



Environmental aspect of increasing of the cullet level in the batch to glass production and other proposals for development of market cullet

Tomasz Józef Jaworski¹

¹ Politechnika Śląska, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18, tel.: 32-23-72-122, fax: 32-23-71-167, e-mail: tomasz.jaworski@polsl.pl

Abstract

Glass industry, its place in national economy and environmental impact are presented in the manuscript. On the basis of statistic data its changes and probable future is analyzed. Raw materials used in glass industry and technology requirements are discussed as well. The glass cullet addition was presented as a way to reach higher efficiency and profitability of glass production. Galls cullet collection systems and major companies involved in this type of business in Poland as well as evidences that addition of glass cullet during the glass production process gives raw material saving and lower CO₂ emission are given in the manuscript. The simulation was performed for the use of internal and external cullet. For the purposes of the simulation were chosen soda-lime glass window of the composition: 72,5% SiO₂, 1,5% Al₂O₃, 3,5% MgO, 9,0% CaO, Na₂O 13,5%.

Keywords: recykling, cullet, production of glass

Streszczenie

Aspekt środowiskowy zwiększania udziału stłuczki szklanej we wsadzie do produkcji szkła oraz propozycje jej zagospodarowania

W pracy omówiono w oparciu o dostępną literaturę i dane statystyczne zalety stłuczki szklanej jako pożądanego surowca w branży szklarskiej oraz przedstawiono aspekty środowiskowe związane z produkcją szkła, organizacją zbiórki stłuczki szklanej z odzysku oraz trudności w pozyskiwaniu stłuczki szklanej z recyklingu mechanicznego, bezpośrednio z centrów odzysku lub po przygotowaniu stłuczki do jej dalszego zastosowania. Dla zobrazowania wymiernych korzyści wynikających z zastosowania tego cennego surowca w przemyśle szklarskim opracowano symulację wpływu ilości wprowadzonej stłuczki do wsadu szklarskiego stosowanego do produkcji szkła sodowo-wapniowego okiennego na zużycie surowców stanowiących wsad i emisję CO₂ związaną ze składem wsadu. Symulację przeprowadzono dla przypadku zastosowania stłuczki wewnętrznej i zewnętrznej. Do celów symulacji wytypowano szkło sodowo-wapniowe okienne o składzie: 72,5% SiO₂, 1,5% Al₂O₃, 3,5% MgO, 9,0% CaO, 13,5% Na₂O.

Słowa kluczowe: recykling, stłuczka szklana, produkcja szkła

1. Wstęp

Szkło jest wyjątkowym materiałem. Ma bardzo wiele nowoczesnych zastosowań, ale też bogatą historię sięgającą kilkunastu tysięcy lat. Dokładnie jednak nie wiadomo gdzie i kiedy powstał pomysł na zamianę piasku kwarcowego w szkło. W życiu codziennym szkło towarzyszyło człowiekowi na każdym kroku: od naczyń sakralnych, ozdobnych flakonów, waz, kielichów, witraży, po szklane szyby okienne, szklane naczynia i szkło użytku codziennego. Rozwój szklarstwa ma już długą tradycję, ale nie oznacza to, że nie ma ono perspektywy rozwoju na przyszłość, ponieważ, ze względu na swoje cechy, implementuje się je do nowych technologii i nowych zastosowań, m.in. w elektronice, medycynie, budownictwie [1]. W celu pełniejszego poznania branży szklarskiej oraz złożoności rynku surowcowego zaproponowano podział surowców stosowanych do produkcji szkła na dwie grupy: surowce podstawowe i surowce uzupełniające. Należy zaznaczyć, że surowce podstawowe, występują w każdym szkłe nieorganicznym np. opakowaniowym. Zaliczamy do nich: krzemionkę, tlenek glinu, trójtlenek boru, tlenek fosforu V, tlenki alkaliczne – jako topniki i stabilizatory szkła. Do substancji uzupełniających zaliczamy natomiast: azotany, dwutlenek manganu –wprowadzane są do wanny szklarskiej jako

substancje przyspieszające klarowanie szkła, siarczany, fluorki i chlorki, stłuczka szklana oraz związki barwiące w postaci związków: żelaza, manganu, chromu, miedzi, kobaltu i niklu.

