

RICICLAGGIO HI-TECH

Il riciclo del vetro del tubo catodico dei monitor e dei televisori nel settore dei materiali

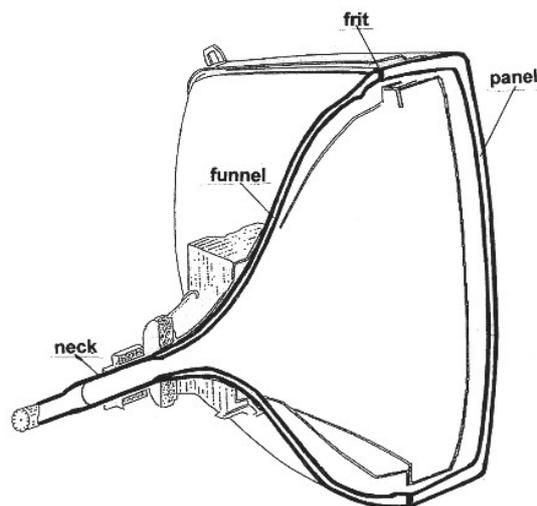
A cura di Fernanda Andreola, Luisa Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, Daniela Rabitti, M. Garzoni, V. Piccagliani
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia

1. INTRODUZIONE

Il problema dello smaltimento dei rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) è emerso timidamente, a partire dall'inizio degli anni '90, quando una accresciuta coscienza ambientale ha imposto una maggior attenzione verso i principali flussi di rifiuti, ed è andato mano a mano crescendo con lo sviluppo delle tecnologie informatiche e con la ricchezza del Paese. Oggi questo problema ha acquisito maggior spessore, diventando oggetto di una specifica direttiva comunitaria, 2002/96/CE, che è intervenuta a fissare norme e responsabilità sulla gestione del fine vita delle apparecchiature elettriche ed elettroniche.

La maggior percentuale dei RAEE, circa l'80%, è rappresentata da televisori e computer (la cui operatività funzionale è stimata attorno a 10 e 4 anni, rispettivamente) contenenti il tubo a raggi catodici o cinescopio (figura 1), che rappresenta i due terzi dell'intero peso di un televisore o di un monitor ed è costituito per l'85% da vetro.

Figura 1 - Tubo a raggi catodici e suoi componenti



A fronte di un incremento annuo dei materiali hi-tech dismessi tre volte superiore a quello del rifiuto urbano, e grazie ai materiali pregiati che li costituiscono (metallo, plastica, vetro e cavi), diventa consigliabile il recupero di tali rifiuti per motivi di convenienza economica. Da ciò, il settore dei servizi attuale è contraddistinto dalla presenza di diverse imprese, tecnologicamente all'avanguardia, in grado di mettere in

campo soluzioni adeguate per il trattamento dei RAEE per la bonifica delle componenti pericolose e per il recupero ottimale delle materie prime contenute in questi rifiuti.

A differenza del riciclo di plastiche, metalli ed altri componenti, il riciclo del vetro del tubo catodico (vetro CRT) è alquanto problematico poiché si tratta realmente di quattro diverse tipologie di vetro (schermo o panel, cono o funnel, collo o neck e frittatura di giunzione o frit seal) contenenti anche elementi pericolosi, come piombo ed altri metalli pesanti, tali da impedire un loro riciclo come rottame (per esempio per la produzione di vetro industriale quale contenitori di vetro, vetro da tavola, vetro per TV, etc.) se macinate e mescolate insieme. In seguito ai trattamenti sopra menzionati, in possesso di alcune aziende all'avanguardia (a livello locale è opportuno citare le tecnologie EcoCRT e CRT drycut, figura 2, sperimentate con successo presso la Tred Carpi (MO)), i vetri vengono separati e bonificati in modo tale da garantire una materia prima di elevata qualità, da utilizzare in un riciclo a circuito chiuso, per la produzione di nuovi cinescopi, oppure in un riciclo a circuito aperto, per altre applicazioni.

Figure 2 - Separazione cono-schermo tramite taglio a disco (CRT drycut)



Tuttavia, poiché in prodotti quali contenitori di vetro, vetro da tavola o fibre di vetro è proibito introdurre elementi pericolosi come piombo e arsenico, l'industria vetraria è un potenziale utilizzatore esclusivamente del vetro da schermo accuratamente selezionato e quindi esente da tali elementi. Nell'industria ceramica invece, tale limitazione non è così restrittiva, pertanto

sono potenzialmente utilizzabili sia il vetro da schermo che quello da cono.

Di seguito vengono illustrate alcune soluzioni testate presso l'Università (talvolta anche supportate da laboratori industriali) miranti a promuovere un riciclo a circuito aperto nel settore dei materiali.

