

## ANALIZA TECHNOLOGII PRODUKCJI SZKŁA JAKO ŹRÓDŁA POWSTAWANIA ŚCIEKÓW

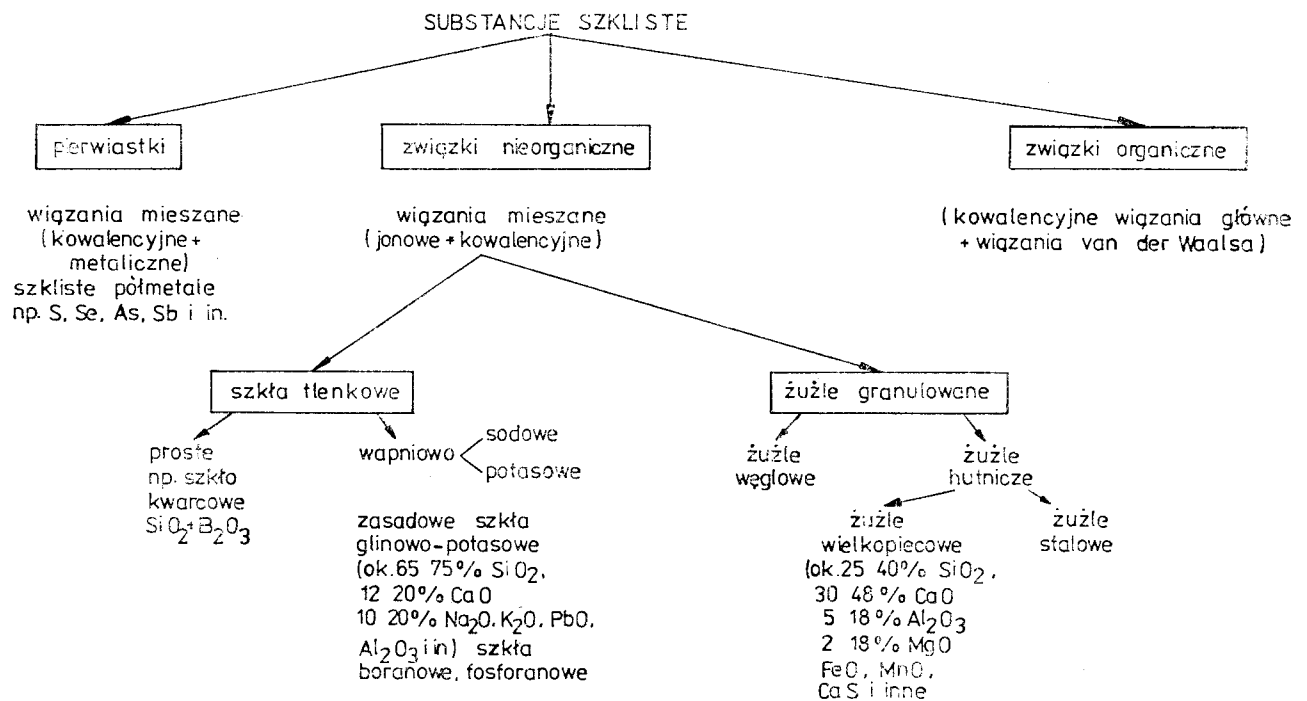
Przemysł szklarski, jak wiele innych gałęzi produkcji jest jednostką, w której powstają uciążliwe dla środowiska ścieki przemysłowe.

Ilość oraz skład fizyczno-chemiczny tych ścieków jest funkcją wydajności zakładu oraz rodzaju wytwarzanego asortymentu produktów, z czym ściśle wiąże się rodzaj stosowanej technologii produkcji szkła. Ponieważ przemysł szklarski charakteryzuje się zróżnicowaną i skomplikowaną strukturą produkcji, to skład fizyczno-chemiczny ścieków powstających w tym przemyśle jest różny. W dużym przybliżeniu huty szkła, produkujące ten sam gatunek szkła, mogą być źródłem ścieków o zbliżonym składzie.