2. Aspekt środowiskowy zwiększania udziału stłuczki szklanej we wsadzie do produkcji szkła

Na podstawie analizy literaturowej zestawionej w pracy [13] (około 50 pozycji) poniżej przedstawiono argumenty środowiskowe i ekonomiczne przemawiające za zwiększaniem udziału stłuczki szklanej we wsadzie do produkcji szkła, w szczególności wskazując na:

- zwiększenie udziału stłuczki we wsadzie szklarskim prowadzi do obniżenia wydobycia surowców naturalnych - w związku z tym zmniejsza się negatywne oddziaływanie pustych wyrobisk w kopalniach odkrywkowych [5],
- udział stłuczki we wsadzie szklarskim pozwala na obniżenie zużycia ciepła potrzebnego do wytopienia szkła, ponieważ ilość ciepła potrzebna do wytopu jednej tony szkła ze stłuczki szklanej jest mniejsza o ok. 1/3 od ilości ciepła zużywanego do wytopu jednej tony szkła bez udziału stłuczki (udział 1 % stłuczki w zestawie powoduje zmniejszenie zużycia energii o około 8 kJ/kg szkła) [4, 5], jednak dane te nie odzwierciedlają pełnego obrazu związanego z zawracaniem stłuczki do wytopu szkła, bowiem bilans energetyczny odnosi się do wszystkich procesów związanych z wytopem, począwszy od odparowania wilgoci, poprzez przemiany fazowe, procesy wzajemnego rozpuszczania składników mieszanki szklarskiej, reakcji rozkładu węglanów, aż do tworzenia krzemianów i stąd w zależności od składu wyjściowego mieszanki przedstawiać się on będzie inaczej przy produkcji szkła ołowiowego, inaczej przy produkcji szkła boro krzemowego, a jeszcze inaczej przy produkcji szkła opakowaniowego lub płaskiego,
- obniżenie emisji gazów cieplarnianych, w tym CO₂, SO₂, Cl-, F-, NO_x, a także pyłów (np. każda zebrana tona stłuczki, którą zawraca się do procesów hutniczych powoduje obniżenie ilości emitowanego do atmosfery dwutlenku węgla o ok. 220 kg) co stanowi znaczący, pozytywny wpływ na środowisko [2, 4, 5].

2.1. Symulacja wpływu ilości wprowadzonej stłuczki do wsadu szklarskiego

Dla zobrazowania wymiernych korzyści wynikających z zastosowania tego cennego surowca w przemyśle szklarskim opracowano symulację wpływu ilości wprowadzonej stłuczki do wsadu szklarskiego stosowanego do produkcji szkła sodowo-wapniowego okiennego na zużycie surowców stanowiących wsad i na emisję CO₂ związaną ze składem wsadu. Symulację przeprowadzono dla przypadku zastosowania stłuczki wewnętrznej. Do celów symulacji wytypowano szkło sodowo-wapniowe okienneo składzie: 72,5% SiO₂, 1,5% Al₂O₃, 3,5% MgO, 9,0% CaO, 13,5% Na₂O [3].

