

**CZĘŚĆ C**  
**Cynkowanie nieciągłe**

## C.1 CYNKOWANIE NIECIĄGŁE - INFORMACJE OGÓLNE

Cynkowanie jest usługową dziedziną przemysłu oferującą cynkowe pokrycia antykorozyjne producentom wyrobów stalowych lub ich użytkownikom. W działalności tego sektora istotny jest krótki okres oczekiwania na realizację zamówienia oraz szybka realizacja pakietu zamówień, co pozwala na świadczenie lepszych usług dla klientów. Pewne znaczenie mają także problemy związane z usytuowaniem zakładów, dlatego też zwykle lokalizowane są one blisko rynków zapotrzebowania na tego rodzaju usługi. W konsekwencji w przemyśle tym tworzy się relatywnie dużą ilość zakładów obsługujących regionalne rynki, co pozwala na zminimalizowanie kosztów związanych z lokalizacją i podwyższenie efektywności ekonomicznej. Tylko niewielu wyspecjalizowanych producentów gotowych jest transportować pewien rodzaj wyrobów na dalsze odległości, choć pozwalałoby im to na wykorzystanie wiedzy specjalistycznej i możliwości zakładu. Możliwości te są obecnie ograniczone. W całej Unii Europejskiej rozrzuconych jest około 600 ocynkowni, zatrudniających około 30000 pracowników, jak podaje

Tabela .

Państwo Członkowskie	Ilość zakładów w 1997	Stal cynkowana [ t/r]
Austria	17	132916
Belgia	22	263268
Dania	17	122500
Finlandia	19	73360
Francja	69	690105
Niemcy	185	1428610
Grecja	4	brak danych
Włochy	74	810716
Luksemburg	1	brak danych
Holandia	21	242717
Portugalia	9	42368
Hiszpania	35	314509
Szwecja	34	120000
Zjednoczone Królestwo WB i IP	88	738928
<b>Razem:</b>	<b>595</b>	<b>4979997</b>
Uwaga : źródło informacji [EGGA5/98], [EGGA/99]		

### Tabela C.1-1 Ocynkownie w Unii Europejskiej

Zużycie cynku przez ocynkownie w UE (wyłączając Grecję i Luksemburg) wyniosło w 1997 r. 381188 t. Krajem dysponującym największym potencjałem w zakresie cynkowania są Niemcy wykonujące 27,5 % produkcji UE, następne miejsca zajmują Włochy z produkcją 15,6 %, Zjednoczone Królestwo/ Irlandia z 14,2 % i Francja z 13,3%. [EGGA/99]

W ostatnich latach zapotrzebowanie na stal ocynkowaną wzrastało szybciej niż poprzednio. Podział zużycia wyrobów ocynkowanych w odniesieniu do różnych gałęzi gospodarki podany jest w tabela C.1-2.

Odbiorcy	Zużycie [t]	Udział [%]
<b>Budownictwo</b>	2022886	39,0
<b>Infrastruktura i autostrady</b>	832634	16,1
<b>Linie energetyczne</b>	531042	10,2
<b>Rolnictwo</b>	524586	10,1
<b>Transport</b>	308786	6,0
<b>Elementy złączone</b>	254056	4,9
<b>Inne</b>	712264	13,7
<b>Razem</b>	<b>5186254</b>	<b>100,0</b>
Uwaga źródło informacji: [EGGA/99];		

**Tabela C.1-2: Podział rynku stali ocynkowanej**

Szacunkowo, roczne obroty w tym przemyśle wynoszą 1800 milionów euro. Zdolności produkcyjne najbardziej ekonomicznie pracujących zakładów związane są z wielkością obrabianych wyrobów stalowych oraz z popytem na dostępnym rynku zbytu. Większość zakładów tego sektora to zakłady małe lub średnie finansowane przez kapitał prywatny. Włączenie tego sektora do sektora produkcji cynku lub produkcji wyrobów stalowych jest mało prawdopodobne. Około połowa europejskich zdolności produkcyjnych jest w rękach przemysłowców posiadających jeden lub dwa zakłady. W niektórych Państwach Członkowskich powstały większe spółki posiadające do 20 zakładów. Niezależnie od tego, ze względu na obsługę rynków regionalnych, zakłady posiadane przez te grupy są bardzo rozrzucone, a możliwości koncentracji zdolności produkcyjnej są ograniczone. [EGGA5/98]

W ostatnich latach koszty wejścia na rynek bardzo wzrosły, co wynika z większego angażowania kapitału na wprowadzanie nowych technologii i z zaostrzonych wymagań ochrony środowiska. Odstrasza to producentów liczących na krótkotrwałą produkcję i oferujących niską jakość. Z drugiej strony, sektor jest bardzo konkurencyjny, zarówno jeśli chodzi o ceny, jak i jakość usług. [EGGA5/98]

Generalnie rzecz biorąc sektor ten odnosi umiarkowane sukcesy ekonomiczne, choć czasami zmuszony jest działać pod presją cen, wynikającą z nadmiaru mocy produkcyjnych na niektórych rynkach i wahań cen cynku.

Znacząca część inwestycji w ostatnich czasach związana była z działaniami na rzecz ograniczania emitowanych czynników. Proces cynkowania ogniowego powoduje wzrost ilości ścieków i produktów ubocznych zawierających cynk (żużli i popiołów). Wykorzystywane są one w innych gałęziach przemysłu jako materiał wsadowy, z którego odzyskiwany jest cenny cynk. Wody odpadowe zawierające cynk są poddawane obróbce, prowadzącej do odzyskania metalu przed odprowadzeniem bezpośrednio na miejscu w zakładzie albo są przekazywane wyspecjalizowanym firmom w celu prowadzenia obróbki, mającej na celu odzysk metalu. [EGGA5/98]

## C.2 PROCESY I TECHNOLOGIE STOSOWANE W CYNKOWANIU NIECIĄGLYM

### C.2.1 Cynkowanie ogniowe nieciągłe (partiami) – informacje

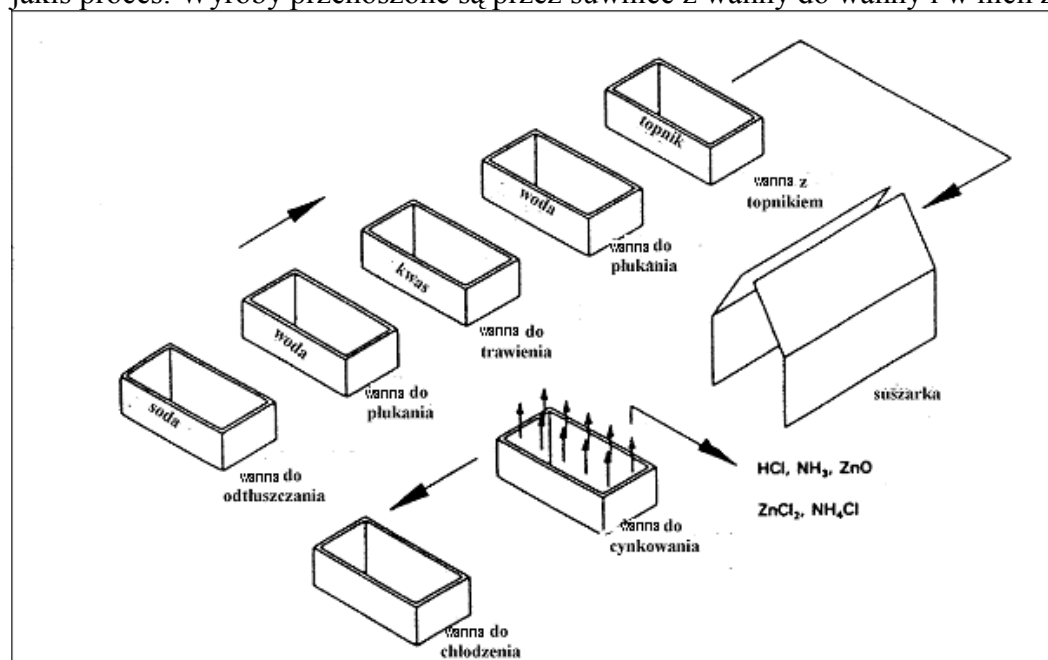
Cynkowanie ogniowe jest procesem zabezpieczającym przed korozją wyroby z żelaza i stali przez pokrycie ich cynkiem. Przeważającą część cynkowania ogniowego stanowi cynkowanie usługowe zwane też po prostu cynkowaniem, w którym procesowi cynkowania poddawane jest wiele różnych wyrobów dla różnych klientów. Wymiary wyrobów, ich ilość oraz przeznaczenie mogą być znacząco różne. Cynkowanie rur o dużych i małych średnicach prowadzone jest w wyspecjalizowanych zakładach, zwykle jako proces w pełni zautomatyzowany lub półautomatyczny i nie odnosi się do niego określenie cynkowanie usługowe.

Przedmioty pokrywane w ocynkowniach specjalizujących się w cynkowaniu partiami (nieciągłym), to wyroby stalowe, takie jak gwoździe, śruby i inne bardzo małe przedmioty (np. małe kratownice), elementy konstrukcji, elementy budowlane, lekkie słupki i wiele innych. Czasami w starszych zakładach również rury są cynkowane partiami. Cynkowane wyroby stalowe są stosowane w budownictwie, transporcie, rolnictwie, przesyłaniu energii i wszędzie tam, gdzie długotrwała ochrona przed korozją ma zasadnicze znaczenie. [EGGA5/98]

Na poniższym rysunku przedstawiono kolejność operacji w procesie cynkowania partiami, na który składają się zwykle następujące etapy:

- Odtłuszczenie
- Trawienie
- Nakładanie topnika
- Cynkowanie (pokrywanie roztopionym metalem)
- Wykańczanie

Ocynkownia składa się z szeregu wanień, w których prowadzona jest obróbka lub odbywa się jakiś proces. Wyroby przenoszone są przez suwnice z wanny do wanny i w nich zanurzone.



Rysunek C.2-1: Przebieg procesu w typowej ocynkowni

**[Galva94-1]**

Istnieją dwa podstawowe układy ocynkowni różniące się konstrukcją tej części, w której prowadzona jest wstępna obróbka - otwarta lub zamknięta.

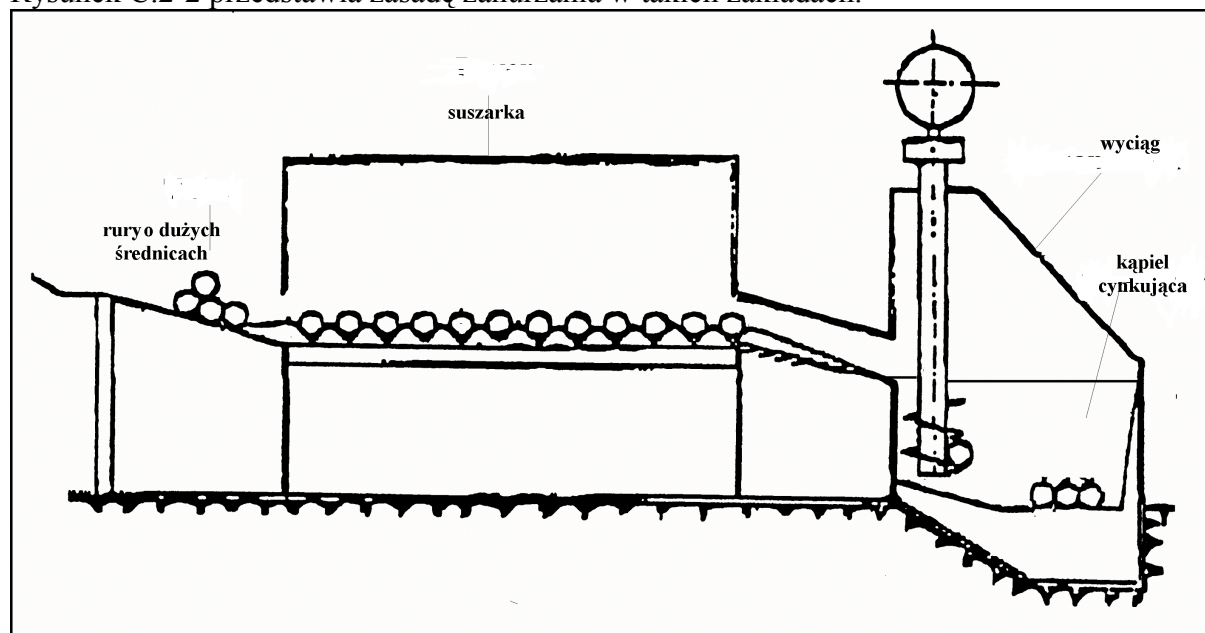
W ocynkowniach z otwartą obróbką wstępną wanny do wstępnej obróbki i do innych procesów zlokalizowane są w jednej nawie. W tym przypadku, w celu uniknięcia emisji par kwasu i związanej z tym korozji instalacji, temperatura roztworu w wannach trawialniczych równa jest temperaturze otoczenia.

W ocynkowniach, ze wspomnianą wcześniej szczelnie zamkniętą obróbką wstępną, trawienie prowadzone jest w podwyższonych temperaturach, ilość wanien trawialniczych jest mniejsza, a czas trawienia krótszy. Opary wydobywające się z wanien trawialniczych są zbierane i niekiedy oczyszczane w odpowiednich urządzeniach oczyszczających.

W przypadkach specjalnych zastosowań wanna do cynkowania może pracować w podwyższonej temperaturze, wówczas zamiast wanien stalowych stosowane są wanny z wymurówką ceramiczną. Ta odmiana procesu znana jest pod nazwą cynkowania wysokotemperaturowego.

Cynkowaniem rur o dużych średnicach zajmują się wyspecjalizowane zakłady, w których proces nanoszenia powłoki odbywa się w sposób półautomatyczny. Przenoszenie rur w tych zakładach jest częściowo lub całkowicie zautomatyzowane.

Rysunek C.2-2 przedstawia zasadę zanurzania w takich zakładach.



**Rysunek C.2-2: Zasada cynkowania rur o dużych średnicach**

**[Welzel]**

Operacje wstępne są takie same jak przy normalnym cynkowaniu, ale po naniesieniu powłoki nadmiar cynku jest usuwany z zewnętrznej powierzchni rur przez zdmuchiwanie sprężonym powietrzem. Nadmiar cynku z wnętrza rur jest usuwany strumieniem wody pod ciśnieniem.

Chociaż zasadnicze założenia technologiczne pozostają niezmienione od 150 lat, wprowadzane są drobne zmiany oraz ulepszenia, mające głównie na celu poprawę jakości powłoki na wyrobach stalowych. Prowadzone były również badania związane z dodawaniem V (wanad) i Ti (tytan) do roztopionej kąpeli cynku i nad opracowaniem powłok cynkowo-

cynowych. Technigalva to technologia kąpeli cynku z dodatkiem około 0,03 do 0,08 % Ni (niklu), która od pewnego czasu znajduje zastosowanie w przemyśle na pełną skalę. Zinkopal (alu-cynk) to powłoka cynkowo-aluminowa stosowana do pokrywania małych przedmiotów. Została ona opracowana w Niemczech, gdzie pracuje jeden zakład wykonujący takie pokrycia. [Galva-97-1], [Com EGGA]

### **C.2.2 Dostawa materiałów i składowanie materiałów wsadowych**

Cynk dostarczany jest w formie gąsek i składowany w pobliżu miejsca, gdzie odbywa się cynkowanie. Chemikalia, głównie 28 % HCl do kadzi trawialniczych, dostarczany w pojemnikach plastikowych lub szklanych, dowożone są transportem drogowym i składowane zgodnie z wytycznymi producenta. Inne czynniki, takie jak dodatki przeciw mgielne czy roztwory do przygotowywania kąpeli odtłuszczających, dostarczane są w beczkach i składowane zgodnie z wytycznymi producenta. Wyroby do powlekania, na które składa się szeroki wachlarz wyrobów stalowych, dostarczane są do zakładu transportem drogowym i rozładowywane przy pomocy wózków widłowych lub suwnic. [EGGA5/98]

### C.2.3 Przygotowanie wsadu

To, czy wyroby nadają się do cynkowania sprawdzane jest przed rozpoczęciem procesu. Odlewy stalowe i żeliwne oraz niektóre wyroby gwintowane czyszczone są przez śrutowanie przed trawieniem. Wyroby podlegające procesowi cynkowania są przymocowywane do odpowiednich uchwytów lub trawers przy pomocy haków lub drutu stalowego i tak przymocowane przechodzą cały proces. Elementy mocujące i inne małe przedmioty ładowane są do perforowanych koszy, które następnie przymocowywane są do uchwytów. [EGGA5/98]

### C.2.4 Odtłuszczenie

W celu zagwarantowania zadowalającego cynkowania i zwiększenia możliwości filtracyjnych separatorów stosowane jest odtłuszczenie, które ma na celu usunięcie śladów emulsji i smarów z powierzchni wyrobów stalowych. Zwykle odbywa się to przez stosowanie alkalicznych kąpeli odtłuszczających. Kąpiele te zawierają zwykle substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty), usuwające z powierzchni wyrobów stalowych olej i smar przez ich zemulgowanie. Powstające w rezultacie nietrwale emulsje wypływają na powierzchnię wanny i mogą być usunięte przez grawitacyjne separatory, zgarniacze, mikro lub ultrafiltrację itp.

Stężenie, temperatura kąpeli oraz czas zanurzenia odtłuszczanych przedmiotów decydują o skuteczności odtłuszczenia. Normalnie zakres temperatur dla pośrednio ogrzewanych kąpeli odtłuszczających wynosi 30 - 70 °C, choć niekiedy stosowane jest gorące odtłuszczenie w temperaturze około 85 °C. Kąpiel to roztwór wodorotlenku sodu (1 - 10 %) i innych alkalicznych odczynników, takich jak techniczny węgiel sodowy, krzemian sodu, skondensowane fosforany alkaliczne, boraks, specjalne substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty), czynniki emulgujące i czynniki dyspergujące.

Alternatywnym sposobem jest odtłuszczenie kwasowe. Kąpiel odtłuszczająca składa się z rozcieńczonych mocnych kwasów nieorganicznych, takich jak kwas solny lub fosforowy z dodatkami. Dodatki te powodują powstawanie trwałych emulsji, które utrudniają konserwację kąpeli przez utrudnianie zgarniania, rozdzielania, odwirowywania lub ultrafiltracji. [ABAG]

Gdy odtłuszczenie jest pominięte lub niedokładnie odtłuszczone wyroby są wprowadzone do procesu cynkowania, istnieje niebezpieczeństwo wprowadzenia organicznych zanieczyszczeń do kolejnych faz procesu. Może to prowadzić do ich odparowywania podczas zanurzania w wannie do cynkowania. Zanieczyszczenia organiczne w gazach odprowadzanych z kadzi cynkującej prowadzą do problemów eksploatacyjnych z filtrami (zatykanie itp.) i utrudniają lub uniemożliwiają recykling wytrączanych pyłów. [EGGA5/98], [ABAG]

Odtłuszczenie może być pomijane tylko wtedy, gdy materiał wsadowy jest całkowicie wolny od oleju, co w praktyce cynkowania partiami jest raczej wyjątkiem niż regułą.

Po odtłuszczeniu konieczne jest płukanie, zapobiegające przenoszeniu czynników myjących, co może skracać czas eksploatacji kąpeli trawiącej i zmniejszać możliwość jej oczyszczenia i ponownego użycia.

### C.2.5 Trawienie

W celu usunięcia naskórka odlewniczego, naskórka walcowniczego i zgorzeliny wyroby trawione są w rozcieńczonym kwasie solnym. Ocynkownie dysponują zwykle zestawem wanien trawialniczych z kwasem o różnym stężeniu od 2 do 16%, normalnie, gdy kąpiel jest



świeżo przygotowana stężenie wynosi 12 do 16 %.W celu zabezpieczenia wyrobów stalowych przed przetrwaniem, szczególnie jeśli trawione są wyroby ze stali o wysokiej wytrzymałości, i w celu ochrony wanny trawialniczej, do kąpeli dodawane są inhibitory (np. heksametylenotetramina). [EGGA5/98], [ABAG], [Com EGGA]

W trakcie eksploatacji w roztworze trawialniczym wzrasta zawartość żelaza, podczas gdy zawartość wolnego kwasu maleje, powodując konieczność dodawania od czasu do czasu świeżego kwasu dla przywrócenia własności kąpeli. Chlorki żelaza (II-dwuwartościowego) mają ograniczoną rozpuszczalność w HCl. Gdy zdolność rozpuszczania chlorku zostanie wyczerpana (stężenie chlorku osiąga maksimum) trawienie ustaje. Zwykle kąpiel trawiąca powinna być wymieniona wcześniej, przy niższym stężeniu  $\text{FeCl}_2$ . Stężenie, przy którym winna nastąpić wymiana kąpeli określana jest na 170g  $\text{FeCl}_2$ /l (=75 g  $\text{Fe}^{2+}$ /l) i 100 do 120 g Fe/l. [EGGA5/98], [ABAG],[Com EGGA], [Com Dania]

Podwyższenie temperatury kąpeli umożliwia jej użytkowanie przy relatywnie wyższej zawartości  $\text{FeCl}_2$  - np. 175 do 200 g/l przy temperaturze 35°C. Jednocześnie powoduje to zwiększenie emisji do powietrza.[Com2 EGGA]

Czasami ocynkownie odłuszczaają z resztek oleju wyroby poddawane cynkowaniu w wannach trawialniczych. Tego rodzaju praktyka może prowadzić do wydłużenia czasu trawienia, wzrostu ilości odprowadzanego, zużytego roztworu trawiącego na tonę wytrawionych wyrobów i wzrostu zużycia cynku. Tej praktyki nie można uznać za przyjazną dla środowiska.

Trawienie w zakładach z otwartą obróbką wstępną prowadzone jest zwykle w temperaturze otoczenia. W zakładach, w których obróbka wstępna jest przeprowadzana w wannie zamkniętej, trawienie prowadzone jest przy wyższej temperaturze roztworu trawiącego. W zależności od temperatury i stężenia kąpeli trawiącej oraz temperatury trawionych wyrobów, z wanny trawialniczej mogą być emitowane opary. Powstające i wydobywające się podczas trawienia pęcherzyki wodoru mogą unosić także kropelki kwasu. [EGGA5/98], [VDI-RL 2579]

### **C.2.6 Usuwanie powłok**

Niekiedy z pewnych wyrobów należy usunąć powłokę cynkowa. Konieczne jest to, aby usunąć źle nałożoną powłokę lub gdy taką powłokę należy nałożyć ponownie na wyroby z odnowioną powłoką. Zwykle odbywa się to przez zanurzenie w roztworze kwasu trawiącego.

Gdy trawienie i usuwanie zbędnej powłoki odbywa się w tej samej wannie, w roztworze trawiącym tworzą się chlorki żelaza i cynku. W niektórych ocynkowniach trawi się i usuwa zbędne powłoki cynku w oddzielnych wannach, tak ze względów technicznych, jak i ekonomicznych związanych z ochroną środowiska. Stwarza to możliwość ponownego wykorzystania kąpeli zawierających cynk. Zużyte roztwory zawierające cynk mogą być obrabiane na miejscu w zakładzie lub przekazywane do zewnętrznych wyspecjalizowanych zakładów w celu odzyskania cynku.

W niektórych przypadkach zużyte roztwory z wanień do usuwania zbędnych powłok przekazywane są również do neutralizacji i do zewnętrznych zakładów. [Com2 Wedge]

### **C.2.7 Płukanie**

Płukanie jest ważnym etapem procesu cynkowania. Przedłuża ono czas eksploatacji kąpeli stosowanych w procesie, zmniejsza ilość ścieków i zwiększa możliwość ponownego



wykorzystania produktów ubocznych. Wyroby stalowe, po odtłuszczeniu i trawieniu, płukane są przez zanurzenie w wannie z wodą, czasami w wodzie podgrzanej.

Możliwość przenoszenia roztworów z wanny do wanny zależy od rodzaju przenoszonego wyrobu stalowego (tj. jego zdolności do wynoszenia roztworu) i sposobu, w jaki jest przenoszony, szczególnie od czasu przetrzymywania nad wanną, z której wyrób został wyjęty, zanim zaczęło się przenoszenie. Objętość wynoszonego roztworu może się wahać od 5 do 20 l/t stali stanowiącej wsad. Wnoszenie do kąpeli trawiącej roztworu odtłuszczającego, może prowadzić do jej neutralizacji; wnoszenie kwasu i soli żelaza z kąpeli trawiącej do kąpeli topnika i następnie do wanny (w której następuje cynkowanie) może prowadzić do zwiększenia ilości żużla (twardy cynk) i wzrostu zużycia cynku. Wyniesienie 1g żelaza skutkuje 25 gramami twardego cynku. [Com EGGA], [ABAG], [Com2 EGGA]

Woda płuczająca może być wykorzystana do przygotowywania świeżej kąpeli trawiącej lub odtłuszczającej i jest to sposób recyklingu (ponownego wykorzystywania wody), jak i zmniejszenia ilości odprowadzanych wód odpadowych (ścieków).

### C.2.8 Nakładanie topnika

Zadaniem topnika jest umożliwienie zwilżenia powierzchni stali przez ciekły cynk. Jest to koniecznym warunkiem cynkowania, jak również warunkiem dodatkowego oczyszczania powierzchni podczas powlekania ogniowego przez znajdujący się w topniku chlorek amonu. W temperaturze powyżej 200 °C chlorek amonu rozpada się tworząc  $\text{NH}_3$  (amoniak) i  $\text{HCl}$  (kwas solny), który powoduje dodatkowe trawienie. [EGGA5/98], [ABAG]

Nakładanie topnika prowadzone jest w dwojaki sposób: na sucho lub na mokro.

Przy suchym nakładaniu topnika wyroby stalowe zanurzane są w wodnym roztworze chlorku cynku i chlorku amonu, utrzymywanym w temperaturze 40 - 80 °C. Stosowanie zimnych kąpeli jest możliwe, ale zmniejszona zostaje wówczas możliwość suszenia na wolnym powietrzu wyrobów po nałożeniu topnika. Typowy skład kąpeli topnika, to:

ZnCl<sub>2</sub> 150 - 300 g/l      -chlerek cynku  
 NH<sub>4</sub>Cl 150 - 300 g/l      -chlerek amonu  
 Gęstość: 1.15 – 1.30 g/ml  
 Rozpuszczone żelazo: < 2 g/l

Aby zapewnić wytrącanie jonów żelaza jako jonów trójwartościowych - w postaci wodorotlenku, pH kąpeli topnika wynosi 4,5; pH kąpeli topnika może wahać się od 1 do 5,0.

