

Fluoremission durch Altglasscherben: Ein Umweltproblem des Scherbenrecycling und seine Lösung

Helmut Schmidt, Gerhard Tünker, Horst Scholze

Problemstellung

Die Emission von flüchtigen Fluorverbindungen hat nur eine untergeordnete Bedeutung für den Gesamtsäuregehalt der Atmosphäre. Aufgrund der toxischen Wirkung von HF auf die Flora können jedoch in der näheren Umgebung von Emittenten durchaus ernste Schäden auftreten. Deswegen sind vom Gesetzgeber sowohl für die Immission als auch für die Emission Grenzwerte festgelegt worden. Letztere liegen derzeit bei $15 \text{ mg F}^\ominus/\text{Nm}^3$ Abgas, können aber standort- und belastungsbedingt weiter erniedrigt werden.

Da das Element Fluor zu den relativ häufigen Elementen in der Erdkruste gehört (an 13. Stelle der Häufigkeitsliste nach Gewichtsanteilen) und dazu noch sehr verbreitet ist, tritt es in geringen Mengen (als „Verunreinigung“) in vielen industriell genutzten Rohstoffen auf, auch in verschiedenen, zur Glasschmelze verwendeten Ausgangsprodukten. Die Gehalte sind dabei mit im Mittel 0,02 Gew.-% (siehe [1] und eigene Analysenwerte in Tabelle 1) so klein, daß durch die beim Schmelzprozeß entweichenden HF-Mengen keine Umweltprobleme entstehen. Ausnahmen ergeben sich bei Rohstoffen mit deutlich höheren Fluorgehalten, wie z.B. beim Phonolith.

In jüngster Zeit tauchten daher sehr überraschend Informationen von einigen Hohlglashütten auf, bei denen durch Messungen im Abgasstrom plötzlich überhöhte Fluorgehalte nachgewiesen wurden. Diese Beobachtung wurde besonders bei solchen Hütten gemacht, die im Rahmen des Konzeptes des Altglasrecyclings inzwischen sehr hohe Fremdscherbenanteile im Gemenge einsetzten. Hier zeigte sich eine ernsthafte Gefährdung des bisher so erfolgreichen Scherbenrecyclings: Falls es sich erhärten sollte, daß durch die Scherben (wie auch immer) Fluoride mit in den Schmelzprozeß gelangten und dadurch zu hohe Fluoremissionen verursachen, bliebe den Hütten zunächst keine andere Wahl, als die Scherbenanteile wieder zurückzufahren.

Das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung nahm sich dieser Problematik an und führte im Auftrag des Bundesministers für Forschung und Technologie eine Untersuchung mit dem Ziel durch, die Ursachen für die hohen Fluoremissionen bei hohen Scherbenanteilen in der Glasschmelze aufzudecken und gegebenenfalls Maßnahmen für Abhilfen zu erarbeiten.

1. Fluorgehalte von Sammelscherben

Eine breit angelegte Scherbensammel- und -erfassungaktion unter Mithilfe vieler Hohlglashütten der Bundesrepublik Deutschland hatte als erstes Ziel, einen repräsentativen Überblick über Gehalte und Verteilung des Fluors in den Scherben zu erhalten. Die Fluoranalysen wurden in Anlehnung an Dohr u. M. [2] durchgeführt [3]. Einige Ergebnisse dieser über zwei Jahre laufenden Aktion sind in der Tabelle 2 dargestellt. Auf den ersten Blick ist erkennbar, daß die Fluor-

gehalte der Fremdscherben stark schwanken und daß das daraus produzierte Glas deutlich geringere Fluorgehalte aufweist. Daraus folgt, daß während der Glasschmelze ein Teil des Fluorgehalts ausgetrieben wird (nach parallel laufenden Untersuchungen [4] im Mittel 30 %) und daß in den meisten Fällen beim Einsatz von Eigenschcerben nicht mit überhöhten Fluoremissionen zu rechnen ist.

