

mgr inż. DOROTA KONDEJ
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Narażenie na metale i ich związki w procesach produkcji szkła

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące występowania metali i ich związków w procesach produkcji wyrobów szklanych. Przybliżono historię wytwarzania szkła. Opisano etapy procesu produkcyjnego, klasyfikację szkła opartą na składzie chemicznym oraz rodzaje produktów wytwarzanych przez przemysł szklarski. Omówiono surowce zawierające metale i związki metali dodawane w procesie produkcyjnym w celu poprawienia właściwości użytkowych wyrobów szklanych, ale mogących stanowić też istotne zagrożenie dla zdrowia pracowników zatrudnionych przy produkcji wyrobów ze szkła.

Exposure to metals and metal compounds in the glass industry

The paper presents issues related to metals and metal compounds in the glass industry. The history of glass manufacturing, stages of the manufacturing process, classification of glass and the assortment of products are covered. Raw materials containing metal and metal compounds added in order to improve the properties of glass products and possible health effects are discussed.

Rys historyczny

Nie wiadomo, kiedy po raz pierwszy szkło zostało wyprodukowane sztucznie, lecz najstarsze odkrycia są datowane na około 3500 lat p.n.e. Sądzi się, że wytwarzanie szkła zapoczątkowano w Egipcie i Mezopotamii, ale później rozwinęło się ono niezależnie także w Chinach, Grecji i Północnym Tyrolu [1]. W starożytności produkcja szkła prawdopodobnie była ściśle związana z produkcją ceramiki lub brązu i mogła pojawić się jako efekt uboczny tych działań. Szkło było wykorzystywane do wytwarzania biżuterii oraz niewielkich naczyń. Produkcja zaczęła znacząco wzrastać od około 1500 r. p.n.e., kiedy rozpoczęto wytwarzanie większych i bardziej użytkowych przedmiotów (misy, naczynia i czarki) przez



formowanie szkła wokół rdzenia z piasku lub gliny. W pierwszym wieku naszej ery w Palestynie lub w Syrii wynaleziono piszczele (specjalne rurki zakończone z jednej strony ustnikiem) do wydmuchiwania szkła, co pozwalało na produkcję szerokiego asortymentu kształtów.

W czasach nowożytnych rozkwit produkcji szkła wiązał się z założeniem hut szkła we Włoszech, na wyspie Murano, gdzie rozpoczęto produkcję lusterek i zastosowano jako składniki masy szklanej związki ołowiu, boru i in. We Francji rozwinęto produkcję szkła płaskiego do szklenia np. okien. Przez wieki szkło okienne było

wytwarzane przez wydmuchiwanie za pomocą piszczeli szklarskich dużych cylindrów, które rozcinano i rozprostowywano, kiedy były jeszcze gorące. Ze względów technicznych i transportowych produkowano szyby okienne o małych powierzchniach. Inna technika polegała na wydmuchiwaniu za pomocą piszczeli szklanych kul, które były potem otwierane na końcu przeciwnym do tego, w którym szkło przyczepione było do piszczeli i rozprostowywane pod wpływem obracania piszczeli. Po wynalezieniu procesu odlewania płyt w 1688 r., za czasów Ludwika XIV, możliwe stało się wytwarzanie dużych powierzchni szklanych. W tym samym czasie angielscy producenci szkła rozwinęli produkcję szkła ołowiowego, uzyskując materiał o wysokim połysku i czystym brzmieniu.

W czasie rewolucji przemysłowej w XIX wieku piece zaczęto ogrzewać węglem zamiast drewnem, zastosowano pierwsze automatyczne maszyny, a wydmuchiwanie odbywało się przy użyciu sprężonego powietrza w metalowych formach. Pod koniec XIX wieku Friedrich Siemens wynalazł wannę szklarską o ruchu ciągłym, pozwalającą na ciągłą produkcję szkła na wielką skalę i zastosowanie urządzeń mechanicznych. W XX wieku wprowadzono pełną mechanizację produkcji butelek oraz wynaleziono proces float do produkcji szkła płaskiego.