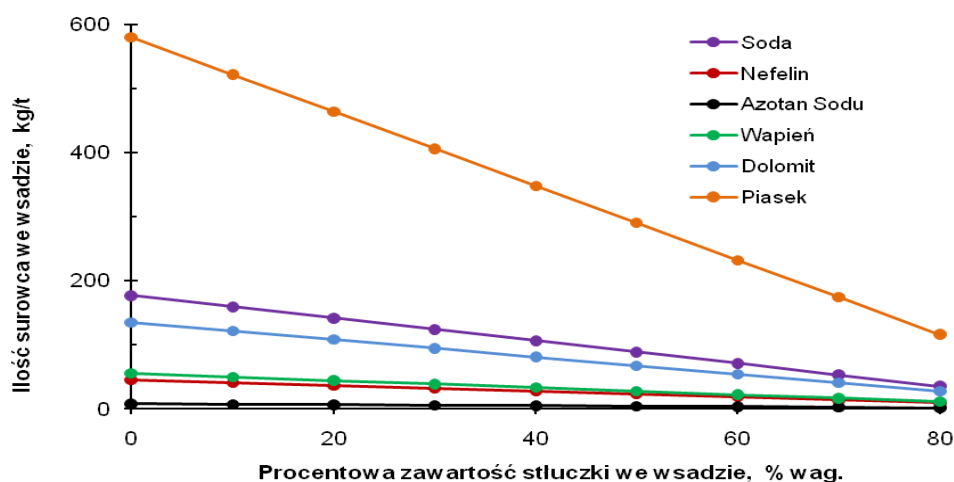
- W pierwszym przypadku dla wyznaczenia zależności zużycia surowców podstawowych od udziału stłuczki wewnętrznej we wsadzie przyjęto, na potrzeby pracy, skład chemiczny stłuczki analogiczny do składu szkła stosowanego do wytworzenia potencjalnego wyrobu (oznacza to wprowadzenie do wsadu stłuczki wewnętrznej). Zastosowano następujące surowce: piasek (SiO₂ – powyżej 99,4 %), Nefelin zawierający: 55% SiO₂, 24% Al₂O₃, 0,1% Fe₂O₃, 1,6% CaO, 0,1% MgO, 8,0% Na₂O, 8,8% K₂O; węglanu sodu (jako topnik) o zawartości czystego składnika 99,9%; dolomitu o zawartości 31,1% CaO i 21,0% MgO; wapienia o zawartości CaO nie mniej niż 54,9%.

Obliczenia wykonano, tworząc macierz dla tlenków wchodzących w skład szkła i wyznaczając skład chemiczny wsadu względem zadanych wartości wyrobu finalnego. Wynik obliczeń przedstawiono na rysunku 2.1

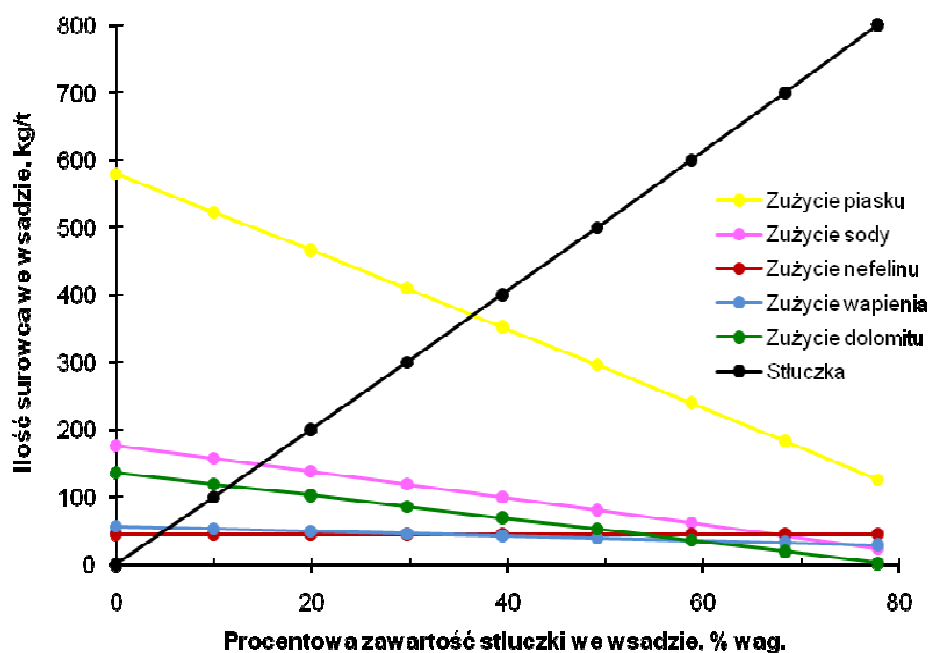
Dla zobrazowania wpływu dodatku stłuczki zewnętrznej o nieco zmienionym składzie użyto stłuczki o składzie chemicznym: SiO₂ – 71%; Al₂O₃ – 1,1%, CaO – 8,75%, MgO – 4,2% i Na₂O – 14,1%, resztę tlenków w szkło stanowiły zanieczyszczenia (tlenki żelaza i tlenki potasu), których wpływ pominięto. Wynik obliczeń przedstawiono na rysunku 2.2.

