Hinweise und Erläuterungen

zu Anhang 41

- Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern -

der Verordnung über Anforderungen an das

Einleiten von Abwasser in Gewässer

Nur für den Dienstgebrauch

INHALTSVERZEICHNIS

1 Anwendungsbereich ... 1

2 Abwasseranfall und Abwasserbehandlung ... 1

2.1 Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers ... 1

2.1.1 Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren sowie Herkunft des Abwassers ... 1
2.1.1.1 Gemengebereitung ... 1
2.1.1.2 Glasschmelze ... 1
2.1.1.3 Formgebung von Glas ... 2
2.1.1.4 Feuerpolitur ... 5
2.1.1.5 Mechanische Bearbeitung ... 5
2.1.1.6 Chemische Oberflächenbehandlung (Säurepolieren, Mattieren, Sälzle-Verfahren, Ätzen) ... 6
2.1.1.7 Verspiegeln von Flachgglas ... 7
2.1.1.9 Verarbeitung von Mineralfasern ... 8
2.1.1.10 Sonstige Nachbehandlungen ... 8
2.1.2 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit ... 8
2.1.2.1 Formgebung von Glas ... 8
2.1.2.2 Mechanische Bearbeitung ... 9
2.1.2.3 Chemische Oberflächenbehandlung ... 9
2.1.2.4 Verspiegeln von Glas ... 10
2.1.2.5 Verarbeitung von Mineralfasern ... 10
2.1.2.6 Sonstige Nachbehandlungen ... 11

2.2 Abwasservermeidungsmaßnahmen und Abwasserbehandlungsverfahren ... 11

2.2.1 Maßnahmen zur Abwasservermeidung ... 11
2.2.1.1 Formgebung von Glas ... 11
2.2.1.2 Mechanische Bearbeitung ... 11
2.2.1.3 Chemische Oberflächenbehandlung ... 12
2.2.2 Maßnahmen zur Abwasserbehandlung ... 12
2.2.2.1 Formgebung von Glas ... 12
2.2.2.2 Mechanische Bearbeitung ... 12
2.2.2.3 Chemische Oberflächenbehandlung ... 13
2.2.2.4 Verspiegeln von Glas ... 13
2.2.2.5 Verarbeitung von Mineralfasern ... 13
2.2.2.6 Sonstige Nachbehandlungen ... 13

2.3 Abfallverwertung und Abfallbeseitigung ... 13

3 AUSWAHL DER PARAMETER, FÜR DIE ANFORDERUNGEN ZU STELLEN SIND ... 14

3.1 Hinweise für die Auswahl der Parameter ... 14

3.2 Hinweise für die Auswahl von Parametern, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen ... 15

Nur für den Dienstgebrauch

4 ANFORDERUNGEN AN DIE ABWASSEREINLEITUNG 15

4.1 Anforderungen nach § 7a WHG 15

4.2 Weitergehende Anforderungen 15

4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen 16

4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen 16

5 ÜBERGANGSREGELUNGEN UND –FRISTEN (§ 7A ABS. 3 WHG) 17

6 HINWEISE ZUR FORTSCHREIBUNG 17

7 LITERATUR 17

8 ERARBEITUNG DER GRUNDLAGEN 18

Nur für den Dienstgebrauch

1 Anwendungsbereich

Dieser Anhang gilt für Abwasser, dessen Schadstofffracht im Wesentlichen aus der Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern einschließlich Bearbeitung stammt.

Dieser Anhang gilt nicht für Abwasser aus indirekten Kühlsystemen und aus der Betriebswasseraufbereitung sowie dem Galvanisieren von Glas und der mechanischen Bearbeitung von optischen Gläsern in Verkaufsstellen zum Zwecke der Anpassung an Brillengestelle.

2 Abwasseranfall und Abwasserbehandlung

2.1 Herkunft, Menge und Beschaffenheit des Rohabwassers

2.1.1 Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren sowie Herkunft des Abwassers

2.1.1.1 Gemengebereitung

Das Gemisch der einzelnen Glasrohstoffe bezeichnet man als Gemenge. Bei der Gemengebereitung wird den trocken angelieferten Rohstoffen in geringem Umfang Wasser zugemischt, um den Austritt von Staub während des Mischvorganges, beim Transport und beim Einlegen in den Ofen zu mindern. In Einzelfällen wird auch Natronlauge in geringen Mengen als Alkaliträger dem Gemenge zugeführt. Bei einigen Spezialgläsern verwendet man ausschließlich trockene Rohstoffe und verzichtet auf das Anfeuchten. Die Gemengezusammensetzung ist entsprechend den verschiedenen Glassorten und gewünschten Produkteigenschaften unterschiedlich. Neben den Rohstoffen Sand (Siliziumdioxid), Kalkstein, Dolomit und Soda kommen Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere Läutermittel (u.a. Sulfate, Chloride, Nitrate, Fluoride, Arsen-, Antimon- und Bariumverbindungen) und Färbemittel (u.a. Chrom-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupferoxid, Selen, Cadmiumsulfid) zum Einsatz. Insbesondere bei den Massengläsern ist die Rückführung von Filterstäuben aus den Abgasentstaubungsanlagen, von Schlämmen, Gemengefehlchargen, Produktionsresten und Altglas üblich. Die Gemengeaufbereitungs- und Transportsysteme sind in der Regel gekapselt. Die Abluft wird abgesaugt und trocken mit filternden Abscheidern gereinigt. Die Bodenflächen des Gemengehauses werden trocken gereinigt. Abwasser fällt dabei nicht an.

2.1.1.2 Glasschmelze

Zum Erschmelzen von Glas werden sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich arbeitende Schmelzanlagen verwendet. In den kontinuierlich betriebenen Wannen wird laufend Gemenge nachgelegt und geschmolzenes Glas für die Formgebung entnommen. In großen Mengen benötigte Gläser werden ausschließlich kontinuierlich in Glasschmelzwannen erschmolzen, während für kleine Mengen, insbesondere bei Verarbeitung von Hand, häufig noch die diskontinuierlich arbeitenden Hafenöfen

Nur für den Dienstgebrauch

oder Tageswannen bevorzugt werden. Zur Herstellung von Mineralwolle (Steinwolle) werden auch Diabas und Basalt in wassergekühlten Kupolöfen geschmolzen.

Automatische Gemengeeinlegevorrichtungen, Elektrodenhalterungen und andere Zusatzeinrichtungen an den Schmelzöfen werden zum Teil mit Kreislaufwasser (ohne Produktkontakt) gekühlt.

Zur Minderung der mit dem Schmelzprozess verbundenen gasförmigen Emissionen an Schwefeloxiden (SO_x), Fluor- und Chlorwasserstoff (HF/HCl) sowie staubförmigen Emissionen wird in der Regel eine kombinierte Abgasreinigungsanlage eingesetzt, bestehend aus einem Staubabscheider (Filter oder elektrostatischer Abscheider), teilweise mit einer vorgeschalteten trockenen oder quasi-trockenen Sorptionsstufe.

Im Bereich der Spezialglasherstellung und Glasfaserproduktion werden vereinzelt Abgaswäscher (Wirbelwäscher, Venturiwäscher u.a.) eingesetzt. Die mit der Waschphase anfallenden Feststoffe werden mit einem Schlammbagger aus dem Sumpf der Anlage kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetragen und der Entsorgung zugeführt. Das Waschwasser wird von Zeit zu Zeit abgezogen und in einer Behandlungsanlage neutralisiert oder durch Fällung / Flockung mit anschließender Filtration gereinigt.