2. PARTE SPERIMENTALE

Nelle prove di laboratorio sono stati impiegati frammenti di vetro pannello (P) e cono (F) (figura 3) che, dopo essere stati caratterizzati chimicamente, termicamente e mineralogicamente, sono stati utilizzati, in qualità di materia prima secondaria, nella produzione di materiali vetroceramici e di rivestimenti per piastrelle.

Figura 3 - Vetri utilizzati



2.1 Realizzazione di vetroceramici

Al fine di favorire il processo di cristallizzazione in fase di applicazione di successivi trattamenti termici e di realizzare vetri con una buona resistenza chimica, sono state progettate composizioni ternarie contenenti vetri CRT (in percentuale prevalente, cioè da 50 a 75 parti), allumina e dolomite. Si è quindi proceduto alla fusione, a circa 1500°C, ed al raffreddamento in aria. L'analisi termica ha permesso di evidenziare la tendenza verso la cristallizzazione delle diverse composizioni vetrose e di specificarne l'intervallo di cristallizzazione. In questo modo è stato possibile selezionare le formulazioni più interessanti per l'ottenimento di materiali vetroceramici (prodotti policristallini con un residuo di matrice vetrosa), le quali sono state sottoposte a trattamenti termici diversi sia per temperatura

(900-1100°C) che per tempo di isoterma (0,5-8 ore). Il grado di cristallizzazione ed il riconoscimento delle fasi sviluppatesi è stato effettuato mediante diffrattometria a raggi X di polveri.

2.2 Realizzazione di rivestimenti per piastrelle

Al fine di studiare la possibilità di riutilizzare i vetri CRT sotto forma di smalti ceramici, si sono formulate delle miscele contenenti ciascuna 35% in peso di acqua, in alcune di queste sono stati usati il vetro da schermo (panel) ed il vetro da cono (funnel) tal quali, mentre nelle altre è stata introdotta una componente argillosa in quantità crescente. Per ultimo è stata messa a punto la formulazione di una fritta (fusa successivamente a 1500°C) costituita da feldspato sodico, acido borico e 25 parti di vetro da schermo. Per ogni smalto ottenuto ne è stata determinata la densità, verificando che il valore misurato rientrasse nell'intervallo 1,750÷1,850 g/cm³ in modo da rendere possibile la successiva applicazione su un manufatto ceramico. In seguito, ogni barbotina è stata applicata in modo manuale, servendosi di un Doctor Blade da laboratorio, su due supporti da ricottura, quindi il tutto è stato sottoposto ad una cottura utilizzando un ciclo industriale (1050°C per 33 minuti). La qualità dei rivestimenti ottenuti è stata testata con prove di macchiabilità con permanganato di potassio.

3. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Come illustrato in precedenza il vetro CRT è costituito da 4 parti che si contraddistinguono per la composizione chimica: schermo, contenente elevati tenori di BaO (9-11%) e SrO (8-9%); cono, con una significativa quantità di PbO (18-20%); fritta piombica bassofondente di giunzione tra schermo e cono; collo, con circa un 30% di PbO. Le parti più significative per quantitativo sono rappresentate dalle prime due tipologie di vetri (in particolare lo schermo costituente circa il 65% del peso dell'intero tubo catodico ed il cono il 30%) che, a livello chimico, presentano un'analogia quantità di ossidi alcalini, e su questi si è concentrata l'indagine applicativa in settori diversi da quelli d'origine (riciclo a circuito aperto nel settore ceramico appunto).

La caratterizzazione, eseguita mediante analisi diffrattometrica e termica, ha confermato la natura amorfa dei vetri studiati e la loro incapacità a cristallizzare. La mancata cristallizzazione, peraltro osservata anche effettuando vari trattamenti termici, permette di affermare che i vetri sono stabili indipendentemente dalla temperatura e dal tempo.

3.1 Vetroceramici

Sulla base di quanto emerso dai dati di caratterizzazione si è potuto escludere l'ottenimento di materiali vetroceramici senza l'utilizzo di sostanze nucleanti, o comunque in grado di promuovere la nascita e la crescita di fasi cristalline. A questo scopo sono stati preparati sistemi vetroceramici a matrice di vetro CRT, dalla cui caratterizzazione mineralogica sono state riconosciute fasi cristalline comuni (silicati e silicoalluminati di metalli alcalini e alcalino-terrosi).

