materials bei 100 °C, in Abb. 4.62, zeigt eine irreguläre, poröse und schwammartige Netzwerkstruktur auf Basis der Plättchen-Schichtstrukturen und der sphärischen Partikel auf. Es sind im Vergleich zu Abb. 4.55 keine Unterschiede oder weitere strukturtypische Elemente feststellbar. Die Schichtdicke der Strukturen ist mit Durchmessern kleiner 20 nm sehr gering.

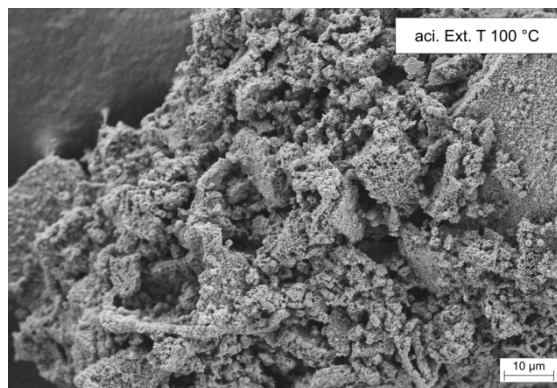


Abb. 4.62 REM-Aufnahme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

In Abb. 4.63 ist das Röntgendiffraktogramm der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktionstemperatur von 100 °C dargestellt. Im Diffraktogramm ist ein amorpher Bereich bei 18 bis 32  $2\theta$  beobachtbar, welcher durch amorphes  $\text{SiO}_2$  erklärbar ist. Im Vergleich zum Diffraktogramm bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.56) sind keine Unterschiede zu erkennen. Die erkennbaren Reflexe konnte erneut keiner Spezies aus ICSD und COD Datenbank eindeutig zugeordnet werden,

da sich die Reflexe von möglichen Spezies nicht eindeutig von den amorphen Halotrennen lassen.<sup>[205]</sup>

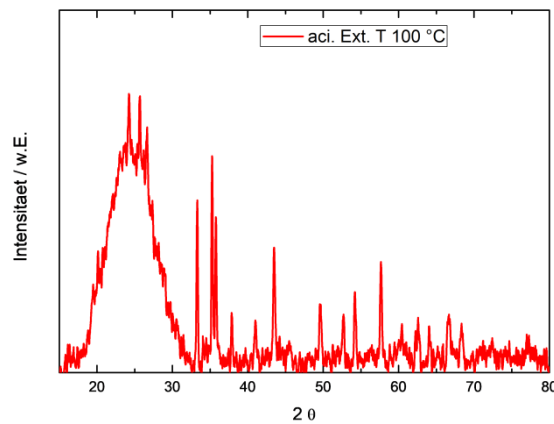


Abb. 4.63 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

### 4.3.3 Einfluss der Essigsäure Konzentration

Die nachhaltigen Bewirtschaftung von Wasser im Punkt 6 des Abschlussdokuments „*The Future We Want*“<sup>[81]</sup> ist von großer Bedeutung bei der Verwendung von Essigsäure für die saure Extraktion von Blei aus den alkalisch-behandelten CRT-Gläsern. Bedingt durch Vorversuche wurde eine Konzentration von 7 mol/L gewählt, wobei in diesem Teilkapitel eine Variation der Konzentration der Essigsäure-Lösung in einem Bereich von reinem Wasser bis 10 M beschrieben wird. Die weiteren Extraktionsparameter, wie dem Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis mit 0,5 g/150 mL, der Extraktionszeit mit 8 h und die Extraktionstemperatur mit 180 °C sind für die Versuche in diesem Teilkapitel konstant. Die Analysen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Essigsäure-Konzentration von reinem Wasser bis 10 M auf den Elementoxid-spezifischen Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) sind in Abb. 4.64 dargestellt. Mit der Zunahme der Essigsäure-Konzentration ist eine Zunahme des Massenanteils an  $\text{SiO}_2$  von 40 Ma.-% bei reinem VE-Wasser auf bis zu 83 Ma.-% bei einer 10 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lösung nachweisbar. Der PbO-Gehalt von 2,15 Ma.-% bei reinem Wasser sinkt deutlich mit der Zugabe der Konzentration der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lösung auf

bis zu 390 ppm bei einer 7 M Lösung ab. Bei einer weiteren Erhöhung der Molarität auf 10 mol/L können Bleioxid-Gehalte von bis zu 270 ppm erreicht werden. Der  $\text{Na}_2\text{O}$  Massenanteil der Proben sinkt mit Zugabe des Essigsäure-Gehalts der Lösung von 1,7 Ma.-% bei reinem Wasser auf 0,0 Ma.-% bei einer 1 M Essigsäure-Lösung ab. Die Erdalkali-Gehalte an  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$  nehmen analog ab der Verwendung einer 1 M Lösung linear ab. So erfolgt beispielsweise ist eine Abnahme des  $\text{CaO}$ -Gehaltes von 1,6 Ma.-% bei einer 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lösung auf 0,8 Ma.-% bei einer 10 M Essigsäure-Lösung. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Anteil des Feststoffs nimmt mit steigenden  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Gehalten von 19 Ma.-% bei 1 M auf 8 Ma.-% bei einer 10 M Lösung ab. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases ist bei reinem Wasser mit 48 % gering und steigt durch die Zugabe der Essigsäure auf 72 % bei einer bereits 1 M Lösung an und bleibt auf diesem Niveau auch bei hohen Essigsäure-Konzentrationen von 10 mol/L. Bei der Extraktion des alkalischen Rückstands in reinem Wasser ist der Massenverlust an Siliziumdioxid mit 45 % niedrig und nicht sinnvoll. Erst mit einer Zugabe von Essigsäure steigt der Massenverlust auf 58 % bei einer bereits 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lösung an, fällt jedoch bei zunehmenden Mengen an Essigsäure auf bis zu 36 % bei einer 10 M Lösung ab. Der Bleiextraktionsrate ist, ausgehend von dem alkalisch-behandelten Feststoff, bei der Verwendung von reinem VE-Wasser bei 29 % und steigt mit der Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  auf 96,9 % bei einer 1 M und beispielsweise 99,5 % bei einer 10 M Essigsäure-Lösung an. Ohne die Zugabe der Essigsäure werden die alkalischen Calciumcarbonat-Verbindungen nicht abgebaut, wodurch die Extraktion der Elementoxide aus dem Feststoff erschwert wird. Die Massenverluste des alkalisch-behandelten Feststoffs betragen bei Essigsäure-Konzentrationen von 1 - 10 mol/L 70,8 - 74,8 %. Für die optimalen Extraktionsbedingungen werden durch hohe Essigsäure-Konzentrationen von 7 mol/L sehr hohe Blei-Extraktionsraten von 99,3 % erzielt. Mit steigenden Essigsäure-Konzentrationen werden die zwei Prozesse, des Auflösens bestehender Strukturen und die Umwandlung der bestehenden Strukturen, deutlich erhöht. Mit steigenden Essigsäurekonzentrationen wird sowohl mehr Blei aus den porösen Calcit-Strukturen gelöst, als auch weniger Siliziumdioxid aus dem Glas, durch die Umwandlung des Porensystems gelöst.

Im Vergleich dazu werden in der Arbeit von MIYOSHI<sup>[44]</sup> werden über einen doppelten Extraktionsschritt von CRT-Altglas mit Wasser und dann Säure 93 % des Bleis entfernt. Dabei wird das bleihaltige Funnel-Glas in unterkritischem Wasser bei

355 °C und 24 MPa und anschließend mit 1,55 N Salpetersäure bei 100 °C behandelt. Durch den doppelten Extraktionsschritt in dieser Arbeit mit einer alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases werden dahingegen 99,99 % des enthaltenen Bleis aus dem CRT-Altglas extrahiert. Als Nebenprodukt wird ein sauer-behandelter Feststoff mit 5,97 % der Ausgangsmasse des CRT-Glases erhalten. Bei MIYOSHI werden die Restmengen des extrahierten Feststoffs nicht angegeben. Bei MIYOSHI werden zwar analog zu diesem Verfahren die Abfallmengen an CRT-Altglas verringert, jedoch fallen durch den Ansatz von MIYOSHI höhere Mengen an bleihaltigen, wässrigen Lösungen an, die die ursprüngliche Abfallmenge des CRT-Glases übersteigen. Durch die Wiederwendung der alkalischen Lösung durch Elektrolyse (siehe Kapitel 4.2.8) und die Destillation der sauren Lösung (siehe Kapitel 4.3.6) erscheint das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren sinnvoller, nachhaltiger und skalierbarer als der Ansatz von MIYOSHI.

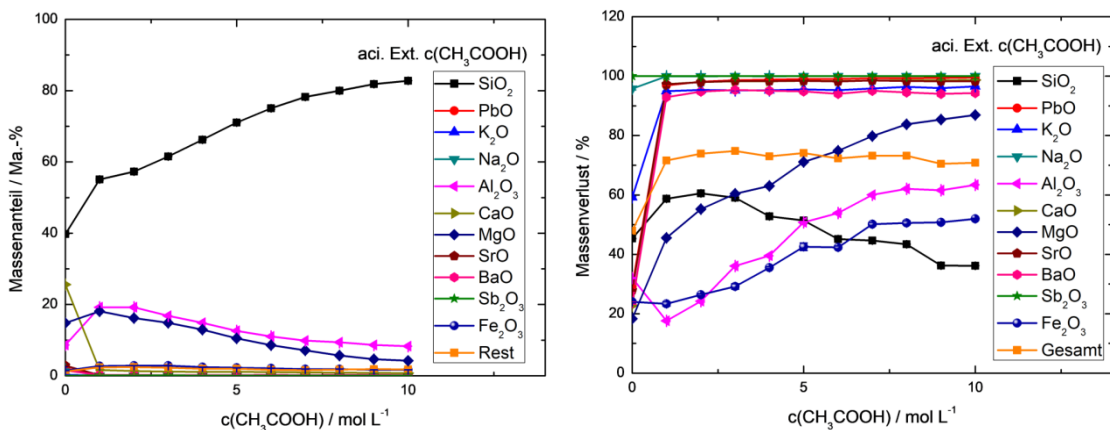


Abb. 4.64 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h).

Die Extraktion von Blei aus CRT-Altglas ist sinnvoll ab einer Wiederverwendung der anfallenden Lösungen. Nach der Extraktion mit Essigsäure wird ein sauer-extrahierter Feststoff erhalten, wobei ebenfalls eine Untersuchung der textuellen Eigenschaften des sauer-extrahierten Rückstands wie der spezifischen Oberfläche, der Porosität und dem Porenvolumen erfolgt. Durch die Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Massenanteils der sauer-extrahierten Feststoffe mit steigenden Konzentrationen an Essigsäure ist eine Zunahme der spezifischen Oberfläche erwartbar. In Abb. 4.65 sind die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisotherme für die Variation der

CH<sub>3</sub>COOH-Konzentration dargestellt. Die Stickstoffadsorptionsisothermen der Proben weisen alle den typischen Verlauf einer Typ II Isothermen auf. Bei den Isothermen ist die Ausbildung einer Hystereseschleife erkennbar. Hystereseschleifen sind Hinweise auf zusätzliche Mesoporen (Typ IV Isothermen).

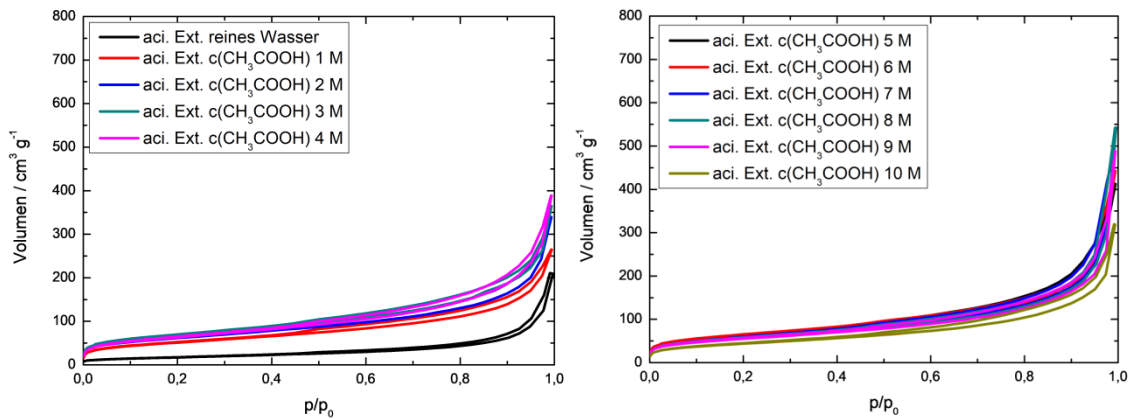


Abb. 4.65 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Anhand der Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen wird die spezifische Oberfläche berechnet, welche für die Feststoffe mit steigenden Essigsäurekonzentrationen in Abb. 4.66 abgebildet sind.

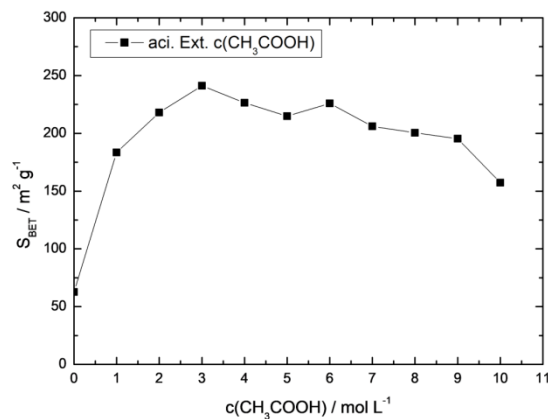


Abb. 4.66 BET-Oberfläche der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Mit der Einführung von CH<sub>3</sub>COOH in die wässrige Lösung steigt die BET-Oberfläche von 60 m<sup>2</sup>/g auf bis 240 m<sup>2</sup>/g an bei einer 3 M Essigsäure-Lösung an. Eine weitere

Erhöhung der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Konzentration führt, durch die Umwandlung des Porensystems, zu einer kontinuierlichen Abnahme der BET-Oberfläche auf  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  bei einer 10 M Essigsäure-Lösung.

Die Ergebnisse für den durchschnittlichen Porendurchmesser  $d_p$ , die Porosität und das Porenvolumen sind in Tab. 4.10 zusammengefasst.

Tab. 4.10 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion mit reinem Wasser bzw. 1 - 10 M Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

$c(\text{CH}_3\text{COOH})$ $\text{mol L}^{-1}$	durchschn. $d_p$ nm	Porosität %	$V_{\text{Poren}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{Poren}}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$2 \text{ nm} > d_p$	$50 \text{ nm} > d_p$
	$< 1000 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$	$< 50 \text{ nm}$	$< 1000 \text{ nm}$
	aci.Ext.	aci. Ext.	aci. Ext.	aci. Ext.
	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$
Reines Wasser	120	68	0,26	0,71
1	99	66	0,38	0,50
2	115	72	0,41	0,73
3	123	75	0,40	0,95
4	117	77	0,52	1,00
5	117	78	0,54	1,05
6	117	78	0,54	1,06
7	107	79	0,64	1,06
8	109	79	0,56	1,11
9	103	80	0,70	1,17
10	113	80	0,70	1,17

Da bei der Stickstofftieftemperaturadsorption die Makroporen des Feststoffs nicht vollständig gefüllt werden, werden die durchschnittlichen Porendurchmesser  $d_p$ , die Porosität und das Porenvolumen mittels Quecksilberintrusionsmessung erfasst. Die durchschnittlichen Porendurchmesser fluktuieren auf einem Niveau von 100 - 120 nm. Die Porosität und das Meso- und Makroporenvolumen steigen, entgegen dem Verlauf der BET-Oberfläche, kontinuierlich an auf bis zu 80 % bzw.  $0,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Die optimalen Einstellungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einer Essigsäure-Konzentration

von 10 mol/L gegeben. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist ähnlich zur Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils eine Zunahme des Meso- und Makroporenvolumens zu beobachten. Die optimalen Einstellungen für die Bleiextraktion sind bei einer Konzentration der Essigsäure von 7 mol/L mit Bleiextraktionsraten von 99,3 % im Vergleich zu 99,5 % bei 10 mol/L, wobei das Porenvolumen ( $2 \text{ nm} > d_p < 1000 \text{ nm}$ ) von  $1,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf  $1,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  steigt. Durch die Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts durch steigende Konzentrationen während der sauren Extraktion des alkalisch-behandelten Rückstands werden das Porenvolumen und auch die Bleiextraktionsrate erhöht. Eine Anpassung der optimalen Bedingungen hinzu höheren Essigsäure-Konzentrationen von 10 mol/L ist daher für Upscaling-Versuche sinnvoll.

Die Quecksilberhistogramme für das sauer-behandelte Glas in reinem Wasser und in 10 M Essigsäure sind exemplarisch in Abb. 4.67 dargestellt. Die Histogramme zeigen, entsprechend zum alkalisch-extrahierten Feststoffen bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.6), eine multimodale Porengröße-Verteilung auf. Die Probe bei einer Behandlung 10 M Essigsäure zeigt einen höheren Anteil an Makroporen (zwischen 50 und 200 nm) und Mesoporen (zwischen 2 und 50 nm) auf im Vergleich zu Proben, welche mit reinem Wasser behandelt wurden. Der pH-Wert des Wassers reicht nicht aus um die Spezies im alkalisch-behandelten Feststoff zu extrahieren. Durch die saure Extraktion des alkalisch-behandelten Feststoffs werden neue Poren generiert.

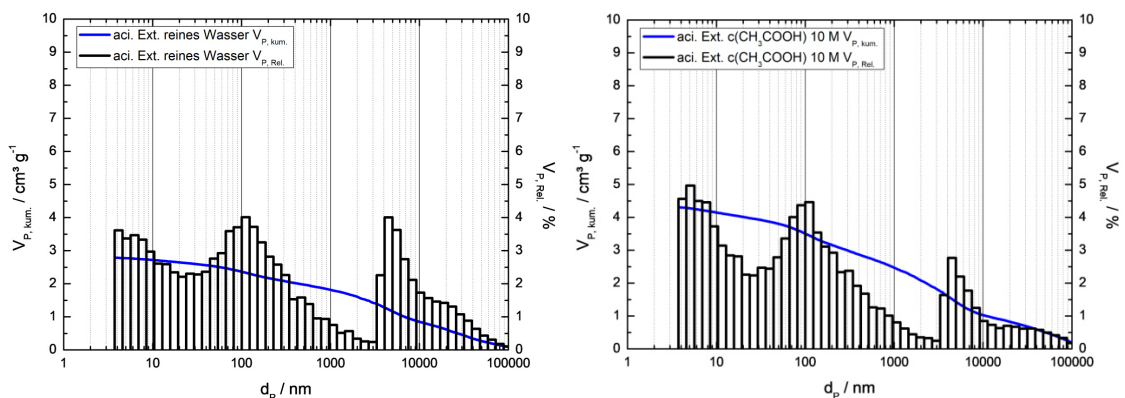


Abb. 4.67 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser (links) und 10 M Essigsäure (rechts) und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Zur zusätzlichen Überprüfung des Vorhandenseins von Mesoporen sind die BJH-Porengrößenverteilungen der Feststoffe in Abb. 4.68 abgebildet.