Zur Reinigung der Abgase aus der Heißendvergütungsanlage bei der Behälterglasherstellung, die staubförmige Zinnverbindungen, Chlorwasserstoff sowie Aerosole der zur Vergütung der Oberflächen eingesetzten Substanzen enthalten, werden in Einzelfällen auch zweistufige Abgaswäscher eingesetzt. Die Waschlösung wird im Kreislauf gefahren und reichert sich mit Zinn und Chlorid an. Ein Teilstrom der Waschflüssigkeit wird daher diskontinuierlich ausgeschleust, aufbereitet und einer Entsorgung (Verwertung oder Beseitigung) zugeführt. Abwasser fällt nicht an.

2.1.1.3 Formgebung von Glas

In der Glasindustrie werden entsprechend der breit gefächerten Produktpalette eine Vielzahl produktspezifischer Formgebungs- und Vergütungsprozesse angewandt.

Behälterglas

In diesem Glassektor werden u. a. Flaschen und Konservengläser hergestellt. Behälterglas besteht in der Regel aus Kalknatronsilikatglas. Die Herstellung von Behältern erfolgt ausschließlich vollautomatisch durch IS-Maschinen (Individual Section Machines). Das Formgebungsverfahren erfolgt nach dem Abschneiden des Glastropfens in zwei Stufen: Vorformung des Glastropfens durch Pressen mit Hilfe eines Stempels oder durch Blasen mit Druckluft und Fertigformung durch Blasen zur Herstellung der Hohlform (Press-Blas-Verfahren oder Blas-Blas-Verfahren).

Bei der Herstellung von Behälterglas werden zum Kühlen und Schmieren der IS-Maschine große Mengen an Kühl- und Schmiermitteln entsprechend den Glaseigenschaften (z.B. Korrosionsinhibitoren und Additive in wässriger Lösung) benötigt. Bei der Reinigung der Maschinen sowie beim Abschrecken des flüssigen Glases („Fritten“) fällt diskontinuierlich Abwasser an. In der Regel wird das Frittenwasser jedoch im Kreislauf geführt.

Nur für den Dienstgebrauch

Die Glasbehälter werden unmittelbar nach dem Formprozess auf einem Transportband durch die Heißendvergütungsanlage geschleust. Hier wird die Oberfläche vergütet. Als Vergütungsmittel kommen Zinntetrachlorid ($SnCl_4$), Titantetrachlorid ($TiCl_4$) sowie eine organische Zinnverbindung (Mono-Butyl-Zinn-Trichlorid) zum Einsatz. Nach der Heißendvergütung erfolgt die Kaltendvergütung in Form einer Wachsemulsion, die aufgesprüht wird. Die überschüssigen Reaktionsgase aus der Heißendvergütungsanlage enthalten Chlorwasserstoff, Zinn- bzw. Titanverbindungen. Sie werden abgesaugt und entweder zur gemeinsamen Reinigung den Abgasen aus der Schmelzwanne zugemischt oder einem zweistufigen Abgaswäscher zugeführt. Die Waschlösung wird im Kreislauf gefahren und reichert sich mit Zinn und Chlorid an. Ein Teilstrom der Waschflüssigkeit wird daher diskontinuierlich ausgeschleust, aufbereitet und einer Verwertung oder Beseitigung zugeführt. Abwasser fällt nicht an.

Flachglas

Flachglas ist der Oberbegriff für Floatglas, Gussglas und Maschinenglas.

Der größte Teil des Flachglases wird nach dem sogenannten Floatverfahren (**Floatglas**) hergestellt. Dabei wird die Glasschmelze auf ein Schmelzbad aus Zinn geleitet, dass unter Stickstoffatmosphäre gehalten wird. Das Glas schwimmt aufgrund des Dichteunterschiedes auf dem Zinnbad und kann als Endlosband in gewünschter Dicke ausgezogen werden. Außerhalb des Floatbades wird das Flachglas von Spezialwalzen angehoben und dem nachgeschalteten Kühlkanal mit anschließender Konfektionierung zugeführt.

Wärmeschutzverglasung wird beim On-Line-Verfahren direkt bei laufender Floatglasproduktion durch das Aufbringen einer wärmereflektierenden Schicht auf ZnO-Basis zusammen mit einer Farbunterdrückungsschicht auf SiO_2- Basis hergestellt.

Gussglas ist ein gegossenes und gewalztes Flachglas. Folgende Produktgruppen werden hergestellt: Ornamentglas, Profilglas, Gartenklarglas, Drahtglas und Drahtornamentglas. Bei diesem Prozess wird Glas durch wassergekühlte Formwalzen zu einem Strang geformt. Hierbei kann es z.B. mit Ornamenten versehen oder durch das Einlegen von Maschendraht zu Drahtglas weiterverarbeitet werden. Nach dem Formprozess schließen sich der Kühlprozess in einem Kühltunnel sowie die Konfektionierung an.

Maschinenglas wird nach dem Fourcault-, dem Libbey-Owens- oder dem Pittsburgh-Verfahren hergestellt. In Deutschland wird Maschinenglas nicht mehr produziert.

Bei der Flachglasherstellung fällt lediglich Kühlwasser aus der indirekten Kühlung der Walzen an.

Spezialglas

Der Begriff Spezialglas umfasst eine Vielzahl von Glasprodukten, die in ihrer chemischen Zusammensetzung und Fertigungsmethode sehr unterschiedlich sind. Je nach Verwendungszweck können diese Gläser hohe Gehalte an Schwermetallen enthalten. Zum Spezialglas zählen z.B.:

Nur für den Dienstgebrauch

- Kristall- und Bleikristallglas,
- Spezialglas für industrielle Anwendungen,
- Rohrglas,
- Mineralfasern, Glasfasern,

Hochwertiges **Kristall- und Bleikristallglas** wird nur noch vereinzelt manuell, d.h. mit der Glasmacherpfeife, hergestellt. Das Glas wird aus der Schmelze mit der Pfeife aufgenommen und unter anderem unter Zuhilfenahme von (Holz-)Formen ausgeformt. Holzformen werden in Wasser aufgequollen und gekühlt. Die Entwicklung verbesserter Schmelztechnologien mit nachgeschalteten endkonturennahen Formgebungsverfahren hat auch die automatische Produktion von hochwertigem Glas ermöglicht.

Für **Spezialgläser** (z.B. für Quarzglas, Borosilicatgläser in Industrie und Labor, Gläser für Pharmazie, Elektrotechnik und den Lampenbau, Elektrodengläser, Fritten, Wasserglas oder Schaumglas) gibt es eine sehr große Bandbreite von Herstellungsverfahren.

Rohrglas (z.B. für Leuchtstofflampen) wird meist maschinell hergestellt, indem das Glas aus der Schmelze auf ein leicht schräg gestelltes, langsam rotierendes Tonrohr läuft, von dem es unter gleichzeitiger konzentrischer Luftzuführung als Rohr abgezogen wird (Danner-Verfahren), oder indem es aus entsprechenden (Düsen-) Vorrichtungen direkt aus der Schmelze gezogen wird.