Aus obigen Untersuchungen ließ sich außerdem erkennen, daß gelegentlich Scherbenlieferungen anfallen, die überraschend hohe Fluorgehalte zeigten. Es bestand also das Problem, herauszufinden, wo die Quelle dieser Scherben liegt, wozu versucht wurde, durch Serien von Analysen diese Quelle zu lokalisieren. Aus Bild 1, das die zeitliche Folge der F-Analysenergebnisse einer Glashütte bringt, folgt jedoch, daß die Anlieferung der Scherben so schwankend ist, daß daraus keine weiteren Folgerungen gezogen werden können. Die Analysenergebnisse von sechs weiteren Glashütten sahen ähnlich aus.

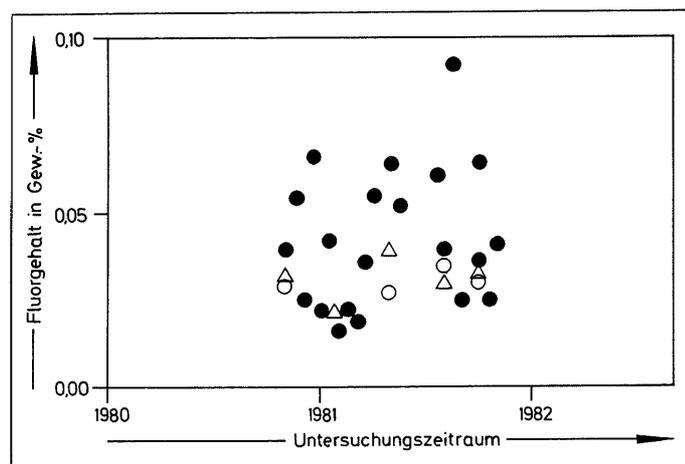


Bild 1: Zeitabhängigkeit der analysierten Fluorgehalte von Recyclingscherben einer Glashütte und der daraus erschmolzenen Produkte
● Recyclingscherben, ○ grünes Hohlglas, △ braunes Hohlglas

2. Fluorgehalte von Einzelscherben

Es wurden daraufhin nach beinahe kriminalistischer Weise die Glashütten befragt und mit ihrer Hilfe aus den angelieferten Scherben Einzelstücke herausgesucht, die anhand ihres noch vorhandenen Etiketts bzw. Hüttenzeichens zu lokalisieren waren. Dabei stellte es sich heraus, daß bei Scherbenlieferungen aus der DDR einige osteuropäische Flaschen Fluorgehalte bis zu 0,18 Gew.-% enthalten. Die Häufigkeitsverteilung der Fluorgehalte dieser Einzelscherben in Bild 2 zeigt, daß 28 der untersuchten 36 Scherben im Rahmen des Üblichen liegen, daß aber 6 Scherben erheblich höhere Fluorgehalte aufweisen. Eine Abschätzung der entsprechenden Mengen zeigte jedoch, daß dadurch die Gesamtfluorbilanz nicht wesentlich beeinflusst wird. (Ebenso kann man sonstige Nebenbestandteile in den Scherben, z. B. Trübglas oder Fernsehkolbenglas, im Rahmen der Gesamtbilanz vernachlässigen.)

Glashütte	Rohstoff							
	Sand	Kalk	Dolomit	Feldspat	Phonolith	Soda	Natriumsulfat	Calumite
A	0,005	0,010	–	–	–	–	–	–
B	0,001	0,003	0,081	–	0,126	–	–	–
C	0,003	0,035	0,070	–	–	–	< 0,001	0,056
D	0,002	0,058	0,052	–	–	–	–	0,052
E	0,007	0,015	0,039	–	0,106	< 0,001	–	–
F	0,015	0,010	0,021	–	0,129	–	–	–
G	0,004	0,052	–	–	0,123	< 0,001	–	–
H	0,004	0,036	0,020	0,006	–	–	–	0,105