Procesy produkcji szkła

Wytwarzanie wyrobów szklanych można ogólnie podzielić na dwa etapy: otrzymywanie masy szklanej z surowców szklarskich oraz formowanie określonych kształtów. Do produkcji wyrobów szklanych stosuje się różne surowce. Jest to najczęściej piasek kwarcowy (dیتlenek krzemu SiO_2) z dodatkami (zwykle węglanu sodu, Na_2CO_3 oraz węglanu wapnia, CaCO_3), topnikami i barwnikami, którymi są zazwyczaj tlenki metali. W pierwszym etapie mieszaninę surowców szklarskich (oczyszczonych, rozdrobionych i dobranych w odpowiednich proporcjach) wssypuje się do pieca szklarskiego, gdzie w temp. 1400-1500 °C następuje wytopienie masy szklanej. Następnie masę poddaje się stopniowemu chłodzeniu do temperatury odpowiedniej do wybranej metody formowania. Stosuje się wiele metod formowania wyrobów z masy szklanej, m.in. wydmuchiwanie automatyczne za pomocą sprężonego powietrza albo wydmuchiwanie za pomocą puszczeli, wyciąganie masy szklanej pionowo albo poziomo, wyłaczanie w prasach, a także rozwłóknianie strugi masy szklanej. Wyroby poddaje się odprężaniu (przez ogrzanie do temp. 500 °C i następnie powolne chłodzenie) oraz wykańczaniu i w niektórych przypadkach zdobieniu. Zakres czynności wykonywanych podczas produkcji szkła jest bardzo szeroki i może obejmować: transport surowców i ich przechowywanie, mieszanie i przenoszenie, topienie i klarowanie, formowanie (np. formowanie tafli, walcowanie, prasowanie, dmuchanie, wyciąganie włókien, termiczne rozdrabnianie fryt), kondycjonowanie (np. odprężanie, hartowanie), powlekanie, włączając nanoszenie spoiw i smarów, obróbkę powierzchni (np. polerowanie kwasem), czynności suszenia i utwardzania, krojenie i pakowanie oraz składowanie odpadów, transport i przetwórstwo.

Klasyfikacja szkła

Najszerzej stosowaną klasyfikacją typów szkła jest klasyfikacja oparta na składzie chemicznym. Wyszczególnia się cztery główne grupy szkła: **szkło sodowo-wapniowe, szkło ołowiowe i kryształowe, szkło borokrzemianowe oraz szkła specjalne**. Pierwsze trzy spośród tych kategorii stanowią ponad 95% wszystkich wytwarzanych szkieł. Pozostałe 5%, tj. tysiące szkieł specjalnych, ale produkowanych na ogół w małych ilościach.

W tabeli 1. przedstawiono typowe składy oraz zastosowanie poszczególnych rodzajów szkła.

O zastosowaniu odpowiedniego typu szkła decydują jego chemiczne i fizyczne właściwości. Jedną z najważniejszych właściwości szkła sodowo-wapniowego jest doskonała przepuszczalność światła. Stąd jego użycie w szkle płaskim i artykułach przezroczystych. Szkło sodowo-wapniowe ma również gładką, nieporowatą powierzchnię, która jest w dużym stopniu chemicznie obojętna, a w związku z tym łatwa do czyszczenia; szkło nie wpływa więc na smak zawartości pojemników, które są z niego wykonane. Skład chemiczny szkła ołowiowego i szkła kryształowego decyduje o wysokiej gęstości i wysokim współczynniku załamania światła, a zatem o doskonałym połysku i dźwięczności, jak również podatności na obróbkę pozwalającą na szeroki asortyment kształtów i zdobień. Szkle borokrzemianowe charakteryzują się wysoką odpornością na czynniki chemiczne i zmiany temperatury (niski współczynnik rozszerzalności cieplnej).