### Technologia produkcji szkła

Szkło (w znaczeniu ogólnym) jest to produkt powstający w głównej swej masie w stanie nieskrystalizowanym, otrzymywany z substratów przez stopienie i ostudzenie poniżej temperatury wykrywalnej krystalizacji [1]. Podstawowe składniki substancji bezpostaciowych (szklistych) przedstawia rys 1 [2]. W procesie technologicznym produktów szklanych można wyróżnić technologie:

- szkła gospodarczego i oświetleniowego
- szkła opakowaniowego
- szkła budowlanego
- szkła technicznego.



Rys. 1 Schemat podstawowych substancji bezpostaciowych

Schemat technologii szkła z rozdziałem na technologie jednostkowe przedstawiono na rys. 2.

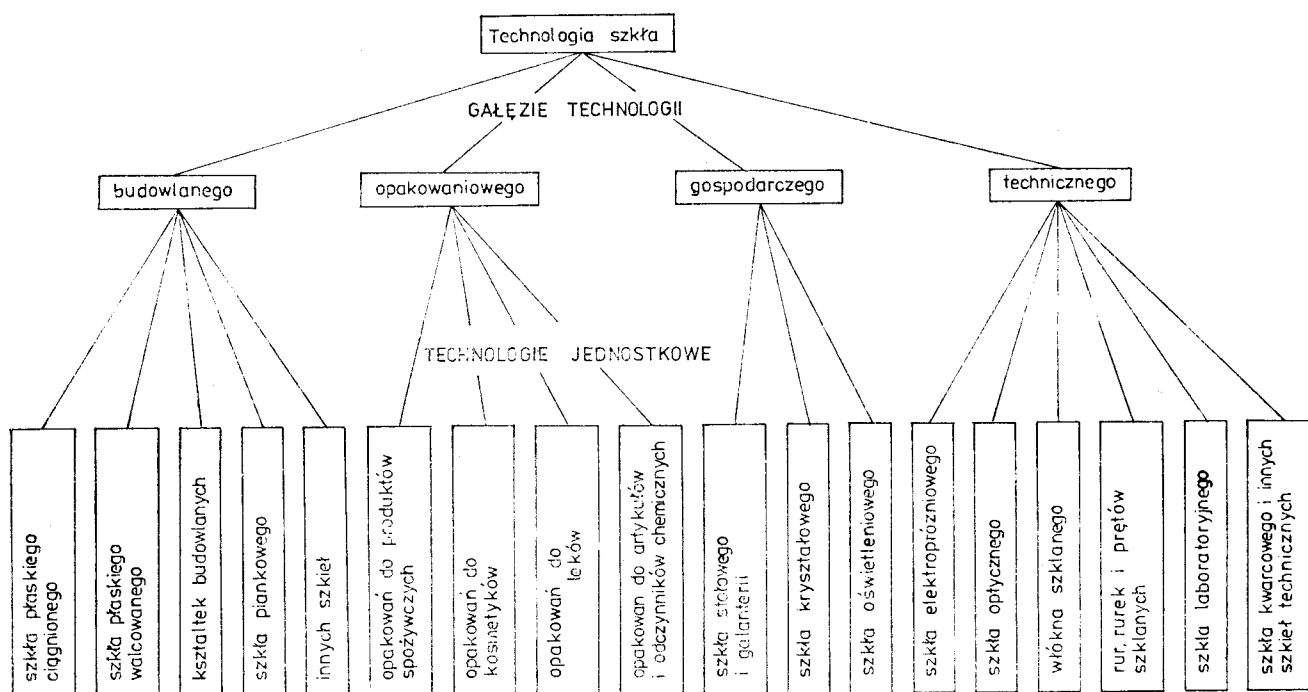
Wytwarzanie szkła obejmuje 3 stadia [3]:

- stapianie zestawu
- klarowanie i ujednocianie stopu
- studzenie do temperatury wyrobowej.