Stężenie soli topnika (łącznie chlorku cynku i chlorku amonu) i stosunek zawartości chlorku cynku do chlorku amonu są bardzo ważnymi wskaźnikami. Chlorek amonu jest bardzo dobrym składnikiem topnika, stanowiącym często 40 do 60 % wszystkich soli topnika. [Com Dania]

Chlorek amonu zapewnia szybkie schnięcie i polepsza usuwanie tlenków żelaza z powierzchni cynkowanych wyrobów, ale powoduje także powstawanie większej ilości oparów, popiołów i żużla (twardy cynk) w procesie nakładania powłoki. Gdy obróbka wstępna wsadu nie jest zadowalająca, zwiększa się zużycie chlorku amonu. Chlorek cynku powoduje utlenianie powierzchni wyrobów. Jest to szczególnie ważne, gdy czas suszenia jest długi. Reasumując, optymalne stężenie kąpeli topnika i jej skład musi być dostosowany do warunków w danym zakładzie. [Com Dania]

Zawartość żelaza w kąpeli topnika ma nadzwyczaj ważne znaczenie dla kontroli przebiegu procesu, jego ekonomiki i dla ochrony środowiska. Wysokie stężenie żelaza w kąpeli topnika (spowodowane wynoszeniem z wanny trawialniczej) będzie mieć także wpływ na jakość powłoki cynkowej. Żelazo wynoszone z kąpeli topnika do wanny z cynkiem będzie powodowało powstawanie żuźla (twardy cynk<sup>4</sup>) i może powodować zwiększanie grubości warstwy cynku na wyrobach z szeregu gatunków stali. [Com Dania]

Aby zredukować ujemne działanie chlorku amonu na środowisko w trakcie zanurzania w kąpeli, niektóre ocynkownie stosują kąpiele o "zredukowanej zdolności tworzenia oparów", w których chlorek amonu jest częściowo zastąpiony przez chlorek potasu. [ABAG]

Część wody z przylegającej warstwy topnika odparowuje po wyciągnięciu przedmiotów z kąpeli. Ilość odparowującej wody zależy od temperatury kąpeli topnika, a jeśli kąpiel jest gorąca, ilość ta będzie zależała od szybkości wyciągania (powolne wyciąganie powoduje większe odparowanie). Dalsze suszenie czasami prowadzone jest w specjalnym urządzeniu (suszarce). Czasami do pośredniego ogrzewania takiego urządzenia wykorzystywane są gazy odlotowe z kąpeli cynkowej. Często do ogrzewania tych urządzeń stosowane są także palniki pomocnicze. Suszenie przedmiotów pozwala na zmniejszenie pryskania i wytrysków cynku w trakcie ich zanurzania, co ulega dalszej poprawie, jeśli zanurzany wyrób ma zakumulowane ciepło wyniesione z suszarki - np., gdy stosowane jest podgrzewanie. [Com2 EGGA]

Niewielka ilość cynkowanych przedmiotów, ze względu na ich skomplikowane kształty, wymagające szczególnej uwagi przy nakładaniu topnika, poddawana jest alternatywnemu procesowi nakładania zwanemu nakładaniem topnika na mokro. W procesie tym topnik, w postaci warstwy roztopionej soli, pływa po powierzchni kąpeli galwanizującej. Przedmioty stalowe, które mają być cynkowane, przechodząc do kąpeli cynkującej muszą najpierw przejść przez warstwę topnika. Po wyciągnięciu z kąpeli przedmioty te muszą być oczyszczane z topnika, aby nie mieć z nim dalszego kontaktu. [EGGA5/98]

### C.2.9 Cynkowanie ogniowe

Wyroby stalowe z naniesionym topnikiem zanurzane są powoli w kąpeli cynkowej. Przy bardzo długich przedmiotach, nie mieszczących się w kadzi, muszą być one zanurzone dwukrotnie, aby została pokryta cała powierzchnia. Stal wchodzi w reakcję z cynkiem i tworzy powłokę składającą się z szeregu warstw stopu cynkowo-żelazowego. Pokrywa je warstwa czystego cynku, powstająca gdy wyroby wyciągane są z kąpeli. Czas zanurzenia waha się od kilku minut dla stosunkowo lekkich wyrobów, aż do 30 minut przy ciężkich elementach konstrukcyjnych. [EGGA5/98]

Roztopiony cynk ma temperaturę 440 - 475 °C. Wymiary wanny są bardzo różne, w zależności od tego, dla jakiego rynku i dla jakich wyrobów są przeznaczone. Wymiary typowej wanny to: 7 m długości, 1,4 m szerokości, 2,6 m głębokości, ale zdarzają się również wanny o długości 20 m i głębokości 4 m. Wanny zamknięte obudową piecową instalowane są w zagłębieniach lub na poziomie podłogi z pomostami umożliwiającymi dostęp do wanny. Zwykle kadzie ogrzewane są zewnątrz palnikami gazowymi lub olejowymi. Ogrzewanie palnikami nurnikowymi lub palnikami z osłonami stosowane jest, gdy temperatura roztopionego cynku wynosi około 460° C (i nie można zastosować wanny stalowej) lub gdy powierzchnia ścian wanny dla przekazywania odpowiedniej ilości ciepła do roztopianego metalu jest niewystarczająca. Jeśli ekonomicznie jest to uzasadnione, stosuje się ogrzewanie

<sup>4</sup> twardy cynk – cynk gromadzący się na dnie wanny do cynkowania ogniowego (przyp. tłum.)

elektryczne, nagrzewanie przez promieniowanie z boku lub od góry. Czasami stosowane jest też ogrzewanie indukcyjne lub oporowe.[EGGA5/98], [Com2 EGGA], [Com2 Finlandia]

Kąpiel cynkowa zawiera zwykle również bardzo małe ilości innych metali, które bądź stanowią zanieczyszczenie cynku lub są dodawane jako dodatki stopowe. Typowa kąpiel zawiera:

- Cynk 98.9 % wagowych
- Ołów 1.0 % wagowych
- Żelazo 0.03 % wagowych
- Glin 0.002 % wagowych
- Kadm 0.02 % wagowych
- Ślady innych metali (np. cyna, miedź )

Dodawane są aluminium i ołów ponieważ wpływają one na grubość i wygląd powłoki. Dodatek ołowiu (od 0,1 do 0,15 procent) ma wpływ na fizyczne własności cynku, a w szczególności na lepkość i napięcie powierzchniowe. Wpływa on na odpowiednie zwilżanie stali przed cynkowaniem i na spłynięcie cynku z powierzchni po cynkowaniu. Ołów może być także stosowany do ochrony wanny - roztopiony cynk pływa po powierzchni roztopionego ołowiu, znajdującego się na dnie kadzi. Grubość ścian wanny jest sprawdzana regularnie, aby zapobiec przedziurawieniu. [ABAG], [Com2 EGGA]

Przy stosowaniu wanien stalowych ważny jest właściwy dobór materiału (zwykle stal nisko węglowa z minimalnym dodatkiem krzemu) ze względu na zmniejszenie działania cynku oraz odporność na działania wysokiego ciśnienia hydrostatycznego i wstrząsów termicznych, które powstają przy nagrzewaniu do temperatury wymaganej w procesie. Dostępne są również wanny z warstwą wewnętrzną, odporną na działanie cynku, ale są one znacznie droższe. [Com2 EGGA]

Niewielka ilość zakładów prowadzi tzw. cynkowanie wysokotemperaturowe, zwykle w temperaturze około 530°C, wykorzystując do tego procesu wanny z wymurówką. Proces ten jest konieczny dla niektórych gatunków stali ze specjalnymi dodatkami stopowymi. [EGGA5/98]

Temperatura sublimacji chlorku amonu, będącego składnikiem topnika, jest niższa niż temperatura kąpieli cynku. Powoduje to, łącznie z innymi zachodzącymi reakcjami, powstawanie dymów przy cynkowaniu ogniowym. Wanny do cynkowania instalowane są zwykle w przewietrzanych lub wyposażonych w systemy odciągowe pomieszczeniach. Powietrze jest zwykle odciągane i odprowadzane do oczyszczania, mającego na celu odzysk cennych składników (głównie składników topnika). W niektórych przypadkach zbierany pył jest wysyłany na składowiska. [Com2 Wedge]. Niektórzy producenci stosują do oczyszczania powietrza płuczki Venturiego, a ścieki z tych płuczek wykorzystują do przygotowywania roztworu, dodawanego dla odświeżania kąpieli topnika. [EGGA5/98], [Com2 EGGA]

W wyniku reakcji cynku ze stalą, z której wykonane są wyroby cynkowane lub, z której wykonana jest sama wanna, w kąpeli cynkującej powstają stopy cynkowo-żelazowe, które nazywane są twardym cynkiem. Twardy cynk może przywierać do ścianek kadzi, ale głównie zbiera się na jej dnie, skąd jest okresowo usuwany przy pomocy zanurzonych szufli lub czerpaków. Nadmiar twardego cynku może prowadzić do zakłóceń w procesie cynkowania i może przyczynić się do przegrzewania zewnętrznie ogrzewanych wanien. Zebrany twardy cynk wykorzystują inne gałęzie przemysłu - odzyskują cynk. Odbiorcą twardego cynku jest

także przemysł chemiczny, wykorzystujący go do przeróbki na tlenek cynku. [EGGA5/98], [Com EGGA], [Com2 EGGA]

Kożuchy cynku powstają na powierzchni kąpielii cynku w wyniku reakcji cynku z tlenem i topnikiem. Ten utleniony materiał jest usuwany i wykorzystywany na miejscu w zakładzie, bądź w celu odzysku cynku jest odsyłany do zakładów na zewnątrz. [EGGA5/98], [Niemcy], [Com2 FIN]

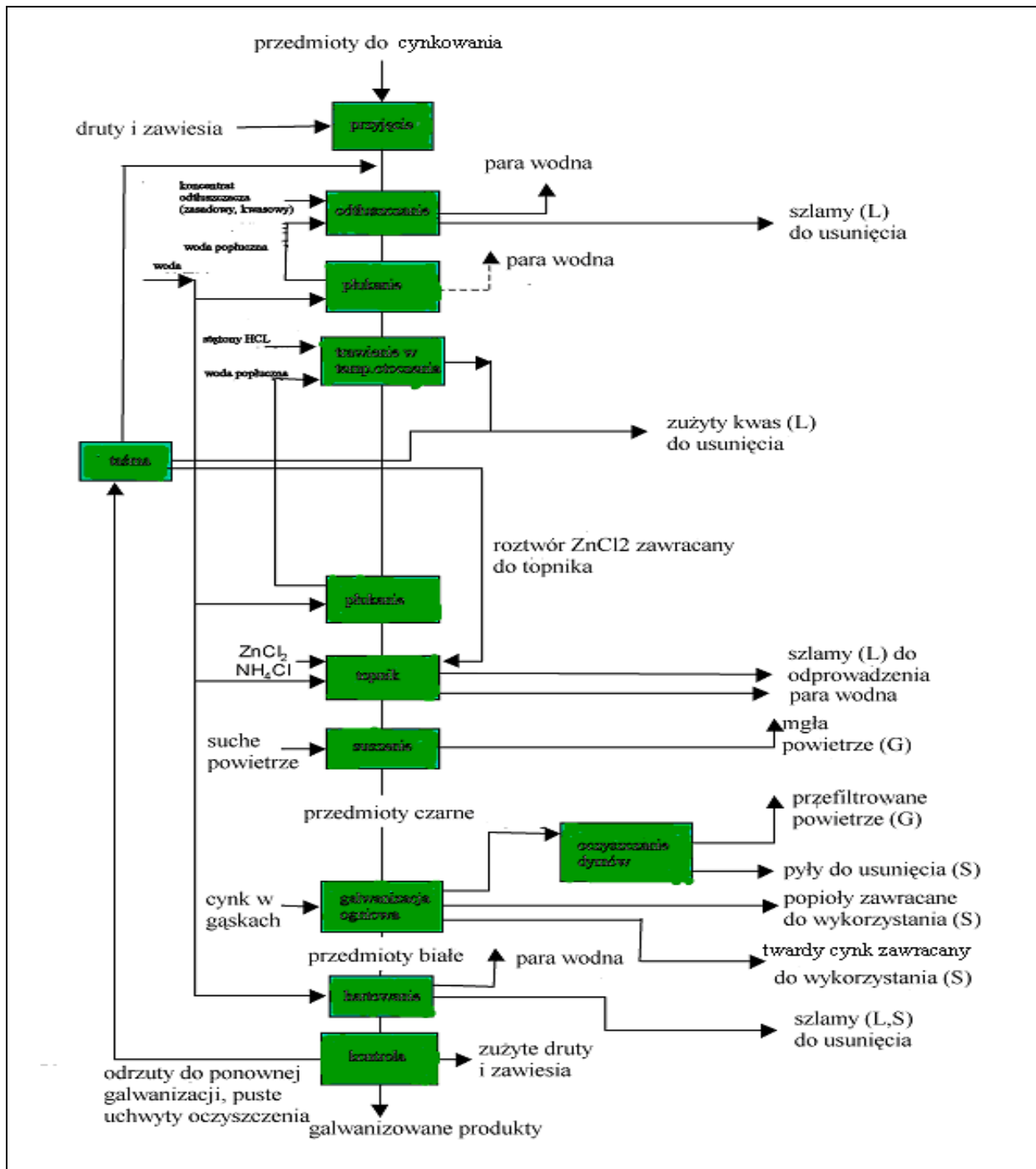
### **C.2.10 Wykańczanie**

Nadmiar cynku z wyciągniętych z kąpielii cynkującej wyrobów, usuwany jest przez zgarnianie lub w niektórych przypadkach przez bębnowanie. Wyroby są ochładzane i przeglądane. Drobne niedokładności są poprawiane; uchwyty, do których były podłączone, usuwane; same wyroby przygotowywane do wysyłki. Niektóre wyroby, dla uzyskania specjalnych właściwości, są hartowane po cynkowaniu ogniowym w wodzie. Jako osłona przed białym nalotem, wyroby mogą być pokrywane emulsją oleju lub mogą być chromianowane.

Drobne elementy mocujące lub inne małe przedmioty umieszczane są przed procesem cynkowania w perforowanych koszach, w których zanurzane są w roztopionym cynku. Wyciągnięte z ciekłego cynku kosze, umieszczane są w wirówkach. Nadmiar cynku jest usuwany w wyniku działania sił odśrodkowych. Po cynkowaniu przedmioty są wyjmowane z koszy i studzone, a kosz zwracany do procesu. Systemy te znane są zarówno producentom, jak i klientom. [Com2 EGGA]

Przy cynkowaniu rur o dużych i małych średnicach, po wyciągnięciu rur z kąpielii, nadmiar cynku z powierzchni zewnętrznych usuwany jest przez zdmuchiwanie sprężonym powietrzem a z wewnętrznych powierzchni parą. Przy usuwaniu nadmiaru cynku parą, unosi ona pył cynku, ale drobiny cynku mogą być zbierane i zwracane do wanny cynkującej albo wykorzystane w innych gałęziach przemysłu. [EGGA5/98], [Niemcy6]

### C.3 OBECNE POZIOMY ZUŻYCIA I EMISJI PRZY CYNKOWANIU PARTIAMI



1) Oznaczenia odpadów strumieni: S: stały L: ciekły, G: gaz lub para

2) Czynniki wykorzystywane do odfuszczenia, trawienia topnika obejmują niewielkie ilości inhibitorów i substancji powierzchniowo czynnych – surfaktantów, itp.

#### Rysunek C.3-1: Przepływy materiałów i czynników

Na zużycie materiałów, emisję zanieczyszczeń oraz ilość odpadów z ocynkowni ma wpływ wiele różnych czynników. Rozbieżności w tym zakresie, w odniesieniu do poszczególnych ocynkowni, wynikają z różnic pomiędzy przedmiotami poddawanych cynkowaniu (różniącymi się tak wielkością, jak i kształtem, a przede wszystkim czystością); wynikają też z różnych rodzajów stosowanych wanien i różnic między stosowanymi urządzeniami do

ogrzewania; wynikają też z odmienności w przebiegu procesu i różnic w stopniu regeneracji oraz ponownego wykorzystania materiałów w procesie.

Ocynkownie oddziałują na środowisko poprzez emisję do atmosfery i produkcję odpadów w większości określanych jako niebezpieczne. Wody odpadowe i emisja zanieczyszczeń do wody stają się mniejszym problemem, gdyż obecnie ocynkownie mogą pracować prawie bez zrzutu wód odpadowych [DK-EPA-93]. W Finlandii odnotowano zrzut wód odpadowych, zawierających 5 - 25 mg/l cynku i mających wartość pH 6 -10, a pochodzących z wanien płuczających i mycia podłóg. [Com Finlandia]. Chociaż zrzut tych wód jest niewielki, odprowadzanie cynku do wód powierzchniowych musi być brane pod uwagę.

Źródłami emisji zanieczyszczeń do atmosfery są: procesy obróbki wstępnej - przede wszystkim trawienie; powierzchnia roztopionego cynku głównie w czasie zanurzenia; procesy spalania przy ogrzewaniu, jak i systemy samego ogrzewania wanien do cynkowania lub innych wanien wykorzystywanych w procesie.

Produktami odpadowymi i ubocznymi powstającymi w procesie cynkowania partiami są: żużel zawierający cynk (twardy cynk) i popioły, zużyte roztwory stosowane w procesie, szlamy pochodzące z konserwacji kadzi [DK-EPA-93]. W czasie przenoszenia przedmiotów z jednej do innej wanny procesowej mogą z nich ociekać kapiele, z których zostały wyjęte (kwas, topnik itp.). Te pochodzące z ociekania ciecz, zbierane są w misach ociekowych, nad którymi przenoszone są przedmioty, a zebrane ciecz zwracane do wykorzystania lub gromadzone jako odpad chemiczny.

Całkowite zużycie energii elektrycznej przy cynkowaniu wyrobów stalowych wynosi 300 - 900 kWh na tonę wyrobów (większa część energii jest zużywana na ogrzewanie roztopionego cynku). [DK-EPA-93]. Następne rozdziały podają więcej szczegółowych informacji dotyczących zużycia materiałów i środków, jak również emisji, w odniesieniu do poszczególnych etapów charakterystycznych dla procesu cynkowania.

### **C.3.1 Odtłuszczenie**

Kapiele odtłuszczające przygotowywane są z wody i czynnika odtłuszczającego. Do ogrzewania kąpieli odtłuszczającej (do temperatury pracy w zależności od warunków lokalnych danego zakładu) wykorzystywany jest olej, gaz lub energia elektryczna. W wielu przypadkach, do ogrzewania systemów odtłuszczających, wykorzystywane jest ciepło odpadowe i wymiana ciepła.

W wyniku odtłuszczenia powstają zanieczyszczone chemicznie ścieki i szlamy. Ilość odprowadzanych zużytych roztworów odtłuszczających, które należy odprowadzić, zależy od ilości odtłuszczonych przedmiotów stalowych i stopnia ich zanieczyszczenia. Odpowiada to maksymalnej długości czasu eksploatacji roztworu odtłuszczającego, wynoszącego zwykle 1-2 lat [ABAG]. Inne źródła podają długość czasu eksploatacji nawet do 7 lat. [Com EGGA], [Com2 EGGA]

Zużyta, alkaliczna kąpiel odtłuszczająca zawiera wodorotlenek sodu, węglany, fosforany, krzemiany, substancje powierzchniowo czynne - surfaktanty, wolny i zemulgowany olej oraz smar. Zużyta, kwaśna kąpiel odtłuszczająca zawiera oprócz wolnego i zemulgowanego oleju i smaru rozcieńczony kwas solny i /lub kwas fosforowy, emulgatory i antykorozyjne inhibitory. Zużyte kapiele odtłuszczające poddawane są obróbce chemicznej i fizycznej w specjalistycznych zakładach (zakłady usługowe). Emulsje rozdzielane są na fazy bogatą w olej i ubogą w olej. Faza wodna (uboga w olej) poddawana jest dalszej obróbce, podczas gdy



część bogata w olej odprowadzana jest zgodnie z wytycznymi dotyczącymi odpadów. [ABAG]

Wlot / Poziom zużycia		
Czynnik odtłuszczający	0 - 4	kg/t
Woda	0 - 20	l/t
Energia elektryczna	0 - 44.6	kWh/t
Wylot / Wskaźnik emisji		
	Wskaźnik emisji	Stężenie
Ciecze i szlamy <sup>1,2</sup>	0 - 5.4	kg/t
Szlam zaolejony <sup>3</sup>	0.16	kg/t
Zużyte kąpiele odtłuszczające	1 - 2	kg/t
Uwaga : Źródło danych [EGGA5/98], [DK-EPA-93]		
<sup>1</sup> Zawierające zużyte kąpiele odtłuszczające		
<sup>2</sup> Zwykle z zawartością 30 - 40 % zawiesiny stałej.		
<sup>3</sup> Szlam okresowo usuwany z wanien do odtłuszczania, dane z jednego zakładu[ABAG]		

TabelaC.3-1: Zużycie czynników i poziom emisji przy odtłuszczaniu

### C.3.2 Trawienie

Kąpiel trawiąca przygotowywana jest przez rozcieńczenie stężonego HCl, dostarczanego zwykle w stężeniu 28 - 32 % w/w (lub około 320 – 425 g/l HCl) do stężenia roboczego, wynoszącego normalnie 15 % w/w (lub około 160 g/l HCl). W niektórych przypadkach dodawane są inhibitory trawienia. Średnie zużycie kwasu wynosi około 20 kg na tonę wyrobów, ale jest zależne od jakości wyrobów stalowych.

Przy bardzo czystych wyrobach zużycie może być bardzo niskie (np. mniej niż 10kg/t), podczas gdy będzie wysokie (aż do 40 kg/t) przy wyrobach zardzewiałych. Na ogół wanny trawialnicze pracują z roztworami w temperaturze otoczenia, tak więc nie potrzebna jest energia do ich ogrzewania. W przypadku prowadzenia wstępnej obróbki w warunkach zamkniętych, temperatura roztworu może zbliżać się do około 40°C. W tym przypadku wanna musi być ogrzewana. Dodatkowymi użytkownikami energii w procesie trawienia są urządzenia pomocnicze (np. pompy, suwnice), choć zużycie jest znikome.[EGGA5/98], [Com2 EGGA]

Wzrost emisji chlorowodoru z wanny trawialniczej, w zależności od temperatury i stężenia kąpeli, jest ilościowo różny. Opary kwasu są zwykle rozproszone. W zasadzie nie są stosowane wyciągi (np. wyciągi szczelinowe) lub wyciągi współpracujące z płuczkami, gdyż normalna wentylacja wydziału pozwala na utrzymanie na stanowiskach pracy stężenia HCl poniżej dozwolonych wielkości [ABAG]. Specjalnymi przypadkami są wydziały posiadające zamkniętą obróbkę wstępną, stosujące roztwory kwasu o wysokich temperaturach. W tym przypadku obudowa posiada odciąg, a wyciągane gazy są zwykle oczyszczane w płuczce.

Odpadami powstającymi w wyniku procesu trawienia, są zużyte roztwory trawiące i szlamy. Zużyty roztwór trawiący składa się z wolnego kwasu, chlorku żelaza (aż do 140 - 170 g Fe/t), chlorku cynku, składników stopowych trawionej stali i niekiedy inhibitorów trawienia. Gdy w tej samej wannie odbywa się usuwanie powłoki i trawienie, powstaje inny roztwór, zawierający dużo cynku i żelaza. Jeśli w wannie trawialniczej prowadzone jest odtłuszczanie, wolne i zemulgowane oleje i smary będą także obecne w roztworze trawiącym. Przeciętny skład zużytej kąpeli trawialniczej podaje tabela C.3-2

	Trawienie	Trawienie (łącznie z usuwaniem powłoki)
Żelazo(jako FeCl <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	< 140 g/l	< 140 g/l
Cynk	5 - 10 g/l <sup>2</sup>	20 - 40 g/l
HCl (wolny kwas)	30 - 50 g/l	30 - 50 g/l



<b>Inhibitory trawienia</b>	około 50 ppm (1 l inhibitora na 20 m <sup>3</sup> roztworu trawiącego)
<b>Olej, smar, substancje powierzchniowo czynne</b>	dane niedostępne (wynoszone z kąpeli odtłuszczających)
Uwaga: źródło danych [ABAG]	
<sup>1</sup> Stosunek FeCl <sub>3</sub> : FeCl <sub>2</sub> jest około 1:50 według [ABAG], podczas gdy według [Com DK] stosunek FeCl <sub>3</sub> : FeCl <sub>2</sub> jest < 1:1000.	
<sup>2</sup> Wymagania stawiane przez zakłady zajmujące się odzyskiem są zwykle bardziej rygorystyczne.	

FeCl<sub>2</sub>- chlorek żelazawy, HCl - kwas solny \*przypis tłumacza

**Tabela C.3-2: Skład zużytych kąpeli trawiących**

Wlot / Poziom zużycia		
<b>Kwas solny</b> <sup>1</sup>	9.2 – 40 <sup>2</sup>	kg/t
<b>Inhibitor</b>	0 - 0.2	kg/t
<b>Woda</b> <sup>3</sup>	0 – 35	l/t
<b>Energia elektryczna</b> <sup>4</sup>	0 – 25	kWh/t
Wylot / Wskaźnik emisji		
	Wskaźnik emisji	Stężenie
<b>Emisja do powietrza:</b> <sup>a</sup>		
<b>Chlorowódór</b>		0.1 – 5 mg/m <sup>3</sup>
<b>Pył</b>		1 mg/m <sup>3</sup>
<b>Zużyty kwas i szlam</b> <sup>5,6,7</sup>	10 - 40 l/t	
<b>Zużyty roztwór trawiący</b>		
Uwaga: Źródło danych [EGGA5/98], z wyjątkiem: [DK-EPA-93]		
<sup>1</sup> Zużycie odniesione jest do 30 % HCl		
<sup>2</sup> [Flem BAT] podaje aż do 70 kg/t, ale bez podania stężenia kwasu		
<sup>3</sup> Mniejsze zużycie odnosi się do przypadków, gdy dostarczany jest kwas o niższym stężeniu lub o stężeniu (~ 16 %)		
<sup>4</sup> Energia potrzebna do ogrzewania kwasu dotyczy oddziałów obróbki wstępnej.		
<sup>5</sup> Włączając zużyty roztwór trawiący		
<sup>6</sup> W zużytym roztworze jako FeCl <sub>2</sub> , zawierającym około 140 g Fe/l		
<sup>7</sup> Zużyty kwas według DK: 15 – 50 kg/t.[DK-EPA-93]		

**Tabela C.3-3: Wskaźniki zużycia i emisji przy trawieniu**

### C.3.3 Usuwanie powłok

Ilość wyrobów, z których należy usunąć powłokę - wybrakowanych wyrobów po procesie cynkowania, wszelkiego rodzaju zawieszonych i wyrobów, których powłoki wymagają renowacji - wynosi 1 -15 kg/t.