Bei **Mineralfasern** unterscheidet man zwischen Endlosglasfasern, Glasfaservliesen, Lichtleitfasern, Mineralwolle (Glaswolle, Steinwolle) und Hochtemperaturwollen. Mineralwolle wird meist im Schleuderverfahren mittels rotierender Schleuderringe hergestellt. Dabei wird ein Glaströpfchen durch Fliehkraft zu Fasern endlicher Länge ausgezogen, die in der Luft auskühlen und erstarren. Beim Düsenblasverfahren wird das gleiche Ergebnis durch Luftströme erzielt, die für die Faserbildung des flüssigen Glases sorgen. Die Formgebung von Mineralwolle erfolgt abwasserfrei. Endlosglasfasern sind aus geschmolzenem Glas gewonnene, feine Fasern von gleichmäßigem, kreisrundem Querschnitt, die entweder durch Ziehen von Einzelfasern direkt aus der Schmelze oder durch das Versprühen aus Platindüsen (Düsen-Blas-Verfahren) gewonnen werden. Lichtleitfasern bestehen im Inneren aus hochbrechendem Glas (Kern), das von niedrigbrechendem Glas (Mantel) umhüllt ist. Bei der Herstellung nach dem Stab-Rohr-Verfahren befindet sich ein Stab aus hochbrechendem Glas in einem Rohr aus niedrigbrechendem Glas. Im Ofen erhitzt, schmelzen beide Gläser, werden gleichzeitig gezogen und auf Trommeln oder Spulen aufgewickelt. Beim Doppel-Tiegel-Verfahren erweichen beide Glasarten in getrennten Schmelzgefäßen, bevor sie durch eine konzentrische Doppeldüse zu Fasern ausgezogen werden. Die Fasern werden unmittelbar mit einem Schutzlack versehen. Es fällt gegebenenfalls Salzsäure beladene Abluft an. Bei der Herstellung fällt Abwasser aus der Abluftwäsche und dem Waschen der Rohlinge an. Textile Glasfasern entstehen durch Verdüsen von Glas aus Platindüsen. Dabei werden die Fasern mit Kühl- oder Anspinnwasser besprüht. Das Wasser zur Kühlung der Platindüsen wird im Kreislauf geführt.

Bei Produktionsunterbrechungen, An- und Abfahrprozessen oder der Erzeugung von Glasfritten wird das anfallende Heißglas durch "Fritten" in geeigneten Vorrichtungen zerkleinert und abgekühlt. Dafür wird in der Regel Kreislaufwasser eingesetzt. Die

Nur für den Dienstgebrauch

beim Rückkühlen entstehenden Verdampfungsverluste werden durch Frischwasser ersetzt. Ein Teil des Kühlwassers wird als Abwasser ausgeschleust.

2.1.1.4 Feuerpolitur

Bei der Feuerpolitur wird der fertig geformte Glasgegenstand einer hohen Temperatur (500 bis 700°C) ausgesetzt. Die oberste Schicht der Glasoberfläche erweicht, wodurch Unebenheiten auf der Oberfläche bzw. scharfe Kanten als Folge der Oberflächenspannung verlaufen. Die Feuerpolitur kann alternativ oder ergänzend zu anderen Oberflächenbehandlungsverfahren eingesetzt werden. Abwasser fällt bei diesem Prozess nicht an.

2.1.1.5 Mechanische Bearbeitung

Zur mechanischen Bearbeitung gehören Sandstrahlen, Gravieren, Bohren, Sägen, Schleifen und mechanisches Polieren.

Die Grobarbeiten (Schneiden, Bohren, Fräsen, Gravieren) werden in der Regel mit Diamantwerkzeugen ausgeführt. Bei den feineren Verfahren gibt es neben Diamantwerkzeugen zahlreiche anorganische Stoffe als Hilfmittel, wie Oxide (z.B. Korund, Polierrot, Ceroxid), Karbide (z.B. Karborund, Borkarbid), Silikate (z.B. Sand, Granat), wobei im Allgemeinen Wasser als Trägermedium dient.

Beim Sandstrahlen wird das Glas mit einem Strahlmittel (meist keramische Verbindungen) bearbeitet, um der Oberfläche besondere Eigenschaften zu verleihen oder sie zu reinigen.

In der Glas verarbeitenden Industrie wird hauptsächlich mit diamantbestückten Werkzeugen gebohrt und gesägt. Schleifen und Polieren von Glas wird insbesondere in der optischen Industrie zur Herstellung von Linsen und Prismen eingesetzt. Bei der Flachglasverarbeitung kommen ebenfalls Schleifverfahren zur Anwendung. Diese Vorgänge erfolgen meist maschinell, können aber auch manuell durchgeführt werden.

Bei der Herstellung von optischen Linsen und Prismen werden aus einem Glaskörper (Block, Stange) die Halbzeuge herausgesägt oder -gebohrt. Alternativ wird Glas durch Erhitzen in einen plastischen Zustand gebracht und dann in die gewünschte Rohform gepresst. Die Linsenrohlinge werden durch weitere Arbeitsschritte grob in Form gebracht (z.B. in Kugelmühlen unter Zugabe von Schleifmittel und Wasser). Anschließend werden die Rohformen durch Vorschleifen, Schleifen, Feinschleifen und Polieren bis zur gewünschten Endform und Qualität weiterbearbeitet. Je nach Größe und Form der Werkstücke werden sie in das Schleif- oder Polierwerkzeug eingespannt oder auf einen Werkstückträger aufgeklebt. Die Feinschleif- und Polierverfahren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die unterschiedlichen Korngrößen der Schleifmittel. Die Werkstücke werden dann einer Endreinigung unterzogen. Zur Erzeugung hochwertiger Linsen und Prismen können verschiedene Vergütungsverfahren eingesetzt werden.

Beim Bohren, Sägen, Schleifen und mechanischen Polieren fällt Abwasser an. Beim Schleifen mit keramischen Schleifmitteln wird Wasser als Kühlmittel eingesetzt, beim Schleifen mit Diamant wird zur Vermeidung hoher Temperaturen dem Kühlwasser

Nur für den Dienstgebrauch

ein Kühlschmiermittel zugegeben. Beim Sandstrahlen und Gravieren fällt kein Abwasser an.

2.1.1.6 Chemische Oberflächenbehandlung (Säurepolieren, Mattieren, Sälzle-Verfahren, Ätzen)

Durch die chemische Oberflächenbehandlung werden Stoffe wie SiF_4, PbF_2, $PbSO_4$, Metallfluoride und -sulfate, BF_3, AsF_3 aus dem Glas gelöst.

Beim **Säurepolieren** wird die Glasoberfläche mit Flusssäure (HF) und Schwefelsäure zur Glanzerzeugung behandelt. Die Flusssäure bewirkt den Glasabtrag während die Schwefelsäure den Glanz erzeugt. Das in einer rotierenden oder wippenden Trommel befindliche Glas wird mehrfach abwechselnd mit Poliersäure (Fluss- und Schwefelsäure) und Spülmittel (Schwefelsäure oder Wasser) gespült, bevor es im letzten Gang mit Wasser abgewaschen wird. Der Vorgang ist heute weitgehend automatisiert und findet zum Teil in gekapselten Maschinen statt.

Bei Polierbädern liegen je nach Verfahren die Konzentrationen an Schwefelsäure zwischen 50 und 75%, die der Flusssäure zwischen 0,5 und 8%. Die Temperatur liegt im Bereich 40-70°C. Die Poliersäuren müssen von Zeit zu Zeit nachgeschärft werden, d.h. die chemisch verbrauchte oder ausgeschleppte Säure wird ergänzt, um die ursprüngliche Säurekonzentration wiederherzustellen.