La diversa influenza sulla cristallizzazione controllata (devettrificazione) delle due tipologie di vetri CRT aggiunti in medesima quantità a dolomite ed allumina, è stata valutata con l'analisi termica differenziale. Dall'intensità dei picchi esotermici di cristallizzazione mostrati nelle curve di analisi termica differenziale (DTA) di figura 4 si evince che, a parità di dolomite e allumina introdotte, le composizioni contenenti cono presentano una tendenza a cristallizzare superiore (picchi più pronunciati) alle analoghe, ma contenenti schermo. Ciò è da relazionarsi al maggior contenuto di CaO e MgO (ossidi che favoriscono la cristallizzazione) emerso dall'analisi chimica del cono rispetto allo schermo.

3.2 Rivestimenti ceramici

Dai risultati di alcune prove (dilatometria e microscopia ottica di riscaldamento) eseguite sui vetri, è emerso che schermo e cono possiedono basse temperature di fusione e di transizione vetrosa, e quindi la ricerca si è indirizzata verso l'ottenimento di smalti per bicottura, in particolare vetrine trasparenti in quanto i materiali a disposizione sono risultati ricchi di ossidi alcalini e non hanno evidenziato tendenza a cristallizzare. In prima istanza si è cercato di dare origine a sospensioni mediante macinazione ad umido di due fritte composte solo da schermo o cono, nel tentativo di riciclarne il maggior quantitativo possibile. La caratteristica più evidente che accomuna le vetrine prodotte è la presenza di una notevole cavillatura, estesa a tutta la superficie smaltata, causata dal disaccordo dilatometrico tra smalto ($\alpha = 11 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e supporto ($7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Miglioramenti di questo parametro sono stati ottenuti realizzando altre formulazioni, al cui interno è stata inserita una frazione argillosa. Per ultimo è stata individuata, mediante calcoli teorici, una fritta contenente vetro da schermo, feldspato sodico e acido bórico, nella quale è notevolmente migliorato l'accordo dilatometrico smalto-supporto.

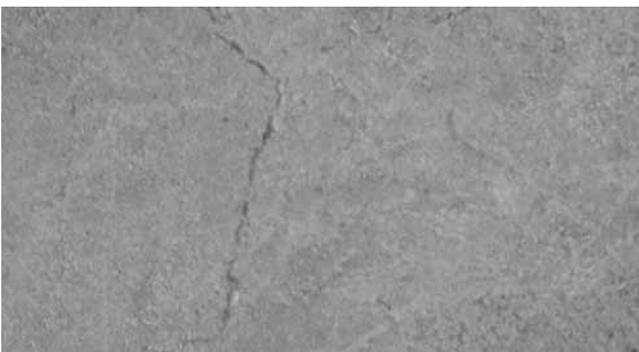
I rivestimenti ottenuti sono stati caratterizzati mediante prove di macchiabilità con permanganato di potassio. L'indagine ha lo scopo di valutare la capacità dello smalto a resistere agli agenti sporcanti (olio, etc.), è legata alla porosità aperta residua di fine cottura del manufatto smaltato e permette di classificare gli smalti in tre classi (EN122). Dai risultati ottenuti è emerso che negli smalti in cui è stata corretta la composizione con i diversi additivi, migliora il comportamento alla macchiabilità (classe 5 o 4, ovvero macchia tolta con acqua o con agente detergente, contro classe 3, ovvero macchia asportata con agente pulente forte).

I risultati preliminari ottenuti in laboratorio hanno avuto ulteriori sviluppi in una fase, che può definirsi di pre-industrializzazione, all'interno di un progetto pilota che ha visto coinvolti, oltre all'Università, la provincia di Reggio Emilia e due aziende (TRED Carpi, leader nazionale nel settore del recupero e trattamento rifiuti elettrici ed elettronici e COLORVEGGIA, colorificio ceramico). Vetro schermo (TV + PC) colore, vetro cono (TV + PC) colore e misto (schermo + cono) bianco e nero, sono stati utilizzati come sostituti

