Tabelle 2. Orientierende Werte für zwei Schnellschmelzanlagen mit unterschiedlicher Schmelzleistung

Parameter	Schnellschmelzreaktor 15	Schnellschmelzreaktor 50
Nennleistung	15 t/d	50 t/d
angenommene maximale Leistung	24 t/d	80 t/d
aktive Schmelzfläche	6 m^2	20 m^2
Erdgasverbrauch	122 m^3/h	379 m^3/h
Sauerstoffverbrauch	305 m^3/h	948 m^3/h
Abgasanfall	427 m^3/h	1327 m^3/h

Das aufbereitete Einlegegut (maximale Korngröße 30 mm) wird mit dem Ofenförderer dem Schnellschmelzreaktor zugeführt. Über die Betriebsbrenner erfolgt die Energieeinspeisung durch die Oxy-Fuel-Beheizung mit Erdgas und Sauerstoff. Das Abgas des Schnellschmelzreaktors wird der Abgasreinigung zugeführt. Das Fertigprodukt kann entsprechend weiterverarbeitet werden.

Für die Herstellung von MAGMAVIT ergibt sich so z. B. beim Einsatz von 1 t Rückstand ein Zuschlagsstoffanteil von 0 bis 1 t und damit eine Menge Verglasungsprodukt von 0,6 bis 1,5 t.

5. Zusammenfassung

Industrielle Rückstände wie Bildschirmscherben oder Müllverbrennungsschlacken lassen sich mit dem Schnellschmelzverfahren wirtschaftlich und umweltverträglich zu deponiefähigen Produkten verglasen oder zu wertvollen Rohstoffen veredeln. Das zeigen kleintechnische Versuche an speziell für die Rückstandsverglasung ausgelegten Öfen mit Schmelzleistungen bis zu 4 t/d. Die Beheizung mit keramischen AGA-Oxy-Fuel-Brennern (Erdgas-reiner Sauerstoff) zeichnet sich durch niedrigen Energieverbrauch und geringes Abgasvolumen sowie eine stickstoffoxidarme Verbrennung aus.

6. Literatur

[1] Hahn, J.: Pers. Mitt. 1993.

[2] Hahn, J.: Umweltfreundliche Abfallwirtschaft mit vollständiger Abfallverwertung. Bundesgesundheitsbl. **35** (1992) Nr. 5, S. 1–22.

[3] Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Müllverbrennung und Umwelt 3. Berlin: Verl. Energie Umwelttech. 1989.

[4] Steilen, N.; Küppers, H.: Verwertung von Schlacke aus der Hausmüllverbrennung, Entsorgungspraxis (1992) Nr. 11.

[5] Mayer-Schwinning, G.; Merlet, H.; Pieper, H. u. a.: Verglasungsverfahren zur Inertisierung von Rückstandsprodukten aus der Schadgasreinigung bei thermischen Abfallverwertungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Müllverbrennung und Umwelt 3. Berlin: Verl. Energie Umwelttech. 1989.

[6] Pieper, H.: SOLUR-Verfahren zur Inertisierung von schwermetallhaltigen Stoffen. Vortrag auf d. gemeinsamen Sitzung der Fachausschüsse III und VI d. DGG am 9. Oktober 1992 in Würzburg.

[7] Klein, H.; Tschescholok, K.: Thermische Aufarbeitung von Flug- und Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen durch Drehstrom-Plasmatechnik. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Müllverbrennung und Umwelt 3. Berlin: Verl. Energie Umwelttech. 1989.

[8] Hirth, M.; Wieckert, C.; Jochum, J. u. a.: Ein thermisches Entgiftungsverfahren für Filterstäube aus Müllverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Müllverbrennung und Umwelt 3. Berlin: Verl. Energie Umwelttech. 1989.

[9] Faulstich, M.; Freudenberg, A.; Kley, G. u. a.: Thermodynamische und mineralogische Überlegungen zur Inertisierung fester Rückstände aus der Abfallverbrennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Müllverbrennung und Umwelt 3. Berlin: Verl. Energie Umwelttech. 1989.

[10] Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), Anhang D (Zuordnungskriterien) vom 12. März 1991 (GMBl. S. 138.)

[11] Norm DIN 38 414, T. 4 (Oktober 1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). Berlin: DIN 1984.