Wyniki prostej symulacji, przedstawione na rysunku 2.1 i 2.2 potwierdzają wpływ ilości stłuczki dodawanej do wsadu szklarskiego na zmniejszenie udziału pozostałych składników wsadu do produkcji szkła. Wpływ ten jest największy dla piasku, a najmniejszy dla surowców, których udział we wsadzie jest mniejszy. Wprowadzenie większych ilości stłuczki zewnętrznej może spowodować trudności w zestawianiu mieszanki. W przypadku stosowania stłuczki wewnętrznej, efekt ten praktycznie nie występuje.

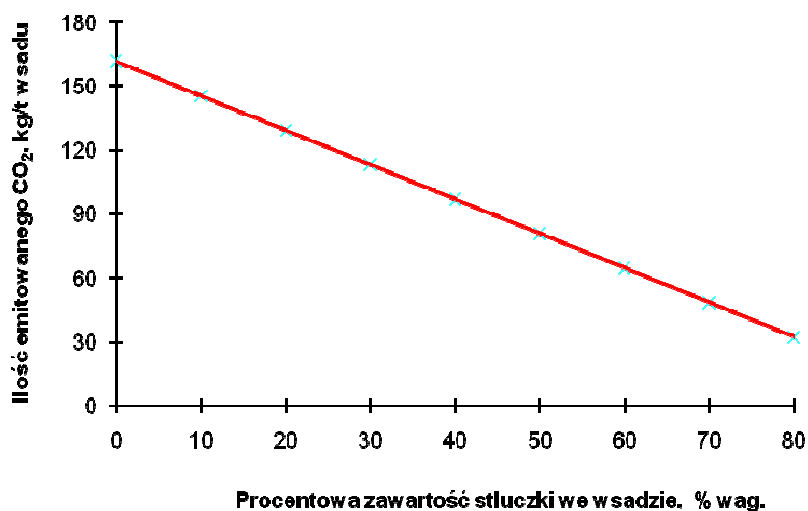
Wpływ ilości stłuczki wewnętrznej dodanej do wsadu szklarskiego na wielkość emisji CO₂ przedstawiono na rysunku 2.3.[13]. Widać, że najlepszym sposobem na redukcję emisji CO₂ jest zwiększenie udziału stłuczki we wsadzie. Symulację przeprowadzono z uwzględnieniem dwutlenku węgla zawartego w surowcach.



Rys. 2.1. Oszacowanie wpływu wprowadzenia stłuczki szklanej wewnętrznej na zużycie surowca stosowanego do produkcji szkła okiennego sodowo-wapniowego



Rys. 2.2. Oszacowanie wpływu wprowadzenia stłuczki szklanej zewnętrznej na zużycie surowca stosowanego do produkcji szkła okiennego sodowo-wapniowego



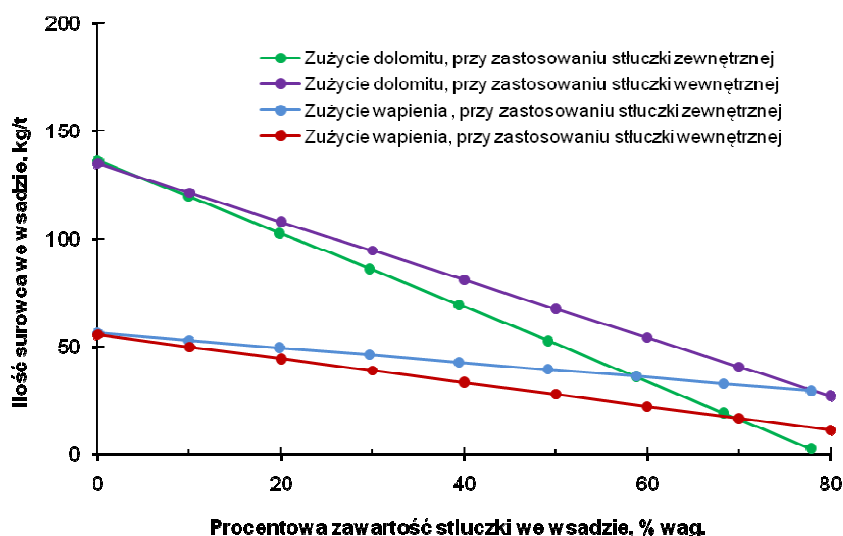
Rys. 2.3. Zależność ilości emitowanego CO₂ od udziału masowego stłuczki wewnętrznej we wsadzie szklarskim

Dla pełniejszego zobrazowania korzyści wynikających z zastosowania stłuczki należy uwzględnić również oszczędności wynikające z oszczędności energii, przy wytopie masy szklarskiej. Nie jest to jednak możliwe bez wykonania bilansu energetycznego, który ujmowałby wszystkie składowe, bez znajomości składów fazowych surowców, użytych do produkcji szkła, oraz chociażby ich wilgotności.