Produkty wytwarzane ze szkła – ze względu na ich rodzaj dzieli się na [1]:

- szkło opakowaniowe – butelki na wino, piwo, napoje alkoholowe, napoje bezalkoholowe itd. oraz słoiki stosowane w przetwórstwie spożywczym, opakowania wyrobów farmaceutycznych i perfumeryjnych
- szkło płaskie – laminowane szyby przednie, przeszklenia boczne i tylne oraz szyberdachy w pojazdach mechanicznych, przeszklenia termoizolacyjne w postaci jedno- lub dwukomor-

wych szyb zespolonych, często z jedną taflą szkła powlekanego wykorzystywane w budownictwie oraz szkło walcowane (szkło ornamentowe lub zbrojone)

- włókno szklane – materiały kompozytowe stosowane w budownictwie, do produkcji samochodów i w transporcie, w wyrobach elektrycznych i elektronicznych, a także stosowane w rurach i zbiornikach, sprzęcie rolniczym, maszynach przemysłowych oraz w sektorze morskim, sporcie i rekreacji

- szkło gospodarcze – szklana zastawa stołowa, naczynia kuchenne oraz przedmioty dekoracyjne, w tym masowe dobra konsumpcyjne, a także wyroby o wysokiej wartości

- szkło specjalne – lampy oscyloskopowe, kineskopy (CRT), szkło do telewizorów i monitorów; szkło oświetleniowe (jarzeniówki, neonówki i żarówki); szkło optyczne; szkło laboratoryjne i techniczne; szkło borokrzemianowe i ceramika szklana (naczynia kuchenne i żaroodporne artykuły gospodarcze) oraz szkło do wyrobów elektronicznych (np. panele LCD)

- wełnę mineralną (wełnę szklaną i wełnę skalną) – filce o niskiej gęstości, maty i płyty o średnim i wysokim ciężarze objętościowym, luźna wełna do wdmuchiwania i izolacje rur

- włókna ceramiczne – składniki takich materiałów kompozytowych, jak: katalizatory samochodowe, uszczelniacze, okładziny tłoków i szczęk hamulcowych, wyłożenia ogniotrwałe i izolacyjne urządzeń grzewczych, ochrona przeciwpożarowa

- fryty – stosowane w produkcji szklivi i pigmentów ceramicznych.

Metale i ich związki stosowane w procesach produkcji szkła

Zróźnicowanie wyrobów ze szkła pociąga za sobą stosowanie szerokiej gamy surowców szklarskich. Większość tych surowców to nieorganiczne substancje stałe, minerały występujące naturalnie w przyrodzie lub produkty otrzymywane

Tabela 1

SKŁAD ORAZ ZASTOSOWANIE POSZCZEGÓLNYCH RODZAJÓW SZKŁA [1, 2]

Composition and use of specific types of glass [1, 2]

Typ szkła	Typowy skład	Zastosowanie
Szkło sodowo-wapniowe	1-75% SiO_2 , 12-16% Na_2O z sody kalcynowanej Na_2CO_3 , 10-15% CaO z wapienia CaCO_3 , inne komponenty opracowane dla nadania szkłu specyficznych właściwości	butelki, słoiki, zastawa stołowa codziennego użytku, szkło okienne
Szkło ołowiowe i szkło kryształowe	54-65% SiO_2 , 25-30% PbO , 13-15% Na_2O lub K_2O oraz inne drugorzędne składniki	kieliszki wysokiej jakości, karafki, misy i inne przedmioty dekoracyjne
Szkło borokrzemianowe	70-80% SiO_2 , 7-15% B_2O_3 , 4-8% Na_2O lub K_2O i 2-7% Al_2O_3	sprzęt laboratoryjny, pojemniki farmaceutyczne, oświetlenie, wyroby kuchenne oraz drzwiczki i płyty kuchenek, w produkcji włókna szklanego, zarówno ciągłego, jak i waty szklanej
Szkło specjalne	skład może być bardzo różny w zależności od wymaganych właściwości produktu, np. stożki telewizyjne zawierają: 53-55% SiO_2 , 1,0-5,2% Al_2O_3 , 0,-3,8% CaO , 20,0-23,0% PbO , 0,6-2,2% MgO , 5,8-6,7% Na_2O , 7,8-8,1% K_2O	szkło optyczne, szkło dla elektrotechniki i elektroniki, lampy elektronopromieniowe, stopione produkty krzemionkowe, szkło łączeniowe, lampy rentgenowskie, szkła pośrednie do spajania, szkła spiekane, elektrody, tworzywa szklano-ceramiczne

sztucznie. Część powszechnie stosowanych przy wytwarzaniu produktów ze szkła surowców zawiera w swoim składzie metale i związki metali, które decydują o specyficznych właściwościach szkła.