Sälzle(Polier)Verfahren: Bei diesem Verfahren befindet sich im Waschbad 60-70%-ige H_2SO_4. Die Temperatur liegt im Durchschnitt um 10 bis 20°C höher als beim Säurepolieren. Die Verschleppung von Schwefelsäure wird deutlich gemindert. Dem Polierbad wird nur noch HF zugesetzt. Das Waschbad wird belüftet. Dies führt zum Austrag der niedrig siedenden Flusssäure, so dass das Waschbad nicht so oft erneuert werden muss. Das Verfahren ermöglicht eine Senkung des Chemikalienverbrauches und des Altsäureanfalls. Ferner wird die Neutralisationsanlage weniger belastet.

Beim **Mattieren** wird die Glasoberfläche mit chemischen Mitteln aufgeraut (Flusssäure und Schwefelsäure sowie diverse Salze wie Ammoniumhydrogenfluorid, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Baryt). Die Auswahl hängt von der Glasart und der gewünschten Rauigkeitsstruktur ab. Die Gläser werden mit der flusssäurehaltigen Lösung in Standbädern behandelt und anschließend mehrstufig gewaschen. Durch den Mattierungsprozess bildet sich auf der Glasoberfläche eine amorphe Schicht aus in Flusssäure nicht lösbaren Glasbestandteilen. Diese Schicht kann in einem zusätzlichen Prozessschritt mit verdünnter Salzsäure entfernt werden.

Die Waschbäder müssen wegen der Anreicherung mit eingeschleppten Verunreinigungen regelmäßig erneuert werden. Die Mattierbäder werden nach Bedarf nachgeschärft. Ein Neuansatz geschieht nur in größeren Abständen (1-2 mal pro Jahr).

Beim **Ätzen** werden bestimmte Teile eines Glases mit Flusssäure sowie Agenzien wie beim Mattieren gezielt entfernt. Im Vergleich zum Mattieren findet beim Ätzen ein stärkerer Materialabtrag statt. Das Verfahren wird aufgrund der Gefährdung durch Flusssäuredämpfe nur noch in Sonderfällen angewandt.

Nur für den Dienstgebrauch

Alle Wasch- und Spülbäder müssen regelmäßig wegen der Anreicherung an eingeschleppten Verunreinigungen erneuert werden.

Die Abluft aus chemischen Behandlungsanlagen wird in der Regel mehrstufigen Abluftwäschern zugeführt. Das Waschwasser kann angereichert und als Hexafluorkieselsäure-Lösung der Verwertung zugeführt werden.

Bei der chemischen Oberflächenbehandlung (Mattieren und Ätzen) fällt Abwasser an:

- beim Verwerfen von Prozesslösung,
- beim Verschleppen aus Wasch- und Spülbädern,
- aus der nassen Abluftreinigung der Ätzprozesse.

Bei der chemischen Oberflächenbehandlung in den Bereichen Bleiglas, Spezialglas, optisches Glas darf aus der Abgaswäsche kein Abwasser anfallen. Daher wird in diesen Bereichen das anfallende Waschwasser angereichert und an den Chemikalienlieferanten zurückgegeben.

2.1.1.7 Verspiegeln von Flachglas

Das Flachglas wird zunächst in einer Vorreinigungszone mit einem Gemisch von Schlämmkreide/Wasser oder Eisenoxid / Wasser gereinigt. Nach dem Abwaschen dieses dünnflüssigen Gemisches wird die zu versilbernde Oberfläche mit einer Zinnsalzlösung behandelt. Diese Lösung wird nach kurzer Einwirkzeit mit entmineralisiertem Wasser abgewaschen. Zur Versilberung werden zwei Lösungen gleichzeitig auf die Glasoberfläche gesprüht, und zwar Silberlösung (z.B. Silbernitrat, Natronlauge, Ammoniaklösung) und Silberreduktionslösung (z.B. Dextrose/Schwefelsäure). Danach wird eine Kupferschicht aufgebracht. Hierbei werden wiederum zwei Lösungen gleichzeitig auf die Glasoberfläche gesprüht, zum einen Kupferlösung (Kupfersulfat, Schwefelsäure), zum anderen Kupferreduktionssuspension (Zink- oder Eisenstaubsuspension) und mit entmineralisiertem Wasser gespült.

Nach dem Aufbringen der zwei Metallschichten wird lackiert und anschließend getrocknet. Die nicht beschichtete Seite der Glasplatte wird gegebenenfalls mit einer Eisen(III)chlorid-Lösung von anhaftendem Silber und Kupfer gereinigt.

Bei der Verspiegelung von Flachglas fällt Abwasser bei folgenden Prozessschritten an:

- Vorreinigung des Rohlings,
- Vorwäsche,
- Spülung mit Zinnchlorid,
- Versilberung einschließlich Spülung,
- Verkupferung einschließlich Spülung,
- Reinigung der unbeschichteten Seite,
- Aufsprühen der Zinnchlorid-Lösung (mechanisches Polieren),
- Silber- und Kupferrückgewinnung (Filtrat).

2.1.1.8 Versilbern von Christbaumschmuck

Beim Christbaumschmuck wird im Gegensatz zum Flachglas auf der Innenseite des Glaskörpers lediglich eine Silberschicht aufgebracht. Die Außenseite wird mit ent-

Nur für den Dienstgebrauch

salztem Wasser oder gegebenenfalls mit Eisen(III)-Chlorid von anhaftendem Silber gereinigt.

Bei der Verspiegelung von Christbaumschmuck fällt Abwasser bei folgenden Prozessschritten an:

- Vorreinigung der Maschinen mit Wasser,
- Spülung mit Eisen(III)chlorid zur Entfernung von Silberresten,
- Versilberung einschließlich Spülung,
- Nachreinigung mit Wasser,
- Abspülen von Schüttschutzwachsen.

2.1.1.9 Verarbeitung von Mineralfasern

Endlosglasfasern (Textilglasfasern) sind wegen der großen Empfindlichkeit ihrer Oberfläche nicht direkt zur Weiterverarbeitung geeignet. Deshalb werden auf die Fasern organische Substanzen (Schlichte/Schmälze) aufgebracht, um die Scheuerwirkungen von Glas auf Glas und die Gefahr einer mechanischen Beschädigung bei der Weiterverarbeitung herabzusetzen. Die Fasern werden gebündelt und auf eine Spule aufgewickelt. Die aufgespulten Faserbündel können unter anderem zu Garnen, Matten und Rovings (=Stränge) weiterverarbeitet werden. Bei der Mattenherstellung werden die Faserbündel geschnitten, zerfasert und mit einem Bindemittel (trocken oder nass) versehen. Ein Teil der Schlichtemittel gelangt mit dem sog. Anspinnwasser in das Abwasser.

Bei der Verarbeitung von Textilglasfasern stammt das Abwasser aus

- dem Anspinnprozess bei der Stapelfaserherstellung,
- den Schlichteverlusten und dem Sprühwasser bei der Bündelung und Aufspulung sowie
- der Mattenherstellung mit Flüssigbindern.

Bei der Verarbeitung von Mineralwolle stammt das Abwasser aus der Mattenherstellung mit Bindemitteln.