delle comuni "fritte ceramiche" nelle formulazioni di smalti commerciali. Sono stati messi a punto smalti per gres porcellanato, monocottura e bicottura rapida, con un tenore massimo di un 30% di vetro CRT, che hanno permesso di ottenere prodotti con buone caratteristiche, esenti da difetti importanti quali ribollitura, cavillo, svergolamento del supporto, etc. Modulando poi le materie prime nelle differenti formulazioni, è stato realizzato uno smalto base da utilizzare per la produzione di smalti pigmentati, serigrafie e fiammature usate industrialmente per il rivestimento di piastrelle da pavimentazione. Gli smalti ottenuti presentano proprietà e caratteristiche estetiche estremamente simili agli originali non contenenti vetro CRT, imponendo tuttavia una particolare attenzione al coefficiente di dilatazione termica che tende ad essere elevato. Per ottenere valori accettabili di tale parametro, diviene pertanto fondamentale la modulazione delle materie prime nella formulazione dello smalto. Il lavoro è proseguito concentrandosi su smalti per monocottura e gres porcellanato, ciò a causa di problemi estetici legati alla presenza sulla superficie dello smalto di piccoli punti neri dovuti probabilmente ad una pulizia non sufficiente dei vetri CRT durante il loro trattamento, o a residui dello stesso trattamento di pulitura provenienti dalle biglie di acciaio utilizzate nei processi di sabbiatura. Tale aspetto è riscontrabile anche nei prodotti per monocottura e gres porcellanato, ma non costituisce un problema perché viene mascherato dalla stesura di smalti, serigrafie e fiammature spesso colorate o viene addirittura ricercato per conferire rusticità al prodotto. A conclusione, gli smalti sono stati applicati su piastrelle da pavimentazione e rivestimento (figura 5) ed il prodotto finale ottenuto è quindi stato caratterizzato.

Figura 5 - Campioni delle piastrelle realizzate

Da un punto di vista estetico, i prodotti contenenti i vetri CRT non hanno presentato, rispetto a quelli originali, differenze percepibili ad occhio nudo. I risultati delle prove di attacco acido/basico (EN 122) hanno permesso di evidenziare che non ci sono differenze apprezzabili tra i campioni contenenti vetri CRT e gli standard industriali, tranne per la tipologia rustico che fa notare un leggero peggioramento di proprietà per quanto riguarda la resistenza all'attacco acido. Le prove di macchiabilità (EN 122), condotte con blu di metilene e permanganato di potassio (KMnO₄), sono utili a valutare indirettamente la porosità aperta di fine cottura dei prodotti smaltati





considerati. Esse mettono in evidenza un'alta resistenza alla sporcabilità da parte dei prodotti ottenuti; la classe di appartenenza, parimenti agli standard, è la 5 (le macchie vengono tolte utilizzando solamente acqua). La resistenza all'abrasione (EN 124) rispetto allo smalto standard, o è migliorata (nella tipologia Metallizzato si passa da classe 3 a classe 4) oppure viene confermata (classe 4 per Rustico e classe 3 per Marmo rosso).

4. CONCLUSIONI

A causa del continuo sviluppo tecnologico, i rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche sono in continuo aumento con un trend di crescita del 5%, quasi il triplo dei rifiuti urbani. L'85% di questi vecchi TV e PC è costituito proprio da tubi a raggi catodici o cinescopi, ovvero materiale vetroso che, in base agli importanti risultati raggiunti in questa ricerca, potrebbe essere recuperato in settori produttivi diversi da quello d'origine, evitandone anche, qualora si adotti il conferimento in discarica, il potenziale inquinamento delle matrici ambientali. In questo modo se ne ricaverebbero anche dei benefici economici (ricordiamo che attualmente l'utilizzo del vetro per produrre nuovamente cinescopi è concentrato all'estero, con altri costi ambientali legati alla spedizione del materiale a centinaia di chilometri di distanza) e si avvierebbe un mercato alternativo a quello attuale che, a causa dell'avvento della tecnologia digitale, è destinato a breve a ridursi drasticamente.

Si ritiene che l'aver individuato nell'industria ceramica un potenziale bacino di utilizzo per i vetri da TV e monitor dismessi sia estremamente interessante, sia relativamente a fattori logistici (considerato il particolare insediamento di tale settore nel territorio modenese-reggiano che permette una riduzione dei costi e dei problemi ambientali legati al trasporto a lunga percorrenza), sia in considerazione dell'importante produzione regionale della ceramica che, coprendo l'80% della produzione nazionale, sarebbe in grado di assorbire elevate quantità di vetro. ulteriori aspetti positivi riguardano il risparmio di materie prime (fortemente incidenti sul costo del prodotto finito poiché, spesso, d'importazione) ed un evitato depauperamento di risorse naturali. •

RINGRAZIAMENTI

Buona parte della ricerca descritta in questo lavoro è stata svolta nell'ambito del progetto pilota "Studio di fattibilità del riciclaggio di componenti vetrosi e plastici da TV e PC dismessi", il cui gruppo di lavoro è costituito da Università di Modena e Reggio Emilia, Provincia di Reggio Emilia, REFRI - gruppo UNIECO (con la controllata TRED Carpi) e colorificio ceramico COLORVEGGIA. A tale proposito si ringraziano in modo particolare la Dott.ssa Annalisa Sansone della Provincia di Reggio Emilia ed i Sigg. Emilio Guidetti di TRED Carpi, Rodolfo Pini e Antonello Medici di COLORVEGGIA.