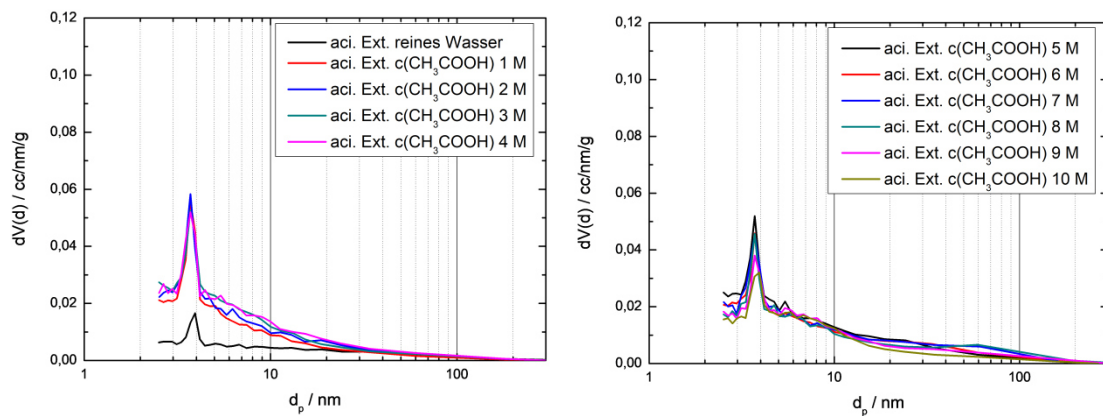


Abb. 4.68 BJH-Porengrößenverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Der zuvor beschriebene Anstieg der BET-Oberfläche geht einher mit einer Zunahme der Mesoporen bis zu einer Essigsäure-Konzentration von 4 M. Bei höheren Konzentrationen ist eine generelle Abnahme der Porosität beobachtbar. Zusammen mit den Quecksilber-Histogrammen wird deutlich, dass für eine Auswertung der Meso- und Makroporen beide Methoden ihre Gültigkeitsbereiche haben. Während bei der Quecksilberintrusion die Meso- und Makroporen erfasst werden, ist eine zusätzliche Überprüfung der Porengrößenverteilung der Mesoporen mittels BJH-Methode aus der Stickstofftieftemperaturadsorptionsmessung sinnvoll.

In Abb. 4.69 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei Konzentration von reinen Wasser und 10 M dargestellt. Die Feststoffe zeigen beide eine irreguläre, poröse und schwammartige Netzwerkstruktur auf Basis der Plättchen-Schichtstrukturen und der sphärischen Partikel auf. Es sind optisch keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Essigsäure-Konzentrationen feststellbar.

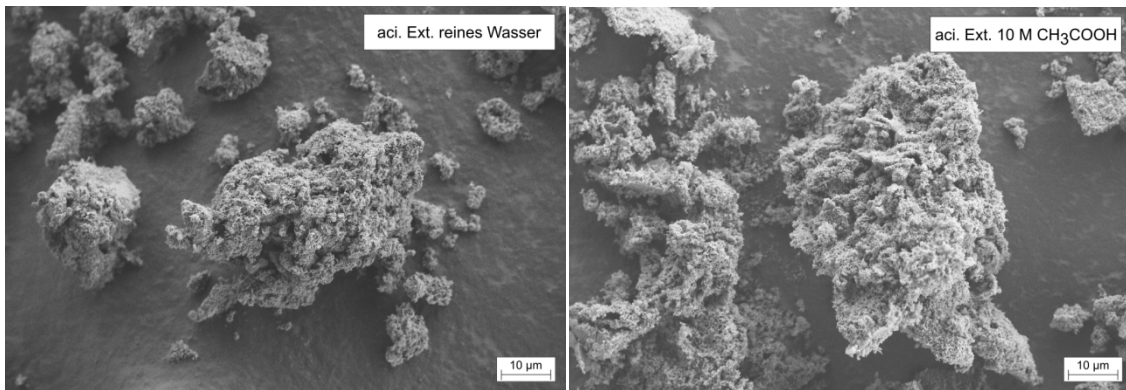


Abb. 4.69 REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser(links) und 10 M Essigsäure(rechts) und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die Röntgendiffraktogramme in Abb. 4.70 zeigen die Proben nach einer hydrothermalen Behandlung mit reinem Wasser bzw. einer 10 M Essigsäure. Die Reflexe des mit reinem Wasser extrahierten Feststoffs stimmen mit den Reflexen des ursprünglich alkalisch-behandelten Glases (siehe Abb. 4.9) überein. Es sind keine Veränderungen der kristallinen Spezies durch die Behandlung mit Wasser feststellbar. Das amorphe System, des mit Essigsäure behandelten Feststoffs zeigt ein amorphes Halo zwischen 18 bis 32  $2\theta$  und ist erneut mit amorphen Siliumdioxid erklärbar. Es sind keine Unterschiede im Vergleich zum Diffraktogramm bei optimalen Bedingungen (siehe Abb. 4.56) festzustellen.

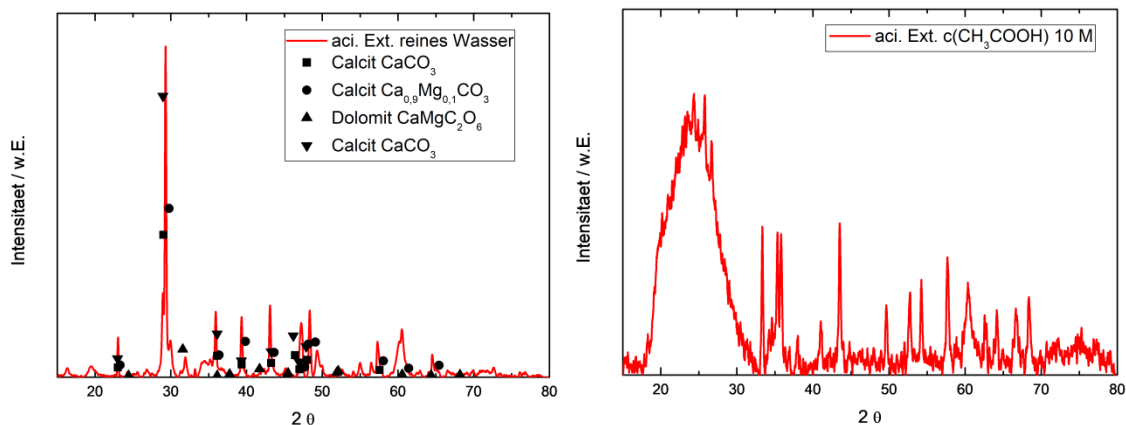


Abb. 4.70 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser(links) und 10 M Essigsäure(rechts) und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

#### 4.3.4 Einfluss des Masse zu Volumenverhältnisses

Auf Grund der Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahren durch einen minimierten Lösungsmittelverbrauch bei einer höheren Menge an extrahierten Glas ist eine Untersuchung Einflusses des Masse zu Volumenverhältnisses auch für die sauren Extraktionsversuche sinnvoll.<sup>[87]</sup> In Abb. 4.71 sind die Ergebnisse der sauerbehandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 0,5 g/160 mL(3,3 g/L) - 0,5 g/50 mL(100 g/L) auf den Elementoxid-spezifischen Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) dargestellt. Für alle Versuche in diesem Teilkapitel sind die Extraktionsparameter wie die Konzentration der Essigsäure mit 7 mol/L, die Extraktionszeit mit 8 h und die Extraktionstemperatur mit 180 °C konstant. Der Massenanteil an SiO<sub>2</sub> sinkt mit steigenden m/V-ratio von 76 Ma.-% bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L auf 68 Ma.-% bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L. Der PbO-Gehalt steigt mit steigenden m/V-Verhältnissen von 0,04 Ma.-% bei 3,3 g/L auf bis zu 0,20 Ma.-% bei 100 g/L an. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anteil des Feststoffs nimmt mit steigenden m/V-Verhältnis von 10,2 Ma.-% bei 3,3 g/L auf 10,8 Ma.-% bei 100 g/L zu. Der Massenanteil an Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O steigt von 0,0 Ma.-% bzw. 0,05 Ma.-% auf 1,6 Ma.-% bzw. 0,34 Ma.-% bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L an. Auch die Erdalkalioxid-Gehalte an CaO, MgO, SrO und BaO nehmen mit steigenden m/V-Verhältnissen konstant zu. Der CaO-Gehalt der Probe nimmt beispielsweise 0,97 Ma.-% bei 3,3 g/L auf 2,74 Ma.-% bei 100 g/L zu. Der Gesamtmassenverlust des Ausgangsglases sinkt von 71,7 % auf bis zu 42,0 % deutlich ab. Die Löslichkeit der Elementoxide in die Essigsäure-Lösung ist begrenzt. Je mehr Elementoxide zur Lösung vorliegen desto weniger Elemente können relativ zur Lösungsmittelmenge in der Lösung gelöst werden, wodurch der Massenverlust abnimmt. So nimmt beispielsweise der Massenverlust an Siliziumdioxid von 43 % bei geringen m/V-Verhältnissen auf bis zu 0 %, ab bei Masse zu Volumenverhältnissen von größer 40 g/L. Die Bleiextraktionsraten sinken ebenfalls bei einer Erhöhung der Masse(Glas) zu Volumen(Lösungsmittel)-Verhältnisse. Bei 3,3 g/L wird eine Pb-Extraktionsrate von beispielsweise 99,1 % erzielt im Verhältnis zu 92,6 % bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L. Mit steigenden m/V-Verhältnissen ist eine Abnahme des Massenverlustes bei fast allen untersuchten Elementoxiden feststellbar. Die Löslichkeit der Elementoxide in der Essigsäure-Lösung ist begrenzt. Je mehr Elementoxide zur Lösung vorliegen, desto weniger Elemente können relativ zum

Lösungsmittel-Volumen in der Lösung gelöst werden, wodurch der Massenverlust abnimmt. Im Vergleich zu den Abnahmen der Masseverluste bei der alkalischen Extraktion mit steigenden m/V-Verhältnissen in Kapitel 4.2.4, ist bei der sauren Extraktion keine nennenswerten Blockade des Porensystems bei hohen Masse zu Volumen-Verhältnissen, sondern eher eine Umlagerung des Porensystems, zu erwarten.

Die Massenverluste des alkalisch-extrahierten Ausgangsglases nehmen mit steigenden Masse(Feststoff) zu Volumen(Lösung)-Verhältnissen von 71,3 % bei 3,3 g/L auf bis zu 42 % bei 100 g/L ab. Das Masse zu Volumenverhältnis hat einen hohen Einfluss auf die Extrahierbarkeit des Bleis sowohl bei der alkalischen als auch der darauffolgenden sauren Extraktion des CRT-Altglases. Bei höheren m/V-Verhältnissen erhöht sich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich und muss bei Upscaling-Versuchen kritisch betrachtet werden. Bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L bei der sauren Extraktion werden beispielsweise 8,7 % der ursprünglichen Masse des CRT-Glases, im Vergleich zu 5,97 % bei optimalen Bedingungen von 3,3 g/L, erhalten. Die Gesamtextraktionsrate des Verfahren bei optimalen Bedingungen beträgt *sehr hohe* 99,99 % des Bleis aus dem CRT-Altglas, wobei bei einer Erhöhung des m/V-Verhältnis auf 100 g/L weiterhin sehr hohe 99,94 %. Die Bleirestgehalte des sauer-extrahierten Feststoffs würden sich jedoch deutlich erhöhen. Statt Spuren von 460 ppm Bleioxid bei optimalen Bedingungen, sind ab einer Erhöhung des m/V-Verhältnis deutlich höhere Bleioxidrestgehalte von 0,2 Ma.-% im sauer-extrahierten Glasrückstand enthalten. Diese hohen Bleigehalte erschweren eine Verwendung in industriellen Anwendungen deutlich, auch wenn sich die Abfallmengen an CRT-Glas auf Mülldeponien trotzdem deutlich reduzieren würden. Die sehr hohen Bleiextraktionsraten von 99,94 % bzw. 99,99 % sind aber immer noch höher und nachhaltiger im Vergleich zu einem Großteil der beschriebenen Extraktionsverfahren [135],[136],[137],

[138],[42],[167],[168],[63],[173],[174],[43],[175],[178],[179],[180],[185],[44],[60],[192],[66,67],[68,69] mit Extraktionsraten von 40 - 99 %, jedoch fällt der sauer-extrahierte Feststoff bei höheren m/V-Verhältnissen als Abfall anstelle eines Nebenproduktes an, was selbst in Anbetracht der geschätzten Menge von 6,3 Mt Bildschirmen<sup>[1]</sup> weltweit eine deutlichen Reduktion der existierenden CRT-Abfälle bedeuten würde. Mit der Wiederverwendung der alkalischen und sauren Lösungen durch Elektrolyse bzw.

Destillation stellt das in dieser Arbeit beschriebene, nachhaltige Verfahren einen sinnvollen Beitrag zur Beseitigung der weltweiten CRT-Altglas Abfälle dar.

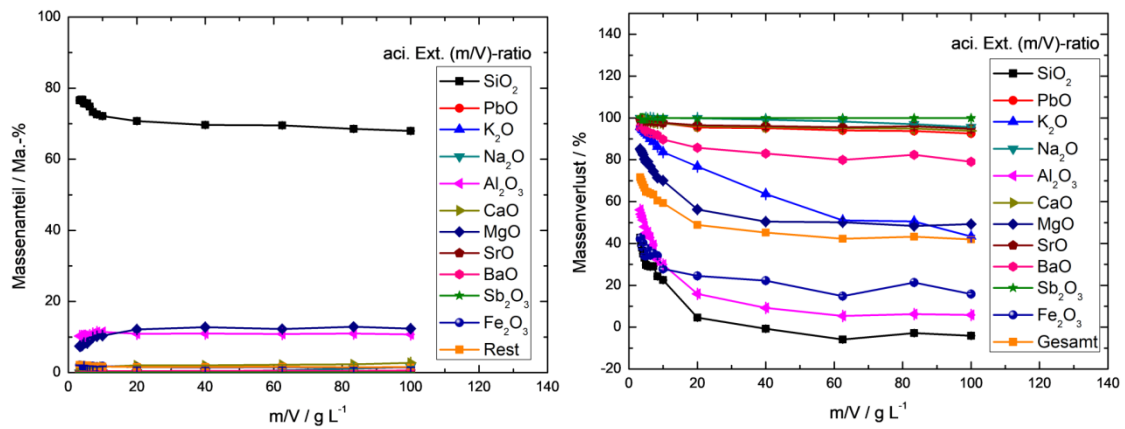


Abb. 4.71 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und ( $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Durch das sinnvolle Verfahren zur Extraktion von Blei aus CRT-Altglas wird ein sauer-extrahierten Rückstand erhalten. Die Betrachtung einer Variation des Masse zu Volumenverhältnis auf die textuellen Eigenschaften des sauer-extrahierten Rückstands wie der spezifischen Oberfläche, der Porosität und dem Porenvolumen ist sinnvoll, da dadurch die nötige Menge an Lösung pro alkalisch-behandelten Feststoff deutlich reduziert werden kann. Ausgehend von der Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Anteils mit einem Anstieg des Masse(Glas) zu Volumen(Lösungsmittel)-Verhältnis ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens zu vermuten. Der Einfluss einer Variation des m/V- Verhältnisses auf Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen ist in Abb. 4.72 dargestellt.

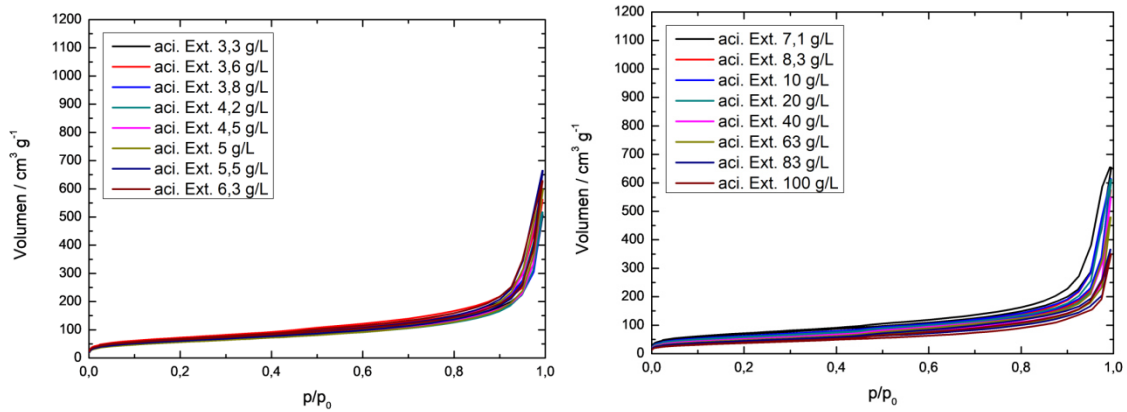


Abb. 4.72 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der sauer-behandelten Feststoffe einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und  $(c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Die Stickstoffadsorptions-Isothermen der Proben weisen erneut den typischen Verlauf einer Typ II Isothermen auf. Auch bei diesen Proben sind zusätzlich Mesoporen (Typ IV Isothermen) entstanden, die durch die leichte Ausbildung einer Hystereseschleife erkennbar ist.

Der Einfluss des m/V-Verhältnisses auf die BET-Oberfläche sind in Abb. 4.73 dargestellt. Die BET-Oberfläche des sauer-behandelten Materials nehmen, entsprechend der Vermutungen, deutlich von  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  ab.

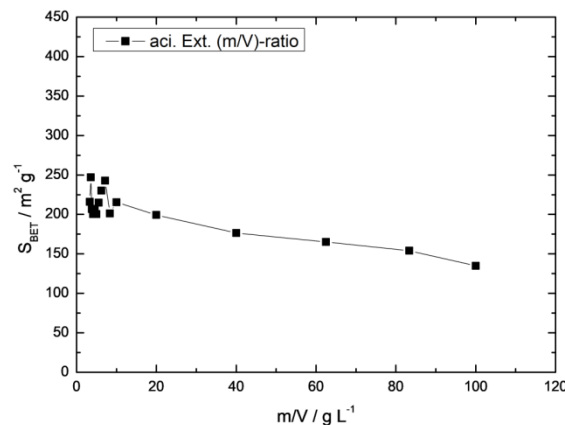


Abb. 4.73 BET-Oberfläche der sauer-behandelten Feststoffe einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und  $(c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Die Ergebnisse des durchschnittlichen Porendurchmessers  $d_p$ , der Porosität und des Porenvolumens sind in Tab. 4.11 zusammengefasst. Die Daten sind mittels Quecksilberintrusionsmessung bestimmt. Die durchschnittlichen Porendurchmesser

varyieren in einen Bereich von 92 - 110 nm. Die Porosität bleibt auf einem konstanten Niveau von 78 %.

Tab. 4.11 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ; bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.

m/V-ratio g L <sup>-1</sup>	durchschn. $d_p$ nm	Porosität %	$V_{\text{Poren}}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{\text{Poren}}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
	2 nm > $d_p$ < 1000 nm aci. Ext. (m/V-ratio)	2 nm > $d_p$ < 1000 nm aci. Ext. (m/V-ratio)	2 nm > $d_p$ < 50 nm aci. Ext. (m/V-ratio)	50 nm > $d_p$ < 1000 nm aci. Ext. (m/V-ratio)
3	105	78	0,60	0,97
4	104	76	0,42	1,01
4	105	78	0,66	0,97
4	100	78	0,66	0,97
5	95	78	0,65	0,96
5	95	78	0,58	1,00
6	97	77	0,58	1,00
6	94	78	0,60	0,97
7	92	79	0,65	0,89
8	194	79	0,72	0,88
10	99	76	0,77	0,93
20	110	79	0,67	1,00
40	107	81	0,45	0,96
63	142	79	0,45	1,22
83	108	79	0,55	1,15
100	109	78	0,50	1,12

Das Mesoporenvolumen nimmt mit steigenden Masse zu Volumenverhältnissen von 0,60 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 3 g/L auf 0,50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 100 g/L leicht ab, während das Makroporenvolumen von 0,97 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 3 g/L auf 1,12 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> bei 100 g/L leicht steigt. Der Grund für die leichte Abnahme des Mesoporenvolumens und der spezifischen Oberfläche zusammen mit einem leichten Anstieg des Makroporenvolumens ist durch höhere Konzentrationen an Calcium- und

Magnesium-Ionen in der Extraktionslösung zusammen mit einer Umlagerung des Porensystems von Mesoporen zu Makroporen gegeben. Die optimalen Reaktionsbedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einem Masse zu Volumenverhältnis von 3 mol/L ähnlich zu den optimalen Bedingungen für die Extraktion von Blei. Bei 3 g/L wird eine Pb-Extraktionsrate von beispielsweise 99,1 % erzielt im Verhältnis zu 92,6 % bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L. Eine Blockade des Porensystems durch höhere Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen in der Extraktionslösung erscheint möglich, jedoch findet keine Abnahme des Porenvolumen ( $2 \text{ nm} > d_p < 1000 \text{ nm}$ ) von  $1,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 3 g/L zu  $1,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 100 g/L statt. Daher ist nicht von einer Blockade des Porensystems auszugehen sondern eher von einer Umlagerung von Mesoporen zu Makroporen bedingt durch steigende Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen in der Extraktionslösung.