* * *

Probleme der Glasoberfläche bei der Beschichtung mit Kunststoffen

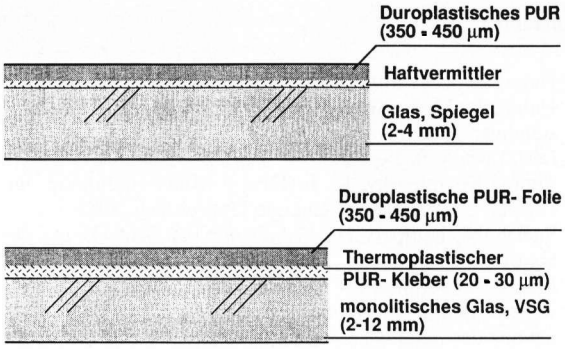
Von Ralf Linden, VEGLA Vereinigte Glaswerke GmbH, Aachen

1. Einführung

Für das Zustandekommen von dauerhaften Verbindungen zweier so unterschiedlicher Stoffe wie Glas und Kunststoff gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für alle anderen Verbunde. Der Zusammenhalt in einem Stoff wird durch die Kohäsionskräfte bewirkt, während für den Zusammenhalt zwischen zwei Stoffen die Adhäsionskräfte verantwortlich sind. Beide Kräfte sind artgleich und zumeist physikalischer Natur. Die Reichweite dieser zwischenmolekularen Kräfte ist gering und liegt in der Größenordnung weniger Nanometer. Eine Verbindung Glas-Kunststoff kann nur dann erfolgen, wenn die „aktiven Oberflächen" beider Partner so nahe aneinander gebracht werden, daß zwischen ihnen physikalische oder chemische Bindungen auftreten können. Die Vorbehandlung der Oberfläche, d. h. die Reinigung der Fügeflächen speziell auf der Glasseite, spielt dabei eine wichtige Rolle für die Beschichtung mit Kunststoffen.

2. Glasvorbehandlung für Glas-PUR-Verbunde

Das Glas kann auf Grund seiner Vorgeschichte oberflächlich verschmutzt sein, so können reaktive Gruppen mit organischen und anorganischen Verunreinigungen gesättigt sein. Für das reproduzierbare Zustandebringen gleichmäßiger Haftungsniveaus zwischen dem Glas und einem Kunststoff müssen diese Restfilme weitgehend entfernt werden. Wie wichtig die Glasvorbehandlung sowohl für dauerhafte Glas-Polyurethan-Verbunde als auch für gewollt wieder auftrennbare, niedrighaftende Glas-PUR-Verbunde ist, und was an den Glasoberflächen passieren kann, wird an Hand von drei Beispielen beschrieben.



Bilder 1a und b. Darstellung der Unterschiede im prinzipiellen Aufbau von Glas-PUR-Verbunden, a) das Direktbeschichtungsverfahren und b) das Kaschierverfahren. Ersteres Verfahren findet Anwendung für splittersichere Spiegel, Maschinenvorsatzscheiben und persönlichen Augenschutz, während letzteres Verfahren für die Herstellung von splittersicheren Windschutzscheiben, Sicherheitsverglasungen und persönlichem Augenschutz verwendet wird.

Die Bilder 1a und b zeigen den prinzipiellen Aufbau von Glas-PUR-Verbunden. Im Direktbeschichtungsverfahren hergestellte Verbunde (Bild 1a) unterscheiden sich grundlegend von kaschierten Verbunden (Bild 1b) durch die fehlende Kleberschicht aus thermoplastischem Polyurethan (TPU), die normalerweise auch haftvermittelnde Silane enthält. Im Direktbeschichtungsverfahren wird das Silan hingegen vor dem Polyurethan in wäßriger Lösung als dünner Film auf die Glasoberfläche aufgetragen. Für eine spezielle PUR-Folienherstellung dient das Glas während des Prozesses lediglich als Träger mit einer Oberfläche, die in ihrer optischen Qualität durch kein anderes Material übertroffen wird, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß ihre Vorbehandlung stimmt. Für alle Verfahren gilt dabei gleichermaßen, daß der Beschichtungsprozeß von Glas mit Polyurethan unter definierten Temperatur- und Feuchteverhältnissen stattfindet.