Przyjmuje się, że każde wprowadzone 10 % stłuczki obniża zapotrzebowanie na energię od 2,3 do 2,8 %. Dodatek 1 % stłuczki szklanej do zestawu szklarskiego powoduje zmniejszenie energii o ok. 8 kJ/kg szkła [4, 5]. W krajach zachodnich np. w Niemczech udział stłuczki szklanej w zestawie szklarskim może wynosić 80 % [4] i to stanowi duże wyzwanie dla polskich hut.

Reasumując wynik symulacji można stwierdzić, że warto podejmować wszelkie działania związane ze zwiększeniem odzysku stłuczki na rynkach, w celu poprawy środowiska naturalnego.

W działaniach długoterminowych, przy sporządzaniu planów zakupów surowców należy jednak pamiętać, że nawet niewielka zmiana składu zastosowanej stłuczki ma istotny wpływ na ilości surowców zużywanych w produkcji. Przedstawiony na rysunku 2.4 wynik symulacji wpływu dodatku i rodzaju stłuczki (wewnętrznej lub zewnętrznej) na zużycie dolomitu i wapienia, wskazuje na możliwość pojawienia się dodatkowych dużych kosztów (w wyniku nie do szacowanego planu rocznego zakupów surowców).



Rys. 2.4. Oszacowanie zależności wpływu zastosowania stłuczki wewnętrznej i zewnętrznej w szkłe okiennym sodowo-wapniowym

3. Inne propozycje zagospodarowania stłuczki z odzysku

W produkcji szkła można stosować stłuczkę z odzysku, która spełnia wymagania specyfikacji [2], jednak wymagania stawiane tej stłuczce są dosyć wysokie – jak dla stłuczki pochodzącej z recyklingu. Cena stłuczki oraz warunki techniczne ograniczają czasami możliwość pozyskania surowca wtórnego ze zbiórki opakowań, zbiórki szkła płaskiego, zbiórki szkła z wycofywanych aut lub pochodzącego z likwidacji obiektów budowlanych. W wielu przypadkach, jakość pozyskiwanej stłuczki z rynku wtórnego, pochodzącej właśnie z selektywnej zbiórki, znacząco odbiega od ideału [13]. Zdarza się, że ludzie myślą stłuczkę szklaną z ceramiką, a wśród zanieczyszczeń szkła płaskiego, pochodzącego z małych firm remontowych, można znaleźć kit szklarski, gruz budowlany. Ogranicza to możliwość odzysku stłuczki w centrum uzdatniania.

Nawet, przy zastosowaniu najnowocześniejszych urządzeń w centrach uzdatniania, nie opłaca się uzdatniać stłuczkę, w której większą część składu stanowią zanieczyszczenia inne niż szkło (wynika to z bilansu finansowego centrum w którym pozyskiwana jest stłuczka szklana i niezależnie od dopłat bilans takiego zakładu musi być dodatni). Koszt robocizny oraz energia zużyta do oczyszczenia takiej stłuczki jest wyższa od potencjalnych korzyści [13].

Stosowane separatory mają ograniczenia powiązane ze zdolnością produkcyjną linii produkcyjnej i nawet przy prawidłowej separacji zanieczyszczeń, można wśród nich znaleźć stłuczkę. Stanowi to problem, ponieważ większość takiego szkła trafia na składowisko odpadów, w postaci odpadów komunalnych lub jako odpady budowlane z rozbiórek budynków sposobem gospodarczym.

System selektywnej zbiórki opakowań szklanych, w gospodarstwach domowych również nie jest szczelny, co wynika m.in. ze zbyt małej ilości tzw. „gniazd” lub też często „gniazda” są przeładowane, co zniechęca mieszkańców do odzysku. Dane statystyczne wskazują, że odpady szklane stanowią ok. 10 % udziału w strumieniu odpadów komunalnych [8, 9, 10].