Die Quecksilberhistogramme für das sauer-behandelte Glas bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L und 10 g/L sind exemplarisch in Abb. 4.74 dargestellt. Die Histogramme zeigen einen kontinuierlichen Anstieg des Porenvolumens vom interpartikulären Bereich bis in den mesoporösen Bereich auf. Die Probe bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L zeigt einen höheren Anteil an Mesoporen (zwischen 2 und 50 nm) im Verhältnis zu Makroporen (zwischen 50 und 200 nm) auf im Vergleich zur Proben mit einem einem m/V-Verhältnis von 10 g/L.

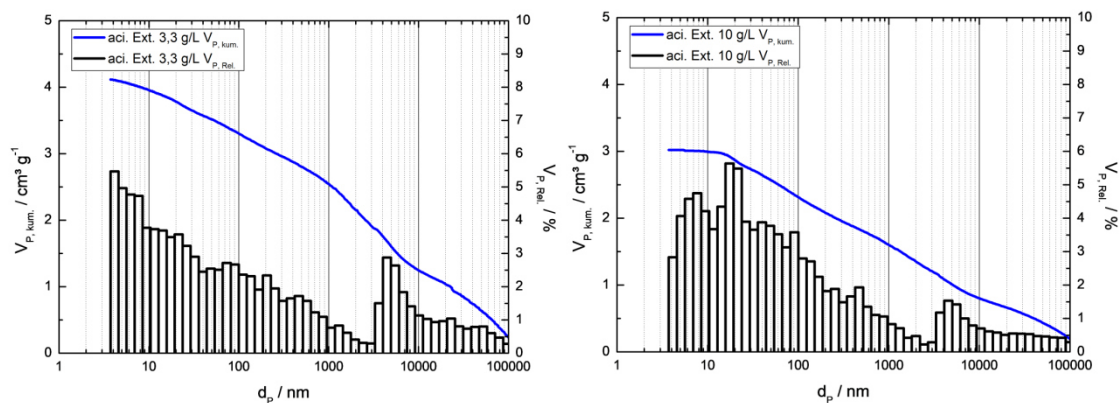


Abb. 4.74 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L (links) und 10 g/L (rechts) und ( $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Die BJH-PorengröÙeverteilungen der sauer-extrahierten Feststoffe bei einer Variation des m/V-Verhältnisses in Abb. 4.75 abgebildet.

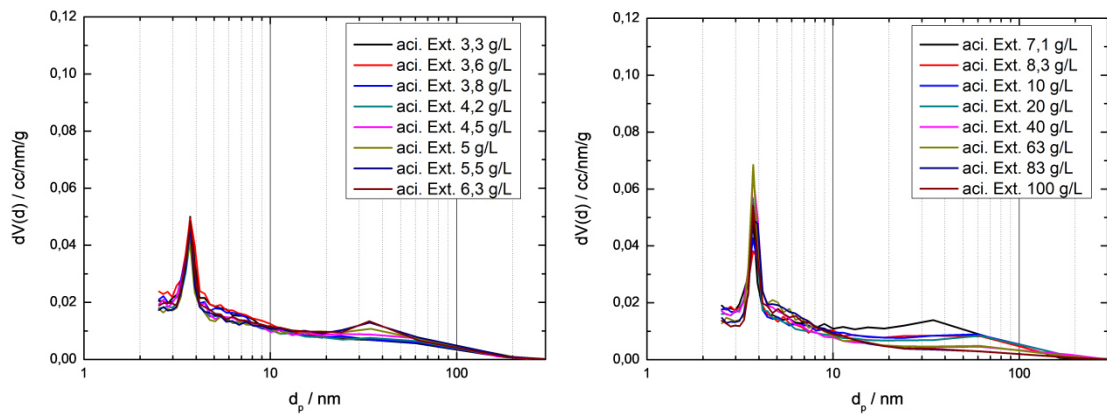


Abb. 4.75 BJH-PorengröÙeverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und  $(c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Bei steigenden m/V-Verhältnissen ist bei den Ergebnissen der BJH-PorengröÙeverteilung lediglich ein Anstieg des Mesoporenvolumens im Bereich von 4 nm feststellbar. Für den makroporösen Bereich sind die Ergebnisse der Quecksilberintrusionsmessung glaubwürdiger. Die unzureichende Befüllung der Makroporen mit Stickstoff macht eine Auswertung in diesem Bereich nicht sinnvoll. In Abb. 4.76 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L und 10 g/L dargestellt. Es sind optisch keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Masse(Feststoff)/Volumen(Lösung)-Verhältnissen feststellbar. Wie in den vorherigen Teilkapiteln beschrieben, sind weiterhin die strukturtypischen Elemente aus irregulären, porösen Strukturen aufgebaut.

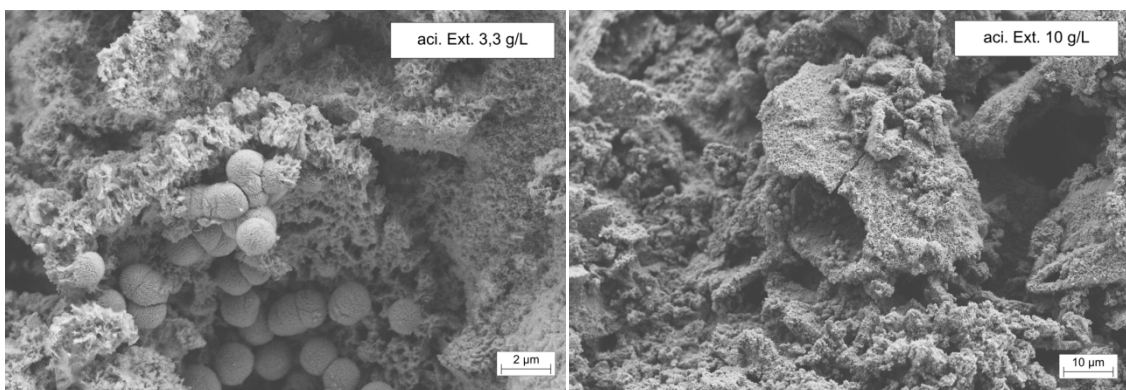


Abb. 4.76 REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L (links) und 10 g/L(rechts) und  $(c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}; T = 180 \text{ }^\circ\text{C}; t = 8 \text{ h})$ .

Das Röntgendiffraktogramm der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L ist in Abb. 4.77 dargestellt. Es sind keine Unterschiede zum Diffraktogramm bei einer Extraktion bei optimalen Bedingungen und einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L (siehe Abb. 4.56) feststellbar. Die erkennbaren Reflexe konnte keiner Spezies aus ICSD und COD Datenbank eindeutig zugeordnet werden, da sich die Reflexe von möglichen Spezies nicht von den amorphen Halo trennen lassen.<sup>[205]</sup>

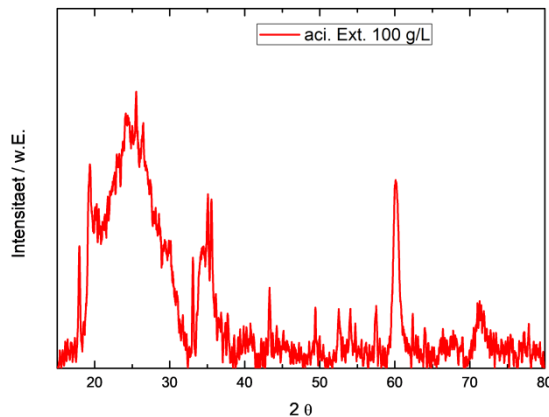


Abb. 4.77 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L und ( $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

#### 4.3.5 Zusammenfassung der Parametervariation für die saure Extraktion der alkalisch-behandelten Rückstände

In diesem Teilkapitel wird der Einfluss der Parameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, sowie der Essigsäure-Konzentration und des Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnisses (oder in der Kurzform m/V-ratio) auf die stofflichen Eigenschaften, wie die Bleiextraktionsrate, und textuelle Eigenschaften, wie die BET-Oberfläche und das Porenvolumen, der sauer-behandelten Feststoffe zusammengefasst. Als optimale Extraktionsbedingungen für die saure, hydrothermale Extraktion werden *0,5 g des alkalisch-behandelten Feststoffes mit 150 mL einer 7 M Essigsäure-Lösung bei 180 °C für 8 h* behandelt. Ausgehend von diesem Punkt variieren die Reaktionszeiten zwischen 1 h bis 24 h, die Reaktionstemperaturen von 100 °C bis 220 °C, die Konzentration der Essigsäure-Lösung in einem Bereich von 0 M bis 10 M und das m/V-ratio von 0,5 g/160 mL bis 0,5 g/50 mL. Der *alkalisch-behandelte Feststoff* wird bei der hydrothermale

Behandlung von *0,5 g eines 54  $\mu\text{m}$  ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei 180 °C und einer Extraktionszeit von 8 h* gewonnen.

Durch die alkalische Extraktion des bleihaltigen CRT-Altglases, siehe Kapitel 4.2.1, wird ein alkalisch-behandelter Feststoff erhalten, der aus porösen Calcit-Schichten aufgebaut ist. Bei der Untersuchung des Einflusses des Parameters der Extraktionszeit erfolgt bereits nach einer kurzen Reaktionszeit von 1 h eine Extraktion bzw. ein Auflösen dieser Calcit-Schichtstrukturen aufgrund von deren spezifischer Oberfläche von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  in der sauren Extraktionslösung. Der Einfluss der Extraktionszeit auf den Massenverlust des alkalisch-behandelten Feststoffs ist im untersuchten Bereich von 1 - 24 h auf einem konstanten Niveau von 68,8 - 72,0 %, wobei bei optimalen Bedingungen von 8 h ein Massenverlust von 71,3 % entsteht. Der Massenverlust des alkalisch-behandelten Feststoffs ist nach 8 h Extraktionszeit bei der sauren Extraktion mit 71,3 % sehr hoch, wobei ein Großteil des Massenverlusts mit der Extraktion der Elementoxide  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  einhergeht. Natriumoxid und Calciumoxid weisen mit 100 % und 98,3 % sehr hohe und Siliziumdioxid mit 41 % moderate Massenverluste nach 8 h Extraktionszeit auf. Die optimale Extraktionszeit von 8 h erhöht die Bleiextraktionsrate auf sehr hohe 99,2 %.

Durch die saure Behandlung steigt die spezifische Oberfläche des alkalisch behandelten Feststoffs ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) im Zeitraum von 1,5 h bis 24 h deutlich um 300 - 650 % an. Die BET-Oberfläche des sauer-behandelten Feststoffes steigt bis zu einer Behandlungszeit von 1,5 h auf  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  an und sinkt bei steigenden Extraktionszeiten auf  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Erneut ist zunächst ein Anstieg der Porosität und des Meso- und Makroporenvolumens bis zu einer Behandlungszeit von 1,5 h auf 77 % bzw.  $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $0,90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  feststellbar. Im Vergleich zu den alkalisch-behandelten CRT-Glasrückständen ist durch die saure Behandlung der mesoporöse Anteil des zurückbleibenden Feststoffs deutlich gestiegen, wodurch auch der enorme Anstieg der spezifischen Oberfläche erklärbar ist. Die optimalen Einstellungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen liegen daher bei 1 - 1,5 h Extraktionszeit. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist in diesem Bereich eine sprunghafte Veränderung der Probenzusammensetzung festzustellen. Bereits nach 1,5 h wurden 99,0 % des Bleis aus dem alkalisch-behandelten Feststoff extrahiert, zusammen mit einem sprunghaften Anstieg der spezifischen Oberfläche auf  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  und des

Porenvolumens von  $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ) auf  $1,53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ). Ab Extraktionszeiten von über 1,5 h erfolgt ein leichter Anstieg der Blei-Extraktionsraten auf 99,2 % bei beispielsweise 8 h Behandlungszeit, den optimalen Bedingungen für die Bleiextraktion, gefolgt von einer Abnahme der spezifischen Oberfläche auf  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  und des Porenvolumens auf  $1,52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ( $2 \text{ nm} > d_p > 1000 \text{ nm}$ ). Die Erhöhung der Porosität und des Porenvolumens sind klar mit der Bildung von neuen Poren durch die saure Extraktion des alkalisch-behandelten Materials zu begründen. Im Vergleich zur alkalischen Extraktion aus Kapitel 4.2.1 findet die Bildung eines Porensystems durch die Extraktion von Elementen aus dem alkalischen-behandelten Feststoff statt zusammen mit einer Umwandlung des Porensystems. Durch die saure-hydrothermale Extraktion des alkalisch-behandelten Feststoffs können die Durchmesser der Meso- und Makroporen des verbleibenden Feststoffs durch den Parameter der Extraktionszeit nicht gezielt eingestellt werden.

Der Einfluss des Parameters der Extraktionstemperatur ist gekennzeichnet durch zwei Prozesse, das Auflösen und die Umwandlung der bestehenden Strukturen, welche unabhängig voneinander auftreten. Der Massenverlust des Netzwerkbildners  $\text{SiO}_2$  nimmt mit der Zunahme der Extraktionstemperatur von 52,8 % bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf 42,6 % bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  ab, während der  $\text{PbO}$ -Massenverlust von 99,6 % bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf 99,2 % bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  abnimmt und auf diesem Niveau bleibt auch bei höheren Extraktionstemperaturen von  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  führt zu einer Verringerung des Gesamtmassenverlustes von 7,4 % im Vergleich zu einer leichten Abnahme der Blei-Extraktionsrate um 0,4 %. Durch höhere Extraktionstemperaturen scheint der Prozess zur Umwandlung des sauer-extrahierten Feststoffs durch die unterschiedlichen Massenverluste des Feststoffs bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  zu  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  stärker stattzufinden, wobei die saure Extraktion des Bleis aus den alkalisch behandelten Feststoffen bei höheren Temperaturen von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  selektiver erfolgt.

Die BET-Oberfläche nimmt mit steigenden Temperaturen von  $460 \text{ m}^2/\text{g}$  bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $190 \text{ m}^2/\text{g}$  bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  ebenfalls ab. Entgegen dem Verlauf der BET-Oberfläche steigt die Porosität und das Meso- bzw. Makroporenvolumen zunächst auf 79 % bzw.  $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  an und fällt anschließend ab auf 71 % bzw.  $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und  $1,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Die optimalen Einstellungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumen sind bei einer Extraktionstemperatur von 180 °C gegeben. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist ähnlich zur Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Anteils eine Abnahme der spezifischen Oberfläche zu beobachten. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche geht einher mit einer Abnahme des Mesoporenvolumens. Bei dem Makroporenvolumen ist keine Abnahme feststellbar. Die Abnahme des Mesoporenvolumens ist durch die temperaturbedingte Umlagerung des Porensystems erklärbar.

Die Konzentration der Essigsäure-Lösung auf die saure, hydrothermale Extraktion des alkalisch-behandelten Rückstands hat einen großen Einfluss auf die Bleiextraktionsrate. Ohne die Zugabe der Essigsäure ist kein Abbau der alkalischen Calciumcarbonat-Verbindungen möglich. Bei der Extraktion des alkalischen Rückstands in reinem Wasser ist der Massenverlust an Siliziumdioxid mit 45 % niedrig und für technische Anwendungen nicht sinnvoll. Erst mit einer Zugabe von Essigsäure steigt der Massenverlust auf 58 % bei einer bereits 1 M CH<sub>3</sub>COOH-Lösung an, fällt jedoch bei zunehmenden Mengen an Essigsäure auf bis zu 36 % bei einer 10 M Lösung ab. Die Bleiextraktionsrate liegt, ausgehend von dem alkalisch-behandelten Feststoff, bei der Verwendung von reinem VE-Wasser bei 29 % und steigt mit der Zugabe von CH<sub>3</sub>COOH auf 96,9 % bei einer 1 M und 99,5 % bei einer 10 M Essigsäure-Lösung an. Mit steigenden Essigsäure-Konzentrationen werden die zwei Prozesse, das Auflösen bzw. die Umwandlung der bestehenden Strukturen, deutlich erhöht und mehr Blei aus den porösen Calcit-Strukturen gelöst. Mit der Einführung von CH<sub>3</sub>COOH in die wässrige Lösung steigt die BET-Oberfläche von 60 m<sup>2</sup>/g auf bis 240 m<sup>2</sup>/g bei einer 3 M Essigsäure-Lösung an. Eine weitere Erhöhung der CH<sub>3</sub>COOH-Konzentration führt, durch die Umwandlung des Porensystems, zu einer kontinuierlichen Abnahme der BET-Oberfläche auf 160 m<sup>2</sup>/g bei einer 10 M Essigsäure-Lösung. Die Porosität und das Meso- und Makroporenvolumen steigen, entgegen dem Verlauf der BET-Oberfläche, kontinuierlich an auf bis zu 80 % bzw. 0,70 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> und 1,17 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Die optimalen Bedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumina sind bei einer Essigsäure-Konzentration von 10 mol/L gegeben. Im Vergleich zur Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung ist analog zur Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Anteils eine Zunahme des Porenvolumens (2 nm > d<sub>p</sub> < 1000 nm) zu beobachten.

Die optimalen Einstellungen für die Bleiextraktion sind bei einer Konzentration der Essigsäure von 7 mol/L mit Bleiextraktionsraten von 99,3 % im Vergleich zu 99,5 % bei 10 mol/L, wobei das Porenvolumen ( $2 \text{ nm} > d_p < 1000 \text{ nm}$ ) von  $1,70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf  $1,87 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  steigt. Durch die Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts durch steigende Konzentrationen während der sauren Extraktion des alkalisch-behandelten Rückstands werden das Porenvolumen und auch die Bleiextraktionsrate erhöht. Eine Anpassung der optimalen Bedingungen hinzu höheren Essigsäurekonzentrationen von 10 mol/L ist daher für Upscaling-Versuche sinnvoll.

Der Einfluss des m/V-Verhältnisses ist ebenfalls sehr deutlich, da mit steigenden m/V-Verhältnissen eine Abnahme des Massenverlustes bei fast allen untersuchten Elementoxiden feststellbar ist. So nimmt der Massenverlust an Siliziumdioxid von 43 % bei geringen m/V-Verhältnissen konstant ab, bis ab einem Masse zu Volumenverhältnis von größer 40 g/L kein Massenverlust mehr feststellbar ist. Bei 3,3 g/L wird eine Pb-Extraktionsrate von beispielsweise 99,1 % erzielt im Verhältnis zu 92,6 % bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L. Die Massenverluste des alkalisch-extrahierten Feststoffs nehmen mit steigenden Masse(Feststoff) zu Volumen(Lösung)-Verhältnissen von 71,3 % bei 3,3 g/L auf bis zu 42 % bei 100 g/L ab. Die Löslichkeit der Elementoxide in der Essigsäure-Lösung ist begrenzt. Je mehr Elementoxide zur Lösung vorliegen desto weniger Elemente können relativ zum Lösungsmittel-Volumen in der Lösung gelöst werden, wodurch der Massenverlust abnimmt. Im Vergleich zu den Abnahmen der Masseverluste bei der alkalischen Extraktion mit steigenden m/V-Verhältnissen in Kapitel 4.2.4, ist bei der sauren Extraktion keine nennenswerten Blockade des Porensystems bei hohen Masse- zu Volumen-Verhältnissen, sondern eher eine Umlagerung des Porensystems, zu erwarten.