Proces techniczny produkcji wyrobów szklanych

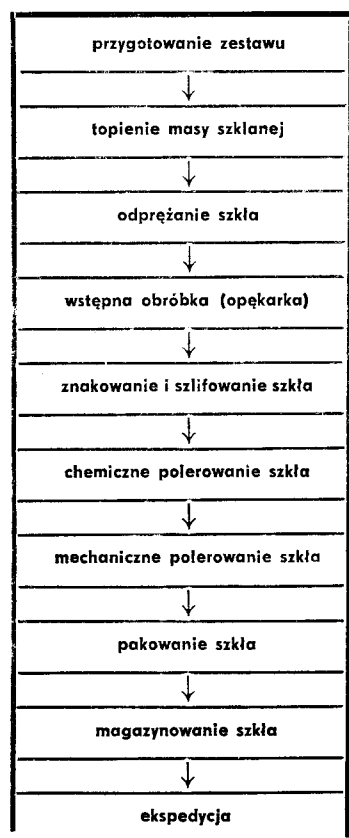
można najogólniej podzielić na następujące etapy:

- składowanie i przygotowanie surowców
- sporządzanie zestawu, tj. mieszaniny surowców szklarskich
- topienie
- formowanie wyrobów
- odprężanie wyrobów i ich wykańczanie.



Rys. 2 Technologie jednostkowe w produkcji szkła

Do hut szkła najbardziej zagrażających środowisku Dolnego Śląska należy zaliczyć huty szkła kryształowego. Schemat technologiczny produkcji szkła kryształowego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3 Schemat produkcji szkła kryształowego

## Surowce szklarskie

Wachlarz surowców stosowanych w przemyśle szklarskim jest bardzo szeroki. Rodzaj surowców zależy od stosowanej technologii produkcji oraz gatunku produkowanego szkła.

Podstawowymi surowcami są związki krzemu, boru, glinu, wapnia, magnezu, ołowiu a także baru, cynku, tytanu, sodu, potasu, litu i innych pierwiastków. Poza surowcami stosowanymi do wytopu masy szklanej, w przemyśle szklarskim używane są substancje do barwienia bądź odbarwiania szkła. Do grupy pierwszej należą związki manganu i niklu — dla szkła fioletowych, związki kobaltu i miedzi — dla szkła niebieskich, związki żelaza, chromu i uranu — dla szkła zielonych, związki siarki, żelaza, manganu, kadmu, tytanu i srebra — dla szkła żółtych i brązowych, związki antymonu, selenu, miedzi i złota metaliczne — dla szkła czerwonych, związki manganu — dla szkła szarych i czarnych.

Grupę substancji odbarwiających, najczęściej stosowanych stanowią związki utleniające i są to: azotany, tlenki arsenu, antymonu i inne.

## Charakterystyka ścieków powstających w przemyśle szklarskim

W większości hut szkła, ścieki przemysłowe stanowi woda zużyta do celów pomocniczych w produkcji. Jedynie w hutach szkła gospodarczego, kryształowego i technicznego, powstają ścieki związane z technologią wytwarzania produktów szklanych. W ostatnich hutach powstają zasadniczo dwa rodzaje ścieków uciążliwych dla środowiska, tj. ścieki poszlifierskie i ście-

ki po chemicznej obróbce masy szklanej. Na wydziałach szlifowania zgrubnego i zdobniczego powstają ścieki zanieczyszczone głównie zawieszoną zszlifowanych cząstek szkła. Ścieki powstające w procesie polerowania mechanicznego, zawierają zawieszoną cząstek pumeksu, polerowanego szkła, piasku o rozdrobnieniu drobnodispersyjnym oraz drewnianych tarcz polerskich. Charakteryzuje je temperatura w granicach 308—313 K. Skład fizyczno-chemiczny ścieków z hut szkła kryształowego Dolnego Śląska badano w latach 1979—1980 [4]. Zakres zmienności wskaźników zanieczyszczenia ścieków poszlifierskich przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1  
SKŁAD FIZYCZNO-CHEMICZNY ŚCIEKÓW POSZLIFIERSKICH