Obecnie nie ma problemu z odzyskiem szkła płaskiego, pochodzącego z nieudanych szarż produkcyjnych lub rozbiórek budynków prowadzonych przez duże firmy budowlane, które przestrzegają norm związanych z odzyskiem szkła. Pozostaje natomiast problem z odzyskiem szkła opakowaniowego i szkła płaskiego, pochodzącego od małych firm remontowych oraz szkła, którego w centrum uzdatniania nie można było oczyścić do wymagań określonych w specyfikacjach dla branży szklarskiej.

Niezależnie od wykorzystania stłuczki w przemyśle szklarskim może mieć ona inne niszowe zastosowania:

- drobna stłuczka, pochodząca głównie ze szkła opakowaniowego lub okiennego najczęściej nieprzydatna dla przemysłu szklarskiego, może być wykorzystana m.in. do produkcji granulek spienionego szkła o nazwie handlowej Poraver® lub tworzywa pod nazwą supersolu. O produkcji supersolu podobnie jest w procesie wytwarzania granulek Poraver®, w którym odpad szklany jest mielony w młynach kulowych, a po jego zmieleniu dodaje się do składu mieszanki niewielką ilość wody, spoiwa i środków spieniających. Kulki formowane z otrzymanej masy są następnie przenoszone do pieca i poddawane wygrzewaniu w temp. 900oC. Podczas wygrzewania, dzięki dodatkom spieniającym, kulki stają się drobno porowatym produktem o białym zabarwieniu. Tak otrzymany granulak spieku szklanego jest segregowany na frakcje: 0,25÷0,5mm, 0,5÷1mm, 1÷2mm, 2÷4mm, 4÷8mm i 8÷16mm. Poraver® można stosować jako wypełniacz tynków, klejów oraz składnik zapraw murarskich, a także do produkcji ornamentów i elementów architektonicznych [6, 7, 11],
- stłuczka szklana przetworzona na mączkę może stanowić wypełniacz np. w wyrobach chemii gospodarczej (jako środek ścierny w proszkach lub pastach polerskich) lub w materiałach ceramicznych (jako składnik zmniejszający nasiąkliwość lub czynnik nadający glazurze wysoki połysk). Mączkę wykorzystuje się również w produkcji wkładów ceramicznych do filtrów wodnych [11],
- kulki szklane stanowią wypełniacz farb termoplastycznych stosowanych do malowania oznakowań poziomych dróg o dużym natężeniu ruchu drogowego. Powierzchnię takich farb posypuje się również kulkami szklanymi w celu poprawy ich odbłaskowości [11],
- niewielkie ilości stłuczki znajdują zastosowanie w nawozach rolniczych, a np. mieszanina różnokolorowej stłuczki szklanej może być wykorzystana do produkcji grysu, który nadaje się do tynków elewacyjnych lub mozaik [11].

Zakres wykorzystania stłuczki przedstawiony powyżej można uznać za niewielki, w porównaniu do jej zastosowania w hutnictwie i dlatego wciąż aktualne pozostaje pytanie: co zrobić z dużą masą odpadów szklanych, które nie nadają się jako surowiec wtórny w hutach szkła.

W świecie prowadzone są badania nad znalezieniem alternatywnego zastosowania stłuczki szklanej z odzysku. W USA na 12 mln ton szkła odpadowego tylko 2,4 mln ton znalazło zastosowanie w drogownictwie, w podbudowach o strukturze ściślejszej i otwartej oraz jako podłoże farb i zasypka przepustów. Zastosowanie odpadów szklanych na podbudowę nasypów oraz jako frakcja w nawierzchniach asfaltowych jest w fazie prób. Badania nad adaptacją szkła do nawierzchni betonowych napotykać na trudności, które wynikają czasem ze specyfiki samego szkła (do jego produkcji używa się duże ilości sody, która może reagować z samym spoiwem, którym jest cement) [12]. Wyniki badań były obiecujące, ale brak jest informacji z przemysłu odnośnie zastosowania stłuczki do nawierzchni betonowych.