Die textuellen Eigenschaften, wie die spezifische Oberfläche oder das Porenvolumen werden durch das m/-Verhältnis stark beeinflusst. Die BET-Oberfläche des sauer-behandelten Materials nimmt deutlich von  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Das Mesoporenvolumen nimmt mit steigenden Masse- zu Volumenverhältnissen von  $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 3 g/L auf  $0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 100 g/L leicht ab, während das Makroporenvolumen von  $0,97 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 3 g/L auf  $1,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 100 g/L leicht steigt. Die leichte Abnahme des Mesoporenvolumens und der spezifischen Oberfläche ist durch höhere Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen in der Extraktionslösung zu begründen. Durch die zeitgleiche

Umlagerung des Porensystems von Mesoporen zu Makroporen tritt eine leichte Erhöhung des Makroporenvolumens auf. Die optimalen Versuchsbedingungen für eine hohe spezifische Oberfläche, Porosität und Porenvolumina sind bei einem Masse- zu Volumenverhältnis von 3 mol/L analog zu den optimalen Bedingungen für die Extraktion von Blei gegeben. Bei 3 g/L wird eine Pb-Extraktionsrate von beispielsweise 99,1 % erzielt, im Verhältnis zu 92,6 % bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L. Eine Blockade des Porensystems durch höhere Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen in der Extraktionslösung erscheint möglich, jedoch erfolgt keine Abnahme des Porenvolumens ( $2 \text{ nm} > d_p < 1000 \text{ nm}$ ) von  $1,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 3 g/L zu  $1,62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 100 g/L. Daher ist nicht von einer Blockade des Porensystems auszugehen sondern eher von einer Umlagerung von Mesoporen zu Makroporen bedingt durch steigende Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen in der Extraktionslösung.

Bei optimalen Extraktionsbedingungen wie einer Extraktionszeit von jeweils 8 h nach der alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases werden 5,97 % der Ausgangsmasse als sauer-extrahierter Rückstand erhalten. Die Extraktionsverluste ersehen mit 94,03 % der Ausgangsmasse des CRT-Ausgangsglases sehr hoch. Der Fokus dieser Arbeit ist die vollständige Extraktion von Blei aus CRT-Altglas und durch die doppelte Extraktion werden über 99,99 % des enthaltenen Bleis aus dem CRT-Altglas *fast vollständig* extrahiert. Mit nur 5,97 % der ursprünglichen Masse des nicht-nutzbarem CRT-Altglases wird der sauer-extrahierte Feststoff als Nebenprodukt erhalten, was die Lagerflächen auf Mülldeponien deutlich reduziert. Durch die Wiederverwendung der alkalischen Lösung mittels Elektrolyse (siehe Kapitel 4.2.8) und die Destillation der sauren Lösung (siehe Kapitel 4.3.6) erscheint das Verfahren sinnvoll, nachhaltig und skalierbar für eine industrielle Nutzung. Des Weiteren können der anfallende sauer-extrahierte Feststoff und das elektrochemisch-abgeschiedene Blei den bestehenden Wertstoffkreisläufen der Baustoff- oder Chemieindustrie zugeführt werden.

#### 4.3.6 Fällung des gelösten Bleis aus der sauren Lösung mittels $\text{PbI}_2$ und zyklische Extraktion des Bleis mit wiedergewonnener Essigsäure

Für die Fällung von Bleiiodid wird die Extraktionslösung verwendet, welche bei der Behandlung von *0,5 g des alkalisch-behandelten Feststoffes* (aus Kapitel 4.2.8) *mit 150 mL einer 7 M Essigsäure-Lösung bei 180 °C für 8 h* erhalten wurde. Der alkalisch-behandelte Feststoff wird bei der hydrothermalen Behandlung von *0,5 g eines 54  $\mu\text{m}$  ( $d_{p,90}$ ) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei 180 °C für 8 h* gewonnen.

Für die saure bleihaltige Extraktionslösung wurde keine Elektrolyse durchgeführt, da nach Pruksathor<sup>[63]</sup> eine Wasserstoffbildung mit verringerten Abscheideraten und Stromausbeuten zu erwarten ist. Des Weiteren wird durch die Zugabe von Lauge und die Verschiebung des pH-Werts in den alkalischen Bereich eine Rückgewinnungsrate der eingesetzten Essigsäure durch Destillation vermindert.

Für die Fällung des Bleis als Bleiiodid wird zunächst der pH-Wert auf einen Wert von 3 durch Zugabe einer 1 M NaOH-Lösung eingestellt. Durch die tropfenweise Zugabe einer 1 M Kaliumiodid-Lösung bei 20 °C wurde solange Lösung zugegeben, bis sich kein weiterer Niederschlag bildet. Der Niederschlag wurde filtriert und bei 120 °C getrocknet. In Abb. 4.78 ist das Röntgendiffraktogramm des gefällten Bleiiodids abgebildet. Die Reflexe stimmen mit den Reflexen des Referenzdiffraktogrammes überein. Ausgehend von dem gelösten Blei wurde das gefällte Bleiiodid selektiv mit einer Ausbeute von 92,1 % erhalten.

Neben der Fällung als  $\text{PbI}_2$ <sup>[58]</sup> sind auch weitere Fällungsprodukte wie  $\text{PbTiO}_3$ <sup>[56],[57]</sup>,  $\text{PbSO}_4$ <sup>[59]</sup> oder  $\text{PbS}$ <sup>[60]</sup> möglich, wobei die Fällungsprodukte mit anderen Elementen wie Calcium, Magnesium, Strontium, Barium oder Eisen verunreinigt wären. Yao gibt durch die Fällung mit Schwefel und Natriumsulfid 80 %<sup>[60]</sup> bzw. 99,4 %<sup>[192]</sup> an, wobei er keine weiteren Angaben über die Reinheit des gefällten Bleisulfids an. Die selektive Fällung von  $\text{PbI}_2$  in dieser Arbeit mit 92,1 % erscheint im Vergleich zu den Fällungsraten bei Yao sehr gut, da keine weitere Aufarbeitung zu Verwendung des Bleiiodids nötig ist. Die Fällung des gelösten Bleis als Bleiiodid stellt somit eine selektive Möglichkeit dar, das Blei von den anderen, in der Lösung enthaltenen, Elementen, abzutrennen.

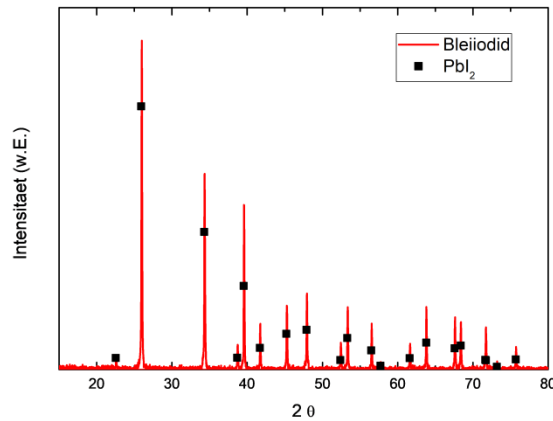


Abb. 4.78 Röntgendiffraktogramm des gefällten Bleiiodids.

In den vorherigen Untersuchungen der Versuchsparameter wurde die Robustheit der Parameter durch eine Erhöhung oder Verringerung der Parameter Extraktionszeit, Extraktionstemperatur, Masse (Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis, sowie der Konzentration der Essigsäure überprüft. In diesem Teilkapitel wird der Einfluss einer zyklischen Fahrweise, also der Wiederverwendung der sauren Extraktionslösung nach der Extraktion des Bleis beschrieben. Die zyklische Wiederverwendung der Lösung mittels Destillation entspricht nachhaltigen Produktionsmustern (Unterpunkt 12 des Abschlussdokuments „Future we want“)<sup>[82]</sup>, wobei dieser Aufarbeitungsschritt ein integraler Bestandteil dieses innovativen Verfahrens ist. Des Weiteren wird entsprechend zur Wiederverwendung der alkalischen Lösung (siehe Kapitel 4.2.8) das Aufkommen von Abfällen aus „festen Salzen und Lösungen, die Schwermetalle enthalten“ (AVV. 060313\*)<sup>[5]</sup> reduziert. Für die zyklische hydrothermale Extraktion von 0,5 g des alkalisch-behandelten Feststoffes mit 150 mL der wiedergewonnenen 7 M Essigsäure-Lösung sind die Ergebnisse des Elementoxid-spezifischer Massenanteils (links) und der Massenverlusts (rechts) in dargestellt. Die Extraktionen erfolgen bei 180 °C für 8 h und die Lösungsverluste (8 - 10 %) durch die Filtration und Destillation werden mit frischer 7 M Essigsäure-Lösung ausgeglichen.

Der Massenanteil an SiO<sub>2</sub> nimmt mit steigender Anzahl der Wiederverwendungs-Zyklen von 79 Ma.-% auf 77 Ma.-% ab. Die PbO-Massenanteile des extrahierten Rückstands fluktuieren auf einem konstanten Niveau von 400 - 510 ppm. Die Alkali-Gehalte an K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O verbleiben mit Massenanteilen im Bereich von 500 - 1000 ppm bzw. 0 ppm sehr gering. Die Erdalkali-Gehalte an Calciumoxid, Magnesiumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid bleiben auf einem konstanten

Niveau von 0,8 - 0,9 Ma.-%, 7,4 - 7,8 Ma.-%, 0,1 Ma.-% und 0,2 - 0,3 Ma.-%. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil des sauer-extrahierten Rückstands steigt mit Zunahme der Zyklen von 9,6 Ma.-% auf 10,3 Ma.-% nach dem dritten Zyklus. Mit Zunahme der Wiederverwendungszyklen zeigt der Massenverlust des alkalisch-behandelten Feststoffs eine abnehmende Tendenz von anfänglich 69,4 % auf bis zu 63,1 % nach 4. Zyklus. Der Grund für die Abnahme des Masseverlustes mit steigender Zyklenzahl nach der sauren Extraktion liegt in der Zunahme des Massenanteils von  $\text{SiO}_2$  in den alkalisch-behandelten Ausgangsgläsern (siehe Abb. 4.42) und den geringen Massenverlusten an  $\text{SiO}_2$  mit steigender Zyklenzahl bei der Wiederverwendung der alkalischen Lösung für die alkalische Extraktion des Ausgangsglases. Die  $\text{SiO}_2$ -Massenverluste schwanken zwischen 31 - 36 % bei den untersuchten Proben. Des Weiteren hat die Abnahme des Natriumoxid-Anteils im alkalisch-behandelten Ausgangsmaterial mit steigender Zyklenzahl (von 24 Ma.-% auf 11 Ma.-%) einen klaren Einfluss auf die Abnahme des Gesamtmassenverlusts. Der Massenverlust an  $\text{Na}_2\text{O}$  liegt bei 100 % bei allen Proben. Die Erdalkalioxid-Massenverluste an Calciumoxid, Magnesiumoxid, Strontiumoxid und Bariumoxid bleiben auf einem konstanten Niveau von 98 - 99 %, 71 - 78 %, 97 - 98 % und 90 - 98 %. Die Pb-Extraktionsrate bleibt auf einem konstanten, sehr hohen Niveau von 98,8 - 99,7 %.

Nach der alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases werden durch die in diesem Kapitel beschriebenen Massenverluste von 69,4 % bis 63,1 % bei der Extraktion 6,4 % bis 7,5 % der Ausgangsmasse des CRT-Altglases als sauer-extrahierter Rückstand erhalten. Insgesamt gehen 93,6 % bzw. 92,5 % der Ausgangsmasse des CRT-Glases in die alkalische und saure Lösung über. Lediglich 400 - 510 ppm PbO Restgehalte sind in dem sauer-extrahierten Feststoff feststellbar. Zwar scheinen diese Massenverluste sehr hoch, jedoch können durch die zweifachen Extraktionsschritte über 99,99 % des enthaltenen Bleis aus dem CRT-Altglas extrahiert werden. Im Vergleich dazu werden nur in dem Verfahren von Yuan et al. höhere Extraktionsraten von 100 % des im CRT-Glas enthaltenen Bleis extrahiert, jedoch ohne Angabe des erhaltenen Glasrückstands.<sup>[193]</sup> Nur bei der Betrachtung der reinen Extraktion ohne die zyklische Wiederverwendung der Lösungen erscheint das Verfahren nicht sinnvoll. Im Vergleich dazu erhöhte die Menge des Rückstandes auf 6,4 % bis 7,5 % bei der Wiederverwendung der

alkalischen Lösung durch Elektrolyse und durch die Destillation der sauren Lösung, wobei bei weiteren Extraktionszyklen ein weiterer Anstieg der Restmassen mit gleichbleibenden Bleigehalten zu erwarten ist. Gerade der Massenverlust an Siliziumdioxid wird durch die Wiederverwendung der alkalischen Extraktionslösung weiter sinken, bis die Löslichkeitsgrenze an  $\text{SiO}_2$  erreicht ist. Durch die Entstehung der porösen Calcit-Spezies in dem alkalisch-behandelten Feststoff ist die saure Extraktion effizient mit hohen Blei-Extraktionsraten. Durch die Wiederverwendung der alkalischen Lösung durch Elektrolyse (siehe Kapitel 4.2.8) und die Destillation der sauren Lösung (siehe Kapitel 4.3.6) erscheint das Verfahren sinnvoll, nachhaltig und skalierbar für eine industrielle Nutzung. Mit den geringen Massengehalten an Blei ist der sauer-behandelte Feststoff auch in der Chemie- und Baustoffindustrie einsetzbar, wodurch die Abfallmengen auf den weltweiten Deponien deutlich reduziert werden. Der anfallende sauer-extrahierte Feststoff und das elektrochemisch-abgeschiedene Blei können den bestehenden Wertstoffkreisläufen in der Baustoff- oder Chemieindustrie zugeführt werden. Mit der Elektrolyse der alkalischen Extraktionslösung, siehe Kapitel 4.2.8, werden 95,1 - 97,3 % des im CRT-Glas enthaltenen Bleioxids als elementares Blei erhalten. Durch die Fällung des Bleis aus der sauren Extraktionslösung können 92,1 % als Bleiiodid erhalten. Die saure Lösung wird nach der Fällung destilliert. Für die in Abb. 4.79 dargestellten Versuche wurde die Fällung von Bleiiodid aus der sauren Extraktionslösung nicht durchgeführt sondern nur die Essigsäure-haltige, wässrige Lösung bei einer Wiedergewinnungsrate von 98,8 - 99,7 % abdestilliert.

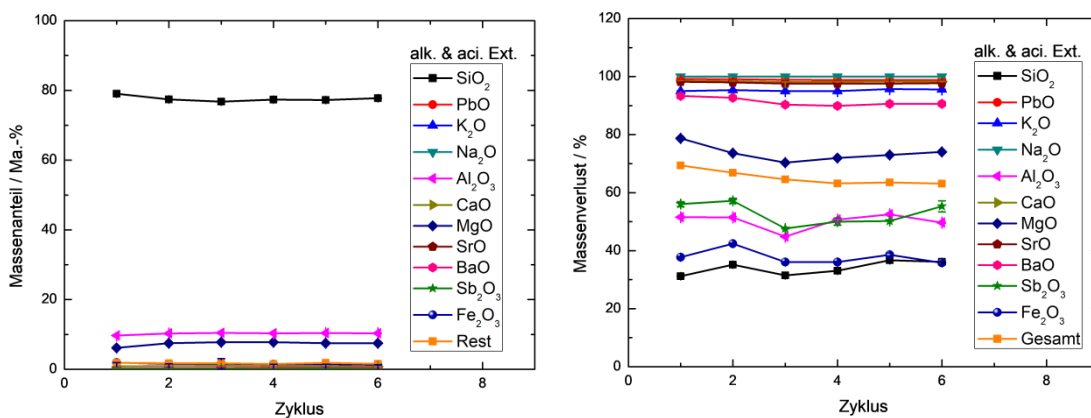


Abb. 4.79 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Nach der Destillation der Extraktionslösung, auch ohne die vorherige Fällung des Bleis als Bleiodid, werden Salze generiert. Diese wurden bei 350 °C gesintert um die Acetat-Anionen zu zersetzen und die Salze in die oxidische Form zu überführen. Die Zusammensetzung dieser Salze ist in Tab. 4.12 zusammengefasst. Nach einer thermischen Behandlung bestehen zwischen 90,4 - 91,6 % dieser Salze aus klassischen Oxiden, wie Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>O. Diese sind, nach einer selektiven Aufreinigung, als Rohstoffe in der industriellen Produktion von Glaswerkstoffen verwendbar (siehe Kapitel 2.1.3). Die Salze enthalten jedoch noch Restgehalte an Strontiumoxid (3,3 - 3,7 %), Bariumoxid (2,1 - 2,6 %) und Bleioxid (2,4 - 2,7 %), welche vor einer industriellen Verwendung entfernt werden müssen. Die Salze entsprechen zu 18 - 25 % der Ausgangsmasse des alkalisch-behandelten Feststoffes. Entsprechend der Masse des verwendeten CRT-Altglases werden 3,7 - 5,2 % als nicht direkt nutzbare Salze erhalten. Diese sind nach aktuellem Stand, als einziger Abfall dieses Verfahrens zu bewerten. Selbst bei diesen Abfallmengen ist das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren nachhaltig und sinnvoll für die Extraktion von Blei aus CRT-Altglas. Die Destillation der Essigsäure-Lösung ist sinnvoll in Hinsicht auf die sonst anfallenden Abfallmengen an konterminierter, wässriger Lösung.

Tab. 4.12 Zusammenfassung der ausfällten Salze bei der zyklischen Verwendung der Essigsäure-haltigen Extraktionslösungen, ohne Fällung des Bleis als Bleiodid und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; T = 180 °C; t = 8 h).

Zyklus	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	PbO	K <sub>2</sub> O	Rest
1	27,6	25,1	16,3	17,0	5,0	3,3	2,1	2,4	0,5	0,7
2	18,2	27,7	16,3	17,8	9,0	3,7	2,6	2,7	1,4	0,7
3	26,9	25,9	15,6	16,5	5,1	3,5	2,3	2,6	1,1	0,6
4	21,5	27,1	16,4	17,0	7,9	3,5	2,3	2,6	1,2	0,6
5	17,9	27,2	17,7	17,9	8,9	3,6	2,5	2,6	1,2	0,6
6	26,0	27,1	16,0	16,1	5,1	3,6	2,1	2,6	0,9	0,6

Die Zusammensetzung der ausgefällten Salze aus der Extraktionslösung des sauer-extrahierten Feststoffes bleibt mit steigender Zyklusanzahl konstant. Jedoch ist durch die zuvor beschriebene leichte Abnahme der Siliziumdioxid-Gehalte der sauer-extrahierten Proben mit steigender Zyklusanzahl eine Abnahme der spezifischen Oberfläche oder des Porenvolumens des verbleibenden Feststoffs zu

erwarten. Da keine ausreichenden Probenmengen für alle Untersuchungen verfügbar waren, wurden keine Quecksilberintrusionsmessungen an den Proben durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, des Porendurchmessers und des Porenvolumens erfolgt daher ausschließlich aus den Daten der Stickstoff-Tiefemperatursorptionsmessung. Die Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen, sowie die Porengrößenverteilung nach BJH sind in Abb. 4.80 abgebildet, wobei die Proben den Verlauf einer Typ II Isothermen aufweisen. Für den sauer-extrahierten Feststoff sind Mesoporen (bei 4 nm) und Makroporen (zwischen 50 und 300 nm) feststellbar. Mit steigender Zyklenzahl sind Porenvolumen der Meso- und Makroporen in der BJH-Porengrößenverteilung konstant. Eine zyklische Extraktionsweise mit der Wiederverwendung der Essigsäure-Lösung nach einer destillativen Aufarbeitung ist damit möglich und nachhaltig. Jedoch ist zu beachten, dass bei der BJH-Porengrößenverteilung die Makroporen des Feststoffes nicht komplett erfasst werden. Veränderungen im makroporösen Bereich können somit nicht ohne Zweifel nachvollzogen werden.