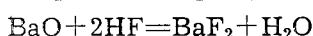
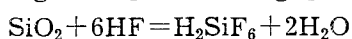
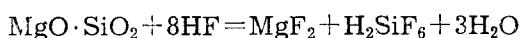
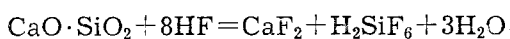
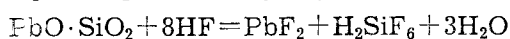
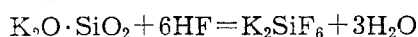
L.p.	Wskaźnik	Jednostka	Zakres stężeń
1	pH	—	10,2—11,2
2	barwa	gPt/m <sup>3</sup>	25—50*
3	mętność	g/m <sup>3</sup>	100—1000
4	zasadowość F	val/m <sup>3</sup>	0,8—2,6
5	zasadowość M	val/m <sup>3</sup>	2,2—7,8
6	twardość ogólna	stop. tw.	0,8—8,4
7	utleniałość	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	6,8—51,0
8	chlorki	g Cl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	3,0—19,0
9	siarczany	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	34,0—210
10	krzemionka	g SiO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	7,8—66,0
11	żelazo ogólne	g Fe/m <sup>3</sup>	0,1—4,5
12	mangan	g Mn/m <sup>3</sup>	0,0—0,17
13	fluorki	g F <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	0,2—22,0
14	fosforany	g PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /m <sup>3</sup>	0,39—0,83
15	ciała rozpuszczone	g/m <sup>3</sup>	378—1095
16	zawiesiny	g/m <sup>3</sup>	129—1894
17	sód	g Na/m <sup>3</sup>	18,7—75,00
18	potas	g K/m <sup>3</sup>	57,5—135,0
19	nikiel	g Ni <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	0,0—0,15
20	olów	g Pb <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	4,5—83
21	cynk	g Zn <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	0,32—21,5
22	chrom	g Cr/m <sup>3</sup>	0,0—0,15
23	miedź	g Cu <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	0,0—1,65

\* — mleczna

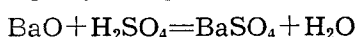
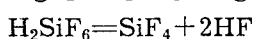
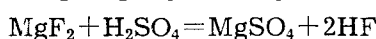
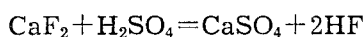
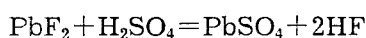
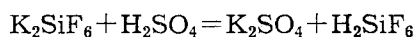
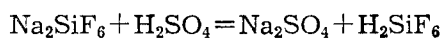
Ścieki poszlifierskie charakteryzuje wysoka mętność, mleczna barwa, wysoki odczyn. Ścieki te są silnie zmineralizowane, a także zawierają metale ciężkie. Występują w nich niekiedy tłuszcze i oleje mineralne, w ilościach nie przekraczających 280 g/m<sup>3</sup>.

W wydziałach chemicznego polerowania szkła kryształowego i gospodarczego powstają najbardziej zanieczyszczone i szkodliwe dla otoczenia ścieki popłuczne.

Proces chemicznego trawienia — polerowania szkła przebiega w dwóch fazach. Faza wstępna: reakcja kwasu fluorowodorowego z powierzchniową warstwą szkła



Faza wtórna: reakcja kwasu siarkowego z produktami reakcji fazy wstępnej



Reakcje te są pewnym uproszczeniem, obrazującym proces chemicznego trawienia — polerowania szkła. W rzeczywistości przebiega on w sposób bardziej skomplikowany. W procesie tym przechodzą do roztworu związki, w następujących ilościach: SiO<sub>2</sub> — 58,6%, PbO — 25,0%, K<sub>2</sub>O — 12,5%, N<sub>2</sub>O — 1,2%, BaO — 2,7%. Kwas fluorowodorowy reagując ze szkłem tworzy łatwo lotny SiF<sub>4</sub> i związki fluorowe, ponadto w roztworze pozostaje nieprereagowany jego nadmiar. Kwas siarkowy reaguje z produktami powstałymi podczas reakcji szkła z kwasem fluorowodorowym. Sprawność procesu trawienia jest niska, bo reaguje tylko około 16—18% kwasu fluorowodorowego i 2—4% kwasu siarkowego. Proces trawienia przeprowadza się w kąpielach o temp. 293—333 K. Po polerowaniu wyroby płukane są w wodzie, która zostaje zanieczyszczona ściekami, wyniesionymi z mieszaniny polerującej na ściankach elementów polerowanych.