4. Podsumowanie

Z przeprowadzonej analizy literatury wynika, że:

- stłuczka szklana pozyskiwana z odpadów może być cennym surowcem dla przemysłu szklarskiego. Warunkiem jej ponownego wykorzystanie jest przeprowadzenie recyklingu w celu uzyskania surowca o wymaganym składzie chemicznym,
- rozwój przemysłu szklarskiego prowadzi do konieczności dostosowania się do wymagań unijnych i ogólnościowych mających na celu ochronę środowiska naturalnego zarówno w zakresie pozyskiwania stłuczki szklanej, jej recyklingu oraz ponownego wykorzystania.

Przeprowadzona symulacja dla przypadku zastosowania stłuczki szklanej wewnętrznej i zewnętrznej potwierdziła korzyści ekonomiczne wynikające z zastosowania stłuczki po recyklingu oraz możliwości redukcji emisji szkodliwych gazów i pyłów do środowiska, a tym samym jego ochronę.

Brak potwierdzonych danych literaturowych odnośnie bilansu energetycznego dla procesu wytopu szkła z udziałem stłuczki może stanowić podstawę do dalszych badań w tym zakresie uwzględniających bilans substratów i produktów procesu.

Planowanie zapotrzebowania na surowce w toku produkcji w przemyśle szklarskim wymaga znajomości wpływu ilości i jakości stłuczki szklanej wprowadzonej do procesu na jakość produktu końcowego i trwałość linii produkcyjnej.

W roku 2009 ilość wyprodukowanych odpadów komunalnych według danych statystycznych wynosiła 12052,5 tys. ton, przy średniej ilości odpadów szklanych szacowanych na ok. 10% udziału masowego tych odpadów. Stanowi to ok. 1200 tys. ton stłuczki, która nie zostanie zawrócona do przemysłu z powodu jej zanieczyszczenia i zostanie zdeponowana na składowiskach. W wyniku działań recyklingowych wskaźnik odzysku dla tej grupy odpadów wynosił 41,9%. Aby zintensyfikować odzysk surowcowy szkła należałoby:

- poprawić lub wdrożyć skuteczny system zbiórki surowców wtórnych pochodzących z gospodarstw domowych, przy równoczesnej edukacji społeczeństwa promującej działania recyklingowe, np. za pośrednictwem mediów lub innych równie skutecznych środków przekazu (przykładowo Internet),
- zwiększyć liczbę gniazd recyklingu w miastach i mniejszych osadach oraz organizować system zbiórki surowców wtórnych zwiększający poziom odzysku,
- w oparciu o pomoc gmin motywować do aktywnego uczestnictwa w akcji zbiórki odpadów wtórnych,
- prowadzić badania nad wykorzystaniem odpadów szklanych w gałęziach przemysłu innych niż hutniczy, przy równoczesnym rozwoju systemów oczyszczania odpadów szklanych z zanieczyszczeń.

Literatura

1. Praca zbiorowa, *Podstawy szklarstwa*, Tom 1, PWT, 1954 r.
2. <http://www.fos.pl/index.php?m=5&pz=2>
3. <http://encyklopedia.pwn.pl/haslo.php?id=447089>
4. <http://www.dss-recykling.pl/ekologia.php>
5. <http://www.swiat-szkla.pl/content/view/4122/lang,pl>
6. <http://www.trims.co.jp/english/plant/index.html>
7. http://www.poraver.de/#/the_sphere
8. http://www.ietu.katowice.pl/aktual/Debata_spoleczna/artykuly/Charakterystyka_odpadow_komunalnych_w%20miastach_Polski_OPiPO_1-2006.pdf
9. http://www.wrotapomorza.pl/res/BIP/gdanski/ros/pos_powiat_gdanski_2.pdf
10. http://www.zgora.pios.gov.pl/wios/images/stories/wi/prtr/poradniki/poradnik_20101103.pdf
11. <http://www.swiat-szkla.pl/content/view/1351/lang,pl>
12. http://www.gddkia.gov.pl/userfiles/articles/p/prace-naukowo-badawcze-zrealizow_3435//documents/tn-233.pdf
13. Problematyka i perspektywy rozwoju recyklingu szkła w Polsce. Ireneusz Suwak. Praca dyplomowa. Promotor: dr inż. Tomasz Jaworski. Politechnika Śląska. Gliwice. 2011r.