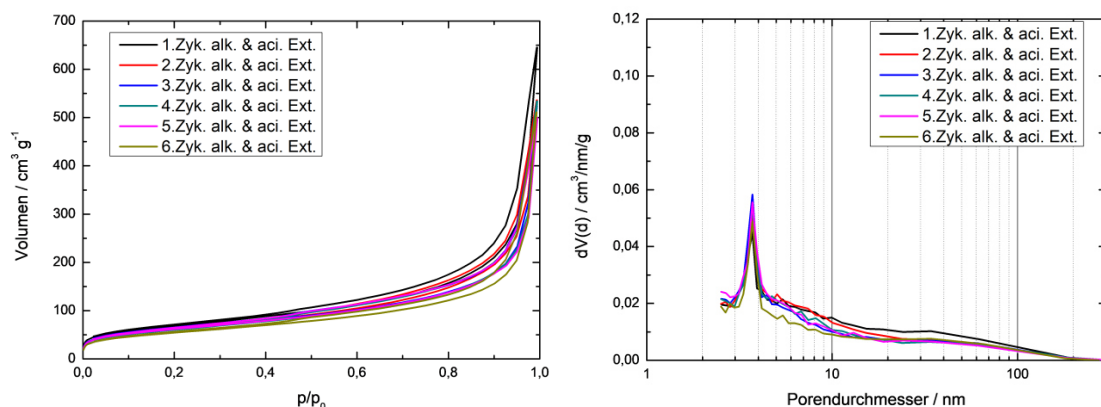


Abb. 4.80 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen(links) und BJH-Porengrößenverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Mit Hilfe der Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden die Porenvolumina und BET-Oberflächen bestimmt und in Abb. 4.81 dargestellt. Des Weiteren ist eine Abnahme des Porenvolumens und BET-Oberfläche des sauer-extrahierten Feststoffs von  $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  bzw.  $240 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$  bzw.  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  feststellbar. Es besteht, wie in den vorherigen Teilkapiteln beschrieben, eine Korrelation zwischen einer Veränderung der spezifischen Oberfläche bzw. des Porenvolumens und eine Veränderung des  $\text{SiO}_2$ -Massenanteils der Proben.

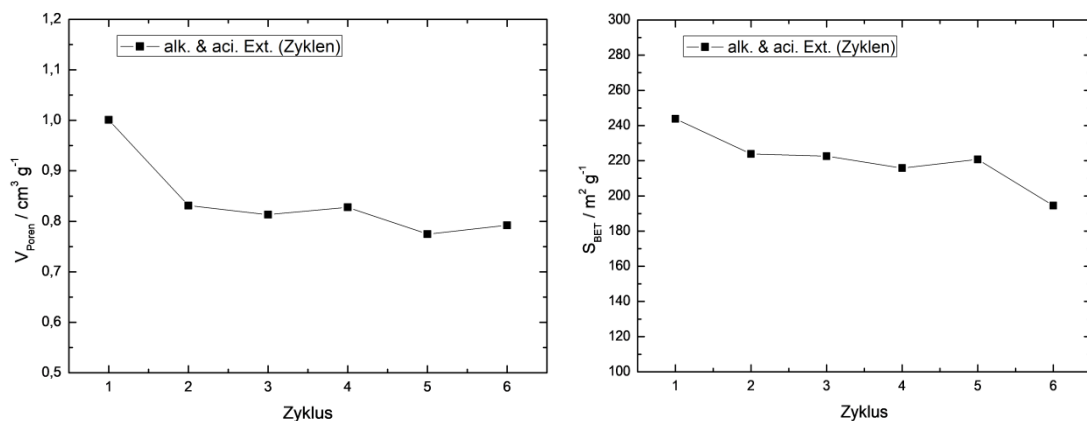


Abb. 4.81 Porenvolumen (links) und BET-Oberfläche (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

Das Röntgendiffraktogramm des sauer-extrahierten Feststoffes nach dem 6. Wiederverwendungszyklus der Essigsäure-Lösung ist in Abb. 4.82 dargestellt. Im Vergleich zum Diffraktogramm bei der Verwendung einer frischen Essigsäure-Lösung (siehe Abb. 4.56) sind keine Unterschiede feststellbar. Das Halo im Bereich von  $18$  bis  $32 \text{ } 2\Theta$  ist erneut ausgebildet. Die erkennbaren Reflexe konnte keiner Spezies aus ICSD und COD Datenbank zugeordnet werden, da sich die Reflexe von möglichen Spezies nicht von den amorphen Halo eindeutig trennen lassen.

Mit der Wiederverwendung der Essigsäure durch Destillation geht keine Veränderung der Struktur des sauer-extrahierten Feststoffes einher.

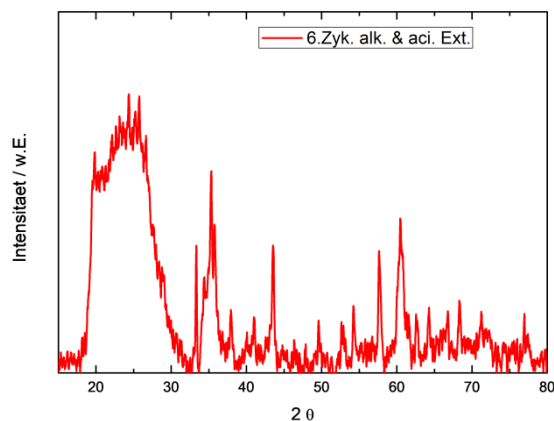


Abb. 4.82 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ;  $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ;  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ ).

## 5 Zusammenfassung

Das Recycling von Kathodenstrahlröhren über klassische geschlossene Rohstoffkreisläufe durch eine sortenreine Trennung der Glasbestandteile und das erneute Schmelzen zu Kathodenstrahlröhren, ist auf Grund der geringen Nachfrage an CRT-Geräten nicht mehr möglich. Zur Bewältigung der sozio-ökonomischen und ökologischen Probleme der anfallenden, schwermetallhaltigen, weltweiten CRT-Glasmengen existieren offene Recycling-Ansätze. Die enthaltenen Schwermetalloxide, wie beispielsweise Bleioxid, der CRT-Gläser stellen für die stofflichen, pyrometallischen, hydrometallischen, mechano-chemischen und hydrothermalen Verfahren Herausforderungen dar. Stoffliche Recyclingansätze führen CRT-Gläser alternativen Stoffkreisläufen zu und verdünnen die enthaltenen Bleioxid-Gehalte in den hergestellten Produkten. Bei pyrometallischen Verfahren werden Bleioxide zu elementarem Blei reduziert, hinterlassen jedoch bleihaltige Schlacken. Mittels saurer oder alkalischer, wässriger Lösungen erfolgt die Extraktion von Blei aus CRT-Glas, wobei hydrometallische Ansätze bei Temperaturen unter 100 °C, mechano-chemische Verfahren durch die zusätzliche Verwendung mechanischer Hilfsmittel und hydrothermale Ansätze über 100 °C und bei erhöhtem Druck stattfinden. Die wässrige Extraktion von Blei und die gleichzeitig stattfindende Umwandlung des silikatischen Glasnetzwerks ergeben ein Spektrum an Möglichkeiten für die noch unzureichend untersuchten, hydrothermalen Verfahren. An diesem Punkt setzen die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an.

Der Zweck dieser materialwissenschaftlichen Arbeit war Entwicklung und Beschreibung eines zweistufigen, hydrothermalen Recycling-Verfahrens ausgehend von bleihaltigen CRT-Funnelglas. Das Recycling der Gläser wurde über eine doppelte, hydrothermale Behandlung, im alkalischen und sauren, wässrigen Milieu realisiert. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Beschreibung der Wirkungszusammenhänge der relevanten Extraktionsparameter auf das CRT-Glas, sowie der festen Produkte. Die Untersuchung der Zusammensetzung der alkalischen und sauren Lösungen fand mittels elektrochemischer Methoden oder indirekt über die Elementoxid-spezifischen Massenverluste der Feststoffe statt. Relevante Prozessparameter waren die Extraktionszeit, die Extraktionstemperatur,

das Glasmasse zu Lösungsmittelvolumen-Verhältnis, die Konzentration der eingesetzten Base bzw. Säure und die Glaspartikelgröße.

Zunächst fand die Untersuchung und Charakterisierung der CRT-Geräte und der darin enthaltenen CRT-Gläser statt. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden Monitore und Fernseher von unterschiedlichen Herstellern demontiert und die glasigen von den nicht-glasigen Bestandteilen getrennt. 65 Ma.-% der Gesamtmasse der CRT-Geräte stammen von CRT-Glas, 13 Ma.-% von ABS-Plastik, 8 Ma.-% von den PCB-Leiterplatten und 6 Ma.-% von Eisenschrott. 4 Ma.-% gingen jeweils auf die verbauten Kabel, bzw. die Elektronensteuereinheit zurück. Die Gesamtmasse des CRT-Glases, sowie der relative Massenanteil des CRT-Glases an der Gesamtmasse der Geräte stiegen mit einer Zunahme der Bildschirmdiagonalen an. Die größten Unterschiede zwischen dem Panel-, Funnel- und Neck-Gläsern bestanden in den Schwermetall-Gehalten, wobei Panel-Gläser zu 11,1 Ma.-% aus SrO bzw. 10,5 Ma.-% aus BaO und Neck-/ bzw. Funnel-Gläser zu 36 Ma.-% bzw. zu 26,4 Ma.-% aus PbO bestanden. Auf Grund der hohen Bleioxid-Gehalte und der verfügbaren Mengen an Ausgangsglas stellte das Funnel-Glas ein geeignetes Ausgangsglas für die Extraktionsversuche dar.

Nach der erfolgreichen Wahl des Ausgangsglases wurde dieses im alkalischen hydrothermalen Prozessschritt extrahiert und die alkalisch-behandelten Rückstände auf deren chemische Zusammensetzung und textuellen Eigenschaften untersucht. Des Weiteren wurde die elektro-chemische Bestimmung des Blei-Gehalts der bleihaltigen, alkalischen Extraktionslösungen, deren Aufarbeitung und Wiederverwendung mittels Elektrolyse überprüft und detailliert beschrieben. Ausgehend von Vorversuchen wurde ein Ausgangspunkt für die folgenden Parametervariationen der alkalischen hydrothermalen Extraktion des CRT-Altglases definiert. Der Einflusses der Parameter wurde durch die gezielte Variation von jeweils einem Extraktionsparameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis sowie der NaOH-Konzentration und Partikelgröße auf die stofflichen und textuellen Eigenschaften des alkalisch behandelten CRT-Glases im Versuchsbereich bestimmt. Die größten Einflüsse auf die Bleiextraktionsrate, die BET-Oberfläche und das Porenvolumen hatten die Prozessparameter Reaktionszeit, Konzentration der Natriumhydroxid-Lösung und

das m/V-Verhältnis, wobei die Extraktionstemperatur nur einen geringen und die Partikelgröße in den untersuchten Bereichen keinen Einfluss auf die beschriebenen Zielgrößen zeigten. Die optimale Einstellung der Versuchsparameter generiert reproduzierbar, hohe Extraktionsraten von 99,2 - 99,3 %, sowie BET-Oberflächen von 50 – 60 m<sup>2</sup>/g und Porenvolumina zwischen 1,1 - 1,3 cm<sup>3</sup>/g. Für alkalische Extraktion bei optimalen Versuchsparameter wurden 0,5 g eines 54 μm (d<sub>p,90</sub>) Funnel-Glases mit 70 mL einer 5 M NaOH-Lösung bei 180 °C für 8 h behandelt, wobei der Gesamtmasseverlust des CRT-Glases 79,2 % der Ausgangsmasse des Glases entspricht. Die Einstellung der Versuchsparameter für die alkalische Extraktion des CRT-Glases ist anhand dieser Ergebnisse geeignet gewählt. Das Auflösen des CRT-Glases erfolgte zusammen mit der Ausbildung einer porösen Schicht. Die poröse Schicht bestand aus ineinander-verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln, welche eine unregelmäßige Porenstruktur ausbilden. Des Weiteren entsprach die Form der porösen Schicht der Ausgangsform der verwendeten Glaspartikel. Selbst nach der vollständigen Auflösung des CRT-Glases fand ein weiteres Kristallwachstum an dieser porösen Schicht statt. Die Extraktionsdauer und die Extraktionstemperatur sind kritisch für die vollständige Auflösung des bleihaltigen Glases und die Ausbildung der porösen Schicht. Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur von 180 °C auf 220 °C führte zur Bildung einer unporösen, kristallinen Spezies durch die Umwandlung der zuvorbeschriebenen porösen Schicht. Durch eine Erhöhung des m/V-Verhältnisses nahmen textuelle Eigenschaften wie die BET-Oberfläche und das Porenvolumen deutlich ab, bis keine Porosität mehr erkennbar war. Es bildeten sich Hohlkugeln, welche einen hohen Blei- und Natriumgehalt aufweisen.

Die elektrochemische Analyse des Bleigehalts wurde in einem temperierten Doppelwandgefäß mit Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Als Arbeitselektrode (WE) wurde eine Glas-Kohlenstoff-Elektrode in Teflon (GCE) an Rotator verwendet. Für elektro-chemische Bestimmung des Blei-Gehalts der realen Extraktionslösungen erfolgte eine externe Kalibrierung ausgehend von idealen PbNO<sub>3</sub>-Lösungen im Bereich von 0,1 mM - 10 mM. Durch die externe Kalibrierung wurden die Pb-Konzentrationen der Lösungen mit Zielgrößen, wie dem Abscheidestromen  $i_{\text{dep}}$ , dem maximalen Strömen des LSV's und der Peakfläche der LSV-Profile ins Verhältnis gesetzt und für die nachfolgende Konzentrationsbestimmung der realen

Lösungen verwendet. Für die Konzentrationsbestimmungen der realen Lösungen war die Verwendung der Abscheideströme  $i_{\text{dep}}$  und der Peakfläche der LSV-Profile vergleichbar. Die maximalen Ströme des LSV's wiesen Messabweichungen von 20 - 34 % im Vergleich zu den Abscheideströmen  $i_{\text{dep}}$  und den Peakflächen der LSV-Profile auf. Die Bestimmung der Blei-Konzentration über die maximalen Ströme der LSV's erscheint daher ungeeignet.

Die Elektrolyse der bleihaltigen Extraktionslösung fand in einer mit zwei Lösungen (bleihaltige Extraktionslösung und 5 M NaOH) durchflossenen, modularen Zelle mit Drei-Elektroden-Aufbau statt. Die Abscheidung des Bleis wurde an der Arbeitselektrode, einer Graphit-Folie mit einem 3 mm und 50 mm langen Spalt beobachtet. Im Laufe der Elektrolyse wurde bei keiner Lösung eine Blasenbildung an der Arbeitselektrode beobachtet, wodurch die Bildung von Wasserstoff bei diesen Potentialen ausgeschlossen ist. Die bleihaltigen Lösungen wiesen klare Abscheideprofile auf. Das im Graphit-Spalt abgeschiedene Blei bildete einen porösen Filter durch den die Extraktionslösung gepumpt wurde. Dabei war eine deutliche Zunahme der Abscheideströme feststellbar, da das abgeschiedene Blei die Oberfläche der Arbeitselektrode und somit den maximalen Abscheidestrom erhöhte. Durch die konstante Abscheidung von Blei verengten sich die Poren des Bleischwammes, bis dieser sich von dem restlichen, abgeschiedenen Blei abtrennt und teilweise durch den Spalt gedrückt wurde. Durch die erneute Abscheidung von Blei wurde wieder ein Bleischwamm im Graphit-Spalt gebildet. Die Elektrolyse der bleihaltigen alkalischen Extraktionslösungen war erfolgreich mit hohen Blei-Abscheideraten von 95,9 - 98,1 % und einer Reinheit von 85 - 91 %. Die Verunreinigungen gehen auf Reste an Elementoxiden wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurück, wobei diese oxidischen Verunreinigungen durch die filtrierende Wirkung des gebildeten Bleischwammes in dem Graphit-Spalt erklärbar sind.

Die Wiederverwendung der alkalischen Lösung nach der Elektrolyse war erfolgreich und die Pb-Extraktionsraten des CRT-Ausgangsglases bleiben auf einem konstanten Niveau von 98,3 - 98,7 %. Der Massenanteil an  $\text{SiO}_2$  nahm mit steigender Anzahl der Wiederverwendungs-Zyklen von deutlich von 35 Ma.-% auf 45 Ma.-% zu. Mit zunehmender Zyklenzahl ist ein weiterer Anstieg der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze zu erwarten. Nach dem Erreichen der Löslichkeitsgrenze ist

prinzipiell die Fällung von  $\text{SiO}_2$ -Spezies durch die Reaktion mit Erdalkalimetallen aus der Lösung möglich. Es ist zu erwarten, dass weiterhin das amorphe CRT-Altglas mit der alkalischen Extraktionslösung auch bei Wiederverwendungszyklen nach dem Erreichen der  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeitsgrenze extrahiert wird, bedingt durch die Triebkraft der Bildung von kristallinen Erdalkalisilikaten.

Zum Abschluss der Arbeiten wurde der Einfluss der Parameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis, sowie der Essigsäure-Konzentration auf die stofflichen und textuellen Eigenschaften des alkalisch-behandelten CRT-Zwischenproduktes systematisch untersucht. Des Weiteren erfolgte die Aufarbeitung der bleihaltigen, sauren Extraktionslösungen mittels Fällung bzw. die Wiederverwendung der Lösung nach einer Destillation.

Für die saure hydrothermale Extraktion diente das unter Standardbedingungen alkalisch-behandelte, CRT-Glas, wobei Startbedingungen aus Vorversuchen verwendet wurden um einen Ausgangspunkt für die sauren hydrothermalen Parametervariationen zu definieren. Der Einfluss der Parameter wurde durch die Variation von jeweils einem Extraktionsparameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, sowie Masse(Glas) zu Volumen(Lösung)-Verhältnis und der Essigsäure-Konzentration auf die stofflichen und textuellen Eigenschaften des alkalisch behandelten CRT-Glases im Versuchsbereich bestimmt. Die größten Einflüsse auf die Bleiextraktionsrate hatten die Extraktionsparameter Reaktionszeit und die Konzentration der Essigsäure-Lösung. Das m/V-Verhältnis wies nur einen geringen und die Extraktionstemperatur in den untersuchten Bereichen keinen Einfluss auf die beschriebenen Zielgrößen auf. Die BET-Oberfläche und das Porenvolumen wurden durch alle Versuchparameter stark beeinflusst.

Die gewählten Versuchparameter generierten reproduzierbar, hohe Extraktionsraten von 99,1 - 99,3 %, sowie BET-Oberflächen von 200 - 250  $\text{m}^2/\text{g}$  und Porenvolumen zwischen 1,6 - 1,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Als optimale Extraktionsbedingungen für die saure, hydrothermale Extraktion wurden 0,5 g des alkalisch-behandelten Feststoffes mit 150 mL einer 7 M Essigsäure-Lösung bei 180 °C für 8 h behandelt, bei einem Gesamtmassenverlust des alkalisch-behandelten Rückstands von 71,3 %. Nach der alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases wurden bei

optimalen Bedingungen 5,97 % der Ausgangsmasse des CRT-Altglases als sauer-extrahierter Rückstand erhalten, wodurch 94,03 % der Ausgangsmasse in die alkalische und saure Lösung übergehen. Diese Extraktionsverluste erschienen sehr hoch, jedoch wurden durch diese doppelte Extraktion über 99,99 % des enthaltenen Bleis aus dem CRT-Altglas extrahiert. Die Versuchsparameter für die saure Extraktion des CRT-Glases wurden geeignet für hohe Bleiextraktionsraten gewählt. Die saure, hydrothermale Behandlung erhöhte die Extraktionsrate von Blei und die textuellen Eigenschaften, wie die BET-Oberfläche und das Porenvolumen deutlich. Die zuvor beschriebene poröse Schicht aus ineinander-verwachsenen Plättchen und sphärischen Lamellenpartikeln wurde in eine irreguläre, poröse und schwammartige Netzwerkstruktur überführt. Die Schichten der Plättchenstrukturen und der sphärischen Partikel waren noch erkennbar, jedoch deutlich fragilier im Vergleich zu den Schichtstrukturen der alkalisch-extrahierten Proben.