Usuwanie powłoki odbywa się zwykle w kąpeli kwasu solnego o mniejszym stężeniu niż stosowane przy trawieniu. Niektóre zakłady wykorzystują do tego celu częściowo zużyty roztwór trawiący lub prowadzą usuwanie powłok w wannach trawialniczych. Prowadzi to jednakże (jak opisane to zostanie w dalszej części) do szeregu problemów związanych z ochroną środowiska.

Usuwanie powłoki przez stosowanie kwasu solnego powoduje powstawanie ścieków kwaśnych o składzie innym niż skład ścieków pochodzące z trawienia. Jeśli usuwanie powłok w roztworze kwasu prowadzone jest w oddzielnych wannach niż wanny trawiące, wówczas w roztworze tym tworzy się chlorek cynku stosunkowo mało zanieczyszczony chlorkiem żelaza. Roztwór ten może być zwracany do wanny z topnikiem (chlorek cynku i chlorek amonu). [Com Finlandia], [Com2 EGGA]

Chlorek żelaza i chlorek cynku mogą być wykorzystane w przemyśle nawozów sztucznych. Należy zwracać uwagę na zawartość cynku w odniesieniu do gleb rolnych oraz na fakt, czy

nie zostały przekroczone granice określone przepisami. [Com Finlandia], [Com2 Zjednoczone Królestwo WB i IP Galv]

	Usuwanie powłok
Żelazo (jako FeCl <sub>2</sub> )	< 10 % zawartości cynku <sup>1</sup>
Cynk (jako ZnCl <sub>2</sub> )	160 - 200 g/l
HCl (wolny kwas)	< 10 g/l
Inhibitor trawienia	około 50 ppm (1 l inhibitora na 20 m <sup>3</sup> roztworu trawiącego)
Olej smar, substancje powierzchniowo czynne wynoszone z kąpieli odłuszczejących	dane niedostępne
Uwaga: źródło danych [ABAG]	
<sup>1</sup> zawartość wymagana przez zakłady zajmujące się recyklingiem może być osiągnięta tylko przy stosowaniu inhibitorów trawienia	

**Tabela C.3-4: Skład kąpieli stosowanych do usuwania powłok**

Wlot / Poziom zużycia		
Kwas solny	0 – 6	kg/t
Woda <sup>1</sup>	0 – 7	l/t
Wylot / Wskaźniki emisji		
	Wskaźnik emisji	Stężenie
Zużyty roztwór do usuwania powłoki <sup>2</sup>	1.2 -15	kg/t
Uwaga: źródło danych [EGGA5/98]		
<sup>1</sup> Dla korekty stężenia kąpieli trawiącej.		
<sup>2</sup> Przykładowy skład: cynk 200 g/l, żelazo 130 g/l, 10 g/l [DK-EPA-93]		

**Tabela C.3-5: Wskaźniki zużycia i emisji przy usuwaniu powłok**

### C.3.4 Nakładanie topnika

Kąpiel topnika przygotowana jest przez rozcieńczenie wodą do określonego stężenia czynnika stanowiącego topnik - zwykle ZnCl<sub>2</sub> (chlorek cynku) x NH<sub>4</sub>Cl (chlorek amonu). Niekiedy w czynniku stanowiącym topnik - część lub nawet cały NH<sub>4</sub>Cl - zastępowany jest przez KCl (chlorek potasu). W wielu przypadkach do ogrzewania kąpieli topnika konieczna jest energia, niektóre zakłady wykorzystują do tego celu ciepło odpadowe z innych procesów.

Uważa się, że emisja do powietrza z wanien z topnikiem jest znikoma, ponieważ kąpiel nie zawiera związków lotnych, a podstawowy składnik emisji to para wodna. Odpady pochodzące z procesu nanoszenia topnika to zużyty roztwór topnika i szlam. [DK-EPA-93]

Jeśli kąpiel topnika nie jest w sposób ciągły odświeżana, to w miarę eksploatacji, wzrasta jej kwasowość i zawartość żelaza w kąpieli. Kąpiele topnika zawierają (w zależności od czynnika stanowiącego topnik) chlorek amonu, chlorek cynku, lub chlorek potasu. Stosowanie recyklingu kąpieli topnika jest powszechną praktyką. W niektórych przypadkach zużyty roztwór topnika przesyłany jest do zakładu producenta topnika. [Com EGGA], [Com2 EGGA]

Wlot / Poziom zużycia		
Topnik	0 – 3	kg/t
Woda <sup>1</sup>	0 – 20	l/t
Energia elektryczna		kWh/t
Wylot / Wskaźnik emisji		
Zużyty topnik	1 – 6	kg/t
Ścieki i szlam <sup>1</sup>	0 – 20	l/t
Szlam wodorotlenku żelaza <sup>2</sup>		
Uwaga: źródło danych [EGGA5/98]		
<sup>1</sup> Dolna granica zakresu odnosi się do nanoszenia topnika na mokro.		
<sup>2</sup> Z instalacji ciągłej regeneracji topnika.		

**Tabela C.3-6: Wskaźniki zużycia i emisji przy nanoszeniu topnika**

Suszarki znajdujące się za wanną z topnikiem zużywają energię do ogrzewania suszącego powietrza. Część bądź całość tej energii może pochodzić z pieca do cynkowania. Zawilgocone powietrze odprowadzane z suszarki do atmosfery (wewnątrz bądź na zewnątrz zakładu) zawiera chlorki. Nadmiar topnika (który skapuje w suszarce z wyrobów) krystalizuje i jest okresowo usuwany z suszarki. Gdy do suszarek stosowane są wentylatory o dużej wydajności, zapotrzebowanie na energię elektryczną będzie znaczące. Ponadto mogą one być źródłem hałasu. [Com2 EGGA]

### C.3.5 Płukanie I + II

Ocynkownie zużywają na operacje płukania od 0 do 20 litra wody na tonę cynkowanych wyrobów stalowych, w wyniku których powstaje prawie taka sama ilość wód odpadowych i szlamu. [EGGA5/98]

### C.3.6 Powlekanie ogniowe

Podstawowym surowcem przy procesie powlekania ogniowego jest cynk. Średnie zużycie cynku na 1 tonę cynkowanych wyrobów stalowych wynosi 75 kg. Wartości ekstremalne zużycia cynku, wysoka i niska, są związane z kształtem cynkowanych wyrobów stalowych i jakością powłoki. Zużycie cynku jest proporcjonalne do wielkości cynkowanej powierzchni i do grubości powłoki. [EGGA5/98]

Źródłem energii potrzebnej do roztopienia cynku i utrzymywania temperatury kąpieli cynkowej jest gaz, olej lub energia elektryczna.

Kąpiele cynkowe są jednym z głównych źródeł emisji do powietrza. W trakcie zanurzania para, gaz i stałe cząstki zanieczyszczeń unoszą się z kąpieli cynkującej i są widoczne jako biały obłok. W zależności od topnika emitowane opary zawierają bardzo drobne produkty sublimacji i parowania, łącznie z jonami chlorków, amoniaku i cynku, jak również związkami takimi, jak: tlenek cynku, chlorek cynku i chlorek amonu.

Rodzaj emitowanych substancji, ich ilość, zależy od zużycia topnika, jego składu i od wyrobów, które mają być cynkowane (rodzaj, ilość, wielkość powierzchni/jakość powierzchni) oraz od zastosowanej obróbki wstępnej (odtłuszczenie, trawienie, płukanie, suszenie). Niektóre źródła donoszą, że wielkość cząstek higroskopijnych jest bardzo mała, głównie < 1 mikrona. Inne podają, że średnia wielkość cząstek wynosi 30 mikronów, a tylko 5% jest < 1 mikrona. [Com2 Finlandia]

Według ostatnio zakończonych badań nad rozkładem wielkości cząstek (które mogą być emitowane do powietrza z wanny do cynkowania przy zanurzaniu w niej wyrobów stalowych) nie stwierdzono żadnych odniesień do zdrowia osób obsługujących proces cynkowania, związanych z wymiarami cząstek i masą emisji. Badania wykazały, na podstawie danych z personalnego monitoringu obsługi wystawionej na działanie, że masowe oddziaływanie obydwu czynników jest mniejsze, szczególnie w przypadku nisko dymiących topników lub topników ze zredukowaną zdolnością tworzenia dymów oraz, że masa małych cząstek o wymiarze poniżej 1 mikrona jest taka sama dla normalnych topników, jak dla topników nisko dymiących. Stąd nie ma rozróżnienia wpływu na zdrowie pomiędzy różnymi rodzajami topników i odniesienia do wielkości cząstek.[Piat 19.9]

Mniej niż 10% całej masy, to znaczy mniej niż  $1,5 \text{ mg/m}^3$  całości cząstek jest mniejszych niż 1 mikron.

Reasumując, zagadnienia dotyczące szkodliwości emisji nie są przedmiotem tego opracowania.

Ilość emitowanego pyłu jest ściśle zależna od zużycia topnika. Przeprowadzone badania pokazały, że przy zużyciu topnika wynoszącym 2 kg/t emisja wyniosła 0,2 do 0,3 kg/t podczas, gdy przy zużyciu topnika 4 kg/t wyniosła 1,2 kg/t wyrobu. Zawartość pyłów w gazach odlotowych przy cynkowaniu na sucho często wynosi więcej niż  $100 \text{ mg/m}^3$ . Przy cynkowaniu na mokro wartości te są nawet większe i normalnie mieszczą się w zakresie - 80 do  $180 \text{ mg/m}^3$ . Jeśli wynik procesu jest niezadowolający, oznacza to, że zabieg odtłuszczenia jest nieefektywny i możliwe jest przedostawanie się oleju lub smaru do kąpieli cynku, w której są spalane w niskiej temperaturze. W tym przypadku pył zatrzymany w filtrach może zawierać do 10 % smaru i wykrywane mogą być dioksyne. [ABAG], [DK-EPA-93], [Galva94-1], [Com EGGA]

Gazy odlotowe oczyszczane są w filtrach tkaninowych zatrzymujących pyły lub przepuszczane są przez płuczki, co powoduje zwiększenie ilości wód odpadowych, podlegających normalnemu oczyszczaniu. Niezależnie od pyłu, gazy odlotowe zawierają niewielkie ilości substancji gazowych, takich jak chlorowódór i amoniak. Pochodzą one z rozpadu w powietrzu chlorku amonu będącego składnikiem topnika. [Com2 Zjednoczone Królestwo WB i IP Galv]. Niezależnie od tego, w wyniku spalania paliw stosowanych do ogrzania kąpieli cynkowych, emitowane są produkty spalania, takie jak CO, CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> (a także SO<sub>x</sub>, jeśli wykorzystywany jest olej opałowy). Wentylatory podające powietrze do spalania oraz palniki mogą być źródłem hałasu. [DK-EPA-93], [Com2 EGGA]

Przy cynkowaniu ogniowym powstają produkty uboczne, takie jak twardy cynk, popioły i rozpryski. **Twardy cynk** powstaje w kąpieli cynkowej w wyniku reakcji roztopionego cynku z żelazem będącym składnikiem stali cynkowanych przedmiotów i stali, z której wykonana jest kadź oraz z reakcji soli żelaza wnoszonych z kąpieli trawiącej i topnika. Ze względu na dużą gęstość twardy cynk zbiera się na dnie kadzi, skąd jest okresowo usuwany. Ze względu na wysoką zawartość cynku (95 do 98 %) twardy cynk jest sprzedawany zakładom, zajmującym się odzyskiem cynku.

**Popiół cynku (kożuch)** charakteryzujący się małą gęstością, pływa po powierzchni kąpieli cynkującej. Składa się on głównie z tlenku cynku z pewnym dodatkiem aluminium, jeśli jest on dodawany do kąpieli cynkującej. Popioły zgarniane są z powierzchni kąpieli przed wyciąganiem z niej cynkowanych przedmiotów. One także zawierają dużą ilość cynku. Zawartość cynku wynosi 40 do 90 %, co czyni popioły wartościowymi dla recyklingu -

wykorzystania na miejscu w zakładzie, bądź jako źródło cynku dla innych gałęzi przemysłu. [ABAG], [Com2 Wedge], [Com2 Finlandia]

Z kąpeli cynkowej w parowania z powierzchni wyrobów stalowych, wynoszona jest ponadto, od czasu do czasu, pewna ilość metalicznego cynku. Cynk ten zatrzymywany jest w urządzeniach wyciągowych (jeśli są zainstalowane) skąd jest usuwany i odzyskiwany. [Com EGGA] **Rozpryski cynku** mogą być topione bezpośrednio w wannie do cynkowania lub są przekazywane do zakładu zajmującego się odzyskiem. Mogą one zawierać tlenek cynku, mogą też być zanieczyszczone produktami znajdującymi się na podłodze, jeśli kadełko nie jest zamknięte. [ABAG]

<b>Wlot / Poziom zużycia</b>			
<b>Cynk</b>	20 – 200 <sup>(1)</sup>		kg/t
<b>Odzyskany cynk (popiół cynk)</b>	0 - 15		kg/t
<b>Energia elektryczna<sup>(2)</sup></b>	180 - 1000		kWh/t
<b>Wylot / Wskaźnik emisji</b>			
	<b>Wskaźnik emisji</b>	<b>Stężenie</b>	
<b>Wyciągane gazy z wanny<sup>(2)</sup></b> (okapy odciągowe, obudowy itp. )	1500 - -12000 <sup>(3)</sup>	m <sup>3</sup> /t	
<b>Emisja do powietrza z kąpeli cynkowej</b>			
<b>Pył</b>	40 –600	g/t	10–100 <sup>(4)</sup> mg/m <sup>3</sup>
<b>Cynk</b>			2 – 20 <sup>(5)</sup> mg/m <sup>3</sup>
<b>Chlorowodór</b>			1 - 2 mg/m <sup>3</sup>
<b>Ołów</b>	do pominięcia		
<b>Popiół</b>	4 - 25	kg/t	
<b>Żużel</b>	5 - 30	kg/t	
<b>Gazy powstające w wyniku spalania:</b> (NO <sub>x</sub> , CO/CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> )	500 - 3250	m <sup>3</sup> /t	
<b>Pył zatrzymany przez filtr<sup>(6)</sup></b>	0.1 - 0.6	kg/t	

Uwaga: Źródło danych [EGGA5/98], z wyjątkiem:[DK-EPA-93]

<sup>1</sup> Najwyższe zużycie cynku może być odnoszone do galwanizacji bardzo małych przedmiotów jak śruby, sworznie. Średnio: 73,4 kg/t

<sup>2</sup>zwykle nie są stosowane zabiegi zmniejszające zawartość a gazy odprowadzane kominem

<sup>3</sup>niektóre dane z DK podają 20000 – 40000 m<sup>3</sup>/t

<sup>4</sup>Inne źródła podają 1- 3 mg/m<sup>3</sup> [Flatt/Knupp]

<sup>5</sup> DK podają przykład nieautomatyzowanej linii gdzie zawartość cynku wynosi 60 mg/m<sup>3</sup> przy natężeniu przepływu 1500 m<sup>3</sup>/h.[DK-EPA-93]

<sup>6</sup> Skład zależy od topnika normalnie jest to chlorek amonu, chlorek cynku możliwe Al, Fe oraz składniki organiczne NO<sub>x</sub> tlenki azotu, CO tlenek węgla, CO<sub>2</sub> dwutlenek węgla, SO<sub>2</sub> dwutlenek siarki \*przypis tłumacza

**Tabela C. 3-7: Wskaźniki zużycia i emisji z kąpeli cynkowej**

### C.3.7 Wykańczanie

#### **Przy cynkowaniu rur o dużych średnicach**

Usuwanie nadmiaru cynku z powierzchni rur przez zdmuchiwanie sprężonym powietrzem lub natrysk strumieniem wody jest źródłem emisji cynku i pyłów zawierających cynk. Pulsowanie strumienia wody pod ciśnieniem może być źródłem hałasu. Wydmuchiwane powietrze wprowadzane jest do dźwiękoszczelnych komór.

W przypadkach, gdy stosowane jest hartowanie wyrobów cynkowanych zużycie wody wynosi do 10 l/t cynkowanych wyrobów stalowych. Woda ta częściowo odparowuje, częściowo zużywana jest do przygotowywania kąpieli procesowych.

## C.4 TECHNIKI OKREŚLANE JAKO NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI - BAT PRZY CYNKOWANIU PARTIAMI

### C.4.1 Składowanie i przechowywanie materiałów wsadowych i pomocniczych

→ Żadnych informacji nie przekazano.

### C.4.2 Odtłuszczanie

#### C.4.2.1 Minimalizacja wprowadzania oleju i smaru

##### Opis:

Należy przekonywać klientów ocynkowni, aby w jak najmniejszym stopniu pokrywali swoje wyroby olejem lub smarem. Redukcja wprowadzanego oleju i smaru jest najefektywniejszą i najtańszą drogą prowadzącą do wydłużenia czasu eksploatacji kąpeli odtłuszczającej i w rezultacie zmniejszającej ilość powstających ścieków (zużyte kąpiele i zaolejone szlamy).

##### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszona ilość zużytych kąpeli odtłuszczających
- Zmniejszona ilość wód odpadowych i szlamów

##### Zastosowanie:

- Zakłady nowe i istniejące (wpływ ocynkowni na stan wyrobów stanowiących wsad może prowadzić do ograniczania zapotrzebowania na cynkowanie usługowe).

##### Oddziaływanie na środowisko

##### Zakłady referencyjne:

##### Dane eksploatacyjne:

##### Ekonomia:

##### Cel wdrożenia

##### Bibliografia:

#### C.4.2.2 Optymalizacja procesu odtłuszczania

##### Opis:

Główne wskazówki dotyczące kontroli przy odtłuszczaniu nieciągłym (partiami) to nadzór parametrów kąpeli takich jak temperatura i stężenie czynnika odtłuszczającego. Może być to wykorzystane do optymalizacji zdolności odtłuszczającej kąpeli, a tym samym do efektywniejszego jej wykorzystania. Ponadto efektywność odtłuszczania może być poprawiona przez zwiększenie kontaktu odtłuszczanych przedmiotów z kąpielą: np. przez poruszanie nimi w kąpeli, ruch kąpeli lub stosowanie ultradźwięków. Stosowanie odtłuszczania kaskadowego może poprawić efekt operacji i zmniejszyć jej oddziaływanie na środowisko.

##### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszona ilość zużytych kąpeli odtłuszczających
- Zmniejszona ilość wód odpadowych i szlamów

##### Zastosowanie:

- Zakłady nowe i istniejące



**Oddziaływanie na środowisko:****Zakłady referencyjne:****Dane eksploatacyjne:****Ekonomika:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:****C.4.2.3 Utrzymywanie i oczyszczanie kąpeli odtłuszczających**

**Opis:** patrz także rozdział D.4.3

Emulsje powstające przy odtłuszczaniu alkalicznym są nietrwałe. Olej i smar szybko konglomerują i wypływają na powierzchnie kąpeli w spokojnym rejonie wanny (np. gdzie nie ma przepływu kąpeli odtłuszczającej). Z tego miejsca konglomerat może być oddzielony lub odciągnięty przy pomocy **zgarniaczy, rynien odpływowych, przelewów** itp. Te metody, mogą wydłużyć czas eksploatacji kąpeli odtłuszczającej od 2 do 4 razy, wykorzystując grawitację (czas rozdzielania: wynosi kilka godzin). Wyciągany szlam zawiera oleje, smar, czynnik stosowany do odtłuszczania, zgorzelinę, rdzę, pył i zwykle jest usuwany. [ABAG]

Bardziej efektywne są **wirówki** rozdzielające fazę olejową i wodną w bardzo krótkim czasie. Bardzo małe kropelki oleju i smaru są łatwiej oddzielane, a bogata w olej część zawiera tylko 5 - 10 % wody. Zapobiega to niepożądanemu wynoszeniu składników chemicznych kąpeli odtłuszczającej. Czas eksploatacji kąpeli może być wydłużony nawet 16-krotnie. [ABAG]

Przy **mikro- i ultra-filtracji** kąpiel odtłuszczająca przepompowywana jest przez membrany. Dzięki wielkości cząstek zatrzymywane są olej, smar i zużyta substancja powierzchniowo czynna (pod ciśnieniem 3 - 8 barów). W celu ochrony membran, kąpiel odtłuszczająca zwykle oczyszczana jest z cząstek stałych w osadnikach. Mikro i ultra-filtracja wydłuża czas eksploatacji kąpeli 10 do 20 razy. Koszty inwestycyjne mikro /ultra-filtracji o odpowiedniej dla ocynkowni wydajności szacowane są na 80000 do 100000 DM. Membrany (wielkość porów) winny być dostosowane do charakterystyki kąpeli odtłuszczającej, jak również powinny mieć zdolność oczyszczania wymaganą dla danej kąpeli. W związku z ciągle zmieniającymi się warunkami eksploatacji, przy cynkowaniu usługowym (zmiana zawartości oleju, substancji powierzchniowo czynnych, smaru itp.) pojawiają się problemy eksploatacyjne, jak zatykanie się, uszkodzenie lub zniszczenia membran [ABAG]. Należy dążyć do uzyskiwania coraz lepszych membran i ulepszania chemicznej struktury kąpeli odtłuszczających, aby umożliwić ich stosowanie w procesie cynkowania ogniowego. [Com2 D]

Opisane powyżej metody wydłużające czas eksploatacji kąpeli odtłuszczających mają również zastosowanie do kwasowych kąpeli odtłuszczających, ale ponieważ powstające w tym przypadku emulsje są bardziej trwałe, efektywność jest mniejsza. [ABAG]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszona ilość zużytych kąpeli odtłuszczających

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące
- Powstaje zaolejony szlam/ koncentrat (patrz C.4.2.5)

**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:****Dane eksploatacyjne:**

**Ekonomika:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:****C.4.2.4 Ciągłe oczyszczanie biologiczne kąpeli odtłuszczających („Oczyszczanie biologiczne”)****Opis:**

Olej i smar gromadzony w kąpeli odtłuszczającej jest rozkładany przez mikroorganizmy. Produktem odpadowym jest szlam organiczny, który codziennie jest odprowadzany poza system. Kąpiel odtłuszczająca uzyskuje nieograniczony czas eksploatacji a ponadto przez cały czas ma optymalną zdolność odtłuszczającą. [Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93]

Podstawę kąpeli odtłuszczającej stanowią zasady, fosforany, krzemiany oraz substancje powierzchniowo czynne, które nie tworzą anionów i kationów. Koncentrat tych substancji chemicznych i mikroorganizmów jest stale mieszany. Dla podtrzymania procesów biologicznych do wanny odtłuszczającej doprowadzane jest powietrze. Ponadto w celu wyrównania strat powstających w wyniku parowania, doprowadza się wodę – temperatura kąpeli jest utrzymywana na optymalnym poziomie 37 °C. Ciecz z wanny odtłuszczającej jest przepuszczana przez separator płytowy z natężeniem około 1 m<sup>3</sup>/h. Oddzielany w separatorze płytowym szlam składa się z żywych i martwych mikroorganizmów (szlam biologiczny). Szlam (w ilości około 10 l/d) usuwany jest ręcznie poprzez zawór denny. Chemikalia są dozowane pompą do komory wylotowej separatora płytowego. Dokładne odmierzenie dawek chemikaliów może być trudne i prawdopodobnie są one często przekraczane. Dozowanie potrzebnych chemikaliów jest kontrolowane automatycznie w celu utrzymywania wartości pH 9,13. [Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszona ilość ścieków (zużyta kąpiel odtłuszczająca) i tym samym szlamów powstających w procesie.