Die Anforderungen an die Glasoberfläche für die Folienherstellung lassen sich klar definieren. Das Glas muß für eine optisch einwandfreie Folie bei jedem Glasrundlauf in der Anlage rückstandsfrei sauber, kratzerfrei, gleichmäßig benetzbar sein und am Ende des Prozesses ein problemloses Abziehen der PUR-Folie erlauben. „Gleichmäßige Benetzbarkeit" bedeutet hier, daß die Oberflächenenergie ungefähr 72 mN/m betragen, d. h. Wasserbenetzbarkeit vorliegen sollte.

Da herkömmliche Waschmaschinen für planes Glas selbst bei Verwendung von heißem Wasser nicht ausreichten, die Glasoberfläche im Sinne der genannten Anforderungen zu reinigen, wurden abrasiv wirkende Poliersuspensionen von Ceroxid und Aluminiumoxid getestet. Ferner wurde versucht, die Auswaschung der alkalischen Netzwerkwandler und somit die Hydrolyse der Glasoberfläche mit einer intensiven Heißdampfbehandlung zu erreichen. Die so in der Anlage unter Produktionsbedingungen über Stunden mit dem jeweiligen Vorbehandlungsverfahren behandelten Gläser wurden mit der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) untersucht und mit einem Glas verglichen, das nach dem Folienabziehen vor der erneuten Glasvorbehandlung ausgeschleust wurde. Es konnte mit ESCA nachgewiesen werden, daß die Abrasivbehandlung zu einer Abtragung der obersten Glasschichten führt. Gleichzeitig konnten die Elemente Cer und Aluminium, vor allen Dingen Cer, auch in tieferen Glasschichten detektiert werden. Bei Gläsern, die auf der Badseite abrasiv behandelt wurden, konnten auch starke Abtragungen von Zinn nachgewiesen werden.

Grundsätzlich hat abrasivbehandeltes Glas ein gutes Benetzungsverhalten, da die durch die Abtragung „alter" Schichten freigelegten „neuen" Grenzflächen leicht hydrolysiert werden und Silanolgruppen bilden, die ausgesprochen polar und reaktionsfähig sind. Geeigneten Trennmitteln oder Haftvermittlern bietet sich an diesen neuen Oberflächen die Möglichkeit der gleichmäßigen, im Idealfall monomolekularen Belegung.

Mit ESCA konnte ferner gezeigt werden, daß die Glasoberflächen der Trägergläser nach dem Abziehen der PUR-Folien noch beträchtliche Kohlenstoffmengen trugen, was auf einen die Glasoberfläche belegenden, organischen Restfilm schließen ließ. Die Dampfbehandlung war im Gegensatz zu den Abrasionsmethoden nicht in der Lage, diese Kohlenstoffreste vom Glas vollständig zu entfernen. Hierdurch wurde das Benetzungsverhalten des Trennmittels und anschließend des PUR-Reaktionsgemisches nachteilig beeinflußt, so daß die optische Qualität der herstellten Filme nicht mehr den Anforderungen entsprach. Damit fiel die Dampfbehandlung als saubere, preiswerte Alternative zu den Abrasivbehandlungen aus.

Für den Prozeß der PUR-Folienherstellung hat sich schließlich die Abrasivbehandlung mit Ceroxid-Suspension durchgesetzt, da es mit Aluminiumoxid-Suspension wiederholt Probleme mit verkratzten Glasoberflächen gegeben hatte. Die hohen Kosten für die Ceroxid- im Vergleich zur Aluminiumoxid-Suspension relativieren sich schnell, wenn der Glasausschuß durch Kratzer berücksichtigt wird. Die Abrasivbehandlung reduziert außerdem die Rauhtiefen des Glases von 7 auf etwa 2 nm.