2.1.1.10 Sonstige Nachbehandlungen

Spezialgläser, vor allem im Bereich Optik, werden mit unterschiedlichen wässrigen oder organischen Mitteln (z.B. Alkoholen) gereinigt.

2.1.2 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Bei der Gemengebereitung, der Glasschmelze, der Formgebung von Flachglas und Mineralwolle, der Feuerpolitur, bei der mechanischen Bearbeitung mittels Sandstrahlen oder Gravieren und der Verarbeitung von Lichtleitfasern fällt kein Abwasser an.

2.1.2.1 Formgebung von Glas

Nur für den Dienstgebrauch

Behälter-, Flach-, Spezialglas

Das Abwasser aus der Messerkühlung und bei Fritten kann Kühlschmierstoffe mit organischen und anorganischen Inhaltsstoffen enthalten. Der Abwasseranfall ist gering. Bei den Rinnen und Formen werden Schmiermittel (Trennmittel) in fester bzw. pastöser Form (Graphit, Molybdänsulfid, Schmierfette) verwendet. Diese werden mit organischen Lösemitteln oder wässrigen Reinigungsmitteln gereinigt. Das Abwasser kann stark alkalisch sowie mit Schwermetallen und biologisch schwer abbaubaren Stoffen belastet sein.

Bei der Herstellung von Textilglasfasern (Mineralfasern) fallen beim Ziehprozess nur geringe Mengen von unbelastetem Abwasser an. Bei der abschließenden Bündelung fällt schlichtebelastetes Abwasser an. Bei der Lichtleitfaserherstellung gelangen anionische Tenside aus dem Waschprozess in das Abwasser.

2.1.2.2 Mechanische Bearbeitung

Beim Sandstrahlen und Gravieren fällt Abwasser in der Regel nur beim Reinigen der bearbeiteten Gläser an. Das Abwasser ist mit Glasinhaltsstoffen und Abrieb der Schleifkörper oder Resten des Strahlmittels belastet.

Das Abwasser, das beim **Sägen, Bohren, Schleifen und mechanischen Polieren** anfällt, enthält im Wesentlichen abfiltrierbare Stoffe aus dem Glasabrieb und dem Schleifmittel (keramisches Material, Diamant sowie Bindemittel). Bei der Bearbeitung mit Diamant kann das Abwasser zugesetzte Kühlschmierstoffe (CSB-Belastung) enthalten. Je nach Verfahren sind unterschiedliche Kühlschmierstoffe im Einsatz. Für das Sägen und Bohren von Glas werden zur Kühlung der Werkzeuge teilweise mineralölhaltige Kühlschmieremulsionen eingesetzt und als Abfall entsorgt. Beim Schleifen und Polieren werden die Werkzeuge in der Regel mit wässrigen Systemen gekühlt. Hierbei wird dem Kühlmittel bei einigen Verfahren gleichzeitig das Schleif- bzw. Poliermittel zugefügt. Dem Kühlwasser werden in Abhängigkeit von den Qualitätsanforderungen und vom Verfahren mineralölfreie Kühlschmierstoffe oder tensidhaltige Stoffe zugegeben. Die Kühlmittel sowie die Schleif- und Poliermittelsuspensionen werden im Kreislauf geführt und fallen nach Ablauf der Standzeit als Abfall oder als Abwasser an.

Infolge Hydrolyse gehen einige Glasbestandteile aus dem Abrieb in Lösung. Durch die Alkalien kann der pH-Wert im Abwasser bis auf 11 ansteigen. Darüber hinaus können bei optischen Gläsern oder Bleikristall auch Blei, Arsen und Antimon sowie Verbindungen von anderen Metallen gelöst werden. Bei der Spiegelbearbeitung fällt mit metallischem Silber und Kupfer belastetes Abwasser an.

2.1.2.3 Chemische Oberflächenbehandlung

Bei der chemischen Oberflächenbehandlung fällt Abwasser an:

- beim Mattieren und Ätzen sowie beim Säurepolieren (Altsäuren),
- bei Wasch- und Spülbädern durch Verschleppen,

Nur für den Dienstgebrauch

- bei der Entwässerung von Schlamm.

Das Abwasser ist hauptsächlich mit den Bestandteilen der eingesetzten Säuren (Schwefelsäure, Flusssäure) und der behandelten Glasarten belastet. Dies sind unter anderem Bleisulfat, Kaliumhydrogensulfat, Kaliumhexafluorosilikat und Natriumhexafluorosilikat. Enthalten sein können auch Arsen, Blei und Antimon sowie Reaktionsprodukte von anderen im Glas enthaltenen Metallen. Arsen und Antimon liegen im Abwasser in komplexierter Form vor. Bei Altsäuren aus Mattieranlagen kann zusätzlich Ammoniumstickstoff aus den Badkomponenten auftreten.

Daneben fällt Abwasser als Wasch- und Spülwasser, aus verworfenen Bädern (belastet mit Fluss- und Schwefelsäure sowie anderen Inhaltsstoffen der Altsäure) und als Filtrat aus der Schlammentwässerung (Bestandteile aus den Wasch- und Spülbädern) an. Außerdem fällt Waschwasser aus der Abluftreinigung (Flusssäure, Siliciumfluorid, Hexafluorkieselsäure) an.

Die Inhaltsstoffe des Abwassers sind beim Säurepolieren, Mattieren oder Ätzen im Wesentlichen identisch, unterscheiden sich jedoch in Frachten und Konzentrationen.

Bei Kleinbetrieben mit einem Säureverbrauch von weniger als 1 t Flusssäure in 4 Wochen ist mit einem Abwasseranfall von max. 500 m³ pro Tonne Flusssäure (100-%ige) zu rechnen. Bei Betrieben mit 1 t Flusssäure in 4 Wochen und mehr ist mit einem Abwasseranfall von max. 100 m³ pro Tonne Flusssäure (100-%ige) zu rechnen.

2.1.2.4 Verspiegeln von Glas

Abwasser fällt bei der Reinigung der Glasoberfläche, bei Spülprozessen sowie bei einer eventuellen Regeneration von Ionenaustauschern an.

In der **Vorreinigung** fällt Abwasser an, das mit Schlämmkreide, Eisenoxid, Seife (CSB) oder Ceroxid belastet ist. Bei der Reinigung der Seiten, die nicht beschichtet werden sollen, kann zusätzlich Eisen(III)chlorid anfallen.

Das **Spül- und Waschwasser** enthält die Chemikalien der jeweils eingesetzten Prozesslösungen, im Wesentlichen Zinnchlorid, Silbernitrat, Kupfersulfat, Natronlauge, Schwefelsäure, Ammoniak, Dextrose und Zink- bzw. Eisenstaub sowie deren Reaktionsprodukte.

Weiterhin können Regenerate aus **Ionenaustauschern** anfallen, soweit diese eingesetzt und vor Ort regeneriert werden.

2.1.2.5 Verarbeitung von Mineralfasern

Bei der Verarbeitung von **Textilglasfasern** werden Schlichten eingesetzt, die unterschiedliche organische Verbindungen (natürliche oder synthetische Stoffe) enthalten. Diese verursachen eine unterschiedlich hohe CSB-Belastung des Abwassers. Während Naturschlichten im Allgemeinen gut abbaubar sind, können synthetische Schlichten schlechtere Abbaueigenschaften aufweisen. Daneben können verschiedene Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Emulgatoren, Netzmittel, Weichmacher, Bin-

Nur für den Dienstgebrauch

demittel, Gleitmittel, Filmbildner und Haftmittel sowie Fungizide enthalten sein, die gegebenenfalls abbauhemmend wirken.