Die selektive Fällung von Bleiiodid aus der sauren hydrothermalen Extraktionslösung war mit einer Ausbeute von 92,1 % erfolgreich. Auch die Wiederverwendung der Essigsäure-Lösung ist erfolgreich verlaufen und generierte Pb-Extraktionsraten auf einem konstanten, sehr hohen Niveau von 98,8 - 99,7 %. Nach der alkalischen und der sauren Extraktion des CRT-Altglases mit der Wiederverwendung der Extraktionslösungen wurden Massenverluste von 69,4 % bis 63,1 % der Ausgangsmasse des alkalisch-behandelten Feststoffs erhalten. Der sauer-behandelte Rückstand mit der Wiederverwendung der Extraktionslösungen entsprach 6,4 % bis 7,5 % der Ausgangsmasse des CRT-Altglases. Insgesamt gingen 93,6 % bzw. 92,5 % der Ausgangsmasse des CRT-Glases in die alkalische und saure Lösung über. Lediglich 400 - 510 ppm PbO Restgehalte waren im sauer-extrahierten Feststoff feststellbar. Durch die Destillation der sauren Extraktionslösung wurden Salze zu 18 - 25 % der Ausgangsmasse des alkalisch-behandelten Feststoffes generiert, die nach thermischer Aktivierung 90,4 - 91,6 % aus klassischen Oxiden, wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  bestehen. Die Salze enthalten jedoch noch Restgehalte an Strontiumoxid (3,3 - 3,7 %), Bariumoxid (2,1 - 2,6 %) und Bleioxid (2,4 - 2,7 %), welche vor einer industriellen Verwendung entfernt werden müssen. Entsprechend der Masse des verwendeten CRT-Altglases werden 3,7 - 5,2 % als nicht direkt nutzbare Salze erhalten. Durch das Anfallen dieser Salze wird jedoch

das Abfallaufkommen an „festen Salzen und Lösungen, die Schwermetalle enthalten“ (AVV. 060313\*)<sup>[5]</sup> deutlich reduziert.

In Abb. 5.1 sind die Elementoxid-spezifischen Massenanteile des verwendeten Funnelausgangsglases, des alkalisch-behandelten Zwischenprodukts und des sauer-behandelten Produkts bei optimalen Bedingungen dargestellt. Der Bleioxid-Gehalt des Ausgangsmaterials ist von 26,22 Ma.-% auf 1,57 Ma.-% nach der alkalischen und auf 0,04 Ma.-% nach der sauren hydrothermalen Extraktion gesunken. Das ergibt eine sehr hohe Gesamtbleiextraktionsrate von 99,99 %.

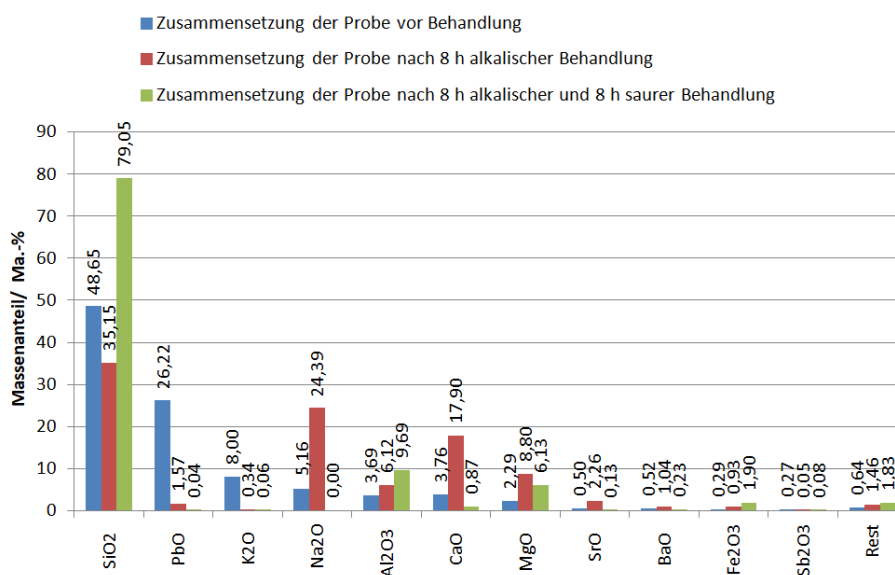


Abb. 5.1 Darstellung der Elementoxid-spezifischen Massenanteile des untersuchten Funnelausgangsglases, des alkalisch- und sauer-behandelten Feststoffes bei Standardvergleichsbedingungen

Der Fokus dieser Arbeit war die vollständige Extraktion von Blei aus CRT-Altglas. Der sauer-extrahierter Feststoff blieb mit nur 5,97 % der ursprünglichen Masse des CRT-Altglases als Nebenprodukt übrig. Ohne die Wiederverwendung der Extraktionslösungen fallen hohe Mengen an mit blei-kontaminierten alkalischen und sauren Lösungen an, wodurch das Verfahren selbst nicht nachhaltig oder sinnvoll wäre. Im Vergleich dazu erhöhte die Menge des Rückstandes auf 6,4 % bis 7,5 % bei der Wiederverwendung der alkalischen Lösung und der sauren Lösung. Erst durch die Wiederverwendung der alkalischen Lösung durch Elektrolyse und die Destillation der sauren Lösung erscheint das Verfahren sinnvoll, nachhaltig und skalierbar für eine industrielle Nutzung. Der anfallende sauer-extrahierte Feststoff,

das elektrochemisch-abgeschiedene Blei und das ausgefällte Bleiodid können den bestehenden Wertstoffkreisläufen der Baustoff- oder Chemieindustrie zugeführt werden. Durch die niedrigen Bleirestgehalte und hohe BET-Oberflächen von von 200 - 250 m<sup>2</sup>/g eignet sich das sauer-behandelte Produkt als Trägermaterial für Katalysatoren oder Biofilme, als Adsorber oder Filter. Die porösen Feststoffe können auf Grund der geringen Bleigehalte auch im Bausektor für Wohngebiete, Parks und Industrieflächen eingesetzt werden.<sup>[12]</sup> Das Verfahren eignet sich zur Beseitigung der weltweiten, ökotoxikologischen Probleme der noch vorhandenen bleihaltigen CRT-Abfallgläser. Durch die erfolgreiche Wiederverwendung der alkalischen und sauren Extraktionslösungen durch Elektrolyse bzw. Destillation stellt dieses innovative und nachhaltige Verfahren eine geeignete Möglichkeit für das Recycling von CRT-Altgläsern dar.

In der vorliegenden Arbeit wird *erstmalig* die Extraktion von Blei aus CRT-Altglas mit einem doppelten, *innovativen* Extraktionsschritt durch eine alkalische und saure Behandlung mit der *erstmaligen* Wiederverwendung der alkalischen Extraktionslösung durch Elektrolyse und der sauren Extraktionslösung durch Destillation beschrieben. Die eindrucksvollen Gesamtergebnisse dieses *innovativen Verfahrens* sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. In dem Verfahren werden *sehr hohe* Bleiextraktionsraten von 99,99 % erzielt, wobei aus der alkalischen Extraktionslösung durch Elektrolyse *sehr hohe* Blei-Abscheideraten von 95,9 - 98,1 % mit einer *hohen* Reinheit von 85 - 91 % erhalten. Aus der sauren Extraktionslösung wird Bleiodid mit *hohen* Ausbeuten von 92,1 % gefällt. *Erstmalig* erfolgte eine *systematische Untersuchung* der Elementoxid-spezifischen Zusammensetzung und der textuellen Eigenschaften, wie der spezifischen Oberfläche, der Porosität und dem Porenvolumen, *der CRT-Altgläser, sowie der alkalischen und sauren Extraktionsrückstände durch eine umfangreiche Variation der Extraktionsparameter.* Des Weiteren wurden *erstmalig* die ablaufenden Mechanismen während der Extraktion von CRT-Altglas phänemologisch beschrieben. Durch die Aufarbeitung von CRT-Altgläsern auf Deponien erfolgt die Sicherstellung eines gesunden Lebens, der nachhaltigen Bewirtschaftung von Wasser durch die Reduktion der Bleikontermination, sowie der Gewährleistung von nachhaltigen Produktionsmustern und dem Schutz terrestrischer Ökosysteme. Dieses Verfahren stellt einen klaren Beitrag zur nachhaltigen Technologieentwicklung und zum Recycling von bleihaltigen CRT-Altgläsern dar.

Tab. 5.1 Gesamtzusammenfassung der Ergebnisse der relevanten Teilschritte dieser Arbeit.

Gesamtergebnisse der vorliegenden Arbeit	
Alkalische Extraktion von Blei aus CRT-Glas	
Optimale Versuchsparameter: $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \text{ }\mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$	
Blei-Extraktionsrate bei alk. opt. Bedingungen:	99,2 - 99,3 %
BET-Oberfläche bei alk. opt. Bedingungen:	50 - 60 $\text{m}^2/\text{g}$
Porenvolumina bei alk. opt. Bedingungen:	1,1 - 1,3 $\text{cm}^3/\text{g}$
Gesamtrückstand nach alk. Behandlung bei opt. Bedingungen:	19,1 Ma.-%
Elektrolyse der alkalischen, bleihaltigen Extraktionslösung	
Optimale Versuchsparameter: $t = 12 \text{ h}$ , $V = 1,0 \text{ V}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\dot{v} = 204 \text{ mL min}^{-1}$	
Blei-Abscheideraten:	95,9 - 98,1 %
Reinheit:	85 - 91 %
Wiedergewinnungsrate der alk. Lösung:	98,3 - 98,7 %
Saure Extraktion von Blei aus alk. behandelten CRT-Glas	
Optimale Versuchsparameter: $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$	
Blei-Extraktionsrate bei aci. opt. Bedingungen:	99,1 - 99,3 %
BET-Oberfläche bei aci. opt. Bedingungen:	200 - 250 $\text{m}^2/\text{g}$
Porenvolumina bei aci. opt. Bedingungen:	1,6 - 1,7 $\text{cm}^3/\text{g}$
Gesamtrückstand nach aci. Behandlung bei opt. Bedingungen:	5,97 Ma.-%
Gesamt-Blei-Extraktionsrate nach alk. und aci. Extraktion:	99,99 %
Fällung von Bleiiodid aus der sauren, bleihaltigen Extraktionslösung	
Optimale Versuchsparameter: $\text{pH} = 3$ ; $c(\text{KI}) = 1 \text{ M}$ ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	
Bleiiodid Ausbeute:	92,1 %
Wiedergewinnungsrate der aci. Lösung nach Destillation:	98,8 - 99,7 %

## 6 Ausblick

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren und die Prozessteilschritte konnten sehr gut nachvollzogen und beschrieben werden. Bei einem Up-scaling des Verfahrens sollte eine Verringerung des Eintrags von Wärmeenergie auch und in Beziehung zu den Bleiextraktionsraten, sowie weiteren techno-ökonomischen Faktoren berücksichtigt werden.

Die aus der alkalischen Behandlung anfallende bleihaltige Lösung wird einer Elektrolyse unterzogen, wobei Blei elementar abgeschieden und zusätzlich Sauerstoff gebildet wird. Durch die Veränderung des Versuchsaufbaus kann die Reinheit des abgeschiedenen Bleis erhöht werden. Die Lösungen nach der Elektrolyse der alkalischen Lösung enthalten Natriumsilikat und könnten für Sol-Gel Synthesen Verwendung finden.

Weitere wissenschaftliche Fragestellungen wäre die Durchführung des alkalischen hydrothermalen Verfahrens anhand von Titanoxid- oder Eisenoxid-haltigen silikatischen Gläsern. Durch die gleichzeitige Auflösung des Silikatgerüsts und die Abscheidung von kristallinen Spezies an der Oberfläche der Glaspartikel, könnten Hohlkugelmateriale entstehen, welche für den Einsatz als Katalysatoren von Interesse wären.

Bei hohen m/V-Verhältnissen wurden stabile, geschlossene Hohlkugeln gebildet, welche für die Herstellung von Dämm- und Baustoffen eingesetzt werden könnten. Als Ausgangsmaterial sollten klassische Verpackungs- und Gebrauchsgläser verwendet werden, da bei den CRT-Gläsern hohe Bleigehalte feststellbar waren.

Für die detaillierte Beschreibung der Wachstumsmechanismen und die Modellierung von Auflösungs- und Abscheidungsreaktionen sollten Versuche anhand von ternären  $\text{NaO-CaO-SiO}_2$  Gläsern durchgeführt werden. Das Verständnis über die ablaufenden hydrothermalen Prozesse ist von großem technologischen und geologischen Interesse.

In den transportlimitierten Hüllen der alkalisch-behandelten porösen Schicht sind spherische Partikel entstanden. Durch die Verwendung von NaO-CaO-SiO<sub>2</sub> Ausgangsgläsern mit Heteroelementoxid-Dotierung ist die Bildung von Heterokristallsystemen innerhalb dieser porösen Schichten möglich.

Aus analytischer Sicht wäre der Bau einer unter hydrothermalen Bedingungen stabilen Messzelle für die in-situ Untersuchung der sich-bildenden Kristalle während der hydrothermalen Behandlung von großem wissenschaftlichen Interesse.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] C. P. Baldé, F. Wang, R. Kuehr, J. Huisman, *The global e-waste monitor 2014. Quantities, flows and resources*, United Nations Univ. Inst. for the advanced study on sustainability, Bonn, **2014**.
- [2] "Absatz von Fernsehgeräten auf dem Konsumentenmarkt in Deutschland von 2005 bis 2023 nach Gerätetyp", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/20172/umfrage/absatzzahlen-fuer-fernseher-nach-jeweiligem-geraetetyp-seit-2005/>, **2024**.
- [3] S. Zangl, e. brommer, R. Griebhammer, J. Gröger, *PROSA Fernsehgeräte. Entwicklung der Vergabekriterien für ein klimaschutzbezogenes Umweltzeichen*, Freiburg, **2009**.
- [4] G. Dehoust, P. Küppers, M. Blepp, W. Jenseit, D. Goldmann, B. Breitenstein, *Überprüfung der Grenzwerte von Metallen in Abfällen, bei deren Überschreitung eine Verwertung mit Metallrückgewinnung der einfachen Abfallverwertung im Versatz oder auf Deponien vorgeht*, Dessau-Roßlau, **2015**.
- [5] *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen. KrWG*, **2024**.
- [6] *Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipmentText with EEA relevance. 2011/65/EU*, **2011**.
- [7] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, *Verwertungsmöglichkeiten von Bildröhrenglas aus der Demontage von Elektroaltgeräten*, Wien, **2006**.
- [8] *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for The Manufacture of Glass Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and Control. 2010/75/EU*, **2013**.
- [9] United Nations, *1998 Protocol on Heavy Metals, as amended on 13 December 2012*, **2014**.
- [10] E. Spalvins, B. Dubey, T. Townsend, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* **2008**, 42, 7452.
- [11] "Bleirohre: Blei im Trinkwasser ist gesundheitsgefährdend", zu finden unter <https://www.umweltbundesamt.de/umwelttipps-fuer-den-alltag/essen-trinken/blei-im-trinkwasser#hintergrund>.
- [12] Bayerisches Landesamt für Umwelt, *Parameter - Feststoff*, **2020**.
- [13] D. D. Del Furszyfer Rio, B. K. Sovacool, A. M. Foley, S. Griffiths, M. Bazilian, J. Kim, D. Rooney, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, 155, 111885.
- [14] F. Méar, P. Yot, M. Cambon, M. Ribes, *Waste management (New York, N.Y.)* **2006**, 26, 1468.
- [15] V. Ravi, *Journal of Cleaner Production* **2012**, 20, 145.
- [16] I. C. Nnorom, O. Osibanjo, M. Ogwuegbu, *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, 55, 275.
- [17] J. R. Mueller, M. W. Boehm, C. Drummond, *Waste management (New York, N.Y.)* **2012**, 32, 1560.

- [18] M.-T. Lecler, F. Zimmermann, E. Silvente, F. Clerc, A. Chollot, J. Grosjean, *Waste management (New York, N.Y.)* **2015**, 39, 226.
- [19] Y.-C. Jang, T. G. Townsend, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* **2003**, 37, 4778.
- [20] M. Yamashita, A. Wannagon, S. Matsumoto, T. Akai, H. Sugita, Y. Imoto, T. Komai, H. Sakanakura, *Journal of hazardous materials* **2010**, 184, 58.
- [21] M. Yamashita, S. Matsumoto, T. Akai, H. Sugita, Y. Imoto, T. Komai, H. Sakanakura, *J. Ceram. Soc. Japan* **2014**, 122, 1020.
- [22] S. A. Sinex, A. Y. Cantillo, G. R. Helz, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2342.
- [23] S. E. Musson, Y.-C. Jang, T. G. Townsend, I.-H. Chung, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 4376.
- [24] Y. Xie, *Dissertation*, Washington University, St. Louis, **2010**.
- [25] S.-R. Lim, J. M. Schoenung, *Journal of hazardous materials* **2010**, 177, 251.
- [26] I. Schindler, C. Ronner, *STAND DER TECHNIK BEI DER GLASHERSTELLUNG*, Wien, **1999**.
- [27] N. Menad, *Resources, Conservation and Recycling* **1999**, 26, 143.
- [28] P. Wersin, *Gefährdung von Grundwasser durch Schiessanlagen: Blei und Antimon, Zollikofen*, **2007**.
- [29] H.-P. Harres, *Habilitation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **1998**.
- [30] L. Rocchetti, F. Beolchini, *Waste management (New York, N.Y.)* **2014**, 34, 468.
- [31] L. Rentsch, C. P. Brandstetter, G. Gräbe, A. Dürkoop (Hrsg.) *Innovative Technologien für Ressourceneffizienz - Strategische Metalle und Mineralien. Ergebnisse der r3-Fördermaßnahme*, Fraunhofer Verlag, Stuttgart, **2016**.
- [32] K. Zhang, Y. Wu, W. Wang, B. Li, Y. Zhang, T. Zuo, *Resources, Conservation and Recycling* **2015**, 104, 276.
- [33] P. Becker, J. A. Márquez, J. Just, A. Al-Ashouri, C. Hages, H. Hempel, M. Jošt, S. Albrecht, R. Frahm, T. Unold, *Advanced Energy Materials* **2019**, 9.
- [34] R. Wolf, M. Stelter, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, 87, 1613.
- [35] J. Wang, S. Guo, Q. Dai, R. Si, Y. Ma, *Journal of Cleaner Production* **2019**, 226, 85.
- [36] L. You, D. Jin, S. Guo, J. Wang, Q. Dai, Z. You, *Journal of Cleaner Production* **2021**, 279, 123716.
- [37] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* **2005**, 23, 314.
- [38] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 1623.
- [39] S. Schuller, "Phase separation in glass", zu finden unter [https://www.researchgate.net/publication/323692362\\_Phase\\_separation\\_in\\_glass](https://www.researchgate.net/publication/323692362_Phase_separation_in_glass), **2018**.
- [40] C. Danping, M. Hirotsugu, M. Hiroshi, A. Tomoko, Y. Tetsuo, *Waste management (New York, N.Y.)* **2006**, 26, 1017.
- [41] W. Meng, X. Wang, W. Yuan, J. Wang, G. Song, *Procedia Environmental Sciences* **2016**, 31, 954.
- [42] A. Strzałkowska, M. Wojtala, Siwka J., *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2012**, 55, 825-828.