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące

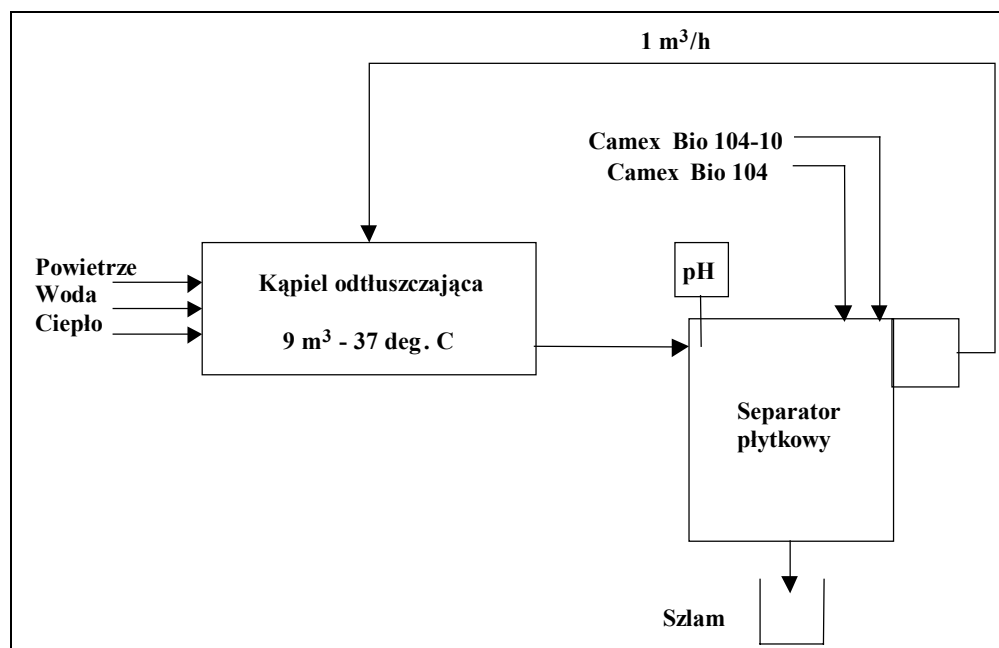
**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:**

Næstved Varmforzinkning ApS (okres doświadczeń: 6 lat) [Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93]; Francja; Verzinkerei Dieren, Holandia (Holandia); 1 lub 2 zakłady w Niemczech

**Dane eksploatacyjne i ekonomiczne:****Przykład - Næstved Varmforzinkning**

Næstved Varmforzinkning wprowadził proces w 1987 roku i otrzymał bardzo pozytywne wyniki eksploatacyjne (patrz rysunek C.4 - 1). Obecnie odtłuszczenie jest dużo bardziej efektywne i lepsze niż wówczas, gdy do odtłuszczenia stosowano gorącą sodę kaustyczną a trawienie jest szybsze i mniej szkodliwe dla materiału podstawowego. Spadło zarówno zużycie kwasu do trawienia jak i ilość odprowadzanych roztworów. Powierzchnia po trawieniu jest bardziej gładka i jednolita niż poprzednio. To z kolei powoduje mniejsze zużycie cynku w trakcie procesu cynkowania ogniowego. Wprowadzenie nowego procesu oznaczało, że zakład był zdolny zredukować zawartość cynku w kąpeli trawiącej z 10 – 15 % do 4 – 8 %. Pozwoliło to poprawić warunki pracy w halach produkcyjnych, z których znikł

dawny „zapach kwasu”. W praktyce okazało się, że zużycie Camex Bio 104 było sześciokrotnie wyższe niż oczekiwano (na tonę produktu rocznie). Jest to prawdopodobnie wynikiem przedawkowania jak i faktu, że procesowi poddawane są przedmioty bardzo zaolejone, które powodują dodatkowe zużycie chemikaliów. Ponadto powierzchnia przedmiotów jest bardzo duża w stosunku do ich masy, co wymaga większej ilości chemikaliów na tonę produktu. Instalacja jest prawdopodobnie 3 do 6 razy za duża do potrzeb Næstved Varmgalvanisering. Zakład kupił najmniejszą instalację do oczyszczania biologicznego od szwedzkiej firmy Camex. [Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93]



**Rysunek C4.-1: Schemat technologiczny odłuszczenia biologicznego (przykład CAMEX)**

[Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93]

#### Aspekty ekonomiczne:

Koszty inwestycyjne (w roku 1987) włączając instalacje ale wyłączając wannę odłuszczeniową: 325000 DKK

Koszty eksploatacyjne: Camex Bio 104: 1550 kg x 26 DKK 40300 DKK

Camex Bio 104 - 10: 100 kg x 26 DKK 2600 DKK

2,5 tony szlamu x 2440 DKK 6100 DKK

Koszt całkowity bez godzin nadliczbowych

i energii elektrycznej 49000 DKK

Trudno jest ocenić korzyści finansowe zakładu w stosunku do wcześniejszego procesu, gdy do odłuszczenia wykorzystywano ciepły ług sody kaustycznej. Odkąd wprowadzono odłuszczenie biologiczne zużycie kwasu i cynku znacznie spadło, zmniejszyła się też liczba produktów wybrakowanych. Jednakże oszczędności wynikają również z innych zmian w samych produktach i produkcji w rozpatrywanym okresie. Dlatego trudno jest ocenić, jakie korzyści finansowe daje nowy proces odłuszczenia. [Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93]

#### Przykład ocynkowni w Niemczech [ABAG-Bio]

Ocynkownia wyłączyła z eksploatacji odłuszczenie kwasowe i przeszła na odłuszczenie biologiczne w okresie między grudniem 1994 r. a kwietniem 1995 roku. Pierwotna linia

produkcyjna obejmowała wannę kwasowego odtłuszczenia z kąpielą odtłuszczającą składającą się z rozcieńczonego kwasu fosforowego i HCl, substancji powierzchniowo czynnych, inhibitorów korozji, po odtłuszczeniu następowało płukanie. Jakość kąpieli odtłuszczającej była utrzymywana przez usuwanie oleju gromadzącego się na powierzchni i korektę kwasowości kąpieli przez jej odświeżanie. Odtłuszczenie kwasowe zostało zamienione na odtłuszczenie alkaliczne z następującym po nim natryskowym płukaniem biologicznym. Odnotowano następujące korzyści zmiany procesu:

- Skrócenie czasu trawienia (20 – 25 %).
- Poprawa jakości trawienia.
- Zmniejszenie zużycia świeżego kwasu.
- Zmniejszenie odrzutów.
- Zmniejszenie ilości zaolejonych szlamów.

Podano, że koszty inwestycyjne (bez kosztu wanień procesowych) zmiany procesu wynosiły 181000 DM dla ocynkowni, której produkcja wynosiła 10000 ton rocznie. Wzrosło natomiast zużycie energii elektrycznej (wyższa temperatura odtłuszczenia i pompy do natryskowego biologicznego płukania) oraz koszty osobowe ze względu na zwiększenie liczby godzin pracy. Niezależnie od tego potencjalne oszczędności oszacowano na 250000 DM a okres amortyzacji był określony na 0,8 roku. [ABAG-Bio]

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:** [Dania - Agencja Ochrony Środowiska - 93], [ABAG-Bio]

#### **C.4.2.5 Wykorzystanie zaolejonych szlamów i koncentratów**

**Opis:**

Do usuwania zaolejonych szlamów z kąpieli odtłuszczającej stosowanych jest wiele różnych metod. Szlam zawiera, oprócz pewnej ilości oleju i smaru, także zawiesinę stałą. W zależności od ładunku zanieczyszczeń i wartości kalorycznej może on być wykorzystany jako źródło energii np. przy spopieleniu. Zaoliwione szlamy są usuwane z zakładu przez wyspecjalizowane firmy w celu kontrolowanego likwidowania albo odzyskiwania zawartego w nich oleju. W pewnych przypadkach, gdy zawartość wody jest niska, szlam może być wykorzystany jako część paliwa w kotłowniach grzewczych lub wytwarzających parę. [Com EGGA]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska**

- Zmniejszenie ilości odpadów zanieczyszczonych olejem.

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.2.6 Zmniejszenie ilości zanieczyszczeń wnoszonych do kąpeli trawiących

#### Opis:

Ilość roztworu kąpeli odtłuszczającej wnoszona z wanny odtłuszczającej i wnoszona do następującego po odtłuszczeniu procesu trawienia może być zmniejszona przez dostatecznie długie ociekanie, ale głównie przez wprowadzenie dodatkowego płukania (więcej informacji na temat płukania zostało podane w rozdziale C.4.4).

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszenie zużycia roztworu odtłuszczającego.
- Wydłużenie czasu eksploatacji kąpeli trawiących a przez to zmniejszenie zużycia kwasu.

#### Zastosowanie:

- Zakłady nowe i istniejące

#### Oddziaływanie na środowisko:

#### Przykładowe zakłady:

#### Dane eksploatacyjne:

#### Aspekty ekonomiczne:

#### Cel wdrożenia:

#### Bibliografia:

## C.4.3 Trawienie i usuwanie powłok

### C.4.3.1 Optymalizacja i kontrola procesów wannowych

#### Opis:

Efektywność trawienia, a tym samym czas trawienia, zmienia się w czasie eksploatacji wanny. W miarę starzenia się kąpeli wzrasta znacznie stężenie żelaza i potrzeba mniej wolnego kwasu dla utrzymania tej samej szybkości trawienia jak początkowo. Duże zmiany w roztworze trawiącym, np. przy wymianie znacznej objętości roztworu w wannie, mogą prowadzić do powstania nieznanych warunków trawienia skutkujących przetrawieniem.

Skrupulatne kontrolowanie parametrów kąpeli (stężenie kwasu, zawartość żelaza itd.) może pomóc w optymalizacji eksploatacji poprzez podniesienie świadomości zmian w kąpeli, a tym samym pozwolić na zmianę procedur eksploatacyjnych, jak np. czasu trawienia, aby uniknąć przetrawiania. Odprowadzanie zużytego roztworu i częstsze dodawanie świeżego kwasu, ale w małych ilościach, pozwala uniknąć dużych zmian w charakterystyce kąpeli i pozwoli na sprawną eksploatację.

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszenie zużycia kwasu.
- Zmniejszenie ilości przetrawień (połączone z mniejszymi stratami)

#### Zastosowanie:

- Zakłady nowe i istniejące

#### Oddziaływanie na środowisko:

#### Przykładowe zakłady:

#### Dane eksploatacyjne:

#### Aspekty ekonomiczne:

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### **C.4.3.2 Zmniejszanie ilości zużytych roztworów trawiących przez stosowanie inhibitorów**

**Opis:**

W celu ochrony wyrobów, których powierzchnia jest już metalicznie czysta przed przetrawieniem, do roztworu trawiącego dodawane są inhibitory trawienia. Inhibitory trawienia mogą zmniejszyć straty materiału trawionych wyrobów o aż do 98%, a także zmniejszyć zużycie kwasu. Jednakże te inhibitory organiczne mogą mieć negatywny wpływ na dalsze procesy recyklingu i zmniejszanie zużycia kwasu przez stosowanie inhibitorów trawienia i dlatego powinno to być dokładnie rozważone. [ABAG]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie zużycia kwasu.
- Mniej zużytych roztworów trawiących

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady

**Oddziaływanie na środowisko:**

Niektóre inhibitory trawienia mogą zmniejszać możliwości recyklingu zużytych roztworów trawiących.

**Przykładowe zakłady:** W ogromnej większości (>90 %) ocynkowni wykorzystuje się inhibitory trawienia.

[EGGA8/99]

**Dane eksploatacyjne:**

Szacunkowe zmniejszenie zużycia kwasu 10 – 20% [EGGA8/99]

**Aspekty ekonomiczne:**

Zalety- oszczędność kosztów [EGGA7/99]

**Cel wdrożenia:**

- Poprawa jakości wyrobów.
- Zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych.

**Bibliografia:**

### C.4.3.3 Trawienie aktywowane

#### Opis:

Trawienie aktywowane oznacza trawienie w niskoprocentowym kwasie solnym z dużą zawartością żelaza. Przy trawieniu stali w kwasie solnym w celu uzyskania rozsądnej szybkości trawienia stężenie wynosi normalnie 10 - 12%. Jednakże, przy tym stężeniu kwasu tworzenie się chlorowodoru jest raczej wysokie. Przy stosowaniu trawienia aktywowanego stężenie kwasu może być o połowę niższe bez negatywnego wpływu na trawienie pod warunkiem, że stężenie żelaza jest utrzymywane na poziomie 120 - 180 g/l. Temperatura kąpeli trawiącej musi wynosić 20 – 25°C.

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszenie zużycia kwasu.

#### Zastosowanie:

- Nowe i istniejące zakłady.

#### Oddziaływanie na środowisko:

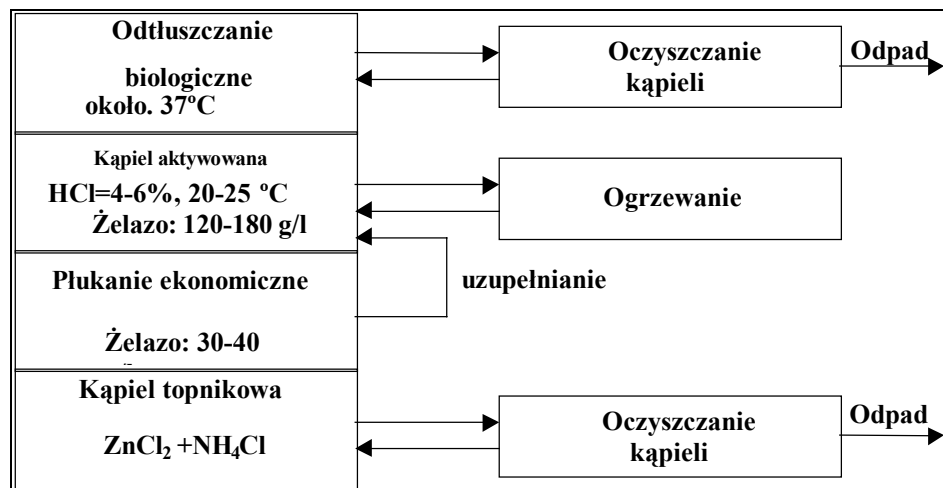
#### Przykładowe zakłady:

FJ Varmforzinkning A/S, (czas doświadczenia: 5 lat) [DK-EPA-93]

#### Dane eksploatacyjne i aspekty ekonomiczne:

##### Przykład Ferritslev Jernvarefabrik (FJ)

System ten został zastosowany w Ferritslev Jernvarefabrik (FJ), gdzie kąpiel trawiąca jest prawie pozbawiona cynku. Odprowadzane kąpiele mogą być wykorzystane jako czynnik przyspieszający wytrącanie w oczyszczalni ścieków komunalnych. FJ Varmforzinkning musi tylko opłacać koszty transportu. [DK-EPA-93]



Rysunek C.4- 2: Schemat trawienia aktywowanego [DK-EPA-93]

Wyroby po odtłuszczeniu biologicznym są zanurzane bezpośrednio w aktywowanej kąpeli trawiącej zawierającej 4 - 6% kwasu solnego i 120 - 180 g/l żelaza. Wyroby są podwieszane na czarnych drutach stalowych jednorazowego użytku. Postępowanie to zapobiega przedostawaniu się do kąpeli trawiącej cynku z powłok urządzeń, na których wyroby były zawieszane. Ponadto zastosowano specjalną wannę z kwasem (4 - 7% kwasu solnego) do



usuwania powłok cynku z wyrobów, które mają być ponownie cynkowane. W ten sposób możliwe jest utrzymywanie stężenia cynku w kąpeli trawiącej na bardzo niskim poziomie. [DK-EPA-93]

W zakładzie znajdują się 4 wanny trawialnicze, każda o pojemności 100 m<sup>3</sup>. Z każdej wanny 10 m<sup>3</sup>/h cyrkuluje przy pomocy pompy. Cała objętość cyrkulującej wody jest mieszana i przechodzi przez wymiennik ciepła przed powrotem wody do poszczególnych wanien przez system rozdzielczy. W ten sposób jest zapewnione zarówno ogrzewanie, jak i cyrkulacja w wannach trawiących. [DK-EPA-93]

Istotne jest niestosowanie płukania pomiędzy odtłuszczaniem biologicznym a wytrawianiem, ponieważ wynoszone z odtłuszczania chemikalia działają podczas trawienia jak inhibitory trawienia, chroniąc materiał bazowy wyrobów przed działaniem kwasu. [DK-EPA-93]

Po kąpeli trawiącej przeprowadzane jest tzw. ekonomiczne płukanie, które jest stosowane do rozcieńczania kąpeli trawiącej kiedy jej część ma być zrzucana. Zazwyczaj ekonomiczna kąpiel płuczająca zawiera 30 - 40 g/l żelaza i w konsekwencji znacząco redukuje żelazo wnoszone do kąpeli topnika. [DK-EPA-93]

Odprowadzany zużyty roztwór kwasu stosowany do usuwania powłoki dostarczany jest do Kommunekemi normalną drogą. Odprowadzany zużyty roztwór kwasu trawiącego dostarczany jest do zakładu, który wykorzystuje go jako czynnik strącający w oczyszczalni ścieków miejskich. Kiedy zmieniana jest kąpiel trawiąca zwykle odprowadza się 20 m<sup>3</sup> kąpeli, które zostaje zastąpione przez 10 m<sup>3</sup> kwasu solnego i 10 m<sup>3</sup> wody z ekonomicznego płukania. [DK-EPA-93]

Ilość chlorowodoru wydzielanego w hali trawienia jest tak niska, że nawet jeśli nie ma systemów wyciągowych to ilość chlorowodoru jest 11-20 razy niższa od wartości określonej przez przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy. Pomiary wykonywane w środowisku pracy wykazują stężenie chlorowodoru w powietrzu hali w wysokości 0,32 – 0,65 mg/m<sup>3</sup>. Stanowi to tylko 5 - 9% dopuszczalnej zawartości chlorowodoru określonej na 7 mg/m<sup>3</sup> przez Danish Working Environment Service (Duński Urząd Ochrony Środowiska ).

Ponieważ trawienie aktywowane zostało wprowadzone w tym samym czasie, co odtłuszczanie biologiczne i regeneracja kąpeli topnika trudno jest ocenić finansowe korzyści. W zasadzie wyciąganie oparów kwasu z hali może być pomijane. Natomiast jeśli stosowana jest taka instalacja może być wymagane oczyszczanie. Rozwiązania zastosowane w omawianym zakładzie oznaczają, że instalacje takie nie są konieczne.

Czas eksploatacji kąpeli trawiących przy stosowaniu trawienia aktywowanego wzrasta o około 50%, ponieważ kąpiel trawiąca jest wymieniana dopiero wtedy, gdy zawartość żelaza osiągnie 180 g/l, podczas gdy przy trawieniu tradycyjnym kąpiel jest wymieniana już przy 120 g/l. Tańsze jest pozbywanie się kąpeli trawiących, jeśli nie zawierają one związków cynku. Zakład musi płacić tylko za transport do Kemira Miljø w Esbjerg, gdzie odprowadzane kąpiele przerabiane są na czynnik strącający. [DK-EPA-93]

Gdy stosowane jest trawienie aktywowane konieczna jest instalacja ogrzewania kąpeli, co oznacza dodatkowy koszt w porównaniu z trawieniem tradycyjnym.

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.3.4 Odzysk HCl ze zużytych kąpielii trawiących

#### C.4.3.4.1 Odzysk przez odparowanie (HCl)

**Opis:** patrz rozdział D.5.9.2

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

Zmniejszenie zużycia świeżego kwasu, zmniejszenie produkcji świeżego kwasu (surowce, energia).

**Zastosowanie:**

Nowe i istniejące zakłady

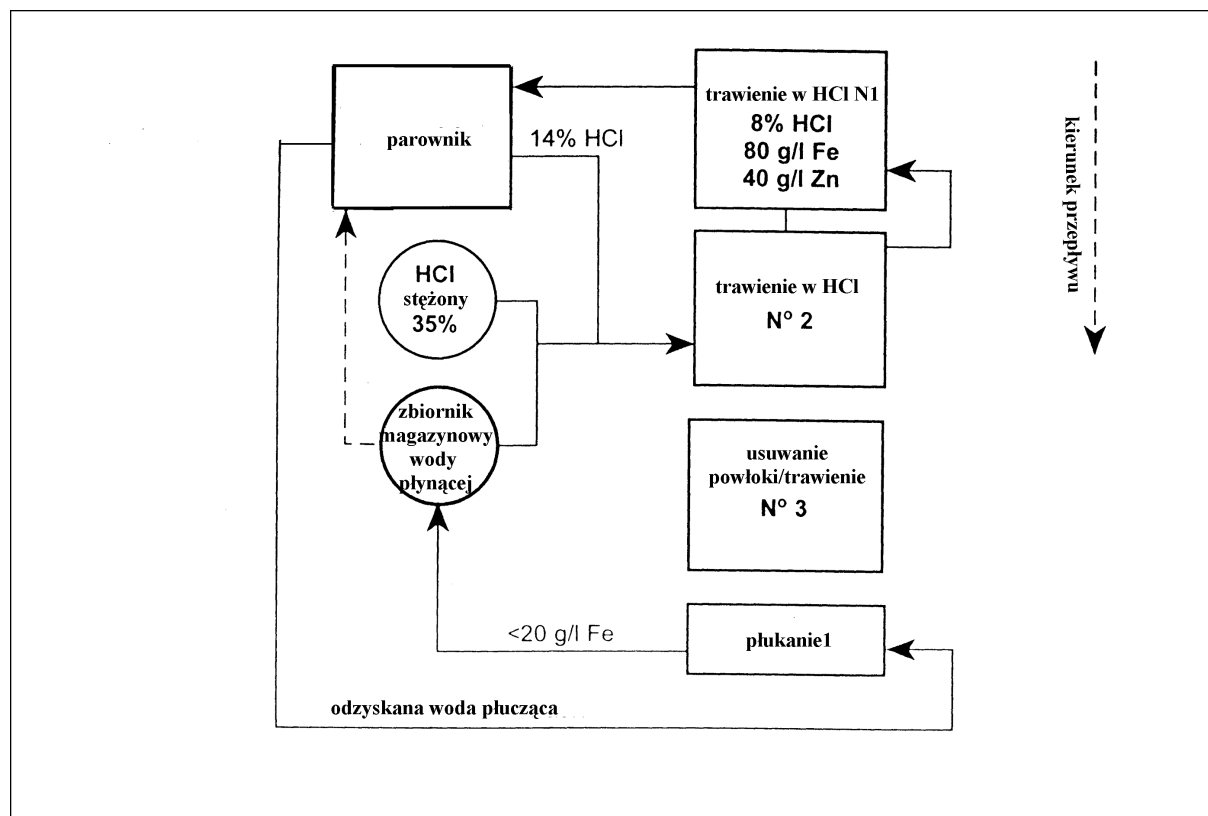
**Oddziaływanie na środowisko:**

- Duże zużycie energii [Com2 D].
- Tworzenie roztworu chlorku żelaza (koncentrat) przydatnego do recyklingu?

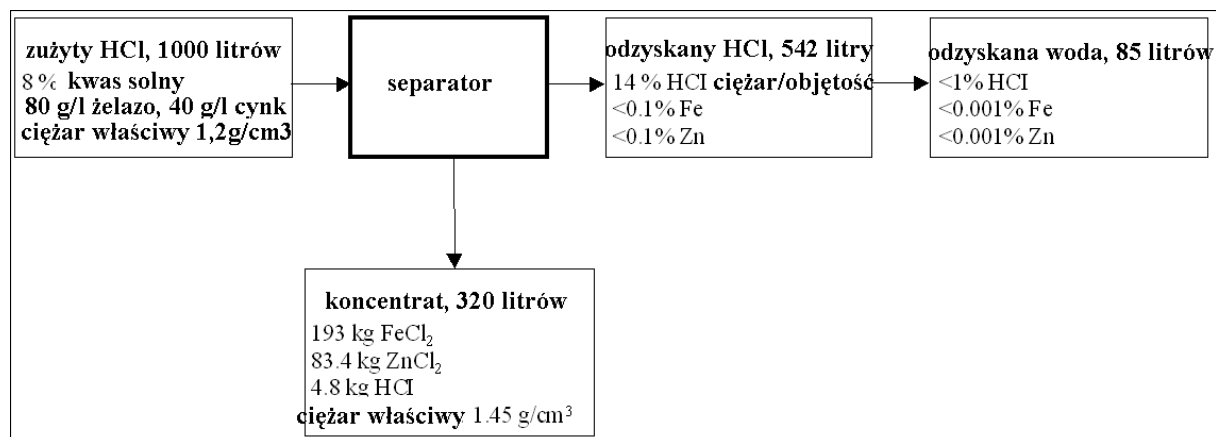
**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

Na rysunku C.4 - 3 i rysunku C.4 - 4 przedstawiono schemat przepływu i bilans czynników dla przykładowej ocynkowni.



**Rysunek C.4 - 3 Przykładowy schemat technologiczny instalacji wyparkowego odzysku HCl dla ocynkowni. [Cullivan-IG-97]**



**Rysunek C4 - 4: Bilans masy przy odzysku przez odparowanie (przykład)  
[Cullivan-IG-97]**

Odzyskany kwas może być zawrócony do wanny trawialniczej. Dodatkowy świeży kwas dodawany do wanny trawialniczej ma wyrównać straty powstające w wyniku usuwania roztworu chlorku żelaza i wody. Odzyskana woda może być wykorzystana albo w wannie płukania natryskowego, w wannach trawialniczych albo w wannie z topnikiem. [Cullivan-IG-97]

Zużycie energii dla całego zakładu wynosi 230kWh/ 1000 l przerobu, energia netto odzyskiwana przez zastosowanie specjalnego wymiennika ciepła wynosi 150kW. [Com2 EGGA]

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### **C.4.3.5 Regeneracja zużytych kąpielii trawiących HCl w zakładach zewnętrznych**

#### **C.4.3.5.1 Proces wykorzystujący złożę fluidyzacyjne i prażenie rozpylonego kwasu**

**Opis:** patrz rozdział D.5.10.1

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie zużycia świeżego kwasu.
- Zmniejszenie objętości wód odpadowych i szlamu.

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

Procesy odzysku HCl wykorzystujące złożę fluidyzacyjne lub prażenie rozpylonego kwasu są przydatne tylko dla cieczy, które zawierają żelazo, ale nie zawierają cynku. Jeśli ciecz poddawana procesom będzie zawierała cynk, istnieje duże prawdopodobieństwo zakłócania

procesu. Choć w niektórych źródłach za maksymalną zawartość cynku w cieczy poddawanej procesowi uważa się 2 – 3 g/l cynku, to okazuje się, że problem cynku nie został rozwiązany. W przypadku problemów eksploatacyjnych związanych z obecnością cynku w zużytym kwasie, konieczne może się okazać prowadzenie wstępnej obróbki usuwającej cynk w celu umożliwienia regeneracji kwasu. Dotychczas regeneracja przez prażenie rozpylonych roztworów kąpieli nie jest wykorzystywana w procesie cynkowania ogniowego partiami (nieciągły proces cynkowania; partie materiału są zanurzane indywidualnie)

**Aspekty ekonomiczne:**

Procesy są nieopłacalne na małą skalę i dlatego nie znajdują zastosowania w przemyśle cynkowania [Com EGGA]

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.3.6 Oddzielne trawienie i usuwanie powłok

**Opis:**

Zasadniczo mieszaniny zużytego kwasu zawierające duże ilości cynku i żelaza jest bardzo trudno ponownie wykorzystać lub recyklingować. Poprzez prowadzenie procesów trawienia i usuwania powłok w oddzielnych wannach zawartość cynku w kąpielach trawialniczych może być utrzymywana na możliwie najniższym poziomie. Dodatkowo w miarę możliwości powinny być stosowane zawiesia jednorazowego stosowania (druć), lub jeśli stosowane są zawiesia wielokrotnego użytku to powinny być one przed użyciem poddawane usuwaniu powłoki cynku. [ABAG]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie ilości odpadów.
- Utrzymywanie strumieni odpadów oddzielnie pozwala na regenerację.

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.
- W przypadku istniejących zakładów stosowanie może być ograniczone ze względu na brak miejsca (dla dodatkowych wanien)

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:** Otto, Kreuztal, Niemcy [Com2 D]

**Dane eksploatacyjne:**

W celu zmniejszenia ilości powstającej wody odpadowej, woda stosowana w kąpielach hartowniczych wykorzystywana jest do przygotowywania roztworów trawiących lub do ich odświeżania. Jednakże woda ta może wnieść do kąpieli trawiących duże ilości cynku. Dobra obsługa wanny trawiącej może utrzymywać zawartość cynku w kąpielach trawiących na poziomie od 5 do 10 g/l. [ABAG]

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.3.7 Zmniejszanie stosunku zawartości cynku do zawartości żelaza

#### Opis:

Zużyte kąpiele trawiące mogą zawierać do 5% wolnego HCl. Przez dodanie wiórow żelaznych kwas może być zamieniony na chlorek żelaza. Przy niskiej zawartości cynku w kąpeli trawiącej może to prowadzić do stosunków zawartości cynku do zawartości żelaza pozwalającej na regenerację mieszaniny np. przez prażenie natryskowe. Śladowe zanieczyszczenia roztworu trawiącego takie, jak kadm, ołów, krzem i inne metale stopowe są wytrącane i mogą być usunięte. Przy regeneracji termicznej „zubożonych” roztworów trawiących zwykle powstają tlenki żelaza wyższej jakości, które są znacznie łatwiejsze do sprzedania. [ABAG]

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

#### Zastosowanie:

#### Oddziaływanie na środowisko:

**Przykładowe zakłady:** technika ta nie jest stosowana w praktyce [EGGA]

#### Dane eksploatacyjne:

#### Aspekty ekonomiczne:

#### Cel wdrożenia:

#### Bibliografia:

#### C.4.3.7.1 Wpływ obróbki wstępnej na wzrost możliwości ponownego wykorzystania

**Opis:** patrz rozdział D.5.9.3 i rozdział D.5.9.4

Obróbka wstępna poprzez **dializę dyfuzyjną** lub przez **hamowanie reakcji**

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszenie ilości odpadów.