Do ścieków wprowadzone są też wody z płuczki oczyszczającej opary z pomieszczeń i urządzeń polerujących. Ścieki te w zależności od prowadzenia procesu oczyszczania oparów mogą zawierać H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiF<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Zakres zmienności wskaźników zanieczyszczenia ścieków z chemicznego polerowania szkła kryształowego przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2  
SKŁAD FIZYCZNO-CHEMICZNY ŚCIEKÓW PO CHEMICZNYM POLEROWANIU SZKŁA KRYSZTAŁOWEGO

L.p.	Wskaźnik	Jednostka	Zakres stężeń
1	pH	—	0,2—1,7
2	barwa	g Pt/m <sup>3</sup>	10—20*
3	mętność	g/m <sup>3</sup>	20—60
4	kwaskowość	val/m <sup>3</sup>	12—4200
5	twardość ogólna	stop. tw.	1,4—5,0
6	utleniałość	g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	2,0—38,0
7	chlorki	g Cl <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	9,0—250,0
8	siarczany	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	822—161.000
9	krzemionka	g SiO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	2,4—640
10	żelazo ogólne	g Fe/m <sup>3</sup>	0,04—64,0
11	mangan	g Mn/m <sup>3</sup>	0,14—2,8
12	fluorki	g F <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	0,1—707
13	ciała rozpuszczone	g/m <sup>3</sup>	1200—151.600
14	zawiesiny	g/m <sup>3</sup>	0,0—29.000
15	sód	g Na/m <sup>3</sup>	25,0—1075
16	potas	g K/m <sup>3</sup>	85—837,5
17	nikiel	g Ni/m <sup>3</sup>	0,05—5,5
18	olów	g Pb <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	1,325—10,9
19	cynk	g Zn <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	0,29—2,5
20	chrom	g Cr/m <sup>3</sup>	0,0—4,4
21	miedź	g Cu <sup>2+</sup> /m <sup>3</sup>	0,075—60

\* — opalizuje

Ścieki te charakteryzują się temperaturą ok. 320 K. Są bardzo kwaśne, zawierają wiele domieszek nieorganicznych w tym związków metali ciężkich. Duża zawartość ciał rozpuszczonych wskazuje na wysoki stopień ich zmineralizowania. Obecność kwasów mineralnych utrudnia oczyszczanie ścieków oraz zwiększa toksyczność obecnych metali ciężkich.

Poza wyżej omówionymi grupami ścieków, w hutach szkła powstają ścieki bytowo-gospodarcze, które składem fizyczno-chemicznym nie różnią się od typowych. Odstępstwo od tego może mieć miejsce, jeżeli ze ściekami bytowo-gospodarczymi odprowadzane są ścieki z mycia pomieszczeń i urządzeń produkcyjnych.

Dodatkową grupę ścieków stanowią ścieki chłodnicze. Nie stanowią one jednak problemu z uwagi na ich niewielką ilość, gdyż wody chłodnicze pozostają w obiegu zamkniętym.

## Podsumowanie

Rodzaj i skład fizyczno-chemiczny ścieków powstających w przemyśle szklarskim zależy od typu produkcji.

W hutach szkła kryształowego powstają głównie dwa rodzaje ścieków: poszlifierskie i po chemicznym polerowaniu szkła. Charakteryzu-

je je wysoki poziom zanieczyszczenia związkami nieorganicznymi. Bez właściwego oczyszczania ścieki te nie mogą być odprowadzane do odbiorników. Ścieki poszlifierskie mają odczyn alkaliczny, natomiast — po chemicznym polerowaniu — kwaśny. Do uciążliwych zanieczyszczeń, występujących w obydwu rodzajach ścieków zalicza się obecność metali ciężkich, fluorków oraz krzemionki. Ścieki po chemicznym polerowaniu szkła zawierają wysokie stężenia siarczanów, zaś poszlifierskie — zanieczyszczeń koloidalnych (wysoka mętność).

## LITERATURA

1. PRACA ZBIOROWA: „Technologia szkła”. Arkady, Warszawa, 1962.
2. E. BRANDENBURGER: Chemia ogólna dla inżynierów, PWN, Warszawa, 1966.
3. W. NOWOTNY: Podstawy technologii szkła cz. II, PWSZ, Warszawa, 1960.
4. A. L. KOWAL, J. MAĆKIEWICZ, M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Zbadanie oraz ustalenie procesu technologicznego, opracowanie wytycznych do projektowania i wdrażania metod oczyszczania ścieków przemysłu szklarskiego, Raport SPR Nr 27/79, Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej, 1979.