- [43] C. Zhang, J. Wang, J. Bai, J. Guan, W. Wu, C. Guo, *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* **2013**, 31, 759.
- [44] H. Miyoshi, D. Chen, T. Akai, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 956.
- [45] A. Dyer, S. Tangkawanit, K. Rangriwatananon, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 75, 273.
- [46] S. Tangkawanit, K. Rangriwatananon, A. Dyer, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 79, 171.
- [47] Hedström, A, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING* **2001**, 127, 673.
- [48] F. Ciesielczyk, P. Bartczak, T. Jesionowski, *Adsorption* **2016**, 22, 445.
- [49] H. Hohl, W. Stumm, *Journal of colloid and interface science* **1976**, 55, 281.
- [50] S. Tabesh, F. Davar, M. R. Loghman-Estarki, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 730, 441.
- [51] H. Baker, F. Khalili, *Analytica Chimica Acta* **2004**, 516, 179.
- [52] K. Xia, W. Bleam, P. A. Helmke, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61, 2211.
- [53] M. Esaifan, L. N. Warr, G. Grathoff, T. Meyer, M.-T. Schafmeister, A. Kruth, H. Testrich, *Minerals* **2019**, 9, 484.
- [54] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, D. Janačković, R. Petrović, *Applied Clay Science* **2007**, 37, 47.
- [55] V. J. Inglezakis, M. D. Loizidou, H. P. Grigoropoulou, *Journal of colloid and interface science* **2003**, 261, 49.
- [56] N. J. Phillips, M. L. Calzada, S. J. Milne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 147&148, 285.
- [57] S. Kaneko, F. Imoto, *Bulletin of the chemical Society of Japan* **1978**, 51, 1739.
- [58] W.-T. Wang, S. K. Das, Y. Tai, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, 9, 10743.
- [59] J. Pan, Y. Sun, W. Li, J. Knight, A. Manthiram, *Nature communications* **2013**, 4, 2178.
- [60] Z. Yao, Z. Xie, J. Tang, *Procedia Environmental Sciences* **2016**, 31, 880.
- [61] F. Dai, H. Huang, B. Chen, P. Zhang, Y. He, Z. Guo, *Nature communications* **2019**, 224, 237.
- [62] J. Pan, C. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, Y. Yang, *Electrochemistry Communications* **2012**, 19, 70.
- [63] K. Pruksathorn, S. Damronglerd, *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, 22, 873.
- [64] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2020**.
- [65] Abd El Rehim, S. S., L. I. Ali, N. H. Amin, N. F. Mohamed, *Monatshefte für Chemie* **1997**, 128, 245.
- [66] Z. Yao, S. Zhang, Y. Xi, C. Zhang, CN103205577A.
- [67] Z. Yao, S. Zhang, Y. Xi, C. Zhang, CN103205577A\_MT.
- [68] Z. Yao, C. Zhang, S. Zhang, Y. Xi, CN103215455A.
- [69] Z. Yao, C. Zhang, S. Zhang, Y. Xi, CN103215455A\_MT.
- [70] G. Modica, EP2455500A1.
- [71] G. Modica, EP3222736A1.
- [72] E. Volakakis, EP3460105A1.
- [73] G. Modica, US2017/0275734A1.
- [74] F. Della Casa, WO2017/162757A1.

- [75] T. Hák, S. Janoušková, B. Moldan, *Ecological Indicators* **2016**, 60, 565.
- [76] UN 1982, *A World Charter for Nature*. United Nations, New York.
- [77] WCED 1987, *Our Common Future*. World Commission on Environment and Development. Oxford University Press, Oxford.
- [78] UN 1992, *Earth Summit Agenda 21. The United Nations programme of action from Rio*. United Nations Department of Public Information, New York.
- [79] UN 1995, *Copenhagen Declaration on Social Development*. World Summit for Social Development, held in March 1995 in Copenhagen, Denmark <http://www.un.org/>.
- [80] UN 2002, *Report of the World Summit on Sustainable Development*. Johannesburg, South Africa, 26 August–4 Sept 2002. United Nations, New York.
- [81] UN 2012, *Realizing The Future We Want for All. Report to the Secretary-General*. UN System Task Team on the Post-2015 UN Development Agenda, New York.
- [82] UNSD 2014, *Envstats: News and Notes*. Issue 35, August 2014. UN Statistical Division, New York.
- [83] M. Imaz, C. Sheinbaum, *WJSTSD* **2017**, 14, 2.
- [84] J. D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez, *Springer Handbook of Glass*, Springer International Publishing, Cham, **2019**.
- [85] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1988**.
- [86] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2. Aufl., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.
- [87] R. Teschner, *Glasfasern*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2021**.
- [88] J. Lange, *Rohstoffe der Glasindustrie*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1980**.
- [89] W. Vogel, *Glaschemie*, 3. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1992**.
- [90] G. Tammann, *Der Glaszustand*, 1. Aufl., L. Voß, Leipzig, **1933**.
- [91] W. Zachariasen, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54, 3841.
- [92] B. E. Warren, *Journal of the American Ceramic Society* **1941**, 24, 256.
- [93] G. N. Greaves, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1985**, 71, 203.
- [94] G. N. Greaves, K. L. Ngai, *Physical Review B* **1995**, 52, 6358.
- [95] G. N. Greaves, S. Sen, *Advances in Physics* **2007**, 56, 1.
- [96] J. Götze, M. Göbbels, *Einführung in die Angewandte Mineralogie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [97] P. D. Calvert, R. R. Shaw, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, 53, 350.
- [98] R. M. Smart, F. P. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, 57, 378.
- [99] M. Shevchenko, E. Jak, *J Am Ceram Soc* **2018**, 101, 458.
- [100] W. R. Ott, M. G. McLaren, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, 53, 374.
- [101] D. C. Silva, D. V. Sampaio, J. Silva, A. M. Rodrigues, R. B. Pena, B. Moulton, P. S. Pizani, J. P. Rino, R. S. Silva, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2019**, 522, 119572.
- [102] H. Verweij, W. L. Konijnendijk, *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, 59, 517.
- [103] N. Mythili, K. T. Arulmozhi, S. S. Fareed, *Optik* **2016**, 127, 10817.
- [104] S. Kohara, H. Ohno, M. Takata, T. Usuki, H. Morita, K. Suzuya, J. Akola, L. Pusztai, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 1342091-1342097.
- [105] K. Fajans, N. J. Kreidl, *Journal of the American Ceramic Society* **1948**, 31, 105.
- [106] J. E. Stanworth, *J.Soc. Glass Technol.* **1948**, 32, 154.

- [107] M. Imaoka, H. Hasegawa, I. Yasui, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *85*, 393.
- [108] T. Takaishi, M. Takahashi, J. Jin, T. Uchino, T. Yoko, *Journal of the American Ceramic Society* **2005**, *88*, 1591.
- [109] P. J. Bray, *The structure of Glass*, Leningrad, **1964**.
- [110] W. H. Zachariassen, *Glastechn. Ber.* **1933**, *11*.
- [111] a) A. Dietzel, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1942**, *48*, 9; b) A. Dietzel, *Kolloid-Zeitschrift* **1942**, *100*, 368.
- [112] A. A. Lebedev, *Über Polymorphismus und das Kühlen von Glas.*, Leningrad, **1921**.
- [113] a) O. K. Botwinkin, *Der Aufbau des Glases*, Moskau-Leningrad, **1955**; b) O. K. Botwinkin, *Der glasartige Zustand*, Moskau-Leningrad, **1960**.
- [114] H. Gente, *Die Braunsche Röhre, 1950th ed., Beihefte für den physikalischen Unterricht*, 1. Aufl., Vieweg & Teubner, **1954**.
- [115] M. L. Socolof, J. G. Overly, J. R. Geibig, *Journal of Cleaner Production* **2005**, *13*, 1281.
- [116] K. Compton, *Image Performance in CRT Displays (SPIE Tutorial Texts in Optical Engineering)*, 54. Aufl., Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), Bellingham, **2003**.
- [117] C.-H. Lee, C.-S. Hsi, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* **2002**, *36*, 69.
- [118] C.-H. Lee, C.-T. Chang, K.-S. Fan, T.-C. Chang, *Journal of hazardous materials* **2004**, *114*, 93.
- [119] Z. Hou, C. Peng, M. Guangyuan, X. Zhang, L. Zhang, Z. Lu, *Journal of Saudi Chemical Society* **2022**, *26*, 1.
- [120] Q. Xu, G. Li, W. He, J. Huang, X. Shi, *Waste management (New York, N.Y.)* **2012**, *32*, 1566.
- [121] Z. Yao, T.-C. Ling, P. K. Sarker, W. Su, J. Liu, W. Wu, J. Tang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 595.
- [122] T.-C. Ling, C.-S. Poon, *Journal of Cleaner Production* **2012**, *33*, 42.
- [123] T. Liu, H. Wei, D. Zou, A. Zhou, H. Jian, *Journal of Cleaner Production* **2020**, *249*, 119333.
- [124] F. Aydin, *Journal of Magnesium and Alloys* **2022**, *10*, 2673.
- [125] P. M. Gopal, K. Soorya Prakash, S. Nagaraja, N. Kishore Aravinth, *Tribology International* **2017**, *116*, 338.
- [126] J. König, R. R. Petersen, Y. Yue, *Ceramics International* **2015**, *41*, 9793.
- [127] B. Jehle, *Aufbau einer großtechnischen Anlage zur Zerlegung von Kathodenstrahlröhren*, **2011**.
- [128] Y. Sadia, D. Ben-Ayoun, Y. Gelbstein, *J. Mater. Res.* **2019**, *34*, 3563.
- [129] K. J. Singh, N. Singh, R. S. Kaundal, K. Singh, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2008**, *266*, 944.
- [130] Z. Matamoros-Veloza, J. C. Rendón-Angeles, K. Yanagisawa, M. A. Cisneros-Guerrero, M. M. Cisneros-Guerrero, L. Aguirre, *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 739.
- [131] M. Suzuki, T. Tanaka, N. Yamasaki, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2014**, *3*, 7.
- [132] Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J. C. Rendón-Angeles, S. Oishi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S1361-S1372.
- [133] Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J. C. Rendón-Angeles, N. Yamasaki, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* **2002**, *21*, 1855.
- [134] P. G. Yot, F. O. Méar, *Journal of hazardous materials* **2009**, *172*, 117.
- [135] J. Lv, H. Yang, Z. Jin, Z. Ma, Y. Song, *Waste management (New York, N.Y.)* **2016**, *57*, 198.
- [136] B. Hu, W. Hui, *Journal of hazardous materials* **2018**, *343*, 220.

- [137] T. Okada, F. Nishimura, S. Yonezawa, *Waste management (New York, N.Y.)* **2015**, *45*, 343.
- [138] X. Mingfei, W. Yaping, L. Jun, X. Hua, *Journal of hazardous materials* **2016**, *305*, 51.
- [139] X. Mingfei, F. Zegang, W. Yaping, W. Jingyu, Z. Zhiyuan, *Journal of hazardous materials* **2017**, *322*, 479.
- [140] H. G. Karge (Hrsg.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [141] H. P. Latscha, H. A. Klein, M. Mutz in *Springer-Lehrbuch* (Hrsg.: H. P. Latscha, H. A. Klein, M. Mutz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 173–198.
- [142] Allan F. M. Barton, *Chemical Reviews* **1974**, *75*, 731.
- [143] A. Venkateswara Rao, A. Parvathy Rao, M. M. Kulkarni, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 224.
- [144] F. A. Sigoli, Y. Kawano, M. Davolos, R. M. Jafelicci Jr., *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *284*, 49.
- [145] B. C. Bunker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, *179*, 300.
- [146] M. Dathe, H. Roggendorf, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **2018**, *59*, 241.
- [147] M. Dathe, H. Roggendorf, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **2018**, *59*, 301.
- [148] M. Dathe, H. Roggendorf, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **2019**, *60*, 21.
- [149] C. L. Baker, L. R. Jue, J. H. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **1950**, *72*, 5369.
- [150] E. L. Foletto, E. Gratieri, L. H. de Oliveira, S. L. Jahn, *Material Research* **2006**, *9*, 335.
- [151] G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *Journal of colloid and interface science* **1991**, *142*, 1.
- [152] K. G. Nickel, S. Merkel, *KEM* **2007**, *336-338*, 1823.
- [153] A. B. Garrett, S. Vellenga, C. M. Fontana, *Journal of the American Chemical Society* **1939**, *61*, 367.
- [154] A. E. Newkirk, V. B. Hughes, *Notes of Inorganic Chemistry* **1970**, *9*, 401.
- [155] G. Badanoiu, T. Buzatu, M. Buzatu, M. Butu, *Rev. Chim* **2013**, *64*, 1004.
- [156] R. Scholder, R. Pätsch, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1934**, *217*, 214.
- [157] W. N. Perera, G. Hefter, P. M. Sipos, *Inorganic chemistry* **2001**, *40*, 3974.
- [158] Y. Liu, D. Duan, *Asia-Pacific J Chem Eng* **2017**, *12*, 511.
- [159] A. C. Hack, J. Hermann, J. A. Mavrogenes, *American Journal of Science* **2007**, *307*, 833.
- [160] V. Valyashko, M. Urusova, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2003**, *134*, 679.
- [161] S. Wood, J. R. Balchere, *J. Am. Ceram. Soc.* **1978**, *61*, 287.
- [162] K. Ohtake, M. Kariya, T. Ichimura, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1978**, *27*, 99.
- [163] R. Bertocello, L. Milanese, A. Bouquillon, J.-C. Dran, B. Mille, J. Salomon, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 193.
- [164] H. S. van Klooster, R. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 670.
- [165] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, *53*, 9898.
- [166] M. Ziegler, *Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen* **1961**, *180*, 351.
- [167] A. J. Saterlay, S. J. Wilkins, R. G. Compton, *Green Chem.* **2001**, *3*, 149.
- [168] E. Bursi, C. Ponzoni, I. Lancellotti, I. Vassura, L. Ferroni, L. Barbieri, *Environmental Engineering and Management Journal* **2015**, *14*, 1503.
- [169] A. Tomoko, F. Kohei, Y. Masaru, *J. Ceram. Soc. Japan* **2020**, *128*, 149.
- [170] T.-C. Ling, C.-S. Poon, *Environmental technology* **2012**, *33*, 2531.

- [171] M. B. Korzenski, T. Chen, P. Jiang, US2015/0050199A1.
- [172] G. Forsman, J. Ake, WO00/20121.
- [173] W. Yuan, J. Li, Q. Zhang, F. Saito, B. Yang, *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* **2013**, 63, 2.
- [174] W. Yuan, J. Li, Q. Zhang, F. Saito, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* **2012**, 46, 4109.
- [175] C. Zhang, L. Zhuang, W. Yuan, J. Wang, J. Bai, *Hydrometallurgy* **2016**, 165, 312.
- [176] a) C. Zhang, J. Wang, J. Bai, CN102417989A; b) C. Zhang, J. Wang, J. Bai, CN102417989A\_MT.
- [177] S. Grigorenko, A. Brosseau, US2014/0109617A1.
- [178] A. Nakahira, H. Naganuma, T. Kubo, Y. Yamasaki, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2008**, 116, 500.
- [179] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, F. Liu, Z. Liu, *Hydrometallurgy* **2016**, 166, 41.
- [180] Y. Jin, X. Ma, X. Jiang, H. Liu, X. Li, J. Yan, K. Cen, *Energy Fuels* **2013**, 27, 394.
- [181] F. A. Sigoli, S. Feliciano, M. V. Giotto, M. R. Davolos, M. Jafelici Jùnior, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 1196.
- [182] T. Takei, H. Ota, Q. Dong, A. Miura, Y. Yonesaki, N. Kumada, H. Takahashi, *Ceramics International* **2012**, 38, 2153.
- [183] X. Fan, R. Yuan, M. Gan, Z. Ji, Z. Sun, *The Science of the total environment* **2023**, 865, 160745.
- [184] Z. Zhao, J. Wei, F. Li, X. Qu, L. Shi, H. Zhang, Q. Yu, *Materials (Basel, Switzerland)* **2017**, 10.
- [185] H. Miyoshi, D. Chen, T. Akai, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 337, 280.
- [186] B. Jha, D. N. Singh, *Applied Clay Science* **2014**, 90, 122.
- [187] J. Luo, H. Huynh, C. G. Pantano, S. H. Kim, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2016**, 452, 93.
- [188] H. Ghobarkar, O. Schäf, *Materials Science and Engineering B* **1999**, 60, 163.
- [189] L. Cheng-Fang, H. Hsing-Cheng, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* **1995**, 29, 1109.
- [190] T. Selvam, G. Mabande, M. Köstner, F. Scheffler, W. Schwieger, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2004**, 154, 598.
- [191] N. Zotov, H. Keppler, *Chemical Geology* **2002**, 184, 71.
- [192] Z. Yao, D. Wu, J. Liu, W. Wu, H. Zhao, J. Tang, *Journal of hazardous materials* **2017**, 324, 673.
- [193] W. Yuan, W. Meng, J. Li, C. Zhang, Q. Song, J. Bai, J. Wang, Y. Li, *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* **2015**, 33, 930.
- [194] F. Arduini, J. Q. Calvo, G. Palleschi, D. Moscone, A. Amine, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2010**, 29, 1295.
- [195] H. Ehrhardt, *Röntgenfluoreszenzanalyse: Anwendung in Betriebslaboratorien*, 2. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1989**.
- [196] H. Günzler, A. M. Bahadir, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, I. Lüderwald, G. Schwedt, G. Tölg et al. (Hrsg.) *Elementaranalytik: Highlights aus dem Analytiker-Taschenbuch*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1996**.
- [197] R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, 2. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **2003**.

- [198] K. Danzer, W. Engewald, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, G. Tölg, R. Borsdorf, I. Lüderwald et al. (Hrsg.) *Springer eBook Collection Life Science and Basic Disciplines*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **2000**.
- [199] K. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 603.
- [200] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 309.
- [201] H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, 23, 9.
- [202] International Organization for Standardization (ISO), *Particle size analysis — Laser diffraction methods*, **13320:2020**, International Organization for Standardization, Genf, zu finden unter <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/27fd2441-4ee2-4c37-93acce572523d0aa/>.
- [203] Sympatec, "Laser Diffraction", zu finden unter <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/glossary/laser-diffraction/>, **2023**.
- [204] G. Merli, A. Becci, A. Amato, F. Beolchini, *Science of The Total Environment* **2021**, 798, 149292.
- [205] P. Estevenon, T. Barral, A. Avallone, M. Jeffredo, A. de La Hos, A. Strzelecki, X. Le Goff, S. Szenknect, K. Kvashnina, P. Moisy et al., *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2024**, 53, 13782.

## 8 Anhang

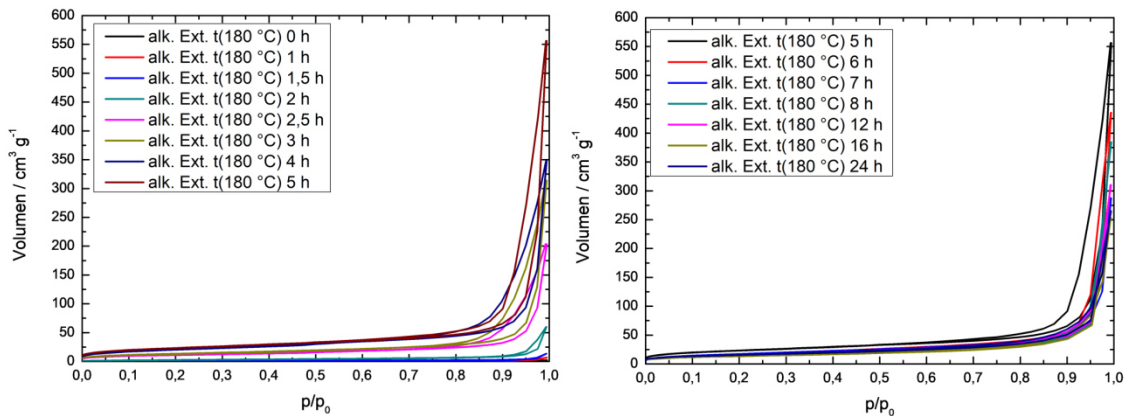


Abb. 8.1 Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h.