#### Zastosowanie:

- Nowe i istniejące zakłady

#### Oddziaływanie na środowisko:

- Obydwie techniki (dializa dyfuzyjna i hamowanie reakcji) wymagają wody i powodują wprowadzenie dodatkowej wody do procesu, co z kolei może prowadzić do sprzeczności z celem zakładów cynkowania ogniowego, którym jest prowadzenie procesu bezściekowego. [Com2 D].

#### Przykładowe zakłady:

Dializa dyfuzyjna była przedmiotem prób ocynkowni w Niemczech. Przeprowadzanie próby nie dały zadowalających wyników. [Com EGGA]

#### Dane eksploatacyjne:

#### Aspekty ekonomiczne:

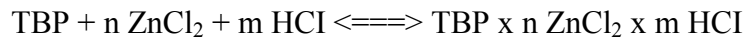
#### Cel wdrożenia:

#### Bibliografia:

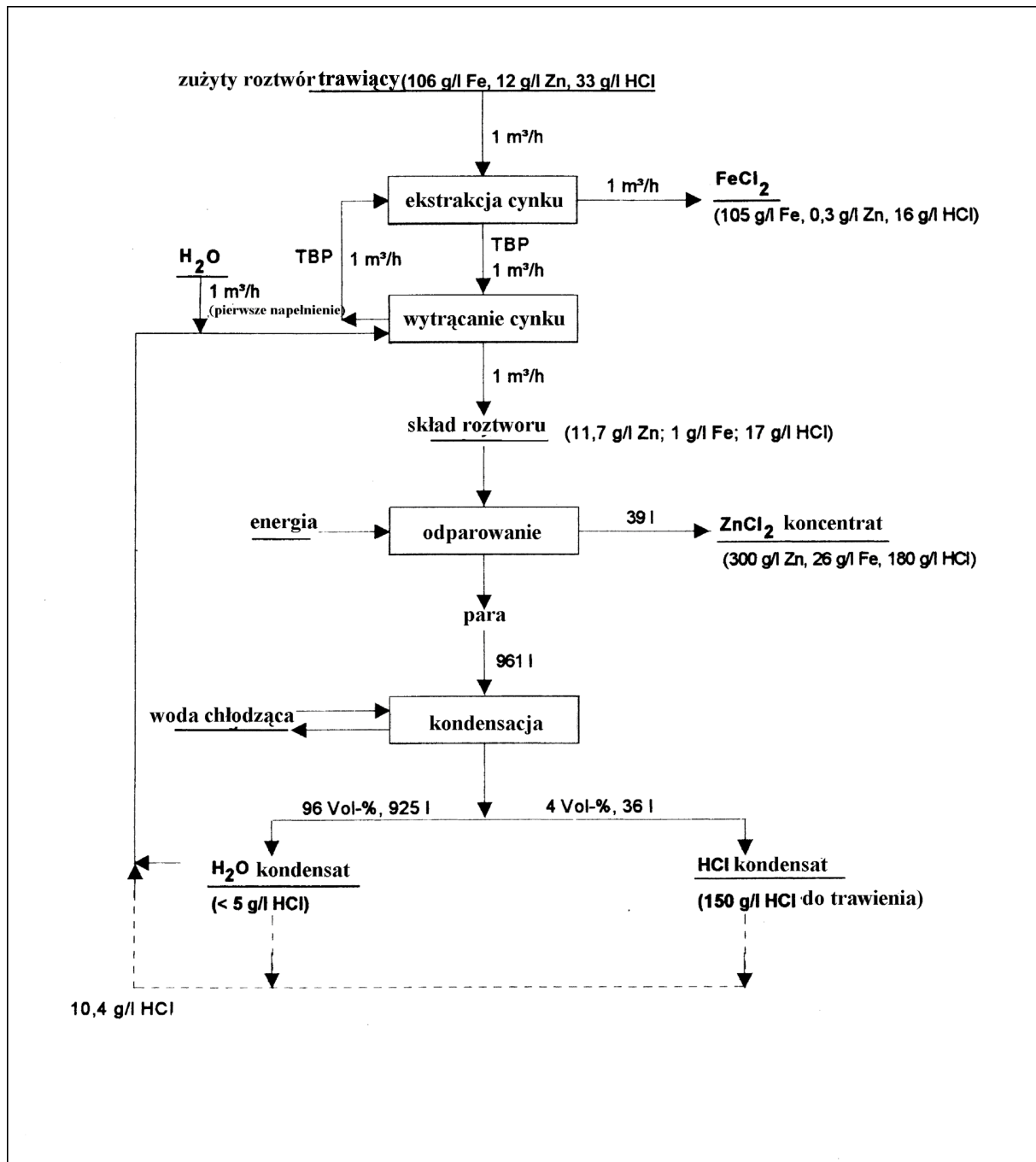
### C.4.3.8 Odzysk kwasu ze zużytej mieszanki roztworu trawiącego przez ekstrakcję rozpuszczalnikową

**Opis:**

W procesie selektywnej ekstrakcji cynku ze zużytych kąpieli trawiących HCl jako ekstrahent wykorzystywany jest fosforan trójbutylowy (TBP). Proces ten opiera się na przedstawionej poniżej uproszczonej reakcji:



ZnCl<sub>2</sub>, łącznie z HCl, tworzy kompleks chlorkowy [ZnCl<sub>4</sub>] z roztworu wodnego wiązany przez organiczny roztwór ekstrahujący w związek, który ma mniejszą gęstość niż faza wodna. Stąd może być on oddzielony przez dekantację. Gdy nasycony roztwór ekstrahujący ma intensywny kontakt z nową fazą wodną, kompleksowa reakcja zostaje odwrócona (następuje re-ekstrakcja), a wytracony organiczny roztwór ekstrahujący może być recyklingowany i powstaje wodny roztwór ZnCl<sub>2</sub>. Roztwór ZnCl<sub>2</sub> jest zagęszczany w celu podwyższenia stężenia cynku przez odparowanie. Kondensat jest recyklingowany do ponownej ekstrakcji, a koncentrat sprzedawany. Rysunek C.4 - 5 ilustruje schematycznie cały proces.



Rysunek C.4 - 5: Schemat procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Zużyty kwas magazynowany w specjalnym zbiorniku lub w wannie trawialniczej przepuszczany jest przez filtr zatrzymujący zawiesinę stałą w postaci metalowych wiórów, tlenków stanowiących zgorzelinę, nierozpuszczalnych olei, brudu, niedopałków papierosów itp. Przesącz przechodzi poprzez zbiornik wyrównawczy do pierwszego z trzech mieszalników-osadników, w których następuje ekstrakcja cynku przez fosforan trójbutylowy. Cynk jest ekstrahowany łącznie z pewną ilością wolnego HCl i FeCl<sub>3</sub>. Związek organiczny zawierający cynk ulega ekstrakcji po przejściu przez trzy kontakty w przeciwnym kierunku z zużyтым kwasem. W zależności od stężenia cynku możliwe jest stosowanie mniejszej lub większej ilości mieszalników. Organiczny roztwór ekstrakcyjny, który jest lżejszy od wody wypływa z osadnika przez odpowiednio ustawiony przelew do rozdzielonych faz: wodnej i nasyconej organicznej.



Wolny od cynku opadły na dno rafinat  $\text{FeCl}_2$  odprowadzany jest z dna trzeciego mieszalnika (trzeci stopień ekstrakcji) i wprowadzany do koagulatora w celu usunięcia pozostałości substancji organicznej. Rafinat przepompowywany jest do zbiornika magazynującego znajdującego się w zakładzie. Zbiornik ten może być zbiornikiem stałym lub przewoźnym. Nasycona cynkiem faza organiczna wchodzi do sekcji składającej się z trzech dalszych mieszalników -osadników, w której następuje re-ekstrakcja. Tu styka się z dodawaną wodą i kondensatem z parownika. Następnie następuje wymywanie z roztworu ekstrakcyjnego śladów  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  i  $\text{HCl}$  zawracanego następnie do mieszalnika, w którym następuje ekstrakcja. Roztwór wodny (oddzielony) ponownie przechodzi przez koagulator, skąd jest przepompowywany do parownika.

Oddzielony roztwór wodny zawiera bardzo mało cynku i zazwyczaj nie nadaje się do dalszego wykorzystania. Z tego względu jest on zagęszczany do stężenia około 300g cynku na litr. W razie potrzeby można otrzymać każdą inną wielkość stężenia.

Odparowywanie odbywa się w ogrzewanym parą parowniku wykonanym z PVDF.

Stężenie cynku w wyjściowym roztworze zużytego kwasu ma mniejsze znaczenie dla procesu ekstrakcji. Idealnie byłoby, gdyby zawierał on około 30 g/l cynku. Im niższa jest zawartość cynku w zużytym kwasie, tym większy będzie musiał być jego przerób ze względu na wyższy stosunek fazy wodnej do organicznej. Jednak wyższa zawartość cynku na wejściu prowadzić będzie do wyższych kosztów przerobu.

Ciepło do odparowania dostarczane jest przez parę wytwarzaną przez dwa małe generatory pary. Generatory te mogą być ogrzewane gazem ziemnym lub propanem i mają wysoką sprawność. Para jest wprowadzana pod ciśnieniem do wykonanych z PVDF rur parownika. W ten sposób ciepło jest przekazywane do oddzielnego roztworu.

Para przechodzi przez skraplacz chłodzony w obiegu zamkniętym wolną od soli wodą wodociągową. W ten sposób możliwy jest całkowity odzysk odparowanej wody i  $\text{HCl}$  w chłodni kominowej.

Kondensacja pary może być prowadzona dwustopniowo. Najpierw jest wychwytywana para z niską zawartością wolnego  $\text{HCl}$  (<5 g/l w całej objętości). Ta frakcja stanowi około 85 do 95% całego kondensatu. Wówczas następuje zmiana zbiornika i napełnianie go pozostałym kondensatem bogatym w kwas. Powinno być możliwe otrzymanie końcowego stężenia 15 - 18%, które jest odpowiednie do procesu trawienia. Kwas może być ponownie wykorzystany na miejscu w zakładzie. Ze względu na problemy techniczne selektywny odzysk  $\text{HCl}$  był niemożliwy w okresie opracowywania projektu.

Odparowanie może być prowadzone w sposób mniej lub bardziej ciągły. Odparowanie jest ukończone, gdy stężenie cynku w parowniku osiąga 300 g/l. Stężenie końcowe może ulegać wahaniom w zależności od wymagań klienta.

#### **Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Możliwość ponownego wykorzystania kwasu z zawartością cynku

#### **Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

#### **Oddziaływanie na środowisko:**

Konieczność stosowania chemikaliów / rozpuszczalników.

**Przykładowe zakłady:**

Instalacja odzysku kwasu z roztworów zawierających cynk i żelazo przez ekstrakcję ciecz - ciecz wykorzystywana jest przez Norsk Hydro w Oberhausen, Niemcy.

W Berliner Grossverzinkerer/Metaleuro prowadzone były próby i badania nad instalacją przewoźną. Obecnie instalacja przewoźna została przerobiona na stacjonarną. [Com2 D]

**Dane eksploatacyjne:****Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:****C.4.3.9 Ponowne użycie zużytych roztworów trawiących****C.4.3.9.1 Usuwanie żelaza i jego ponowne użycie jako topnika****Opis:**

Zużyty roztwór kwasu solnego o dużym stężeniu żelaza i cynku pochodzący z połączonego trawienia i usuwania powłok może być poddany przeróbce i odzyskany jako roztwór topnika (patrz rozdział D.7.1.1). Po utlenieniu nadtlenkiem wodoru i neutralizacji amoniakiem szlam wodorotlenku żelaza jest oddzielany. Pozostaje ciecz o wysokim stężeniu chlorku cynku i chlorku amonu, która może być wykorzystana jako roztwór topnika. [Com DK]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszona ilość odpadów.

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

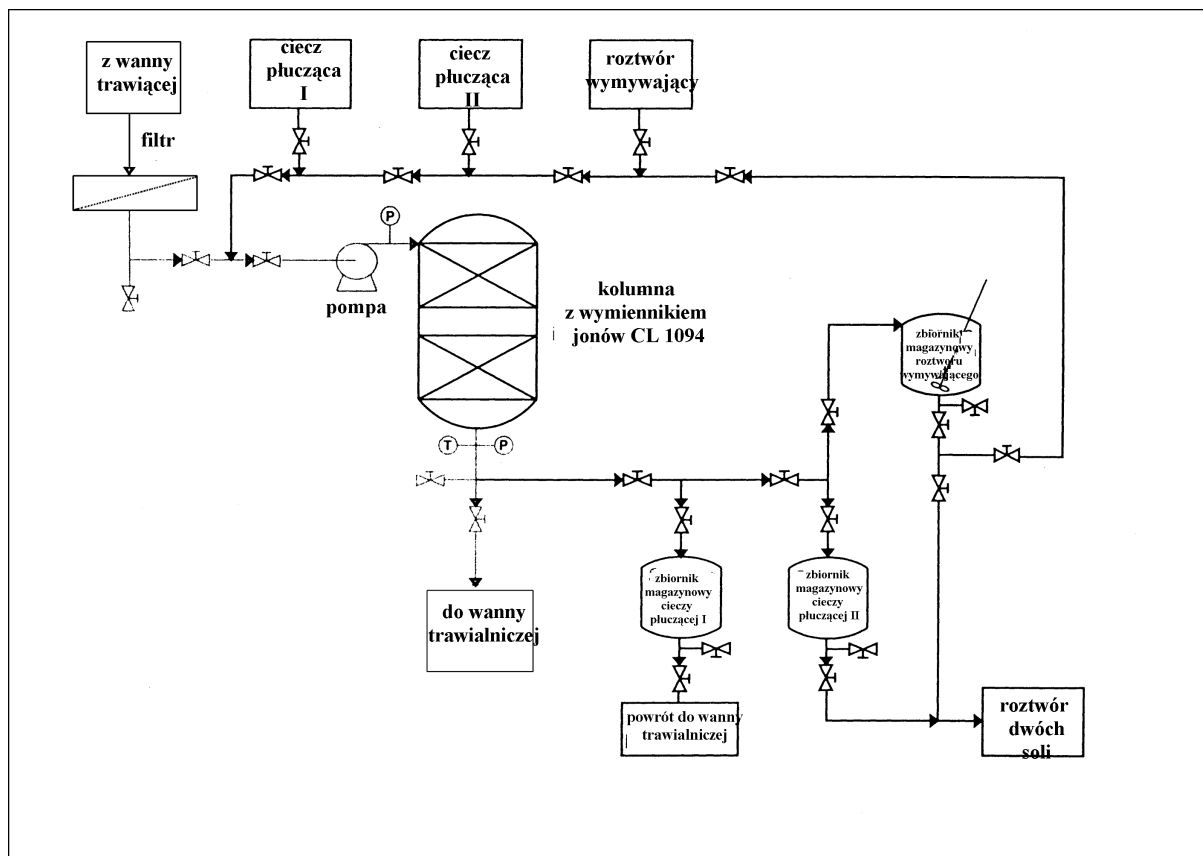
**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:****Dane eksploatacyjne:****Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:****C.4.3.9.2 Usuwanie cynku z kąpeli trawiących z kwasem solnym****Opis:**

Proces (patrz rysunek C.4 - 6) jest czterostopniowy, a jego poszczególne stopnie to:

- usuwanie cynku
- płukanie I (wmywanie I).
- rozkład i regeneracja.
- płukanie II.

Roztwór kwasu trawiącego jest wypompowywany z wanny trawialniczej poprzez filtr płytowy zatrzymujący wszystkie zanieczyszczenia stałe. Następnie klarowny już roztwór przepływa przez kolumnę. W kolumnie tej cynk jest usuwany z roztworu i absorbowany przez materiał mający zdolność wymiany jonów. Po opuszczeniu kolumny wolna od cynku ciecz jest pompowana z powrotem do wanny trawialniczej. W ten sposób następuje recyrkulacja kwasu w systemie. Jednakże kwas nie musi koniecznie cyrkulować i może być wytwarzany i

magazynowany w zbiorniku (proces jednaprzepływowy), lub po przepompowaniu do innego zbiornika przepuszczony przez kolumnę i składowany w trzecim zbiorniku (trawienie partiami). Stopień drugi ma miejsce, gdy zatrzymany w procesie wymiany jonowej materiał zostanie nasycony cynkiem. Kolumna musi być płukana w celu usunięcia roztworu kwasu trawiącego.



**Rysunek C.4 - 6: Schemat procesu usuwania cynku z kąpeli trawiących [Sprang-IG-97]**

Ciecz płuczająca jest następnie pompowana ze zbiornika magazynującego przez kolumnę do oddzielnego zbiornika magazynującego. Uzyskany w wyniku tego roztwór jest roztworem HCl, który może być wykorzystany do korekty stężenia roztworu trawiącego. Stopień trzeci to usuwanie roztworem alkalicznym cynku z materiału, w którym nastąpiła wymiana jonów. Jeśli drugi stopień płukania nie jest stosowany, wytrąca się wodorotlenek żelaza zakłócający proces. Roztwór usuwający jest wykorzystywany wielokrotnie, aż osiągnie odpowiednie stężenie. Gdy roztwór ten zostanie nasycony może być wykorzystany do korekty składu kąpeli topnika. Roztwór wymywający zawiera tylko  $\text{ZnCl}_2$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Kiedy materiał wymieniający jony zostanie oczyszczony i zregenerowany resztki roztworu wymywającego muszą zostać usunięte. Odbywa się to w czwartym stopniu procesu przez płukanie świeżą wodą. Jeżeli nie wykonano by płukania, kwas trawiący byłby zanieczyszczony  $\text{NH}_4^+$  i, choć rozwiązany byłby początkowy problem zanieczyszczenia cynkiem, powstałby nowy problem (zanieczyszczenia  $\text{NH}_4^+$ ).

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszona ilość odpadów.

#### Zastosowanie:

Nowe i istniejące zakłady

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:** Stwierdzono, że ta technika wymaga znaczących kosztów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych oraz że wskaźniki ekonomiczne są decydujące i mogą być nieosiągalne dla ocynkowni typowej wielkości. [Com2 Zjednoczone Królestwo WB i IP, Galv]

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

#### **C.4.3.10 Neutralizacja zużytego kwasu**

**Opis:** Nie przekazano żadnych informacji.

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Neutralny szlam zamiast cieczy zużytego kwasu.

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

**Oddziaływanie na środowisko:**

- Duża ilość szlamów, które nie nadają się do recyklingu i które są mieszaniną wodorotlenków cynku i żelaza [Com2 D].
- Brak możliwości odzysku, bądź regeneracji kwasu, zapotrzebowanie na świeży kwas.

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

#### **C.4.3.11 Wpływ sposobu eksploatacji wanny kwasowej**

**Opis:** patrz rozdział D.5.6.1 (pomyłka w tekście angielskim powinno być Rozdział D.5.4 - uwaga tłumacza \* )

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie emisji fazy gazowej, a szczególnie oparów kwasu

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.3.12 Wychwytywanie i zmniejszanie emisji przy trawieniu

**Opis:** patrz rozdział D.5.2 i D.5.3

Wychwytywanie emisji przez wyciągi dachowe, wyciągi umieszczane w ścianach, wyciągi szczelinowe połączone z bocznymi kolektorami w połączeniu z płuczkami płytowymi lub płuczkami z wypełnieniem. Ciecz płuczająca może być zwracana do wanny trawialniczej.

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie emisji gazowych, szczególnie oparów kwasu.

**Zastosowanie:**

- Instalacje nowe.
- Instalacje istniejące z pewnymi ograniczeniami wynikającymi z dysponowanej powierzchni.

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

Przy stosowaniu płuczek może być osiągnięty poziom emisji HCl poniżej 10 mg/m<sup>3</sup>.

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.3.13 Odciąganie powietrza i zmniejszanie emisji z zamkniętych oddziałów obróbki wstępnej (odtłuszczanie/trawienie)

**Opis:** patrz rozdział D.5.3

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie emisji gazowych, głównie oparów kwasu i par powstających przy procesie odtłuszczania.

**Zastosowanie:**

- Instalacje nowe.

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

## C.4.4 Płukanie

### C.4.4.1 Instalacja kąpieli płuczającej/statyczna (bezpłynowa) wanna do płukania

#### Opis:

Wyroby stalowe po trawieniu są płukane w zanurzeniowej wannie płuczającej (takie samo płukanie może być stosowane po odfuszczeniu). Gdy woda płuczająca w wannie staje się zbyt zanieczyszczona, aby mogła zapewnić efektywne płukanie jest ona wykorzystywana do uzupełniania strat powstających na skutek parowania i wynoszenia cieczy w wannach poprzedzających wannę trawialniczą. Przy właściwym projektowaniu i eksploatacji cała ilość wody płuczającej może być wykorzystana w ocynkowni.

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Eksploatacja bez wód odpadowych.

#### Zastosowanie:

- Zakłady nowe.
- Zakłady istniejące pod warunkiem dysponowania miejscem dla wanien płuczających.

#### Oddziaływanie na środowisko:

#### Przykładowe zakłady:

#### Dane eksploatacyjne:

#### Aspekty ekonomiczne:

#### Cel wdrożenia:

#### Bibliografia:

### C.4.4.2 Płukanie kaskadowe

#### Opis:

Płukanie w przeciwnym kierunku (patrz opis przykładowej instalacji)

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Mniejsze zanieczyszczenie kąpieli topnika [DK-EPA-93].
- Eksploatacja bez wód odpadowych.

#### Zastosowanie:

- Instalacje nowe.
- Istniejące instalacje, jeśli dysponują miejscem (jeśli wymagana jest więcej niż jedna dodatkowa wanna, możliwości zastosowania są bardzo ograniczone).

#### Oddziaływanie na środowisko:

#### Przykładowe zakłady:

Herning Varmforzinkning A/S, (czas trwania doświadczenia: 1,5 roku) [DK-EPA-93]

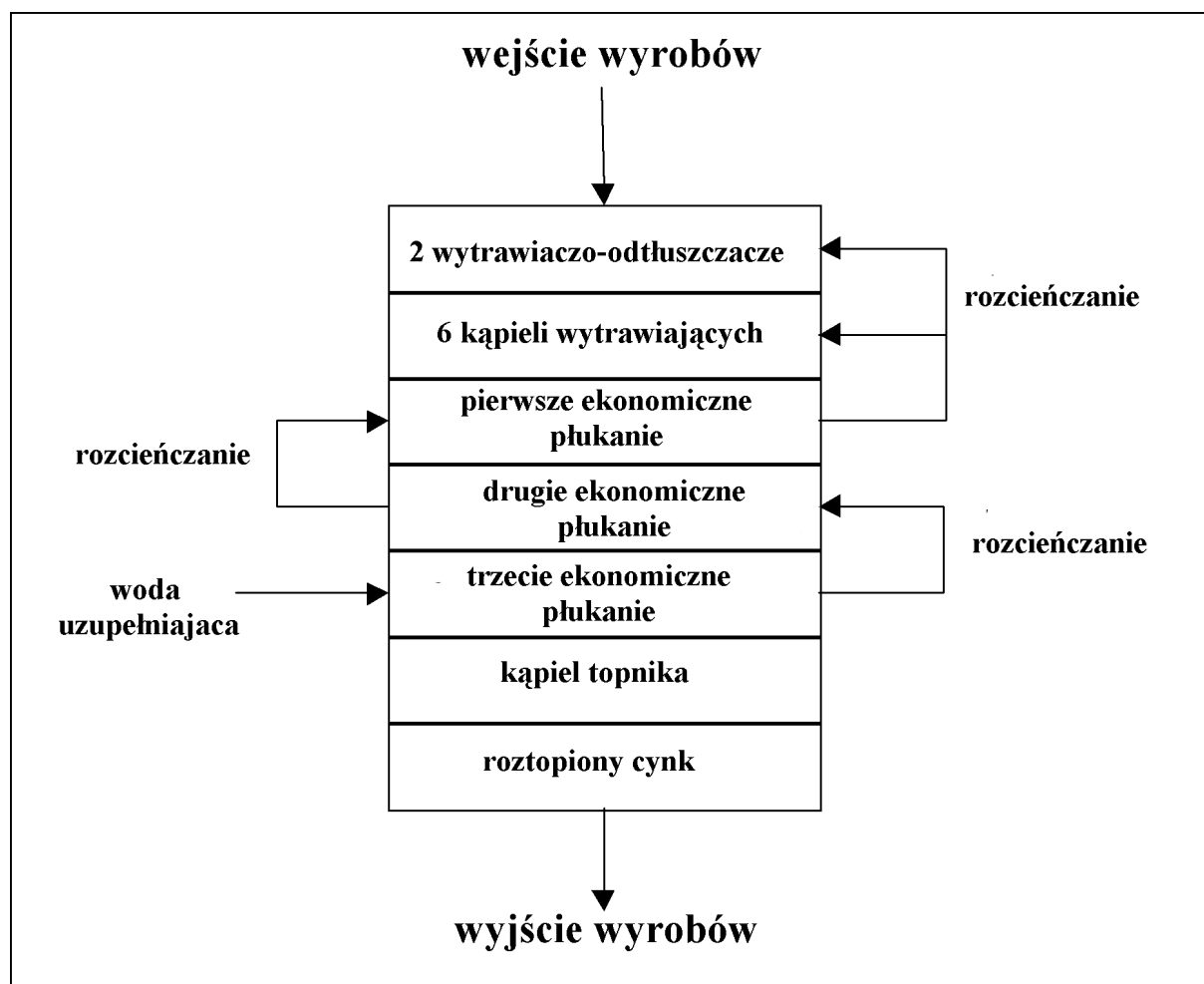
#### Dane eksploatacyjne:

#### Przykładowa instalacja: Herning Varmforzinkning:

#### 3-stopniowy zamknięty system płukania po trawieniu

W Herning Varmforzinkning rozpoczęto eksploatację 3-wannowej instalacji płukania po procesie trawienia, z której nie jest odprowadzana woda. Uzyskano zmniejszenie

zanieczyszczenia kąpeli topnika o 85 - 90% przez co wydłużył się czas eksploatacji kąpeli topnika i zmniejszyła ilość zużytego topnika. Wanny płuczące są stosowane do rozcieńczania nowych kąpeli trawiących w procedurze, w której zawartości w 3 wannach płuczących są jednakowo rozcieńczone. Woda z pierwszej wanny płuczącej jest używana do rozcieńczania kąpeli trawiącej, a woda z pierwszej wanny płuczącej jest rozcieńczana wodą z wanny drugiej, która z kolei jest rozcieńczona wodą z wanny trzeciej, rozcieńczanej wodą wodociągową. [DK-EPA-93]