W naszym kraju, a ściślej w dużych przedsiębiorstwach rolnych coraz powszechniej prowadzona jest walka ze szkodnikami upraw przez rozpylanie i rozsiewanie preparatów chemicznych z samolotów lub helikopterów. Wrocławski Zakład Usług Agrotechnicznych który obsługuje niewielki teren, bo tylko województwo wrocławskie, dysponuje obecnie 8 samolotami. Placówki tego typu działają także w pozostałych województwach. Nad polami latają też helikoptery, stanowiące własność rolnych potentatów. Moda na powietrzną agrotechnikę, czyli błyskawiczne dokonywanie zabiegów sanitarnych zatacza coraz szersze kręgi. Tym bardziej, że Zrzeszenie Usług Agrotechnicznych, jako przedsiębiorstwo na własnym rozrachunku zlecenia przyjmuje bardzo chętnie. Za pomocą samolotów opylane są nawet bardzo małe powierzchnie, co w naturalnym środowisku powoduje popowazne negatywne, często już nieodwracalne zmiany.

PGR Leśnica — Mokre w lipcu b.r. wynajął samolot do opylenia plantacji buraków liczącej... 10 ha, słowem terenu, który bez trudu można było opylić nawet za pomocą zwykłego zaprzęgu konnego. Zastosowano co prawda anthio — środek o bardzo krótkim okresie karencji, bo działający zaledwie przez 4 godziny. Mimo to, tym krótko, lecz nie-

Irma Szymańska

## NIEBEZPIECZNE ZWIĄZKI

zwykle silnie działającym środkiem wytruto pszczoły — robotnice z 200 uli. Zabiegu dokonano bowiem nie znając czy też lekceważąc elementarne zasady ochrony środowiska: na terenie nie nadającym się do tego rodzaju akcji, o niewłaściwej porze dnia, przy niesprzyjających warunkach atmosferycznych.

Sypanie trucizny z dużej wysokości na tak małą przestrzeń jest wyjątkowo niebezpieczne. Pilot przystąpił do akcji o godzinie 7 rano, a więc w czasie intensywnej pracy pszczół które zbierały pożytki na pobliskich lipach. Nie wzięto pod uwagę temperatury powietrza wynoszącej wówczas ponad 20°C. Tak wysokie temperatury zwielokrotniają działanie pestycydów. Straty byłyby znacznie mniejsze, gdyby zabiegu dokonano o zmierzchu, gdy lot pszczół słabnie.

Z podobnym skutkiem opylono w tym roku, za pomocą samolotu pola Stacji Ochrony Roślin w Kobierzycach. Chroniąc uprawy, wytruto pszczoły z okolicznych pasiek. Tym razem za pomocą gamacarbatoxu. Padło około 100 rojów.

Gamacarbatox jest jedynym z najpowszechniej stosowanych u nas środków ochrony roślin. Stosuje się go głównie do zwalczania szkodników rzepaku, a także stonki ziemniaczanej, mszyc i innych pasożytów. Spośród wszystkich pestycydów gamacarbatox jest dla pszczół najbardziej niebezpieczny. Dlatego właśnie w innych krajach m.in. w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie został on wycofany z użytku. Bo tam wiedzą, że pszczoły to urodzaj.

Na zlecenie Stacji Hodowli Roślin w Polwicy, pilot Zakładu Usług Agrotechnicznych opylił plantację rzepaku w gminie Żurawina. A przy okazji uszkodził buraki, warzywa i trawy okolicznych rolników. Co prawda właściciele otrzymają odszkodowanie, ale zarówno oni sami jak i konsumenci poniosą straty, bo bydło zostało pozbawione paszy.

Polwica uczyniła poważne spustoszenia także na swoich własnych plantacjach. Tym razem w gminie Święta Katarzyna. Opylając za pomocą samolotu rzepak zniszczono kwalifikowaną kukurydzę. Straty oblicza się na 30 milionów zł. Opylając pole w czasie upału i długotrwałej suszy spowodowano także defoliację, czyli przysuszenie i przyspieszenie dojrzewania chronionych roślin. Najbardziej chyba symptomatyczny jest

(ciąg dalszy na str. 48)