Tabelle 1: Fluorgehalte (in Gew.-%) von Rohstoffen zur Hohlglasherstellung von acht Glashütten der Bundesrepublik Deutschland

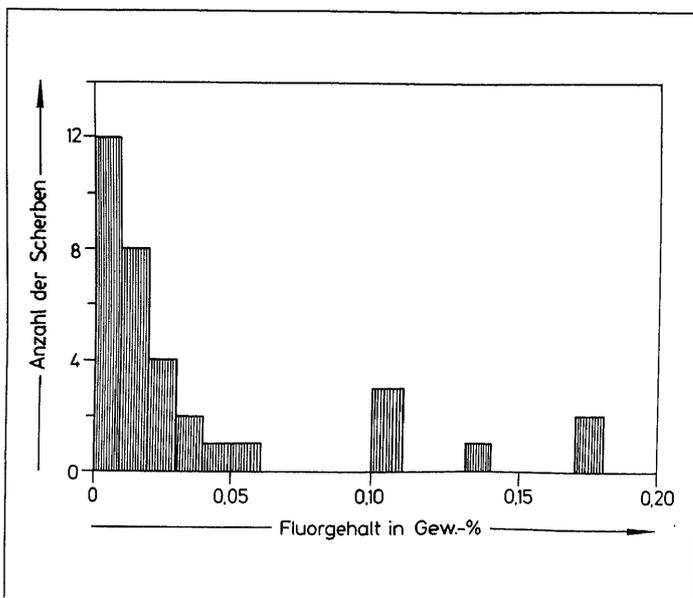


Bild 2: Häufigkeitsverteilung der Fluorgehalte von Einzelscherben aus Mittel- und Osteuropa

Glashütte	Fluorgehalte in Gew.-% von	
	Recyclingscherben	Hohlgläsern
A	0,040	0,007
	0,026	0,009
B	0,023	0,019
	0,017	0,017
C	0,067	0,015
	0,055	0,015
D	0,033	0,021
	0,024	0,015
E	0,024	0,017
	0,024	0,016
F	0,047	0,027
	0,031	0,027
G	0,039	0,030
	0,070	0,039
H	0,032	0,021
	0,021	0,021

Tabelle 2: Beispiele der Fluorgehalte von Recyclingscherben und von Hohlgläsern, die mit diesen erschmolzen wurden, von acht Glashütten aus der Bundesrepublik Deutschland

Diese hohen Fluorgehalte im Glas können durch die üblichen Glasrohstoffe nicht verursacht sein; es muß ein besonderer Fluorträger zur Glasschmelze verwendet worden sein. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß der Flußspat CaF_2 als Flußmittel und damit als Schmelzbeschleuniger wirkt, was noch kürzlich im osteuropäischen Schrifttum erläutert wird [5]. Es ist daher anzunehmen, daß die fraglichen Scherben aus Glashütten stammen, die noch mit Flußspat arbeiten.

In der Bundesrepublik Deutschland verwenden die Hohlglashütten keinen Flußspat, jedoch war diese Schmelzhilfe z.T. noch bis 1975 im Gebrauch. Es wurde daraufhin eine weitere Aktion nach Scherben gestartet, die aus Produktionen vor 1975 stammten. Wirklich zeigen die entsprechenden Analysen in Tabelle 3, daß sich noch Flaschen im Umlauf befinden, die einen hohen Fluorgehalt haben. Es handelt sich dabei meist um Umlaufflaschen für Bier. Eine Bestätigung ergab sich dadurch, daß Scherbenlieferungen, die vorzugsweise aus Brauereien stammten, überdurchschnittlich hohe Fluorgehalte zeigten.