**Rysunek C.4 -7 Instalacja płukania kaskadowego w ocynkowni [DK-EPA-93]**

Wszystkie wyroby są trawione przez minimum 10 minut w tzw. wytrawiaczo - odtłuszczaczu, w którym odbywa się jednocześnie odtłuszczenie i wytrawianie. W tym celu wykorzystywany jest 10% kwas solny z domieszką chemikaliów odtłuszczających. Potem następuje nieco dłuższe trawienie w czystszyim kwasie solnym. Po trawieniu końcowym następuje ekonomiczne płukanie w trzech kolejnych wannach, po czym wyroby zanurzane są w wannie z topnikiem, a na końcu w wannie z kąpielą cynkową. [DK-EPA-93]

W zakładzie są dwa wytrawiaczo-odtłuszczacze, każdy o pojemności 23 m<sup>3</sup>. Kąpiel w nich jest zmieniana, gdy zawartość żelaza dochodzi do 129g/l, co następuje po około 6 miesiącach. Wówczas jest przygotowywana nowa kąpiel trawiąco-odtłuszczająca, którą stanowi mieszanina 12 - 15 m<sup>3</sup> wody z pierwszej wanny ekonomicznego płukania i 8 - 11 m<sup>3</sup> 30% kwasu solnego. [DK-EPA-93]



Wanien trawialniczych jest 6, każda o pojemności 23 m<sup>3</sup> roztworu trawiącego zawierającego około 10% wolnego kwasu solnego. Kąpiele trawiące nie są zmieniane aż do momentu, gdy zawartość żelaza osiągnie powyżej 100 g/l, co dotychczas jeszcze nie miało miejsca (system został wprowadzony 1-go grudnia 1991r). Te kąpiele mają trochę dłuższy czas eksploatacji niż kąpiel trawiąco-odtłuszczająca, ponieważ zachodzi w niej zgrubne trawienie i kąpiel ta zostaje szybko nasycona żelazem. Oczekuje się, że czas eksploatacji kąpeli w wannach trawialniczych, w których odbywa się tylko trawienie, będzie wynosił od 1,5 roku do 2 lat. Nowe kąpiele trawiące są sporządzane w połowie z wody pochodzącej z ekonomicznego płukania i w połowie z 30% kwasu solnego. [DK-EPA-93]

Pomiary wykazały następujące wartości średnie zawartości żelaza w kąpielach trawiących, wannach płuczających i kąpielach topnika: [DK-EPA-93]

- Kąpiel trawiąca: żelazo = 75 - 85 g/l
- Płukanie ekonomiczne - wanna pierwsza: żelazo = 40 - 50 g/l
- Płukanie ekonomiczne - wanna druga: żelaza = 25 - 35 g/l
- Płukanie ekonomiczne - wanna trzecia: żelazo = około 10 g/l
- Kąpiel topnika: żelazo = około 5 g/l

Gdy zawartość żelaza w kąpeli topnika osiąga 10 g/l kąpiel jest ładowana do zbiornika przewoźnego i transportowana do Zakładu Vildbjerg, który posiada instalacje do oczyszczania i regeneracji kąpeli topnika. W zbiorniku tym wraca 23 m<sup>3</sup> oczyszczonej kąpeli topnika, tak więc w ocynkowni Herning produkcja może być natychmiast kontynuowana. [DK-EPA-93]

Od początku w ocynkowni miano nadzieję, że możliwe będzie utrzymanie kąpeli w wannach przeznaczonych tylko do trawienia bez cynku, ale w praktyce okazało się to niemożliwe. Zawartość cynku w kąpeli trawiąco-odtłuszczającej jest tak wysoka, że przenoszenie tej kąpeli do wanien trawialniczych powoduje ich znaczne zanieczyszczenie cynkiem. [DK-EPA-93]

#### **Aspekty ekonomiczne:**

W Zakładach Herning system innowacyjny, w przeciwieństwie do bezpośredniego przenoszenia z wanny trawialniczej do wanny z topnikiem, wymaga 3 wanien płuczających o pojemności 23 m<sup>3</sup> każda. Korzyścią jest to, że kąpiel topnika nie jest zanieczyszczana tak szybko. Kąpiel topnika jest oczyszczana we własnym wydziale oczyszczania kąpeli topnika znajdującym się w innym zakładzie należącym do Herning, mieszczącym się w pobliżu Vildbjerg. Trudno jest ocenić osiągnięte oszczędności. [DK-EPA-93]

#### **Cel wdrożenia:**

#### **Bibliografia:**

## C.4.5 Nanoszenie topnika

### C.4.5.1 Eksploatacja kąpieli

**Opis:**

W celu pokrycia strat i utrzymywania stałego stężenia kąpieli topnika, składniki topnika i woda dodawana są regularnie. Poddawane trawieniu wyroby powinny być bardzo dokładnie płukane przed nanoszeniem topnika w celu zabezpieczenia przed wnoszeniem do kąpieli topnika chlorków z kąpieli trawiących. Konieczna jest ścisła kontrola zawartości żelaza. Jednakże powstawaniu chlorku żelaza nie da się całkowicie zapobiec, wobec czego roztwór topnika musi być okresowo wymieniany i regenerowany.

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie ilości odpadów, unikanie przedwczesnej wymiany kąpieli.

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:****Dane eksploatacyjne:****Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:**

### C.4.5.2 Usuwanie żelaza z topnika przez napowietrzanie i wytrącanie żelaza

**Opis:**

Roztwór topnika jest napowietrzany w celu zintensyfikowania wytrącania żelaza. Następnie roztwór jest poddawany dekantacji, aby umożliwić usunięcie powstałego na dnie wanny szlamu. Zaletą tej operacji jest zmniejszenie ilości żelaza, jednak nie do bardzo niskiego poziomu. [Com2 Wedge]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie ilości odpadów.

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:****Dane eksploatacyjne:****Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:**

### C.4.5.3 Usuwanie żelaza z kąpeli topnika przy zastosowaniu $H_2O_2$ (nadtlenu wodoru) do utleniania

**Opis:** patrz rozdział D.7.1.1

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie ilości odpadów (zużyty topnik).

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe.
- Istniejące zakłady, jeśli dysponują miejscem.

**Oddziaływanie na środowisko:**

- Powstawanie szlamu wodorotlenku żelaza (60% woda, 6,5% cynk, 20% żelazo) wymagającego usuwania.

**Przykładowe zakłady:** CM Jernvarer A/S, (czas trwania doświadczenia: 0,5 roku) [DK-EPA-93]

**Dane eksploatacyjne:**

**Przykładowy system - CM Jernvarer AIS:**

W CM Jernvarer AIS w celu umożliwienia ciągłego usuwania żelaza zanieczyszczającego kąpiele topnika, zainstalowano system regeneracji kąpeli topnika stosowanych w zakładzie. W procesie oczyszczania kwas solny jest neutralizowany, w wyniku czego powstaje chlorek amonu będący jednym z dwóch składników kąpeli. Optymalny skład kąpeli topnika jest utrzymywany przez dodatek chlorku cynku i chlorku amonu określany na podstawie standardowej analizy chemicznej. [DK-EPA-93]

System ten został zaprojektowany do ciągłego oczyszczania kąpeli topnika i pozwala na oczyszczanie około 5000 litrów topnika dziennie. Przy tej wydajności system jest obecnie zdolny oczyszczać zanieczyszczone żelazem kąpiele topnika odpowiadające produkcji przynajmniej 10000 ton produktów na rok. Kąpiel jest pompowana przez reaktor, do którego dozowany jest nadtlenek wodoru i woda amoniakalna przez dozownik sterowany urządzeniem kontrolującym potencjał utleniająco-redukcyjny i pH kąpeli. Żelazo jest utleniane i wytrącane jako wodorotlenek żelaza w postaci szlamu. Kąpiel ze szlamem zbierana jest w osadniku szlamu, gdzie następuje oddzielenie szlamu. Szlam następnie jest odwadniany w prasie filtracyjnej, a przesącz i woda zlewana z osadnika zbierane są w zbiorniku magazynującym i są ponownie wykorzystywane do topnika. Odprowadzane kąpiele topnika zawierające dużo żelaza mogą być także oczyszczane w systemie. Kąpiel topnikowa o wysokiej zawartości jest albo wprowadzana stopniowo w małych ilościach razem z lekko zanieczyszczoną cieczą topnikową ze zbiornika topnika albo może ona być oddzielnie oczyszczana w kilku kolejnych etapach oczyszczania.. Kąpiel kwasowa używana do usuwania powłok także może być oczyszczana. W tym przypadku, by uniknąć zbyt dużego stężenia szlamu w cieczy, konieczne jest zmniejszenie wielkości dawki. Kąpiel kwasowa używana do usuwania powłok zawiera duże ilości chlorku cynku, który przechodzi do kąpeli topnika w trakcie tego procesu. Jednakże, ponieważ w kąpeli topnika musi być utrzymany określony stosunek zawartości chlorku amonu do chlorku cynku, określona została górna granica objętości kąpeli kwasowej, która może być przyjęta w systemie, jeśli stężenie chlorku cynku ma być utrzymane na optymalnym poziomie. [DK-EPA-93]

Przy oczyszczaniu starych kąpeli topnika nie była dodawana woda amoniakalna, ponieważ pH miało żadaną wartość 4,5. Normalnie zużycie amoniaku wynosi 2,4 g 25% wody amoniakalnej na 1 gram żelaza II (dwuwartościowego rozpuszczonego żelaza). Odpowiada to zużyciu 1800 kg wody amoniakalnej do regeneracji 50 m<sup>3</sup> kąpeli topnika. Nie napotkano większych problemów w trakcie eksploatacji systemu, a po niewielkich poprawkach system obecnie pracuje zgodnie z planem przy minimalnym czasie potrzebnym na przeprowadzenie procesu i konserwację. Po oczyszczeniu starych kąpeli topnika system został połączony z używanymi w produkcji wannami z topnikiem tak, że stężenie żelaza jest w nich ciągle utrzymywane na najniższym możliwym poziomie. Nie rozpoczęto jeszcze obróbki odprowadzanych kąpeli kwasu do usuwania powłok w systemie. [DK-EPA-93]

#### Aspekty ekonomiczne:

System kosztował 310000 DKK, łącznie z urządzeniami, instalacją, uruchomieniem i doradztwem, ale bez dwóch zbiorników magazynujących na oczyszczoną i nieoczyszczoną kąpiel topnika. System został zainstalowany w istniejącym budynku. W ciągu pierwszych 3 miesięcy oczyszczono 50 m<sup>3</sup> starych kąpeli topnika zawierających bardzo dużo żelaza (14 - 15 g/l). Koszty wyniosły:

270 litrów 35% nadtlenku wodoru po 700 DKK	1890 DKK
4 tony wyprasek z prasy filtracyjnej po 1500 DKK	6000 DKK
Energia elektryczna	<u>1000 DKK</u>
Ogółem	8890 DKK*

Bezpośrednie oszczędności w porównaniu z wysyłaniem do Kommunekemi:

Wysłanie 50 m <sup>3</sup> starych kąpeli topnika do Kommunekemi	75000 DKK
Chemikalia zużyte dla przygotowania kąpeli nowego topnika:	
20 ton po 8800 DKK	<u>176000 DKK</u>
Ogółem	251000 DKK

W praktyce zaoszczędzona suma wyniosła tylko około 100000 DKK, ponieważ do czasu, gdy zainstalowano system regeneracji wanny musiały być czyszczone ręcznie. Gdy czyszczenie odbywało się ręcznie do Kommunekemi wysyłany był tylko szlam z dna. Trudne do oszacowania są także oszczędności pośrednie, które były bardzo duże. Zużycie cynku będzie rzeczywiście maleć (5 – 10%), kiedy stosowana jest kąpiel topnika o niskiej zawartości żelaza. Zmniejszona będzie także ilość wytwarzanego żużlu i popiołu cynkowego. Okres zwrotu nakładów jest prawdopodobnie krótszy niż 1 rok [DK-EPA-93]

#### Przykład Galva 45:

Wyniki (styczeń - kwiecień 1993) procesu regeneracji topnika prowadzonego w Galva 45, we Francji, podano poniżej:

		Linia pierwsza ( wanna 7m )	Nowa zautomatyzowana linia ( wanna 3,5m )
Całkowita zawartość soli	(g/l)	461	450
ZnCl <sub>2</sub> % - NH <sub>4</sub> Cl%		55 - 45	57 - 43
Temperatura	(°C)	46	50
Fe	(g/l)	0,9	0,38
Dodatek ZnCl <sub>2</sub> lub NH <sub>4</sub> Cl		0	

**Korzyści z oczyszczania kąpeli topnikowych**

- Poprawa jakości: przez utrzymywanie zawartości kwasu i żelaza w kąpeli topnika na bardzo niskim poziomie (poniżej 1 g/l), nastąpi znaczne zmniejszenie tworzenia się żużla, a w konsekwencji mniejsza ilość wad powłoki powodowanych obecnością wtrąceń żużlowych w cynku. Grubość powłoki cynkowej będzie bardziej równomierna, a przez to powłoka będzie bardziej błyszcząca. Zmniejszenie ilości wyrobów z wadami powierzchniowymi będzie prowadzić do zmniejszenia ilości wyrobów, które muszą być recyklingowane.
- Zmniejszenie zużycia cynku: zmniejszona zostanie ilość wytrysków, a także ilość powstającego żużlu i popiołu, co prowadzić będzie do zmniejszenia całkowitego zużycia cynku.
- Wzrost opłacalności dzięki produkcji topnika i zmniejszeniu odprowadzanych roztworów, co będzie kompensować koszty odczynników i kosztów usuwania stałych pozostałości żelaza. Zyski bezpośrednie wyniosły w przybliżeniu 1,7 ecu na tonę cynkowanych wyrobów.
- Proces ekologiczny: nastąpiło znaczne zmniejszenie pozostałości pochodzących z produkcji, ponieważ tonaż roztworów ściekowych wykorzystanych do produkcji topnika był wyższy niż produkcja nowych pozostałości stałych z zawartością żelaza.

**Aspekty ekonomiczne:**

Koszty eksploatacyjne mogą być różne w różnych zakładach. Zależą one także od wielkości produkcji danej ocynkowni, a w szczególności od składu chemicznego roztworów trawiących i płuczących oraz temperatury i wymaganego składu kąpeli topnika. Szacunkowe dochody, których można oczekiwać stosując regenerację topnika w galwanizerniach konwencjonalnych podano w tabeli C.4 -1.

Oszczędności wynikające z produkcji soli topnika, redukcji zużycia cynku i ilości wyrobów wybrakowanych do recyklingu oraz zmniejszania kosztów na obróbkę zużytych kąpeli topnika są szacowane na 13,7 ecu na tonę cynkowanej stali. Przy szacunkowym koszcie robocizny 0,74 ecu/tonę, zysk netto wyniósłby 13,0 ecu/tonę. Dla ocynkowni o produkcji 20000 ton na rok szacunkowy zysk wyniósłby 261000 ecu.

	Jednostka	Wskaźnik zużycia lub produkcji (jednostka/tonę Fe)	Wskaźnik oszczędności (+) lub kosztów (-) (ecu/jednostkę)	Wskaźnik oszczędności (+) lub kosztów H (ecu/tonę Fe)
Zużycie NH <sub>4</sub> OH	l	0,920	-0,183	-0,168
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	l	0,345	-0,731	-0,252
Żużel	kg	0,310	-0,519	-0,161
Zużyty roztwór trawiący				
Produkcja Topnik	kg	8,330	+0,094	+0,783
Placki zawierające Fe z prasy filtracyjnej	kg	1800	+0,926	+1,667
	kg	0,770	-0,192	-0,148
Ogółem				+1,721

Uwaga: Źródło danych. Powyższe dane są oparte o dane eksploatacyjne z okresu od stycznia do kwietnia 1993 dla linii cynkowania Galva 45. Wskaźniki zużycia i produkcji, jak również koszty odczynników mogą być różne dla różnych ocynkowni

**Tabela C.4- 1: Charakterystyczne wskaźniki zużycia/ produkcji oraz kosztów/ oszczędności przy regeneracji topnika**

W oszczędnościach kosztów usuwania zużytych roztworów trawiących uwzględniono czasowe 30% subsydia władz francuskich. W normalnych warunkach, bez subsydiowania, oszczędności byłyby wyższe.

Oszczędności	ecu/tonę
(1) Wytwarzanie soli topnika, łącznie z kosztami odczynników i zmniejszenie odpływów	1,72
(2) Zmniejszenie zużycia cynku	9,11
(3) Zmniejszenie ilości wyrobów wymagających ponownego cynkowania	2,28
(4) Ograniczenie kosztów obróbki kąpielii zużytego topnika	0,68
OGÓLEM:	13,79
<b>Koszty:</b>	
(5) Robocizna	0,74
Zysk netto	13,05

Uwaga: Źródło danych [PURIFLUX]. Spodziewane oszczędności po wprowadzeniu procesu regeneracji zostały określone dla ocynkowni o produkcji 20000 ton/rok. Wartości te mogą być różne dla różnych ocynkowni

**Tabela C.4- 2: Zestawienie oszczędności i kosztów**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

#### C.4.5.4 Usuwanie żelaza z kąpielii topnika przez wykorzystanie utleniania elektrolitycznego

**Opis:** Patrz rozdział D.7.1.2

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie ilości odpadów (zużyta kąpiel topnika).

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe.
- Zakłady istniejące pod warunkiem, że dysponują odpowiednią powierzchnią.

### **Oddziaływanie na środowisko:**

#### **Przykładowe zakłady:**

#### **Dane eksploatacyjne i aspekty ekonomiczne:**

##### **Przykładowy zakład: Industrial Galvanizers Corporation:**

W zakładzie rocznie cynkowanych jest 10000 - 12000 ton wyrobów, wśród których zachowana jest właściwa proporcja między rurami i innymi wyrobami przemysłowymi. Średnia grubość wyrobów stalowych poddawanych cynkowaniu w tym zakładzie wynosi w przybliżeniu 3mm. [CEPT]

Wyróżnia się trzy rodzaje kosztów eksploatacyjnych związanych z zanieczyszczeniem kąpielii topnika żelazem. Są to: usuwanie ścieków, koszt zużywanego cynku oraz koszt zużywanych odczynników. Koszty będą różne w poszczególnych zakładach i będą różnić się w obrębie każdego zakładu w zależności od zastosowanej metody kontroli składu roztworu topnika. W rozpatrywanym przypadku, aby uniknąć przenoszenia kwasu i żelaza do kąpielii topnika zastosowany był system płukania. [CEPT]

Analiza kosztów eksploatacyjnych zakładu przed i po wprowadzeniu regeneracji wykazała poniższe oszczędności:

Usuwanie ścieków	20,2%
Powstawanie żużla	27,6%
Chemikalia	10,5%
Powstawanie popiołu	39,0%
Cynk	10,4% [CEPT]

#### **Korzyści:**

- Wyeliminowanie konieczności oczyszczania wody płuczającej i przelewów wody płuczającej.
- Zmniejszenie ilości szlamów do usuwania z konwencjonalnego oczyszczania topnika.

Korzyści znacznie przekroczyły nasze oczekiwania. W rozpatrywanym przypadku oszczędności przekroczyły 12,50 dolarów amerykańskich (A\$) na tonę cynkowanej ogniowo stali i dotyczyły odprowadzania odpływów, zużycia cynku i zużycia chemikaliów. Wstępna analiza zwrotu kosztów, na podstawie której zatwierdzono urządzenia, pozwoliła na obliczenie okresu zwrotu nakładów na 12 do 24 miesięcy. W praktyce osiągnięto znacznie lepsze wyniki od tych ustalonych w analizie wstępnej i zwrot wydatków inwestycyjnych nastąpił w ciągu 6 do 9 miesięcy. [CEPT]

Uważa się, że dodatkowe oszczędności osiągnięto w wyniku polepszenia zarządzania w zakładzie, czego nie uwzględniono we wstępnych ustaleniach, a co zostało osiągnięte poprzez zwrócenie większej uwagi na drobne szczegóły. Większe zainteresowanie szczegółami było bezpośrednim rezultatem wprowadzenia technologii. System regeneracji wraz z monitoringiem stanu kąpielii topnika okazały się bardzo dobrym sposobem kontrolowania pracy linii cynkowania. [CEPT]



**Wady:**

Zaznaczono, że system wymaga znacznego wysiłku obsługi oraz zwrócono uwagę na problem części zamiennych (dostarczanych z Australii). [Com2 EGGA]

**Cel wdrożenia:****Bibliografia:**

### **C.4.5.5 Usuwanie żelaza z kąpeli topnika w kolumnowych wymiennikach jonowych**

**Opis:** patrz rozdział D.7.1.3

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie ilości odpadów ( zużyta kąpiel topnika).

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe.
- Zakłady istniejące pod warunkiem, że dysponują odpowiednią powierzchnią.

**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:****Dane eksploatacyjne:****Przykładowy zakład w Holandii****Zalety:**

- Spadek wytrysków cynku z 9,5 do < 7%.
- Wyższa wydajność produkcji - wzrost o ponad 10%.
- Zmniejszenie ilości popiołu cynkowego.
- Zmniejszenie ilości oparów.
- Zmniejszenie ilości żużla z 8 t/2 tygodnie do 2 t/ 6 tygodni.
- Wyższa jakość produktu [Sprang-IG-97].

### **C.4.5.6 Ponowne użycie/regeneracja zużytych kąpeli topnika (poza zakładem)**

**Opis:** patrz rozdział D.7.2

Zużyte kąpiele topnika w celu recyklingu są wysyłane poza zakład, zwykle do producentów składników topnika. Znajdujące się w zużytej kąpeli topnika sole mogą być wykorzystane do produkcji składników topnika.

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:****Zastosowanie:****Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:** Th. Goldschmidt, Niemcy

**Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:**

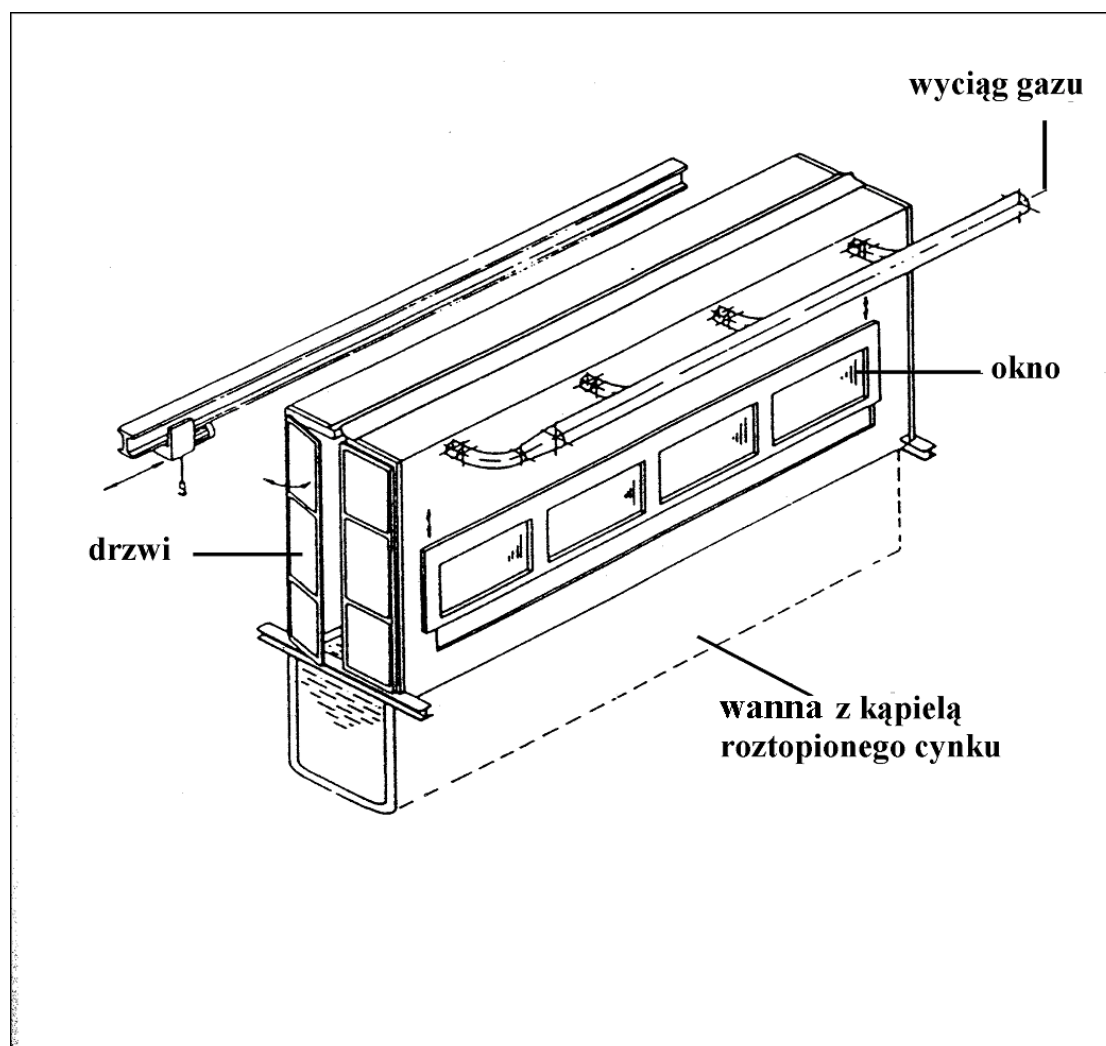
## C.4.6 Cynkowanie ogniowe

### C.4.6.1 Zamknięta wanna do cynkowania

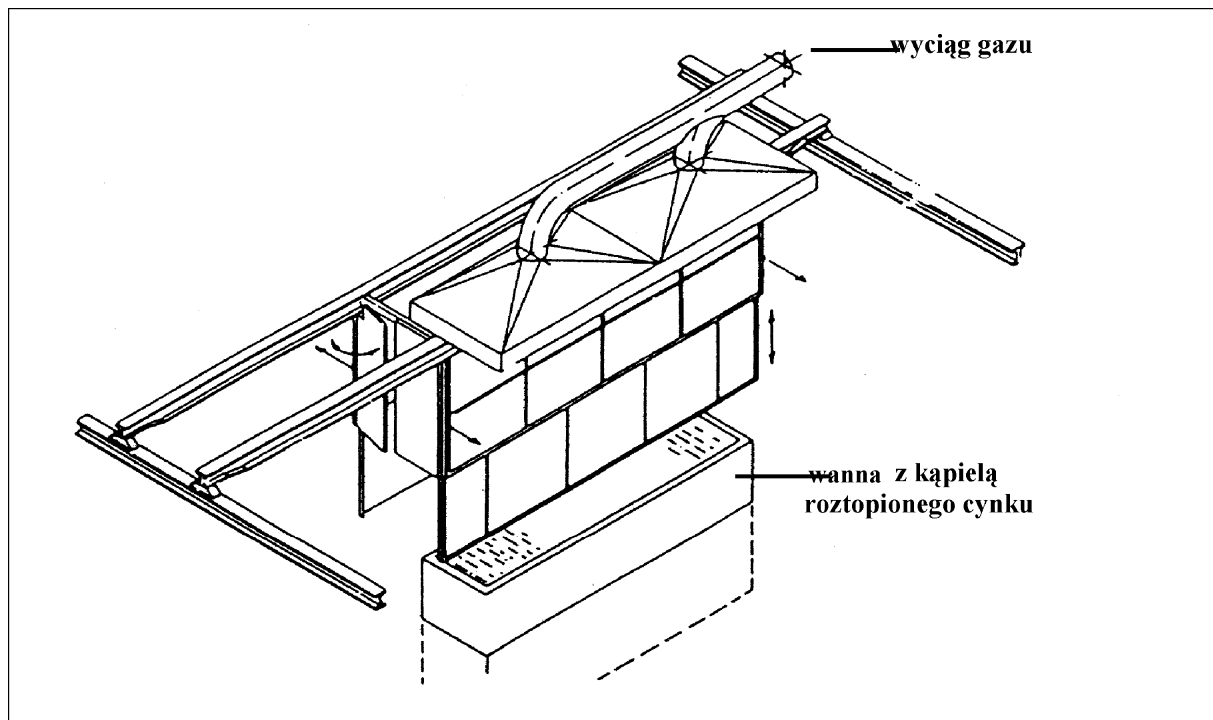
**Opis:**

Obudowy połączone z płuczkami lub filtrami tkaninowymi

Rysunek C.4-8 i rysunek C.4-9 przedstawiają przykłady projektów obudów



Rysunek C.4-8: Obudowa stała  
[Galva-94-1]



**Rysunek C.4 - 9: Obudowa ruchoma ze ścianami bocznymi poruszającymi się w pionie [Galva-94-1]**

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie emisji lotnych (odnotowano wychwytywanie 95 – 98% pyłu i innych emisji [Com2 B]).
- Zmniejszenie ilości wytrysków.
- Oszczędność energii dzięki zmniejszeniu strat ciepła z powierzchni wanny do cynkowania. [Com2 EGGA].