Najważniejszym surowcem szklotwórczym jest piasek zawierający ditlenek krzemu (SiO₂). Jednak temperatura topienia piasku jest zbyt wysoka, aby proces był opłacalny, dlatego w celu jej obniżenia stosowane są takie topniki, jak tlenek sodu (Na₂O) czy tlenek potasu (K₂O).

Inne tlenki metali dodawane są do szkła w celu wzmocnienia sieci strukturalnej, a zatem zwiększenia jego twardości i odporności chemicznej. Efekt ten można uzyskać dzięki np. tlenkowi wapnia (CaO), który jest wprowadzany do szkła w postaci wapienia czy kredy. Tlenek glinu (Al₂O₃) jest dodawany w celu poprawy odporności chemicznej, jak również zwiększenia lepkości w zakresie niskich temperatur.

Tlenki ołowiu (PbO i Pb₃O₄) stosowane są przy produkcji szkła ołowiowego i kryształowego w celu podniesienia współczynnika załamania światła, co powoduje lepsze błyszczanie produktów.

Tritlenek boru (B₂O₃) jest podstawową substancją w niektórych produktach, szczególnie w szkło specjalnym (szkło borokrzemowe) i włóknie szklanym. Najważniejszym efektem jego zastosowania jest obniżenie współczynnika rozszerzalności szkła, natomiast we włóknie szklanym zmiana lepkości i płynności, co pomaga w rozwłóknianiu, jak również wzrost odporności na działanie wody.

Metale dodawane są również w celu nadania odpowiedniego koloru wyrobom szklanym. W tabeli 2. przedstawiono niektóre pierwiastki stosowane do barwienia szkła.

Narażenie na metale i ich związki

Ze względu na szkodliwe oddziaływanie zakładów wytwarzających produkty ze szkła na środowisko, najistotniejszym etapem produkcji jest wytop szkła. Towarzyszy mu duża emisja zanieczyszczeń pyłowych, które potencjalnie mogą zawierać znaczące stężenia metali (np. wanadu, niklu, chromu, ołowiu, kobaltu, kadmu) [1].

Takie metale, jak np. **ołów** pochodzą przede wszystkim z zanieczyszczenia stłuczki stanowiącej materiał wsadowy – głównie szkłem kryształowym o dużej zawartości ołowiu. W przypadku zanieczyszczenia stłuczki rtęcią (np. świetlówki, które przedostały się do stłuczki) – może pojawiać się **emisja rtęci** [2]. Natomiast **selen** (w postaci gazowej) może pochodzić z topienia szkła różowych. Pary selenu (Se₂) mają kolor żółty. Selen spala się na powietrzu niebieskim płomieniem, tworząc tlenek selenu (SeO₂). Reaguje bezpośrednio z fluorowcami i tworzy selenki z wieloma metalami. Selen i jego związki są silnie trujące. Z kolei użycie do klarowania związków arsenu (**ditlenek arsenu**) może stać się przyczyną zwiększonej emisji tego pierwiastka do środowiska.

Występowanie narażenia zawodowego na metale i związki metali wiąże się z obecnością metali i ich związków w surowcach stosowanych do produkcji szkła [3, 4, 5]. Do wytwarzania szkła ołowiowego i szkła kryształowego stosuje się np. **tlenek ołowiu** oraz **tritlenek arsenu** lub **antymonu**. Z kolei szeroki asortyment i specjalistyczny charakter produktów ze szkła specjalnego prowadzi do wykorzystywania szerszej gamy surowców zawierających metale niż jest to spotykane w większości pozostałych rodzajów produktów ze szkła. Na przykład stożki telewizyjne CRT zawierają ponad 20% tlenku ołowiu, co jest porównywalne z ołowiowym szkłem kryształowym. Niektóre składy wymagają takich specjalistycznych czynników klarujących, jak **tlenki arsenu** i antymonu, a niektóre szkła optyczne mogą zawierać nawet do 10% tlenku arsenu [2].

Występowanie metali i związków metali na stanowiskach pracy może stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia pracowników. Jak wynika z badań przeprowadzonych we włoskich hutach szkła, **istnieje związek między rakiem żołądka a narażeniem na takie metale, jak arsen i nikiel, a także ołów i chrom** [3]. Badania przeprowadzone w hutach szkła artystycznego w Szwecji potwierdzają, że **jednym z głównych czynników rakotwórczych w produkcji szkła jest arsen** [4].