Herstellungsjahr	Flaschentyp	Farbe	Fluorgehalt in Gew.-%
< 1970	Bier	braun	0,152
< 1970	Bier	braun	0,190
1969	Saft	weiß	0,045
1970	Wein	grün	0,018
1972	Saft	braun	0,128
1973	Bier	braun	0,127
1974	Wein	grün	0,018
1975	Wein	grün	0,088
1976	Bier	braun	0,025
1976	Wein	grün	0,016

Tabelle 3: Fluorgehalte von Einzelscherben aus älterer deutscher Hohlglasproduktion

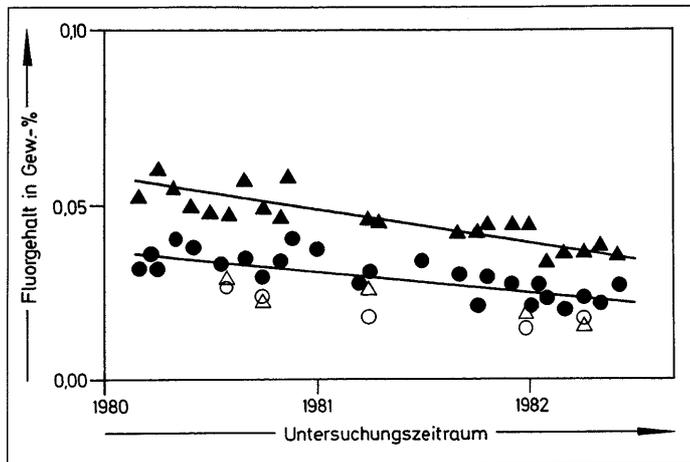


Bild 3: Zeitabhängigkeit der analysierten Fluorgehalte von Recyclingscherben einer Glashütte und der daraus erschmolzenen Produkte
 ● grüne Recyclingscherben, ▲ braune Recyclingscherben, ○ grünes Hohlglas, △ braunes Hohlglas

Daraus folgt aber, daß sich der mittlere Fluorgehalt der Scherben durch den Abbau der älteren Flaschen erniedrigen muß. Eine Bestätigung dieser Folgerungen ergeben die Analysen einer weiteren Glashütte, die ein konstantes und räumlich begrenztes Einzugsgebiet hat, wie Bild 3 mit der kontinuierlichen Abnahme der Fluorgehalte zeigt, was sich auch in den parallel gemessenen Fluoremissionen niederschlug.

3. Folgerungen

Da mit abnehmendem Fluorgehalt der Scherben auch die Fluoremission abnimmt, kann aus den durchgeführten Untersuchungen gefolgert werden, daß in Kürze auch hohe Scherbengehalte bei der Glasschmelze keine überhöhten Fluoremissionen verursachen werden, so daß die Gefahr hoher Fluoremission gebannt und das wichtige Glasrecyclingkonzept nicht in Frage gestellt ist.

Diese Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Forschung und Technologie durchgeführt. Die Autoren danken außerdem Herrn Dr. Th. Scheller für seine Mitarbeit im Anfangsstadium dieser Arbeiten.

Literatur

- [1] Gebhardt, F., Carduck, E., Arnolds, J.: Chloridemissionen von Glasschmelzwannen. *Glastechn. Ber.* 51 (1978), S. 147–151
- [2] Dohr, H., Herrmann, P., Seebach, H. M.: Bestimmung kleiner Fluormengen in Feststoffen. *Techn. Überwachung* 7 (1966), S. 339–342
- [3] Schmidt, H., Scholze, H.: Über analytische Fragen bei der Bestimmung von Fluor in keramischen Werkstoffen. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 55 (1978), S. 71–82

[4] Schmidt, H., Tünker, G., Scholze, H.: Fluoremission in den Anfangsstadien der Glasschmelze. Vortrag bei der 56. Glastechn. Tagung am 26. 5. 1982 in Augsburg; *Glastechn. Ber.* demnächst

[5] Lange, J.: Rohstoffe der Glasindustrie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1980, S. 137 und 148