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.
- Ładowanie w kierunku podłużnym kąpeli.

**Oddziaływanie na środowisko:**

- Potrzebna energia (energia elektryczna jest wykorzystywana do wentylatorów wyciągowych, do czyszczenia filtrów i możliwe, że także do ogrzewania filtrów), ale w porównaniu z innymi systemami wyciągowymi potrzebny jest wentylator o mniejszej wydajności (co oznacza mniejsze zapotrzebowanie na energię). [Com2 B].
- Płuczki mokre: powstaje woda odpadowa wymagająca obróbki, nadająca się do recyklingu w mniejszym stopniu niż pył wychwytywany przez suchy filtr.

**Przykładowe zakłady:** Verzinkerei Rhein-Main GmbH, Groß-Rohrheim, Niemcy

**Dane eksploatacyjne:**

Tabela C.4 – 3 zawiera porównanie zanieczyszczeń stałych i oparów z wanien do cynkowania powstających przy stosowaniu różnych technik ograniczania emisji.

Składnik	Emisja [mg/m <sup>3</sup> ] bez oczyszczania	Emisja [mg/m <sup>3</sup> ] płuczka mokra <sup>(1,2)</sup>	Emisja [mg/m <sup>3</sup> ] filtr workowy <sup>(3)</sup>
Pył	20	< 1,7	4,2 – 4,6
Cynk	2,3	0,11 – 0,38	0,49 – 0,52
ZnCl	dane niedostępne.	0,16 – 0,34	dane niedostępne
NH <sub>4</sub> Cl	7,4	0,02 – 0,05	dane niedostępne
NH <sub>3</sub>	2,6	dane niedostępne	dane niedostępne
HCl	23	dane niedostępne	dane niedostępne

Uwaga: Źródło danych [Dan-EPA]  
<sup>1</sup> Objętość przepływu = 39500 m<sup>3</sup>  
<sup>2</sup> Zawartość Pb: 0,005 – 0,007 mg/m<sup>3</sup>  
Zawartość Cd: < 0,0002 mg/m<sup>3</sup>  
<sup>3</sup> Objętość przepływu = 13400 m<sup>3</sup>

Tabela C.4 - 3: Stężenia zanieczyszczeń w emisjach z wanny do cynkowania

Przykład: Verzinkerei Rhein-Main GmbH

Dana eksploatacyjne:

Składnik	Emisja <sup>1)</sup> w mg/m <sup>3</sup>
Pył	< 1
Cynk	0,03
ZnCl	0,1
NH <sub>4</sub> Cl	32
HCl	< 10

Uwaga: Źródło danych [UBA-Hoesch-87]; Przepływ = 23400 m<sup>3</sup>/h; system oczyszczania: filtr tkaninowy  
1) Wartość średnia z 8 pomiarów; średni czas pomiaru 32 minuty, określony jako całkowity czas 5 - 8 zanurzeń

Tabela C.4 - 4: Stężenia zanieczyszczeń w emisjach z wanien do cynkowania

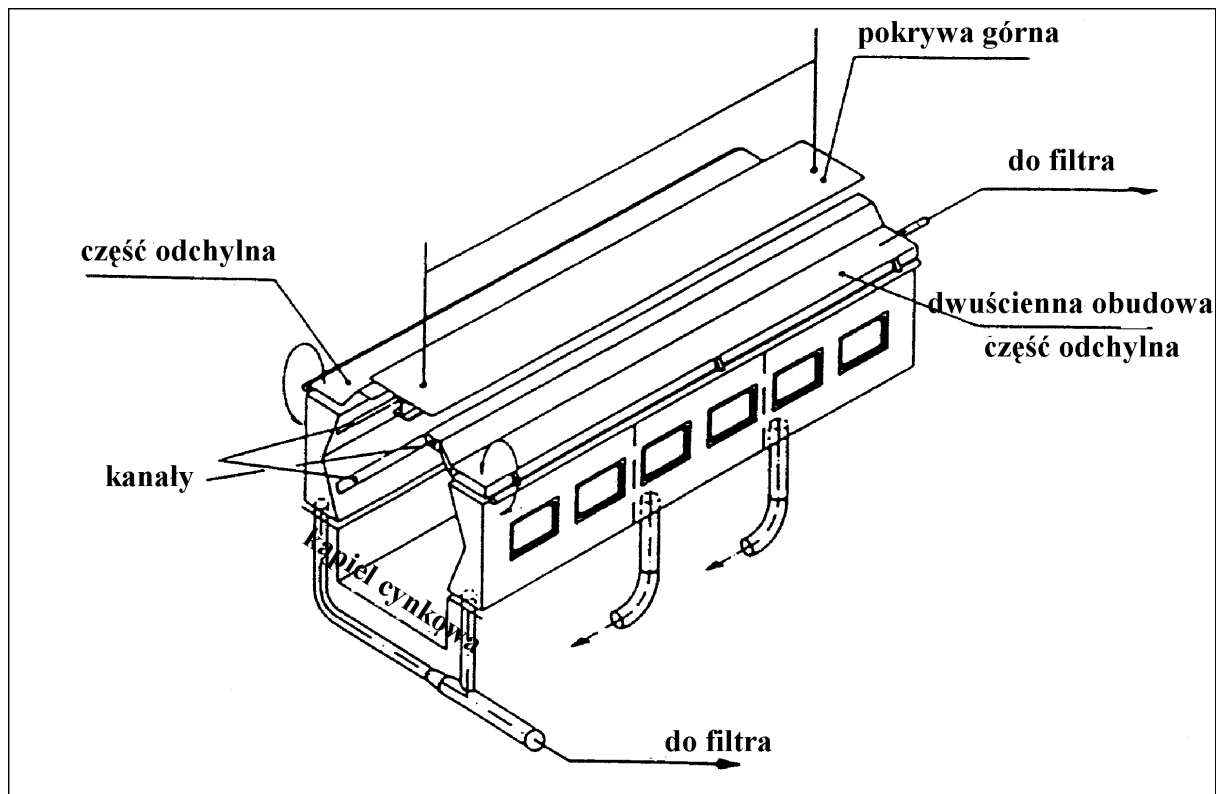
**Aspekty ekonomiczne:**

Koszty inwestycyjne obudowy połączonej z filtrem tkaninowym wyniosły w Verzinkerei i Rhein-Main w 1985 roku 1634167 DM, a koszty eksploatacyjne 309000 DM. Koszty eksploatacyjne obejmują 259000 DM na obsługę kapitału. [UBA-Hoesch-87].

Według innych źródeł przy stosowaniu filtrów tkaninowych zawartość pyłu w emisji z wanny do cynkowania ogniowego wynosi 1 – 3 mg/m<sup>3</sup>. [Flatt/Knupp]

**Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:****C.4.6.2 Odciaży szczelinowe z wanien do cynkowania****Opis:**

Odciaży szczelinowy w połączeniu z płuczką lub filtrem tkaninowym



**Rysunek C.4 - 10: Zewnętrzny, obustronny wyciąg z wyposażeniem pomocniczym [Galva-94-1]**

**Zastosowanie:**

- Nowe i istniejące zakłady.

**Oddziaływanie na środowisko:**

- Potrzebna energia (energia elektryczna potrzebna do zasilania wentylatorów wyciągowych, czyszczenia filtrów i możliwe, że także do ogrzewania filtrów).
- Płuczki mokre: powstaje woda odpadowa wymagająca obróbki, która nadaje się do recyklingu w mniejszym stopniu niż pył wychwytywany przez suchy filtr.

**Przykładowe zakłady:** Fa. Wilhelm Hähn, Kreuztal-Ferndorf, Niemcy

**Dane eksploatacyjne:**

**Przykład:** Wilhelm Hähn, Niemcy

W tabeli C.4 - 5 podano przykłady emisji z wanien do cynkowania w różnych warunkach.

Miejsce pomiaru	As <sup>3+</sup> [µg/m <sup>3</sup> ]	Cd <sup>3+</sup> [µg/m <sup>3</sup> ]	Pb <sup>2+</sup> [µg/m <sup>3</sup> ]	Zn <sup>2+</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]	Cl <sup>-</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]	Pył [mg/m <sup>3</sup> ]
Ponad powierzchnią cynku bez wyciągu powietrza	106,9	117,2	125,3	44,5	197,9	14,3	384,6
Ponad powierzchnią cynku z wyciągiem powietrza	1,4	2,9	53,1	0,9	0,2	1,2	0,5
Gaz surowy	3,6	5,1	49,0	6,2	17,5	7,4	24,1
Gaz oczyszczony	0,1	0,1	1,8	0,017	9,0	2,7	0,1

Uwaga: źródło danych [UBA-Hähn-83]  
Dane pochodzące z przeprowadzonej próby: obciążenie wyciągu szczelinowego 3380 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> wydajność = 32958 m<sup>3</sup>/h, sposób oczyszczania: filtr workowy

**Tabela C.4 - 5: Przykładowe emisje z kąpeli cynkowej**

Podano średnie wartości emisji z 6 pojedynczych pomiarów przy średnim czasie pomiaru wynoszącym 18 minut, określonym jako całkowity czas 2 - 4 zanurzeń. Powtórzone w 1996 roku pomiary potwierdziły te dane i dały następujące rezultaty: pył <0,13 mg/m<sup>3</sup> i HCl (kwas solny) 0,9 mg/m<sup>3</sup>. Wartości te to wartości średnie z 4 pomiarów przy średnim czasie pomiaru wynoszącym 28 minut, określonym jako całkowity czas 3 - 4 zanurzeń.

Filtry tkaninowe wykazywały efektywność na poziomie 99,6 %.

#### **Aspekty ekonomiczne:**

Nakłady w odniesieniu do produktu związane z zastosowaniem technik ograniczania zanieczyszczeń takich, jak wentylacja podczas odtłuszczenia, gorącego płukania, kąpeli topnikowej i kąpeli cynkowej, a także usuwanie pyłu z filtra tkaninowego, wynosiły w 1983 roku średnio 32 DM na tonę produktu. [UBA-Hähn-83]

#### **Cel wdrożenia:**

#### **Bibliografia:**

### **C.4.6.3 Topnik o zmniejszonym dymieniu**

#### **Opis:**

W topnikach o zmniejszonym dymieniu, chlorek amonu jest częściowo zastąpiony przez inne chlorki alkaliczne (np. chlorek potasu).

#### **Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszona ilość emisji gazowych.
- Zmniejszona ilość zużycia.

Tabela C.4-6 porównuje procentowe udziały składników topnika emitowanych, pozostających na powierzchni produktów i zawartych w popiele cynkowym dla powszechnie stosowanego topnika z chlorkiem amonu i topnika z chlorkiem potasu.

Składniki topnika	Emitowane	Pozostające na powierzchni produktu	Zawarte w popiele cynkowym
ZnCl <sub>2</sub> : 89 % NH <sub>4</sub> Cl: 11 % Zawartość soli: 170 g/l	33 %	2 %	65 %
ZnCl <sub>2</sub> : 32 % KCl: 68 % Zawartość soli: 170 g/l	19 %	1 %	80 %
Uwaga: Źródło danych [ABAG]			

**Tabela C.4-6: Porównanie emisji przy topniku tradycyjnym i przy topniku zawierającym składnik o zmniejszonym dymieniu**

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące.

**Oddziaływanie na środowisko:**

- Może wzrastać ilość popiołów ( wg doniesień niektórych źródeł).
- Topniki o zmniejszonym dymieniu powodują powstawanie mniej widocznych dymów ale ponieważ widoczność jest funkcją wielkości cząstek, istnieje możliwość, że będą tworzyły się cząstki mniejsze mniej widoczne lecz bardziej groźne dla zdrowia, przy wdychaniu wraz z pyłem [Com2 UK Galv]. Jednakże wyniki ostatnich badań stwierdzają: brak powiązania wpływu na zdrowie pomiędzy różnymi rodzajami topnika i brak związku z wielkościami cząstek pyłu w powietrzu . [Piat 19.9]

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

Topniki, których podstawę stanowi chlorek cynku / chlorki alkaliów nie powodują dodatkowego trawienia podczas powlekania ogniowego i dlatego nie rozpuszczają więcej żelaza. Z jednej strony zmniejsza to tworzenie twardego cynku, ale wymaga optymalnego trawienia w sekcji obróbki wstępnej, aby osiągać wysoką jakość powłok. [ABAG]

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

**C.4.6.4 Ponowne wykorzystanie pyłu pofiltracyjnego**

**Opis:**

Pył zbierany w filtrach workowych składa się głównie z chlorku amonu i chlorku cynku (składnik topnika). Zebrany pył jest pakowany do worków i okresowo wysyłany do producentów topnika do recyklingu. Recykling może być ograniczany zawartością oleju i smaru ( wymagana poniżej 3 %) lub przez zawartość dioksyny.

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie odpadu.

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące posiadające filtry tkaninowe.



**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

#### **C.4.6.5 Zmniejszenie ilości tworzącego się twardego cynku**

**Opis:**

Następujące zabiegi wpływają na zmniejszenie ilości tworzonych cynku twardego:

- Dobre płukanie po trawieniu.
- Ciągła regeneracja kąpeli topnikowej.
- Stosowanie topników z niską zawartością chlorku amonu, które dają mały efekt trawienia (usuwanie żelaza).
- Unikanie, w wannach do cynkowania zewnętrznie ogrzewanych, miejscowego przegrzewania (reakcja ze ściankami grzejnika) [Com D], [Com2 EGGA].

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Mniejszy odpad, bardziej efektywne wykorzystanie materiału wsadowego (nie ma potrzeby recyklingu twardego cynku)

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące.

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

### C.4.6.6 Zmniejszenie generowania rozprysków

#### Opis:

Następujące zabiegi powodują zmniejszenie tworzenia rozprysków:

- Dobre suszenie po kąpieli topnikowej.
- Powierzchnie wokół wanien do cynkowania muszą być utrzymywane w czystości aby zbierać cynk minimalnie zanieczyszczony. [Com D].

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

Mniejszy odpad, bardziej efektywne wykorzystanie materiału wsadowego (nie ma potrzeby recyklingu rozprysków dla odzysku cynku)

#### Zastosowanie:

- Zakłady nowe i istniejące.

#### Oddziaływanie na środowisko:

##### Przykładowe zakłady:

##### Dane eksploatacyjne:

##### Aspekty ekonomiczne:

##### Cel wdrożenia:

##### Bibliografia:

### C.4.6.7 Ponowne użycie popiołów cynkowych

#### Opis:

Cynk krystaliczny może być wytopiony z popiołu cynkowego i zawrócony do wanny do cynkowania. Stopień odzysku wynosi 60 – 70 %. Pozostały popiół tlenku cynku jest dalej oczyszczany w wyspecjalizowanym przemyśle. [Com FIN]

- Specjalne tygle do topienia są stosowane dla zbieranego popiołu cynkowego.
- Tygiel do topienia wstawiany jest do pieca (Piec Zinkofa), w którym popiół cynkowy jest wprawiany w ruch obrotowy i topiony w temperaturze około 520 °C. Roztopiony cynk (60 - 65 % wagowych) wraca do wanny z roztopionym cynkiem. Pozostały popiół jest mielony i sprzedawany do wykorzystania w innych gałęziach przemysłu cynkowego.

#### Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:

- Zmniejszenie odpadu

#### Zastosowanie:

- Zakłady nowe i istniejące.

#### Oddziaływanie na środowisko:

**Przykładowe zakłady:** cztery ocynkownie w Finlandii, np. KS-Sinkki Oy, Lievestuore, Finlandia [Com2 FIN]

#### Dane eksploatacyjne:

W wyniku stosowania opisanej techniki odzyskiwany jest cynk w ilości 11,5 kg/t cynkowanej stali. Koszt urządzeń wynosi około 200000 FIM\*. Dodatkowo musi być zainstalowane urządzenie do mielenia popiołów cynku, którego koszt wynosi 60 000 FIM. Zysk netto, gdy włączone są wszystkie koszty z wyjątkiem kosztów inwestycyjnych jest, w zależności od rynkowej ceny cynku, około 2.20 – 2.80 FIM/kg odzyskiwanego cynku.

\* FIM - marka fińska, uwaga tłumacza

**Aspekty ekonomiczne:****Cel wdrożenia:****Bibliografia:****C.4.6.8 Wykorzystanie ciepła z ogrzewania wanny do cynkowania****Opis:**

Wanny do cynkowania mogą być opalane gazowymi lub ciekłymi paliwami. Najbardziej powszechną metodą odzysku ciepła z gazów spalania jest przekazywanie ciepła powietrzu lub wodzie. Typowe wymienniki ciepła to bateria rur ze stali nierdzewnej stosowana do odzysku ciepła gazu spalinowego do powietrza. Produkty spalania są na zewnątrz rur. Produkty spalania, gdy piec pracuje z pełną wydajnością mogą mieć temperaturę od 500°C do 700° C. Wymiennik ciepła może być instalowany bezpośrednio w kanale spalinowym pieca, ale gdy nie będzie wymuszonego wyciągania gazów spalania, dopuszczalny będzie tylko niewielki spadek ciśnienia gazów spalinowych. To ogranicza wielkość wymiany ciepła .

Płaszczowe i rurowe wymienniki ciepła mogą być stosowane do przekazywania ciepła spalania do wody lub pary, produkty spalania są na zewnątrz płaszcza. Innym typem powszechnie stosowanych wymienników jest bateria rur żeberkowych umieszczona w kanale spalinowym. W tym przypadku woda jest wewnątrz rur.

W celu zwiększenia sprawności wymiany ciepła gazy mogą być przeciągane przez wymiennik za pomocą wentylatorów ssących. To rozwiązanie jest powszechnie stosowane przy wymianie ciepła z gazu do wody. Zarówno wymiennik ciepła jak i wentylator są montowane w odgałęzieniu równoległym do głównego przewodu spalinowego, pozwala to na uniknięcie jakiegokolwiek wpływu ciśnienia wstecznego na piec. Wentylator zużywa niewielką ilość energii.

W niewielu przypadkach spaliny mają bezpośredni kontakt z powierzchnią wanny obróbki wstępnej, przekazując ciepło przez promieniowanie i konwekcję.

Wymienniki ciepła przy olejach opałowych i powierzchniowo ogrzewanych kąpielach muszą mieć specjalne rozwiązania projektowe ze względu na obecność w gazach SO<sub>2</sub> i popiołu. [Com2 EGGA]

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

- Zmniejszenie zużycia paliwa.

**Zastosowanie:**

- Zakłady nowe i istniejące
- W zasadzie, może być stosowany do każdej instalacji stosownie do wyników analizy ekonomicznej, której wyniki zależą od ceny paliwa, mocy znamionowej pieca i zapotrzebowania na ciepło odpadowe.
- Normalnie nie jest to interesujące dla systemów dwupalnikowych (małe kotły), ze względu na zbyt małą ilość użytkowego ciepła. Systemy odzysku ciepła są bardzo często stosowane przy układach cztero i sześciopalnikowych.

**Oddziaływanie na środowisko:****Przykładowe zakłady:****Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:** Zmniejszenie zużycia energii w granicach 15 – 45 kWh/t wyrobów stalowych przed ocynkowaniem.

**Cel wdrożenia:** koszty paliwa .

**Bibliografia:** literatura fachowa

#### **C.4.6.9 Sprawność ogrzewania pieca / sterowanie**

**Opis:**

Sprawność ogrzewania pieca powinna być rozpatrywana w dwóch aspektach. Są nimi po pierwsze sprawność przekazywania ciepła przez podstawowe źródło ciepła do kąpielii cynkowej, po drugie sprawność z jaką przekazywane jest ciepło przy utrzymywaniu temperatury cynku.

Sprawność przekazywania ciepła do wanny jest regulowana podstawowymi zasadami wymiany ciepła i techniki spalania. W wyniku spalania gazów lub olejów powstaje strumień gazów powstających ze spalania, który zawiera ciepło wyczuwalne i utajone. Zwykle ilości te dochodzą do 45 – 55 % górnej wartości opałowej paliwa. Niewielkie ilości energii elektrycznej są zużywane do napędu wentylatora podającego powietrze do spalania lub do napędu sprężarki w przypadku gdy stosowane jest ogrzewanie olejowe. Stosowanie energii elektrycznej do ogrzewania pociąga za sobą straty wynikające z biernego oporu i konieczności chłodzenia wrażliwych części systemu grzewczego. Straty mogą wynosić około 15 % pobieranej energii. Przy wszystkich rodzajach źródeł energii są dodatkowe straty przez obudowę pieca, choć przy dobrze izolowanych piecach są one małe, normalnie 2 % energii dostarczanej. Wszystkie te rodzaje strat wzrastają wraz ze wzrostem ilości dostarczanej energii.

Występują również straty powodowane promieniowaniem i konwekcją ciepła z powierzchni roztopionego metalu a także części znajdujących nad kąpielą, np. kołnierz górny w przypadku wanien stalowych. Rozpiętość tych strat zależy od wielkości powierzchni, warunków i temperatury, zwykle wynoszą one 15 to 25 % ilości ciepła przekazywanego do wanny.

Straty powstające przy ogrzewaniu strumieniem gazu mogą być zmniejszane przez optymalizację procesu spalania, przez optymalizację ilości powietrza dostarczanego do spalania i zmniejszanie wnikania powietrza do pieca przez obudowę. Niska temperatura procesu cynkowania dowodzi, że są ograniczone możliwości oszczędzania energii poprzez zmniejszanie strat. Instalacja palnikowa musi być zdolna do przystosowania się do zmniejszonego stosunku do około 15 : 1.

Straty powierzchniowe mogą być zmniejszane podczas pracy (zadanie dla odpowiedniej wentylacji) przez stosowanie osłon nad wanną lub przez ograniczenie otwartej przestrzeni do wielkości wymaganej dla prowadzenia cynkowania będącego w toku. Gdy wanna jest nagrzana i jest w stanie gotowości, zmniejszenie strat można uzyskać przez użycie izolowanych pokryw znajdujących się u góry pieca. Zmniejszanie temperatury kąpielii gdy wanna jest w stanie gotowości rzadko prowadzi do znaczących oszczędności energii, przy wannach stalowych, zmiany temperatury kąpielii niekorzystnie wpływają na ochronny stop cynkowo - żelazowy, zmniejszając w ten sposób czas eksploatacji wanny.

Na sprawność pieca ma także wpływ system sterowania. Wyższe sprawności osiągają systemy ściśle dopasowujące ilość ciepła dostarczanego do ilości ciepła potrzebnego. Ilość ciepła dostarczanego określana jest na podstawie temperatury roztopionego cynku, mierzonej termoparami albo zanurzonymi w cynku lub - dla wanien stalowych - stykającymi się z zewnętrznymi ściankami kadzi. W zależności od elastyczności systemu grzewczego

sterownik często stosuje PID (Proporcjonalny, całkowy, różniczkowy) lub inną logikę sterowania dla utrzymania temperatury cynku na tak stałym poziomie jak to jest możliwe.

Systemy spalania obejmują: system Wysoka/Niska (w określonym okresie dostarczana jest albo maksymalna albo minimalna ilość ciepła), system Modulowany (ilość dostarczanego ciepła zmienia się w sposób ciągły pomiędzy maksimum i minimum) lub system Pulsacyjny (w zależności od chwilowego zapotrzebowania ciepła dostarczana jest w sposób ciągły ilość maksymalna lub minimalna.)

**Główne korzyści w zakresie ochrony środowiska:**

**Zastosowanie:**

**Oddziaływanie na środowisko:**

**Przykładowe zakłady:**

**Dane eksploatacyjne:**

**Aspekty ekonomiczne:**

**Cel wdrożenia:**

**Bibliografia:**

#### **C.4.6.10 Wychwytywanie / obróbka emitowanych czynników przy procesach wykańczania rur o dużych średnicach**

→ Żadnych informacji nie przekazano.