Narażenie na metale i związki metali może występować m.in. na takich stanowiskach, jak [4, 5, 6]:

- **zestawiacz surowców szklarskich** – do jego zadań należy dokładne odważenie surowców, dokładne ich wymieszanie i dostarczenie gotowego zestawu do odpowiednich zbiorników
- **topiarz szkła** – przetwarza dostarczone surowce w masę szklaną, obsługując wanny szklarskie, w których dokonuje się proces wytopu w temperaturze ponad 1400 °C
- **operator urządzeń do formowania wyrobów** – nadaje określony kształt i formę, obsługując duże urządzenia mechaniczne, jak automaty szklarskie, linie i automaty formierskie oraz agregaty odlewnicze
- **hutnik-dmuchacz szkła** – wydmuchiwanie wyrobów z plastycznej masy szklanej o temperaturze około 1100 °C
- **operator urządzeń do wykańczania wyrobów szklanych** – szlifowanie, gładzenie, polerowanie i matowanie za pomocą piły diamentowej, różnego rodzaju szlifierek i piaskarek.

Podsumowanie

Ze względu na szerokie zastosowanie wyrobów szklanych ich produkcja stale się rozwija. Zakres wytwarzanych produktów jest różnicowany i obejmuje zarówno ręcznie formowane kielichy z kryształu ołowiowego o skomplikowanych kształtach, jak i szkło płaskie wytwarzane w ogromnych ilościach dla budownictwa i motoryzacji, a także produkowane na największą skalę opakowania szklane (opakowania produktów spożywczych, kosmetycznych, farmaceutycznych oraz naczyń na znicze). Dominują wśród nich butelki i słoje wykonane ze szkła bezbarwnego, ale wytwarzane są także butelki ze szkła zielonego i oranżowego (brązowego). W procesie produkcji szkła dodawanych jest wiele surowców zawierających metale i związki metali, które mają na celu poprawienie właściwości użytkowych wyrobów szklanych, ale mogą stanowić też istotne zagrożenie dla zdrowia pracowników.

PIŚMIENICTWO

[1] Reference Documents on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry (Council Directive 96/61/EC). Office for Official Publications of the European Communities 2001

[2] Najlepsze dostępne techniki (BAT). Wytyczne dla branży szklarskiej. Ministerstwo Środowiska. Związek Pracodawców „Polskie Szkło”, Warszawa 2004

[3] Wingren G., Axelson O. Epidemiologic studies of occupational cancer as related to complex mixtures of trace elements in the art glass industry. Scand J Work Environ Health. 1993, 19 Suppl 1, 95-100

[4] Apostoli P., Giusti S., Bartoli D., Perico A., Bavazzano P., Alessio L. Multiple exposure to arsenic, antimony, and other elements in art glass manufacturing. American Journal of Industrial Medicine. 1998, 34(1), 65-72

[5] Baletic N., Jakovljevic B., Marmut Z., Petrovic Z., Paunovic K. Chronic Laryngitis in Glassblowers. Industrial Health. 2005, 43, 302-307

[6] Przewodnik po zawodach. Tom V, MPiPS, Warszawa 1998

PIERWIASTKI STOSOWANE DO BARWIENIA SZKŁA [1]
Elements used in dyeing glass [1]

Pierwiastek	Jon	Kolor
Miedź	(Cu ²⁺)	jasnoniebieski
Chrom	(Cr ³⁺)	zielony
	(Cr ⁶⁺)	żółty
Mangan	(Mn ²⁺)	fiolet
Żelazo	(Fe ³⁺)	żółtobrazowy
	(Fe ²⁺)	niebieskozielony
Kobalt	(Co ²⁺)	intensywny niebieski
	(Co ³⁺)	zielony
Nikiel	(Ni ²⁺)	szarobrazowy, żółty, zielony, od niebieskiego do fioletu w zależności od matrycy szklanej
Selen	(Se ²⁺), (Se ⁴⁺), (Se ⁶⁺)	różowy

Tabela 2