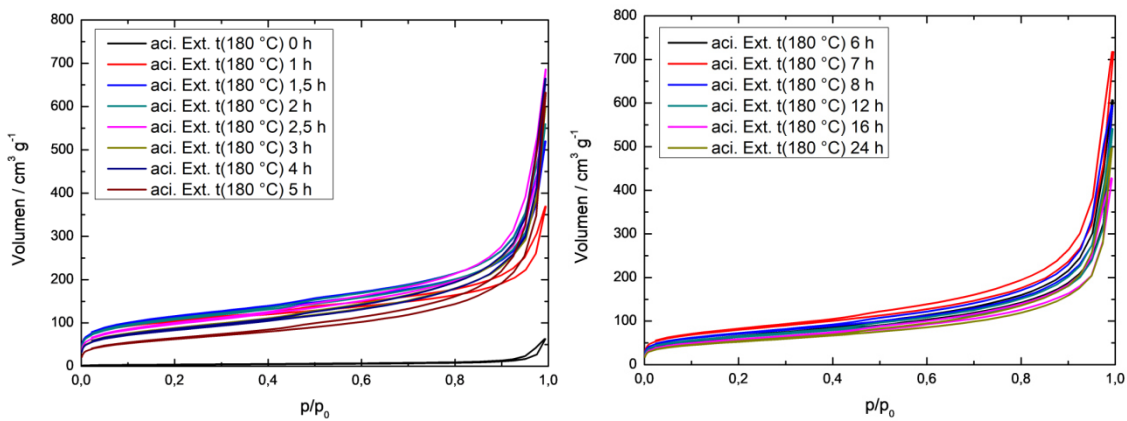


Abb. 8.2 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h.

## 9 Tabellarischer Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Konstantin Josef Storch

Geburtsdatum:

Geburtsort:

Wohnanschrift:

Kontakt:

Staatsangehörigkeit:

### Studium und Schulausbildung

---

10/2019 - laufend	<b>Promotion zum Dr. rer. nat.</b> an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Titel der Dissertation: Entwicklung und Untersuchung eines hydrothermalen Verfahrens zur Extraktion von Blei aus Kathodenstrahlrohr(CRT)-Altgläsern
10/2016 - 03/2019	<b>Master of Science, Chemie</b> an der Universität Leipzig Thema der Abschlussarbeit: Untersuchung der physiko-chemischen Eigenschaften von Aluminiumoxiden und Übergangsmetallaluminaten mittels IGC
10/2012 - 11/2016	<b>Bachelor of Science, Chemie</b> an der Universität Leipzig Thema der Abschlussarbeit: Herstellung und Charakterisierung von oberflächenmodifizierten Pt/H-Zeolithen
09/2004 - 06/2012	<b>Allgemeine Hochschulreife</b> an dem „Johann Gottfried Seume“ Gymnasium, Vacha

## 10 Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

K.Storch, T. Hahn, S.-J. Kinkelin, „Verfahren zum Herstellen eines inerten Feststoffs mit großer spezifischer Oberfläche“, Amtliches Aktenzeichen 102023136004.3, (Anmeldung erfolgt)

## 11 Erklärung - Promotionsordnung

Erklärung gemäß §5 Absatz 4 & 5 der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.07.2016

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit allein und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht. Die Abbildungen, Tabellen und Abkürzungen sind von mir selbst erstellt bzw. mit Quellenangaben versehen, sofern sie geändert oder übernommen wurden. Ich erkläre, dass ich diese Dissertation in keiner Form oder Weise an einer anderen internen oder externen Universität als der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg veröffentlicht habe und dass ich keine andere Dissertation als diese geschrieben und veröffentlicht habe. Des Weiteren erkläre ich, dass ich keine finanziellen, ethischen oder sozialen Interessenkonflikte im Zusammenhang mit dieser Dissertation habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

# 12 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1 Schematische Darstellung des closed-loop und open-loop Recyclings. ....	2
Abb. 1.2 Schematische Darstellung des hydrothermalen Recycling-Verfahrens und der ablaufenden, technologischen Teilschritte.....	8
Abb. 2.1 Darstellung der temperaturabhängigen Volumenänderung von Gläsern und Kristallen. <sup>[85]</sup> .....	10
Abb. 2.2 Darstellung der energetischen Unterschiede zwischen Flüssig- und Kristallphase, sowie der energetischen Variation eines kugelförmigen Kerns mit einem Radius $r$ (blaue Kurve), einschließlich der Oberfläche (rote Kurve) und des Volumens (grüne Kurve) in Abhängigkeit zu Radius $r$ . <sup>[84]</sup> .....	12
Abb. 2.3 Schematische Darstellungen der Röntgendiffraktogrammen von Stoffen in verschiedenen Ordnungs- und Aggregatzuständen. <sup>[89]</sup> .....	13
Abb. 2.4 Schematische Darstellung der geordneten Struktur von kristallinen und amorphen $\text{SiO}_2$ . <sup>[85]</sup> .....	13
Abb. 2.5 Schematische Darstellung der verschiedener Netzwerkmodelle: (a) Netzwerktheorie nach Zachariasen <sup>[91]</sup> (b) modifiziertes Netzwerkmodell nach Greaves <sup>[93]</sup> (c) Modell des kompensierten Netzwerks <sup>[94]</sup> (Abbildung angelehnt an <sup>[95]</sup> ). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die vierte Bindung an Si bzw. Al nicht abgebildet.	14
Abb. 2.6 Tetragonale Zelle des kristallinen PbO (Ursprung Fajans und Kreidl, <sup>[105]</sup> Darstellung aus <sup>[89]</sup> .....	16
Abb. 2.7 Industrielle Produkte und Zwischenprodukte silikatischer Gläser <sup>[96]</sup> .....	19
Abb. 2.8 Schematische Darstellung der elektronischen Bestandteile eines CRT-Gerätes. <sup>[38]</sup>	20
Abb. 2.9 Schematische Darstellung einer polychromen Kathodenstrahlröhre mit Unterteilung in nicht gläserne und gläserne Bestandteile, sowie deren Anteil am Gesamtgewicht des Glaskörpers (angelehnt an <sup>[14]</sup> ) .....	21
Abb. 2.10 Schematische Zustandsgleichung des Wassers, A = Dampfdruckkurve (von Wasser); B = Schmelzkurve (von Eis); C = Sublimationskurve (Dampf-Druckkurve von Eis); T = Tripelpunkt. <sup>[141]</sup> .....	28
Abb. 2.11 Schematische Darstellung der Pb-Glas-Extraktionsprofile. <sup>[161]</sup> .....	30

Abb. 3.1 Schematische Abfolge der Demontage eines CRT-Gerätes.....	41
Abb. 3.2 Darstellung des beschriebenen Versuchsaufbaus zur Elektrolyse des Bleis. .....	44
Abb. 3.3 Schematische Darstellung der durchflossenen, modularen Zelle.....	45
Abb. 3.4 Darstellung des beschriebenen Versuchsaufbaus zur elektrochemischen Bestimmung des Blei-Gehalts.....	46
Abb. 3.5 Exemplarische Darstellung des angelegten Potentials (links) und des erhaltenen Stroms (rechts) im Zeitverlauf der Blei-Nachweisprozedur.....	46
Abb. 3.6 Elektronenübergänge nach Anregung mit Röntgenstrahlung. <sup>[196]</sup> .....	47
Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an einer Netzebenenschar. <sup>[197]</sup> .....	48
Abb. 3.8 Schematische Darstellung des Strahlenganges eines Rasterelektronenmikroskops. <sup>[198]</sup> .....	50
Abb. 3.9 IUPAC Klassifikationen der Sorptionsisothermen. <sup>[199]</sup> .....	51
Abb. 3.10 Beugungsbilder für sphärische Partikel. (links) Kleine Abstände der Beugungsringe bei großen Partikeldurchmessern. (rechts) Große Abstände der Beugungsringe bei kleinen Partikeldurchmessern. <sup>[203]</sup> .....	53
Abb. 4.1 Zusammenfassung des durchschnittlichen Anteils der Komponenten der verwendeten CRT-Geräte. ....	55
Abb. 4.2 Darstellung der durchschnittlichen Elementoxid-spezifischen Massenanteile der untersuchten Funnel-, Neck- und Panel- Gläser.....	57
Abb. 4.3 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	60
Abb. 4.4 Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen des alkalisch- behandelten Glases nach einer Behandlungszeit von 8 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	61
Abb. 4.5 Darstellung der BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} =$ $54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	62
Abb. 4.6 Quecksilber-Histogramme des alkalisch-behandelten Glases nach einer Behandlungszeit von 8 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) =$ $5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	64

Abb. 4.7 BJH-Porengrößenverteilung der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	65
Abb. 4.8 REM-Aufnahmen der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit von 0 h (oben links) 2 h (oben rechts) 4 h (unten links) und 24 h (unten rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	66
Abb. 4.9 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit zwischen 0 h(links) und 8 h(rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	67
Abb. 4.10 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	69
Abb. 4.11 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). ....	70
Abb. 4.12 BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	70
Abb. 4.13 Quecksilber-Histogramme des alkalisch-behandelten Glases nach einer Behandlungstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	72
Abb. 4.14 BJH-Porengrößenverteilung (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	73
Abb. 4.15 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	73
Abb. 4.16 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungszeit von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (unten) mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 24 \text{ h}$ ).....	74

Abb. 4.17 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Behandlungstemperatur von 100 °C (links) und 220 °C (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	75
Abb. 4.18 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	77
Abb. 4.19 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	77
Abb. 4.20 Darstellung der BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen 1 M und 8 M mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	78
Abb. 4.21 Quecksilber-Histogramme des alkalisch-behandelten Glases bei einer Behandlung in reinem Wasser(links) und 8 M NaOH-Lösung (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	80
Abb. 4.22 BJH-PorengröÙeverteilung der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Behandlung in reinem Wasser(links) und 8 M NaOH-Lösung (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	80
Abb. 4.23 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Behandlung in reinem Wasser(links) und 7 M NaOH-Lösung (rechts) mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	81
Abb. 4.24 Röntgendiffraktogramme des extrahierten Glases nach einer Behandlung in reinem Wasser mit (m/V = 0,5 g/70 mL; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	81
Abb. 4.25 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit ( $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	83
Abb. 4.26 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit ( $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	84
Abb. 4.27 Porenvolumen (links) und BET-Oberfläche (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit ( $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	85

Abb. 4.28 Quecksilber-Histogramm des alkalisch-behandelten Glases bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 143 g/L mit $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	87
Abb. 4.29 BJH-PorengröÙeverteilungen der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis 143 g/L mit $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	87
Abb. 4.30 REM-Aufnahmen der alkalisch-behandelten Gläser einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 71 g/L (links) und 143 g/L (rechts) mit $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	88
Abb. 4.31 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser bei m/V-ratios von 143 g/L mit $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	89
Abb. 4.32 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ zwischen $57 \mu\text{m}$ bis $456 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	90
Abb. 4.33 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ zwischen $57 \mu\text{m}$ bis $456 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	91
Abb. 4.34 BET-Oberfläche der alkalisch-behandelten Gläser bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ zwischen $57 \mu\text{m}$ bis $456 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	91
Abb. 4.35 Quecksilber-Histogramm des alkalisch-behandelten Glases bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ von $183 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	93
Abb. 4.36 BJH-PorengröÙeverteilungen der alkalisch-behandelten Gläser bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ zwischen $57 \mu\text{m}$ bis $456 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	94
Abb. 4.37 REM-Aufnahme der alkalisch-behandelten Gläser bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ von $148 \mu\text{m}$ bis $183 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	95
Abb. 4.38 Röntgendiffraktogramme der alkalisch-behandelten Gläser bei einer PartikelgröÙe $d_{p,90}$ von $457 \mu\text{m}$ mit $(m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	95
Abb. 4.39 Darstellung der Abscheidungsströme für reine $\text{PbNO}_3$ -Lösungen im Bereich von $0,1 \text{ mM}$ bis $10 \text{ mM}$ . .....	102

Abb. 4.40 Darstellung der LSV-Profile für reine PbNO <sub>3</sub> -Lösungen im Bereich von 0,1 mM bis 10 mM. ....	103
Abb. 4.41 Darstellung der Kalibrierkurven für reine PbNO <sub>3</sub> -Lösungen im Bereich von 0,1 mM bis 0,5 mM (links) und 5 mM bis 10 mM (rechts) für die Abscheidestöme (oben), den maximalen Strömen der LSV's (mitte) und der Peakfläche der LSV's (unten). ....	104
Abb. 4.42 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit (m/V = 0,5 g/70 mL; c(NaOH) = 5 mol/L; d <sub>p,90</sub> = 54 μm; T = 180 °C; t = 8 h). ....	106
Abb. 4.43 Darstellung der Abscheidungsströme i über den zeitlichen Verlauf (0 - 4 h, links) und (4 - 12 h, rechts) der Elektrolyse bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen. ....	107
Abb. 4.44 Aufnahme der Graphit-Elektrode nach der zweiten Abscheidung von Blei bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen. ....	108
Abb. 4.45 Darstellung der elektrochemisch-bestimmten Blei-Konzentrationen der Extraktions-Lösungen vor und nach der Elektrolyse bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen. ....	109
Abb. 4.46 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen(links) und BJH-Porengrößen-verteiler(rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit (m/V = 0,5 g/70 mL; c(NaOH) = 5 mol/L; d <sub>p,90</sub> = 54 μm; T = 180 °C; t = 8 h). ....	112
Abb. 4.47 Porenvolumen (links) und BET-Oberfläche (rechts) der alkalisch-behandelten Gläser bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit (m/V = 0,5 g/70 mL; c(NaOH) = 5 mol/L; d <sub>p,90</sub> = 54 μm; T = 180 °C; t = 8 h). ....	113
Abb. 4.48 Röntgendiffraktogramm des alkalisch-behandelten Glases nach dem sechsten Wiederverwendungszyklus der alkalischen Lösung mit (m/V = 0,5 g/70 mL; c(NaOH) = 5 mol/L; d <sub>p,90</sub> = 54 μm; T = 180 °C; t = 8 h). ....	114
Abb. 4.49 Schematische Darstellung der vermuteten Auflösungsprozesse nach Takei et al. <sup>[182]</sup> , und dem hier beobachteten Mechanismus. ....	114
Abb. 4.50 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; T = 180 °C). ....	119

Abb. 4.51 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisotherme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit von 8 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	120
Abb. 4.52 BET-Oberflächen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	121
Abb. 4.53 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit von 8 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	123
Abb. 4.54 BJH-PorengröÙeverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	124
Abb. 4.55 REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 h (oben links), 4 h (oben rechts) und 24 h(unten) und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	125
Abb. 4.56 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit von 8 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	126
Abb. 4.57 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	128
Abb. 4.58 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen(links) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	129
Abb. 4.59 BET-Oberfläche der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	129
Abb. 4.60 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	131
Abb. 4.61 BJH-PorengröÙeverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	132

Abb. 4.62 REM-Aufnahme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; t = 8 h). .....	132
Abb. 4.63 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C und (m/V = 0,5 g/150 mL; c(AcOH) = 7 mol/L; t = 8 h). .....	133
Abb. 4.64 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	135
Abb. 4.65 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	136
Abb. 4.66 BET-Oberfläche der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	136
Abb. 4.67 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser (links) und 10 M Essigsäure (rechts) und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	138
Abb. 4.68 BJH-Porengrößenverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser und 1 bis 10 M Essigsäure und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	139
Abb. 4.69 REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser(links) und 10 M Essigsäure(rechts) und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	140
Abb. 4.70 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion in reinem Wasser(links) und 10 M Essigsäure(rechts) und (m/V = 0,5 g/150 mL; T = 180 °C; t = 8 h). .....	140
Abb. 4.71 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und (c(AcOH) = 7 mol/L; T = 180 °C; t = 8 h). .....	143
Abb. 4.72 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der sauer-behandelten Feststoffe einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und (c(AcOH) = 7 mol/L; T = 180 °C; t = 8 h). .....	144

Abb. 4.73 BET-Oberfläche der sauer-behandelten Feststoffe einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	144
Abb. 4.74 Quecksilber-Histogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L(links) und 10 g/L (rechts) und $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	146
Abb. 4.75 BJH-PorengröÙeverteilungen der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3 - 100 g/L und $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .	147
Abb. 4.76 REM-Aufnahmen der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 3,3 g/L (links) und 10 g/L(rechts) und $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	147
Abb. 4.77 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei einem m/V-Verhältnis von 100 g/L und $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	148
Abb. 4.78 Röntgendiffraktogramm des gefällten Bleiodids. ....	155
Abb. 4.79 Elementoxid-spezifischer Massenanteil (links) und Massenverlust (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und $(m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	157
Abb. 4.80 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen(links) und BJH-PorengröÙe-verteilerungen der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und $(m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	159
Abb. 4.81 Porenvolumen (links) und BET-Oberfläche (rechts) der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und $(m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	160
Abb. 4.82 Röntgendiffraktogramme der sauer-behandelten Feststoffe bei der Wiederverwendung der Essigsäure und $(m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ °C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	160
Abb. 5.1 Darstellung der Elementoxid-spezifischen Massenanteile des untersuchten Funnel-Ausgangsglases, des alkalisch- und sauer-behandelten Feststoffes bei Standardvergleichsbedingungen .....	167
Abb. 8.1 Stickstoff-Adsorptions- und Desorptionsisothermen der alkalisch-behandelten Gläser bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h. ....	180
Abb. 8.2 Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Behandlungszeit zwischen 0 und 24 h. ....	180

## 13 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1 Zusammensetzung eines 14 Zoll Philips-Farb-CRT-Geräts (nach <sup>[117],[118]</sup> ) ..	22
Tab. 2.2 Zusammensetzung von Schwarz/Weiß (SW) und Farb-Funnel-, Neck- und Panel-CRT-Gläser (nach <sup>[38]</sup> ).....	23
Tab. 3.1 Verwendete Chemikalien.....	40
Tab. 3.2 Verwendete Geräte.....	40
Tab. 4.1 Zusammenfassung der Massen der untersuchten Funnel-, Neck- und Panel-Gläser. ....	56
Tab. 4.2 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Extraktionszeit von 0 - 24 h mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	63
Tab. 4.3 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser nach einer Extraktionstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C} - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion. ....	71
Tab. 4.4 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser bei reinem Wasser und NaOH-Konzentrationen zwischen $1 \text{ M}$ und $8 \text{ M}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	79
Tab. 4.5 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser bei einem Masse(Glas) zu Volumen (Lösung)-Verhältnis von 6 bis $143 \text{ g/L}$ mit ( $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	86
Tab. 4.6 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der alkalisch-behandelten Gläser bei Partikelgröße $d_{p,90}$ zwischen $57 \mu\text{m}$ bis $456 \mu\text{m}$ mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	93

Tab. 4.7 Zusammenfassung des abgeschiedenen Bleis bei der zyklischen Verwendung der alkalischen Extraktionslösungen mit ( $m/V = 0,5 \text{ g}/70 \text{ mL}$ ; $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ ; $d_{p,90} = 54 \mu\text{m}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ).....	111
Tab. 4.8 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktionszeit zwischen 0 - 24 h und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	122
Tab. 4.9 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktionstemperatur zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	130
Tab. 4.10 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einer Extraktion mit reinem Wasser bzw. 1 - 10 M Essigsäure und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	137
Tab. 4.11 Zusammenfassung des durchschnittlichen Porendurchmessers, der Porosität und des Porenvolumens der sauer-behandelten Feststoffe bei einem $m/V$ -Verhältnis von 3 - 100 g/L und ( $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ); bestimmt durch Quecksilber-Intrusion.....	145
Tab. 4.12 Zusammenfassung der ausfällten Salze bei der zyklischen Verwendung der Essigsäure-haltigen Extraktionslösungen, ohne Fällung des Bleis als Bleiodid und ( $m/V = 0,5 \text{ g}/150 \text{ mL}$ ; $c(\text{AcOH}) = 7 \text{ mol/L}$ ; $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 8 \text{ h}$ ). .....	158
Tab. 5.1 Gesamtzusammenfassung der Ergebnisse der relevanten Teilschritte dieser Arbeit.....	169