Für das Direktbeschichtungsverfahren fiel die Abrasivbehandlung mit Ceroxid-Suspension als Vorbehandlung verfahrensbedingt aus. Durch Verschleppung von Ceroxid in den Beschichtungsprozeß reduziert sich das Ausbringen erheblich. Deshalb mußte ein anderer, sauberer Vorbehandlungsablauf gefunden werden, der die Anforderungen einer guten, gleichmäßig benetzbaren Glasoberfläche mit möglichst hoher Haftung des Polyurethans zum Glas erfüllen mußte. Nachteilig für die direkte Beschichtung ist dabei, daß jedes Glas im Gegensatz zu den Gläsern bei der PUR-Folienherstellung nur einmal durch die Vorbehandlung laufen kann. Hartnäckig anhaftende Hilfsmittel, um die Gläser abzustapeln, wie z. B. PMMA-Pulver und Saugerabdrücke der Abstapler, müssen zuverlässig entfernt werden, damit die Glasoberfläche auch an diesen Stellen aktiviert werden kann. Zur Vorbehandlung werden die Gläser zunächst auf der Beschichtungsseite mit ammoniakhaltigem Glasreiniger gereinigt und intensiv nachgewaschen. Um die Benetzbarkeit der Oberfläche für den in wäßriger Lösung als Silanol vorliegenden Haftvermittler weiter zu verbessern, werden die Gläser im Durchlauf einer Coronaentladung ausgesetzt. Dabei werden organische Restfilme oxidiert und adsorptiv an der Glasoberfläche gebundenes Wasser entfernt. Die Effektivität der Coronabehandlung äußert sich in erhöhten Haftungen von PUR zum Glas. Sie liegen ohne Coronabehandlung bei etwa 10 bis 16 N/cm gegenüber 20 bis 22 N/cm mit Behandlung. Derartig hergestellte Verbunde überstehen ohne Schwierigkeiten Feuchte- und Temperaturwechseltests, zeigen jedoch bei höheren Temperaturen erniedrigtes Haftungsniveau, das nach Abkühlung immer wieder die Ausgangswerte erreicht.

Beim PUR-Folienkaschierverfahren, z. B. für die Herstellung einer auf der Innenseite zusätzlich mit einer Sicherheitsfolie versehenen Windschutzscheibe, spielt die Vorbehandlung des Glases eine ebenso wichtige Rolle wie bei den bereits genannten Beispielen. Die Haftung nach Behandlung im Autoklav zwischen PUR-Folie und Glas sollte reproduzierbar 15 bis 20 N/cm betragen, um eine gute Verbundfunktion sicherzustellen und ein Abziehen der Folie zu erlauben, falls dies durch Fehler, die die optische Qualität der Scheibe stören könnten, nötig wird. Bei nicht ausreichend vorbehandelten Gläsern, speziell bei gebogenen Windschutzscheiben, kann es durch Spannungen in der Folie bereits zu irreparablen Ablösungen unmittelbar nach dem Kaschierprozeß kommen. Besonders kritisch ist dieser Effekt, wenn ein Glas, das schon einmal mit PUR-Folie beschichtet wurde, ein zweites oder gar drittes Mal kaschiert werden muß. Auf der Oberfläche bleiben organische Restfilme zurück, die – für das bloße

Tabelle 1. ESCA-Untersuchungen an Glasoberflächen mit Tracerkontakt zeigen die Wirkung verschiedener Reinigungsmittel

Probe Nr.	Dotierungsmittel (Tracer)	Nachweis auf	relative Intensitäten		
			Film abgezogen, Glasoberfläche unbehandelt	nach Reinigung mit THF	nach Reinigung mit Ceroxid
1	γ-Chloroprophyl-trimethylsiloxan	Chlor	80	35	12
2	Cer-Acetylaxetonat	Cer	79	8	8

Auge unsichtbar – aus dem thermoplastischen PUR-Kleber stammen. Diese Zusammenhänge konnten ebenfalls mit ESCA nachgewiesen werden. Hierzu wurden Kleber mit sogenannten „Tracern" dotiert, Substanzen, die sich leicht von den in der PUR-Folie und dem Glas vorliegenden Atomen unterscheiden lassen. Es wurden zwei verschiedene Tracer dem thermoplastischen Kleber zugesetzt: γ-Chloropropyltrimethylsiloxan und Cer-Acetylacetonat.