Das Abwasser aus der **Mattenherstellung** mit Flüssigbindern ist mit Harz (CSB) und Glasfasern (absetzbare Stoffe) belastet.

Beim Aufsprühen des Bindemittels auf **Mineralwolle** fällt Abwasser an, das Faserreststoffe (absetzbare Stoffe) und Bindemittel meist in Form von Harzen (CSB) enthält.

2.1.2.6 Sonstige Nachbehandlungen

Waschanlagen von Spezialgläsern enthalten zum Lösen von Schutzlacken und zum Trocknen organische Lösemittel (halogenierte Kohlenwasserstoffe). Diese dürfen nicht in das Abwasser gelangen, sondern sind nach den Vorschriften des Abfallrechts zu entsorgen. Eine alternative Reinigungsmöglichkeit bieten bei einer entsprechenden Grobvorreinigung z.B. das Ultraschallbad und/oder alkalische Bäder.

2.2 Abwasservermeidungsmaßnahmen und Abwasserbehandlungsverfahren

2.2.1 Maßnahmen zur Abwasservermeidung

2.2.1.1 Formgebung von Glas

Bei der Herstellung von **Behälter-, Flach- und Spezialglas** kann auf den Einsatz von mineralölhaltigen Kühlschmierstoffen verzichtet werden. Es stehen Luft-Öl-Gemische und biologisch leicht abbaubare Mittel zur Verfügung. Die Möglichkeit zur geschlossenen Kreislaufführung ist zu prüfen.

Rinnen und Formen können so geschmiert werden, dass die Schmiermittel nicht ins Abwasser gelangen. Für die Reinigung stehen halogenkohlenwasserstofffreie organische Lösemittel zur Verfügung. Wässrige Reinigungsmittel können im Kreislauf geführt werden.

Die Schmiermittelkreisläufe der Hochleistungsmaschinen sind so zu warten, dass auch bei Reparaturen und Störungen keine oder nur wenig Schmierstoffe ins Abwasser gelangen.

2.2.1.2 Mechanische Bearbeitung

Das Abwasser aus der mechanischen Bearbeitung in den Bereichen Bleiglas, Spezialglas, optisches Glas und Flachglas ist im Kreislauf zu führen, soweit es nicht beim Betrieb von Handschleifgeräten anfällt. Abwasser darf nur eingeleitet werden, soweit es bei geschlossener Kreislaufführung durch Verschleppung und Verspritzung oder bei der vollständigen Erneuerung des Kreislaufs anlässlich von längeren Betriebsstillständen, Wartung, Reinigung und Produktionsumstellungen unabdingbar ist oder bei Abspreng- und Schleifmaschinen eine Kreislaufführung wegen schädlicher Auswirkungen auf die Maschinen nicht möglich ist.

Nur für den Dienstgebrauch

Soweit Abwasser im Kreislauf geführt wird, können die Verluste durch Verschleppen und Verspritzen z.B. durch folgende Maßnahmen vermindert werden: geschlossene Maschinen, Zuführung des Kühlwassers unter nicht zu hohem Druck.

Bei der Kreislaufführung von Kühlschmieremulsionen oder Poliersuspensionen werden zur Standzeitverlängerung der Abrieb aus der Bearbeitung mittels Zentrifugen oder durch einfache Sedimentation abgetrennt.

2.2.1.3 Chemische Oberflächenbehandlung

Bei der chemischen Oberflächenbehandlung in den Bereichen Bleiglas, Spezialglas, optisches Glas darf aus der Abgaswäsche kein Abwasser anfallen. Daher wird das Waschwasser aus der Abluftwäsche aufkonzentriert und an den Chemikalienlieferanten zurückgegeben.

2.2.2 Maßnahmen zur Abwasserbehandlung

2.2.2.1 Formgebung von Glas

Bei der Herstellung von **Behälter-, Flach- oder Spezialglas** können die vorgegebenen Anforderungen in der Regel durch mechanische Verfahren (Absetzbecken, Leichtflüssigkeitsabscheider) eingehalten werden.

Das mit Schlichte belastete Abwasser bei **Mineralfasern** bedarf einer biologischen Behandlung.

Lichtleitfaser

Das Waschwasser aus der Abluftreinigung wird neutralisiert und wiederverwendet. Das Waschwasser des Rohlings bedarf keiner Behandlung.

2.2.2.2 Mechanische Bearbeitung

Schleifen, Bohren, Sägen, mechanisches Polieren

Das bei der mechanischen Bearbeitung entstandene Abwasser enthält einen hohen Anteil an Sedimenten. Im Wesentlichen sind das Schleifmittelreste und Glasabrieb. Aus dem Abwasser müssen die Feststoffe und Metalle (wie Arsen, Antimon, Barium und Blei) weitestgehend entfernt werden. Die Sedimentation als einziger Behandlungsschritt ist aber meist nicht ausreichend, um die festgelegten Anforderungen sicher einhalten zu können. Zusätzlich zur Sedimentation können weitere Verfahren zum Einsatz kommen:

- Filtrationsverfahren, z.B. Sandbettfilter, Ultrafiltration,
- Fällung und Flockung
  Blei wird durch Zugabe von Kohlendioxid und Flockungsmittel als Bleicarbonat gefällt. Anschließend können Arsen und Antimon durch Fällung mit Eisen- und Aluminiumhydroxid entfernt werden. Die Fällungsschlämme sowie die abfiltrierbaren Stoffe (Glasabrieb) können durch Absetzbecken oder Filterpressen aus dem

Nur für den Dienstgebrauch

Abwasser entfernt werden. Bei der Fällung wird gleichzeitig der CSB-Gehalt des Abwassers gesenkt. Eine Einstellung des pH-Wertes kann notwendig werden.

- Ionenaustauscher.

In Kreislaufanlagen kommen noch Injektoren für Wasserstoffperoxid oder UV-Lampen zur Oxidation organischer Verbindungen zur Anwendung.

Schleifwasser, das Silber- und Kupferabrieb aus der Spiegelherstellung enthält, kann durch Filtration behandelt werden.

2.2.2.3 Chemische Oberflächenbehandlung

Altsäuren, Wasch- und Spülwasser sowie die Filtrate aus den Filterpressen werden gemeinsam gesammelt und behandelt. Schwermetalle werden durch Fällung/Flockung bei geeignetem pH-Wert behandelt. Eine mehrstufige Behandlung kann notwendig sein. Die Anforderung bezüglich Arsen kann durch eine zweistufige Fällung und einen basischen Ionenaustauscher erreicht werden.

2.2.2.4 Verspiegeln von Glas

Spül- und Waschwasser wird durch Fällungsfiltration gegebenenfalls unter Zusatz von Flockungshilfsmitteln behandelt.

Zur selektiven Entfernung von **Silber- und Kupferionen** werden Ionenaustauscher eingesetzt. Bei innerbetrieblicher Regeneration der Ionenaustauscherharze müssen die Regenerate behandelt werden.