Die Gläser wurden nach Abziehen der PUR-Folie mit ESCA untersucht. Zusätzlich wurde versucht, die erwarteten Rückstände mit Lösemittel bzw. durch Abrasivbehandlung mit Ceroxid von der Oberfläche zu entfernen. Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß Cer aus dem Cer-Acetylacetonat leicht durch Abwischen mit Lösemittel entfernt werden konnte. Hingegen mußten die Proben, die Chloropropylmethylsiloxan enthielten, abrasiv behandelt werden, um das anhaftende Chlor zu eliminieren. Die chemische Bindung, die das Silan mit dem Glas eingeht, war bis etwa 400 °C beständig, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Gläser, die nur einmal mit PUR-Folie kaschiert zu werden brauchen, könnten genauso gut mit warmem Wasser, Dampf oder ammoniakhaltigen Reinigern gewaschen werden (Tabelle 3).

Tabelle 2. ESCA-Untersuchungen der Glasoberfläche von Probe Nr. 1 mit Tracerkontakt in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur in K	relative Intensitäten	
	Silicium	Chlor
300	13	80
500	23	80
600	28	70
700	34	57

Tabelle 3. Einfluß unterschiedlicher Methoden zur Vorbehandlung von Glasoberflächen auf die Haftungswerte (in N/cm) der PUR-Folie auf Glas. (Die Haftungswerte wurden ermittelt nach Autoklavbehandlung und 24stündiger Klimatisierung in Normklima bei 22 °C und einer relativen Feuchte von 50 %)

Reinigung mit VE-Wasser	Ceroxid und VE-Wasser	Vorbehandlung mit ammoniakhaltigem Glasreiniger und VE-Wasser
15,9	20,6	17,1

3. Zusammenfassung

Die für das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Glas und Kunststoffen nötigen Adhäsionskräfte besitzen nur eine äußerst geringe Reichweite weniger Nanometer. Damit die aktiven, d.h. für die Verbindung verantwortlichen, Oberflächen beider Stoffe nahe genug aneinander gebracht werden können, müssen vor allen Dingen auf der Glasseite Vorbehandlungen erfolgen, um Verunreinigungen zu entfernen. Diese Verunreinigungen können verschiedenste Ursachen haben; z.. können bei der Lagerung, beim Zuschnitt und Transport von Glas bereits anorganische und organische Filme die aktive Oberfläche belegen. Diese zum Teil deutlich dickeren als nur monomolekularen Schichten verhindern eine ausreichende Annäherung Glas-Kunststoff. Sie verhindern darüber hinaus die Adsorptions- und Reaktionsfähigkeit des Glases und reduzieren seine Polarität bis zur Hydrophobie.

Bei Untersuchungen der Oberflächen von Floatgläsern bei der Beschichtung mit transparenten optisch hochwertigen Polyurethanfolien und Polyurethanreaktionsgemischen konnte mit Hilfe der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) die Notwendigkeit einer der erwarteten „Verschmutzung" des Glases angepaßten Vorbehandlung aufgezeigt werden. Rückstände und Restfilme, die selbst chemisch mit dem Glas reagieren können, konnten mit herkömmlichen Waschmaschinen mit kaltem, warmem und entmineralisiertem Wasser nicht vollständig entfernt werden. Gläser, die z. B. mit Haftvermittlern auf Silanbasis behandelt waren, konnten nur durch eine dem Waschvorgang vorgeschaltete Abrasionsbehandlung von solchen Belägen auf der Oberfläche befreit werden.

Grundsätzlich sollten Gläser, die für Glas-Kunststoff-Verbunde verwendet werden, eine rückstandsfrei saubere und gleichmäßig benetzbare Glasoberfläche vorweisen. Bei schwacher Verunreinigung können eventuell Waschvorgänge mit Wasser, Wasserdampf und chemischen Reinigern ausreichen, um die Glasoberfläche zu aktivieren. Stärkere Verunreinigungen sollten jedoch abrasiv vorbehandelt oder eventuell mit Coronaentladung nach dem Waschen nachbehandelt werden. Ziel einer jeden Vorbehandlung auf der Glasseite sollte die Schaffung einer „neuen" Glasoberfläche sein, die – frei von jeglichen Restfilmen – ausschließlich aus Silanolgruppen, also SiOH-Gruppen, besteht. Daraus resultieren eine hohe Oberflächenenergie, -polarität und -reaktivität, und man schafft die besten Voraussetzungen für eine gute Verbindung zwischen Glas und Kunststoffen, wie EVA, PUR, PVB und anderen.

* * *