2.2.2.5 Verarbeitung von Mineralfasern

Das belastete Abwasser aus der Verarbeitung von **Textilglasfasern** kann durch Sedimentation von Feststoffen befreit werden. Die durch die Schlichten bzw. Binder hervorgerufene organische Belastung kann durch eine biologische Behandlung, gegebenenfalls unter Zugabe von Adsorptionsmitteln, reduziert werden. Unter Umständen sind bei der Verwendung schwer abbaubarer Schlichten weitere Behandlungsmaßnahmen (wie Ultrafiltration) notwendig.

2.2.2.6 Sonstige Nachbehandlungen

Bei der Herstellung von Spezialgläsern, vor allem im Bereich Optik, kann die organische Belastung des Abwassers durch eine biologische Behandlung verringert werden.

2.3 Abfallverwertung und Abfallbeseitigung

In der Glasindustrie fallen im Produktionsprozess Stoffe wie Gemengereste, Glasscherben, Filterstäube, Schleifschlämme, Filterschlämme, Ofenausbruch und Glasfa-

Nur für den Dienstgebrauch

serreste (bei Endlosglasfasern und Mineralwolle) an. Diese Stoffe werden nach Möglichkeit dem Schmelzprozess unmittelbar wieder zugegeben. Insbesondere in der Behälterglasindustrie müssen Reststoffe nur in geringem Umfang einer externen Abfallverwertung oder Abfallbeseitigung zugeführt werden. Bei der Flachglasherstellung werden vor allem die sulfathaltigen Filterstäube, Glasbruch und Verschnittreste aus der Konfektionierung von Flachglas als Rohstoff verwendet. In den anderen Produktsparten sind die Möglichkeiten zur Rückführung der o. a. Reststoffe eingeschränkt. Art und Menge der zur Verwertung oder Beseitigung anfallenden Abfälle hängen unter anderem von den Produktionsbedingungen, von der geforderten Produktqualität und dem Verschmutzungsgrad der Reststoffe ab. Insbesondere in der Spezialglas-, Wirtschaftsglas- und Glasfaserindustrie ist mit einem deutlich höheren Anfall an Abfällen zu rechnen, die aber häufig außerhalb der Glasindustrie zum Beispiel in der Baustoffindustrie verwertet werden können.

Schlämme aus der mechanischen Bearbeitung bestehen hauptsächlich aus feinstem Glasabrieb sowie geringen Mengen von Zusatzstoffen aus dem Schleifwasser (Kühlschmierstoffe) oder aus Fällungsprodukten (in der Bleikristall- und Kristallglasindustrie, z.B. Bleicarbonat, Eisenarsenat, Eisenantimonat) bzw. Behandlungschemikalien (z.B. Fällungsmittel, Fällungshilfsmittel) aus der Abwasserbehandlung. Die Möglichkeit einer Verwertung sollte geprüft werden.

Bei der Behandlung des Abwassers aus der chemischen Oberflächenbehandlung fallen, je nach vorhandenen Abwasserinhaltsstoffen, unterschiedliche Schlämme an.

Bei der mechanischen Bearbeitung und chemischen Oberflächenbehandlung ist eine getrennte Behandlung von bleihaltigem Abwasser anzustreben, um die Menge des mit Blei belasteten Neutralisationsschlammes zu minimieren.

Die bei der Vorreinigung der zu verspiegelnden Glasflächen verwendeten Reinigungsmittel können wieder eingesetzt werden. Bei der Behandlung des Abwassers aus der Versilberung und Verkupferung fallen kupfer- und silberhaltige Schlämme sowie Regenerate an, die verwertet werden können.

Die in den Abgaswäschern anfallende Säure wird an den Chemikalienlieferanten zurückgegeben. Feste Rückstände fallen dabei nicht an.

Faserreste aus der Verarbeitung von Textilfasern und Mineralwolle können zum Teil wiederverwendet werden. Die sonstigen Reststoffe sind nach den abfallrechtlichen Vorschriften zu entsorgen.

Nur für den Dienstgebrauch

3 Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind

3.1 Hinweise für die Auswahl der Parameter

Wichtige Inhaltstoffe im Abwasser der Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern sind die ungelösten Stoffe. Sie werden durch den Parameter **Abfiltrierbare Stoffe** erfasst, der ein Maß für die Wirksamkeit der mechanischen Abwasserbehandlung ist. Sie sind deshalb zu begrenzen, da sie eine Vielzahl von Schadstoffen enthalten können (u. a. Schwermetalle).

Der **Chemische Sauerstoffbedarf (CSB)** ist ein Maß für die chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe. Der CSB wurde aufgenommen, weil er als Summenparameter die Beurteilung der Abbauleistung der Abwasserbehandlungsanlage ermöglicht. Er gelangt hauptsächlich über die Kühlschmierstoffe, Messerkühlschmiermittel, Schlichten und Bindemittel etc. in das Abwasser. Mit dem CSB werden auch die schwer abbaubaren organischen Stoffe erfasst. Er ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter. Zur Überwachung des Parameters CSB kann auch der Parameter Organisch gebundener Kohlenstoff (Total Organic Carbon = TOC) verwendet werden. Beide Parameter erfassen ähnliche Schadwirkungen. Die Anwendung des TOC ist von Vorteil, da er deutlich schneller und weniger aufwändig bestimmt werden kann, hierbei erheblich kleinere Arbeitsschutzrisiken bestehen und auf den Einsatz problematischer Chemikalien weitgehend verzichtet werden kann.

Die Schwermetalle **Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel und Silber** sowie **Zink, Barium, Arsen und Antimon** zählen zu den persistenten und toxischen Stoffen. Blei und Nickel zählen zu den prioritären Stoffen, Cadmium zählt zu den prioritären gefährlichen Stoffen im Sinne der Wasserrahmen-Richtlinie. Cadmium, Blei, Kupfer, Nickel und Chrom sind für die Abwasserabgabe maßgebende Parameter.

Sulfate und **Fluoride** können bei der chemischen Oberflächenbehandlung in das Abwasser gelangen und auf Wasserorganismen schädliche Wirkungen haben.

3.2 Hinweise für die Auswahl von Parametern, die gegebenenfalls im Einzelfall zusätzlich begrenzt werden sollen

Aufgrund der örtlichen Gegebenheiten, der prozessspezifischen Bedingungen oder der Einsatzstoffe kann es erforderlich sein, weitere Parameter wie Temperatur, pH-Wert sowie weitere Stoffe (z.B. Selen, Bor, Vanadium) in der wasserrechtlichen Einleitungserlaubnis zu begrenzen.

4 Anforderungen an die Abwassereinleitung

4.1 Anforderungen nach § 7a WHG

Siehe Abwasserverordnung.

4.2 Weitergehende Anforderungen

Aus Gründen des Gewässerschutzes können weitergehende Anforderungen an die Einleitung erforderlich sein. In diesem Fall müssen durch geeignete Maßnahmen ge-

Nur für den Dienstgebrauch

ringere Schadstofffrachten erreicht werden, zum Beispiel durch Hinzufügen einer weiteren Reinigungsstufe.

4.3 Alternative anlagenbezogene Anforderungen und Überwachungsregelungen

Bei Einleitungen von weniger als 8 m^3 Abwasser je Tag aus der mechanischen Bearbeitung im Bereich Bleiglas, Spezialglas, optisches Glas und Flachglas gelten die Anforderungen an Arsen, Antimon, Barium, Blei, Kupfer, Nickel, Chrom gesamt, Cadmium und die abfiltrierbaren Stoffe auch als eingehalten, wenn eine durch eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung oder nach Landesrecht zugelassene Abwasserbehandlungsanlage eingebaut und betrieben, regelmäßig entsprechend der Zulassung gewartet sowie vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen von nicht länger als 5 Jahren nach Landesrecht auf ihren ordnungsgemäßen Zustand überprüft wird.

4.4 Berücksichtigung internationaler und supranationaler Regelungen

Die Richtlinie des Rates vom 26.09.1983 betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmiumableitungen (83/514/EWG) legt Grenzwerte für die Emission von Cadmium fest. Die in den vorliegenden Hinweisen und Erläuterungen beschriebenen Techniken für den Bereich der Herstellung und Verarbeitung von Glas berücksichtigen diese Anforderungen.

Die Richtlinie 2008/1/EG des Rates vom 15. Januar 2008 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) legt integrierte, medienübergreifende Regelungen für die Genehmigungsverfahren für bestimmte industrielle Tätigkeiten und Anlagen fest. Zu den im Anhang I der Richtlinie festgelegten Tätigkeiten und Anlagen gehören auch Anlagen zur Herstellung von Glas- und Glasfasern mit einer Schmelzkapazität von über 20 t Glas pro Tag. Die Mitgliedstaaten haben sicherzustellen, dass die der Richtlinie unterfallenden Anlagen gemäß den besten verfügbaren Techniken (BVT) - in Deutschland nach dem Stand der Technik - genehmigt und betrieben werden. Zu den besten verfügbaren Techniken werden von der EU-Kommission Beschreibungen herausgegeben (BAT-Reference Documents - BREF). Die in den vorliegenden Hinweisen und Erläuterungen beschriebenen Techniken entsprechen den besten verfügbaren Techniken des BREF-Dokuments „Best Available Techniques for the Glass Manufacturing Industry“ vom Oktober 2000.

Die Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie) ist am 21. November 2001 in Kraft getreten (ABl. EG vom 15.12.2001 Nr. L 331 S. 1). Damit sind prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe als Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) festgelegt worden. Nach Artikel 16 festzulegende Strategien gegen die Wasserverschmutzung werden vom Europäischen Parlament und dem Rat festgelegt. Dies betrifft Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung der prioritären Stoffe sowie zur Beendigung oder schrittweisen Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten prioritärer gefährlicher Stoffe. Der Zeitplan für die Beendigung der Emissionen der prioritären gefährlichen Stoffe darf nach Verabschiedung ent-

Nur für den Dienstgebrauch

sprechender Maßnahmen durch den Rat und das Parlament auf europäischer Ebene 20 Jahre nicht überschreiten. Für prioritäre Stoffe zielen die Maßnahmen auf eine schrittweise Reduzierung ab. Von der Liste der prioritären Stoffe des Anhangs X der Wasserrahmenrichtlinie sind für folgende Stoffe Regelungen enthalten:

- Nickel und Blei als prioritäre Stoffe,
- Cadmium als prioritärer gefährlicher Stoff.

In der HELCOM-Empfehlung (Helsinki Commission) 14/3 vom 3. Februar 1993 sind für die Abwassereinleitungen aus Glasschmelzanlagen Regelungen für die Konzentrationen an Blei, Arsen, Antimon und Fluoride enthalten. Die in den vorliegenden Hinweisen und Erläuterungen beschriebenen Techniken entsprechen diesen Empfehlungen.

5 Übergangsregelungen und –fristen (§ 7a Abs. 3 WHG)

Soweit die Anforderungen noch nicht eingehalten sind, erscheint für die Errichtung oder Erweiterung von Abwasserbehandlungsanlagen unter Berücksichtigung der Planungs- und Ausführungszeiten ein Zeitraum bis zu drei Jahren angemessen. Bei IVU-Anlagen entsprechend Anhang I der IVU-Richtlinie musste der Stand der Technik bis spätestens 30. Oktober 2007 realisiert sein.

6 Hinweise zur Fortschreibung

Der Anhang 41 ist fortzuschreiben, sobald erkennbar ist, dass sich der Stand der Technik geändert hat oder die Überwachungsergebnisse eine Anpassung rechtfertigen.

7 Literatur

Abwasserrecht, 3. Auflage, Bundesanzeiger-Verlag, Köln, ISBN 3-89817-285-6

Scholze H., Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften Springer Verlag, Berlin 1988

Trier, W., Glas Chemische Technologie, Bd. 3, Anorganische Technologie II (4. Auflage) S. 98 - 158 Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983

Kaiser, A., Fluorsulfuric acid as a raw material of the acid polishing process Glastech. Ber. 62 (1989) S. 127 - 134

Hutter, F. und Szillus, B., Entfernung von Arsen aus Schleifereiwässern der Glasindustrie Forschungsbericht 102 07 001/06 des Umweltbundesamtes, Berlin 1986

Nur für den Dienstgebrauch

Kappel, J.; Bischof, J. und Kaiser, A., Untersuchungen zur Entfernung von Arsen aus Abwässern der Glasindustrie Forschungsbericht 102 06 337 des Umweltbundesamtes, Berlin 1989

Bischof, J. und Kappel, J., Entwicklung eines Prototyps zur Entfernung von Arsen und Blei aus Abwässern glasbearbeitender Kleinbetriebe Forschungsvorhaben im Auftrag des Bayer. Staatsministeriums des Innern, München 1989

Bischof, J.; Hutter, F.; Kaiser, A.; Kappel, J. und Schmidt, H., Entwicklungsstand der Abreinigung von Arsen und Antimon aus Betriebswässern der Glasindustrie Kurzreferate zur 63. Glastechnischen Tagung, Stuttgart 1989

Reference Document on Best Available Techniques in the Glas Manufacturing Industry, October 2000, European IPPC Bureau, Sevilla (zu beziehen über http://eippcb.jrc.es und www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm).

Abschlussbericht zum BMBF- Vorhaben „Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen, Teilvorhaben 12: Säurepolieren von Bleikristall- und Kristallglas“; Projektträger Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Förderkennzeichen 01 ZH 9406, 2001

VDI Richtlinie 2578 „Emissionsminderung Glashütten“, November 1999, Beuth Verlag, 10772 Berlin

Abfallverzeichnis-Verordnung vom 10. Dezember 2001 (BGBl. I S. 3379), zuletzt geändert durch Artikel 7 des Gesetzes vom 15. Juli 2006 (BGBl. I S. 1619)

Musterverwaltungsvorschrift des LAI zur Vermeidung und Verwertung von Reststoffen nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG bei Anlagen nach Nr. 2.8 des Anhangs zur 4. BImSchV (Anlagen zur Herstellung von Glas) 3/94

Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band VII: Industrieabwässer mit anorganischen Inhaltsstoffen. Herausgeber: Abwassertechnische Vereinigung e. V., St. Augustin, Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, Berlin.

Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, "Handbuch zum richtigen Umgang mit dem Europäischen Abfallverzeichnis 2001/118/EG" Teil A, Stuttgart/Fellbach, Februar 2003

Nur für den Dienstgebrauch

8 Erarbeitung der Grundlagen

Die Grundlagen für die Hinweise und Erläuterungen des Anhangs 41 wurden in einer Arbeitsgruppe von Behörden und Industrievertretern unter Leitung von Herrn R. Schmid (Regierung der Oberpfalz, Regensburg) erarbeitet und durch Frau S. Leuthold (Umweltbundesamt Dessau) aktualisiert.