## C.5 NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI (BAT) DLA CYNKOWANIA PARTIAMI

W celu lepszego zrozumienia treści tego rozdziału czytelnik powinien zapoznać się ze wstępem do niniejszego dokumentu, a w szczególności z jego piątą częścią: „Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument”. Techniki oraz związane z nimi poziomy emisji i/lub zużycia, jak również zakresy poziomów, jakie przedstawiono w niniejszym rozdziale, zostały ocenione w toku procesu iteracyjnego obejmującego następujące etapy:

- Określenie kluczowych zagadnień związanych z cynkowaniem, dotyczących ochrony środowiska. Należą do nich: emisje do powietrza (HCl z trawienia, pył i składniki gazowe z kadzi); zużyte roztwory stosowane w procesie (roztwory odtłuszczające, kąpiele trawiące i kąpiele topnikowe); zaolejone odpady (np. z oczyszczania kąpieli odtłuszczających) i pozostałości zawierające cynk (pył pofiltracyjny, popiół cynkowy i żużel - twardy cynk);
- **Zbadanie technik najistotniejszych z punktu widzenia tych kluczowych zagadnień;**
- Określenie poziomów emisji optymalnych dla środowiska na podstawie danych dostępnych w Unii Europejskiej i na świecie;
- **Zbadanie warunków, w których te poziomy emisji zostały uzyskane takich, jak koszty, oddziaływanie na środowisko, główne cele i motywacja dla wprowadzania tych technik;**
- Wybór najlepszych dostępnych technik BAT oraz związanych z nimi poziomów emisji i/lub zużycia dla tego sektora w ogóle, zgodnie z art. 2 ust. 11 oraz załącznikiem 4 do dyrektywy.

Europejskie Biuro IPPC i odpowiednia Techniczna Grupa Robocza (TWG) pełniły główną rolę przy fachowej ocenie każdego z tych działań, jak również miały wpływ na sposób przedstawienia ich wyników w niniejszym opracowaniu.

Na podstawie tej oceny w niniejszym rozdziale przedstawiono konkretne techniki oraz – w miarę możliwości – poziomy emisji i zużycia związane ze stosowaniem najlepszych dostępnych technik BAT, które są uważane za odpowiednie dla całego sektora i w wielu przypadkach odzwierciedlają aktualną charakterystykę eksploatacyjną niektórych instalacji w obrębie sektora. Tam gdzie prezentowane są poziomy emisji lub zużycia „związane z najlepszymi dostępnymi technikami BAT” oznacza to, że poziomy te odzwierciedlają skutki oddziaływania na środowisko, jakie można przewidzieć w wyniku zastosowania w tym sektorze opisanych technik, mając na uwadze bilans kosztów i korzyści stanowiących nieodłączny element definicji BAT. Jednakże nie są to graniczne wielkości emisji czy zużycia i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach uzyskanie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, jednak ze względu na związane z tym koszty lub skutki oddziaływania na środowisko nie są one uważane za właściwe jako BAT dla całego sektora. Poziomy takie mogą jednak być uznane za uzasadnione w bliżej określonych przypadkach, w których występują szczególne okoliczności przemawiające za wdrożeniem danych technik.

Poziomy emisji i zużycia związane z zastosowaniem BAT muszą być rozpatrywane z uwzględnieniem szczególnych warunków odniesienia (np.: okresów uśredniania).

Należy odróżnić opisane powyżej pojęcie „poziomów związanych z zastosowaniem BAT” od określenia „osiągalny poziom” stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako „osiągalny” przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji

technik, oznacza to, że można go uzyskać stosując te techniki po pewnym czasie w dobrze utrzymanej i obsługiwanej instalacji lub procesie.

Dostępne dane dotyczące kosztów wraz z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale zostały przedstawione łącznie. Wskazują one przybliżoną wielkość przewidywanych kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat oraz specyfikacji technicznej dla danej instalacji. Dokładna ocena tych specyficznych dla danego miejsca czynników nie jest w tym dokumencie możliwa. W przypadku braku danych dotyczących kosztów, wnioski odnoszące się do ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Najlepsze dostępne techniki BAT przedstawione ogólnie w niniejszym rozdziale mają stanowić punkt odniesienia ułatwiający ocenę aktualnych wyników osiągniętych w ramach istniejącej instalacji lub propozycji dla nowej instalacji. Może to się okazać pomocne przy określaniu właściwych warunków „w oparciu o najlepsze dostępne techniki BAT” dla danej instalacji lub w ustaleniu ogólnych, wiążących przepisów zgodnie z art. 9 ust. 8. Przewiduje się, że nowe instalacje mogą być projektowane tak, aby osiągać lub nawet przekraczać ogólne przedstawione tu poziomy właściwe dla BAT. Uważa się również, że istniejące instalacje mogłyby zbliżyć się do ogólnych poziomów właściwych dla BAT bądź osiągać lepsze wyniki, w zależności od technicznych i ekonomicznych możliwości zastosowania technik w poszczególnych przypadkach.

Dokumenty referencyjne BAT wprawdzie nie ustalają prawnie wiążących norm, lecz mają za zadanie dostarczać informacji stanowiących wskazówki dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa na temat osiągalnych poziomów emisji i zużycia przy stosowaniu konkretnych technik. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały zostać określone z uwzględnieniem celów dyrektywy dotyczącej zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC) oraz lokalnych uwarunkowań.

W niniejszym rozdziale omówiono najlepsze dostępne techniki mające na celu zmniejszenie wpływu ocynkowni na środowisko. W miarę możliwości struktura tekstu odpowiada przebiegowi produkcji; podane zostały również BAT dla poszczególnych etapów procesu. Jednakże pewne działania wstępne lub zapobiegawcze nie mogą być przypisane do jednego wyodrębnionego etapu procesu i muszą być przypisane do zakładu jako całości. Tam, gdzie istnieje wystarczająca ilość dostępnych danych, podano poziomy emisji, efektywność i wielkości recykulacji oraz zaznaczono, jakiej poprawy można oczekiwać w wyniku wprowadzenia omawianych technik. W przypadku niektórych z nich pozytywnych efektów nie można wyrazić za pomocą konkretnych liczb, lecz mimo to część tych technik jest uważana za BAT.

Jeśli nie zaznaczono inaczej, dane liczbowe dotyczące emisji, przedstawione w następnych rozdziałach na temat BAT, są uśrednionymi wielkościami dziennymi. W przypadku emisji do powietrza dane te dotyczą normalnych warunków: 273 K, 101,3 kPa, i dla gazu suchego.

Zrzuty do wody są podawane jako średnie wartości dzienne 24 - godzinnej próbki zbiorczej proporcjonalnej do natężenia przepływu lub próbki zbiorczej proporcjonalnej do natężenia przepływu zebranej przez czas rzeczywistej pracy (dla instalacji nie pracujących w systemie 3 – zmianowym).

Dla operacji **odtłuszczenia** w ocynkowniach za BAT uznawane są następujące techniki:



- Zainstalowanie stopnia odłuszczenia, jeśli wyroby nie są całkowicie wolne od smaru, co w przypadku usługowego galwanizowania jest rzadkością.
- Optymalne wykorzystywanie kąpieli dla podwyższania efektywności np. przez mieszanie kąpieli.
- Oczyszczanie roztworów odłuszczeniowych dla wydłużenia ich żywotności (przez zgarnianie, odwirowywanie, itp.) i recyrkulacja; wykorzystywanie zaolejonych szlamów, np. w procesach spalania.

lub

- „Odłuszczenie biologiczne” z oczyszczaniem na miejscu (usuwanie smaru i oleju z roztworu odłuszczeniowego) przez bakterie.

Podstawowym działaniem w celu zmniejszenia wpływu na środowisko przez procesy **trawienia** i **usuwania powłok** jest prowadzenie tych procesów w oddzielnych wannach, ponieważ mieszanki kwasowe (z dużą zawartością żelaza i cynku) stanowią problem zarówno przy regeneracji jak i ponownym wykorzystaniu. Dopóki nie powstaną odpowiednie możliwości przeróbki mieszanki kwasowej, oddzielnie trawienie, usuwanie powłok i ponowne wykorzystywanie zużytego roztworu stosowanego do usuwania powłok (wewnętrznie lub zewnętrznie np. dla odzysku składnika topnika) będzie uważane za BAT dla nowych i istniejących zakładów.

Jeżeli oddzielenie trawienia i usuwania powłok jest niemożliwe, np. jeśli nie ma miejsca na zainstalowanie dodatkowej wanny trawiącej lub wanny do usuwania powłok, za BAT jest uważane zewnętrzne wykorzystywanie mieszanki kwasowej do produkcji topnika.

Opisana została jedna centralna oczyszczalnia zużytych mieszanek kwasowych stosująca ekstrakcję rozpuszczalnikową i jedna ocynkownia prowadząca ten proces (patrz rozdział C.4.3.8). Gdy takie (zewnętrzne) oczyszczalnie są dostępne, to odzysk HCl z mieszanki kwasów przez stosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej może być uważany za możliwą alternatywę dla odzysku topnika (patrz powyżej).

Dla **trawienia w HCl** w celu zmniejszenia oddziaływania na środowisko za BAT uważane są następujące techniki:

- Dokładne kontrolowanie parametrów kąpieli takich jak temperatura i stężenia: utrzymywanie ich w granicach podanych w części D/rozdział D.5.1 „Eksplatacja otwartych wanien trawialniczych”.
- Jeżeli konieczna jest eksploatacja w warunkach przekraczających granice podane w D.5.1, np. jeśli stosowana jest kąpiel ogrzewana lub bardziej stężona kąpiel HCl, za BAT uważane jest zainstalowanie systemu wyciągowego i oczyszczanie wyciąganego powietrza (np. w płuczkach wieżowych). Związana z tym wielkość emisji HCl wynosi 2 – 30 mg/Nm<sup>3</sup>.
- Należy zwracać szczególną uwagę na rzeczywisty efekt trawienia przez kąpiel i stosować inhibitory trawienia dla uniknięcia przetrawiania.
- Odzysk frakcji wolnego kwasu z roztworu potrawiennego.

lub

- Zewnętrzna regeneracja roztworu trawiącego.
- Usuwanie cynku z roztworu trawiącego.
- Wykorzystywanie roztworu potrawiennego do produkcji topnika.

Neutralizacja roztworu potrawiennego i wykorzystywanie zużytego roztworu trawiącego do rozszczepiania emulsji nie są uważane za BAT.

Ogólnie zaleca się dobre odsączenie przy wyjmowaniu z wanien obróbki wstępnej. Dodatkowo podstawowe znaczenie ma **plukanie** po odtłuszczeniu i po trawieniu, aby uniknąć przenoszenia do następnych wanien w procesie i w ten sposób przedłużać czas ich eksploatacji. BAT jest:

- Płukanie zanurzeniowe lub płukanie kaskadowe.
- Wykorzystywanie wody płuczającej do rozcieńczania kąpeli w wannach. poprzedzających w przebiegu procesu.
- Eksploatacja bez wód odpadowych (wody takie mogą powstawać tylko w wyjątkowych wypadkach i wtedy wymagane jest ich oczyszczenie).

W przypadku **topnika** kontrola parametrów kąpeli i optymalizacja ilości stosowanego topnika mają zasadnicze znaczenie dla zmniejszenia emisji, także w dalszych fazach procesu. Dla samej kąpeli topnika akceptowane jest prowadzenie, obok zasadniczego procesu, regeneracji roztworu (stosując np.  $H_2O_2$ , utlenianie elektrolityczne lub wymianę jonową), lub, jeśli zainstalowanie urządzeń do regeneracji jest niemożliwe, regeneracji przez zewnętrznych wykonawców. Regeneracja kąpeli topnikowej prowadzona w zakładzie, jak i na zewnątrz, jest uważana za BAT.

Głównym problemem powstającym przy **cynkowaniu ogniowym** jest emisja do atmosfery, powstająca w wyniku reakcji topnika podczas zanurzania. Następujące techniki uważane są za BAT:

- Ograniczanie i wychwytywanie emisji z cynkowania ogniowego przez obudowy kadzi lub przez wyciągi szczelinowe, połączone z usuwaniem pyłu (np. w filtrach tkaninowych lub w płuczkach). Ilość pyłu możliwa do osiągnięcia przy tych technikach wynosi  $< 5 \text{ mg/Nm}^3$ .
- Wykorzystywanie pyłu do produkcji topnika wewnątrz zakładu lub na zewnątrz. Czasami pył ten może zawierać w małych stężeniach dioksyny, powstałe w wyniku niewłaściwie prowadzonego w zakładzie procesu (cynkowanie źle odtłuszczonych wyrobów); za BAT jednak uważane są tylko procesy odzysku topników wolnych od dioksyn.

Mimo że możliwości oszczędności energii w wyniku przekazywania ciepła przez gazy odlotowe z wanien do cynkowania są ograniczane przez niewielką objętość strumienia gazów i relatywnie niską temperaturą gazów ( $450^\circ\text{C}$ ), to dobrą praktyką jest odzysk pochodzącego stąd ciepła do wytwarzania ciepłej wody używanej gdzie indziej w zakładzie lub do podgrzewania powietrza stosowanego do suszenia.

Dla wszystkich **odpadów zawierających cynk** (żużel, twardy cynk i rozbryzgi/wytryski) za BAT uważane jest oddzielne składowanie, ochrona przed deszczem i wiatrem oraz powtórne wykorzystywanie w przemyśle metali nieżelaznych lub w innych sektorach, w celu odzysku cennej substancji.

## C.6 NOWO POWSTAJĄCE TECHNIKI DLA CYNKOWANIA PARTIAMI

Proces cynkowania wymaga, aby wyroby stalowe były poddane działaniu ciekłego cynku przez określony czas, tak aby stal i cynk mogły przereagować dla wytworzenia powłoki cynkowej. Grubość powłoki i jej własności określone są przez normę europejską. W ostatnich latach jakość wykonania przemysłowego znacznie się poprawiła, lecz charakter procesu nie uległ zmianie ze względu na konieczność poddawania działaniu ciekłego cynku ciężkich stalowych wyrobów. Z tego powodu nie pojawiają się techniki bazujące na zupełnie odmiennych zasadach.

Jednakże były i nadal są podejmowane znaczne wysiłki w celu poprawy wyników ograniczania emisji do wody i powietrza.

Wytrącanie Zn i Fe zawartych w mieszance roztworów trawiących było przez pewien czas przedmiotem zainteresowania. Rozwinięto szereg procesów i opisano je w ogólnie dostępnym piśmiennictwie. Techniki te spełniają oczekiwania BAT odnośnie zwiększenia odzysku i recyklingu oraz ograniczania emisji. Ogólnie bilans wody w procesie cynkowania sprawia, że konieczne jest znaczne uzupełnianie. We wszystkich recenzowanych przez EGGA (*European General Galvanizers Association* - Europejskie Stowarzyszenie Galwanizerów) przypadkach zrzuty wody w zakładzie są wykorzystywane jako część wody uzupełniającej. Kumulacja niepożądanych składników nie wydaje się być problemem. W bliższej lub dalszej przyszłości pojawią się prawdopodobnie różne procesy spełniające BAT.

Podobnie, prowadzone są badania nad zmniejszeniem emisji dymów w miejscu ich powstawania albo przez wprowadzanie składników obniżających dymienie do obecnie stosowanych topników bądź przez stosowanie nowych topników. Rokująca korzyści ograniczenia dymów w miejscu powstawania jest możliwość zastąpienia filtrów tkaninowych przez prostsze urządzenie, takie jak skrzynka wychwytyjąca (drop-out box), której stosowanie znacznie zmniejsza straty ciśnienia, a tym samym zmniejsza zapotrzebowanie na energię. Badania te pochodzą z ostatnich lat i jedynie w ograniczonym stopniu zostały opisane w ogólnie dostępnej literaturze. Według dotychczasowych sygnałów technika ta wiąże niską emisją pyłu - przewyższającą jednak emisję występującą przy stosowaniu standardowych topników i systemu filtrów tkaninowych - ale wymaga znacznie mniej energii. Jest możliwe, że ocena bilansu emisji pyłów na miejscu i emisji gazów cieplarnianych przez zakład energetyczny pozwoli na uznanie tej techniki za spełniającą wymagania BAT. [EGGA 7/00]

Odnotowano prace nad stworzeniem nowej kompozycji topnika (thermaflux, patent USA), pozwalającej na zmniejszenie zawartości ołowiu w kąpieli cynkowej i zmniejszenie rozprysku metalu podczas zanurzania. Przydatność techniczna tej techniki nie została jeszcze udowodniona; zastosowanie w ocynkowniach nie jest znane.

## C.7 UWAGI KOŃCOWE

Następujące wnioski i zalecenia dotyczą rozkładu prac w czasie, źródeł informacji, dostępności i jakości danych, uzgodnień pomiędzy ekspertami Technicznej Grupy Roboczej (TWG) i zaleceń dla przyszłych prac.

### Rozkład prac w czasie

Opracowanie niniejszego dokumentu referencyjnego BAT zajęło około 2 ½ roku. Głównymi etapami były:

- Pierwsze spotkanie TWG (spotkanie inauguracyjne) 11 – 12.12.97
- Przekazywanie stosownych informacji i danych przez TWG:
  - dla Rozdziału 2 luty - październik '98
  - dla Rozdziału 3 kwiecień - październik '98
  - dla Rozdziału 4 lipiec - październik '98
- Pierwszy szkic opracowania grudzień 1998
- Pierwsza runda konsultacji 16.12.98 – 12.2.99
- Ocena uwag i poprawienie szkicu: maj - lipiec '99  
(*ustosunkowanie się do uwag, wyjaśnianie i prośby o dodatkowe informacje*)
- Przekazanie opuszczonych informacji/danych wrzesień -listopad '99
- Drugi szkic opracowania grudzień 1999
- Druga konsultacja 17.12.99 - 17.02.00
- Drugie spotkanie TWG 22 – 24.03.00
- Rozpatrywanie spornych zagadnień, pojawiły się podczas drugiego spotkania TWG: 28.03.00 – 19.07.00 które
- Konsultacje dotyczące „nowych” rozdziałów (*poprawione rozdział 5, rozdział 7 wnioski i zalecenia, podsumowanie, rozdział 4 SCR (selektywna redukcja katalityczna) i SNCR (selektywna redukcja niekatalityczna)*) 21.07.00 - 18.08.00
- Końcowe opracowanie

### Źródła informacji

Przekazano 65 opracowań dotyczących różnych zagadnień w sektorze przetwórstwa żelaza i stali. Opracowania te zawierają bardzo różne rodzaje informacji (dane statystyczne, opisy technologii produkcji, informacje o pewnych działaniach w zakresie środowiska łącznie ze szczegółowymi badaniami oraz dane dotyczące emisji i zużycia). Dane ilustrują różne punkty widzenia; większość z nich koncentruje się tylko na jednym problemie lub aspekcie środowiska i jedynie nieliczne odnoszą się do wszystkich tych zagadnień.

Podczas prac nad dokumentem referencyjnym BAT dotyczącym przetwórstwa żelaza i stali niezależne grupy reprezentujące walcowanie na gorąco, walcowanie na zimno, ciągle powlekanie i Europejskie Stowarzyszenie Galwanizatorów (EGGA) dostarczyły opracowania i dokumenty dotyczące reprezentowanych przez nie gałęzi produkcji, uwzględniające stosowane techniki produkcji i pewne działania na rzecz środowiska. Niemcy przekazały opracowanie dotyczące najlepszych dostępnych technik BAT w przemyśle przetwórstwa żelaza i stali w Niemczech.

Dostępność tych materiałów ma zasadnicze znaczenie dla jakości opracowania, ale ich przydatność została potencjalnie ograniczona, jeśli nie były dostarczone dostatecznie

wcześniej. Opóźnienia w przekazywaniu zasadniczych informacji, zwłaszcza odnośnie technik branych pod uwagę przy ustalaniu BAT, prowadziły do opóźnień w przygotowywaniu szkiców niniejszego dokumentu referencyjnego BAT.

### **Najlepsze dostępne techniki**

BAT zostały podane oddzielnie dla każdego z trzech sektorów przetwórstwa żelaza i stali i dla każdego etapu produkcji. Techniki te zostały opisane szczegółowo w trzech punktach rozdziału 5, z podaniem informacji ogólnych, uzasadnienia wyboru techniki jako BAT i poziomy emisji związane z opisywanymi BAT. Podsumowanie uwzględnia wszystkie wnioski związane z BAT.

### **Osiągnięta zgodność stanowisk**

Część A niniejszego dokumentu referencyjnego BAT zawiera szereg różnych stanowisk.

Pojawiły się trzy obszary, co do których TWG nie mogły osiągnąć porozumienia:

- Poziom pyłów dla BAT przy stosowaniu filtrów tkaninowych / elektrofiltrów
- Stosowanie selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) i selektywnej redukcji niekatalitycznej (SCNR) do redukcji NO<sub>x</sub> (tlenków azotu) dla pieców grzewczych walcowniczych
- Zawartość S (siarki) w oleju opałowym

Odnośnie emisji pyłu TWG zgodziła się że wyłapywanie i filtry tkaninowe są BAT, ale pojawiły się dwa stanowiska dotyczące tego, co można osiągnąć przy pomocy filtrów tkaninowych. Przemysł, w oparciu o własne doświadczenia i wiedzę na temat osiąganych wielkości, proponował, wyższą wielkość wynoszącą 20 mg/Nm<sup>3</sup>. Niektóre Państwa Członkowskie i organizacje pozarządowe (NGOs) uważają, że odpowiednią wielkością dla filtrów tkaninowych jest poziom poniżej 5 mg/Nm<sup>3</sup>, jednak stanowisko to nie zostało w większości przypadków poparte danymi (patrz także zalecenia dla przyszłych prac).

Informacje i dane dotyczące SCR i SCNR dla pieców grzewczych walcowniczych otrzymano w bardzo późnym etapie prac: podczas drugiego spotkania TWG i po jego zakończeniu. Niektórzy członkowie TWG uznali te techniki za BAT, podczas gdy inni uważali, że dostępne informacje dotyczące szczegółów technicznych i ekonomicznych są niewystarczające, by podejmować ostateczną decyzję czy SCR i SCNR są BAT. Ponieważ ten sporny problem został podniesiony prawie przy końcu prac nad niniejszym dokumentem, nie było czasu, by go rozstrzygnąć (patrz także zalecenia dla przyszłych prac).

Następnym punktem niezgody było ograniczanie zawartości siarki w oleju opałowym. Chociaż zawartość S < 1% może prowadzić do emisji dochodzącej do 1700 mg SO<sub>2</sub> /Nm<sup>3</sup>, niektórzy członkowie TWG uważali, że tyle powinien wynosić poziom związany z BAT. Inni byli zdania, że za BAT można uznać niższą granicę zawartości S w oleju opałowym i dodatkowe działania zmierzające do zmniejszenia emisji SO<sub>2</sub>.

W odniesieniu do części B i C niniejszego dokumentu referencyjnego BAT panuje duża zgodność. Nie odnotowano różnic stanowisk. Wszystkie strony uczestniczące w procesie wymiany informacji zaakceptowały je.

### Zalecenia dla przyszłych prac

Brak danych i informacji o wynikach technik branych pod uwagę przy ustalaniu BAT, a w szczególności osiąganych poziomów emisji i zużycia oraz aspektów gospodarczych, został uznany za wadę tego dokumentu referencyjnego BREF. Dla celów przyszłych przeglądów dokumentów BREF wszyscy członkowie TWG i zainteresowane strony powinny kontynuować zbieranie tych danych i informacji i postarać się by były one dostępne możliwie najwcześniej podczas prac nad dokumentem.

W przypadku znacznej liczby technik branych pod uwagę przy ustalaniu BAT brakuje informacji, lub dostępny jest tylko opis techniczny. Dane na temat przykładowych zakładów i faktycznych wyników są również nieliczne. Przy rewizji niniejszego dokumentu te brakujące informacje powinny zostać uzupełnione. Dotyczy to następujących technik:

Część A:

- Optymalne pompy wodne przy przepływie laminarnym
- Wprowadzanie kaskadowego odtłuszczenia w wannach
- Wstępne odtłuszczenie wodą gorącą
- Wykorzystywanie ciepła do ogrzewania kąpeli odtłuszczających
- Elektrostatyczne olejenie
- Optymalizacja natrysku olejem
- Optymalizacja operacji wykańczania
- Oczyszczanie i ponowne wykorzystywanie emulsji stosowanych do szlifowania
- System wyciągowy (PRETEX/SBT)
- Zewnętrzne wykorzystywanie kąpeli trawiącej

Część C:

- Składowanie i przechowywanie materiałów wsadowych i pomocniczych
- Wychwytywanie / obróbka emisji przy operacjach wykańczania rur o dużych średnicach

Część D:

- Wprowadzenie kaskadowego odtłuszczenia w wannach
- Wstępne odtłuszczenie gorącą wodą
- Adsorpcja substancji powierzchniowo czynnych i oleju (wytrącenie i następnie filtracja)
- Trawienie elektrolityczne
- Oczyszczanie wody płuczącej przy zastosowaniu wymiennika jonowego, elektrolitycznego usuwania żelaza, odwróconej osmozy, usuwania żelaza przez utlenianie.

Szereg technik przedstawiono w rozdziale 6 „Nowo powstające techniki”. Postęp w rozwoju i przydatności do stosowania w sektorze przetwórstwa żelaza i stali (FMP) powinien być sprawdzany pod kątem potencjalnych możliwości przeniesienia tych technik do rozdziału 4 „Techniki brane pod uwagę przy określaniu BAT” i/lub do rozdziału 5 „Najlepsze dostępne techniki”.

Krytykowano fakt, że prezentacja niektórych technik jest zbyt pozytywna, oparta głównie na informacjach dostawców i że prezentowane są głównie zalety. Dotyczy to przede wszystkim procesów odzysku i regeneracji zużytych kąpeli procesowych, np. zużytych roztworów trawiących, odtłuszczających lub kąpeli topnikowych. Przemysł powinien dostarczyć dodatkowych informacji i danych na temat osiąganych wyników dla pewnych technik, łącznie z opisem napotkanych problemów.

Ogólnie istnieje potrzeba większej ilości danych dotyczących emisji i zużycia, ale szczególnie ważne są informacje na temat emisji NO<sub>x</sub> (stężenia i emisja jednostkowa) zarówno dla



pieców, w których stosowane jest podgrzewanie powietrza, jak i dla pieców, w których ta metoda nie jest stosowana. Takie dane umożliwiłyby bardziej gruntowną ocenę efektywności działań mających na celu ograniczanie emisji i porównanie zalet oraz wad oszczędności energii jak też ich wpływu na emisję NO<sub>x</sub>. Tam gdzie w dokumencie referencyjnym BREF stwierdzono różnice stanowisk w stosunku do BAT i związanych z nimi wielkości emisji, potrzeba jest więcej danych dotyczących osiąganych wielkości emisji pyłu dla różnych etapów procesu walcowania na gorąco i na zimno (część A). Szczególnie te grupy, które opowiadają się za niższą wielkością, wynoszącą 5 mg/Nm<sup>3</sup>, powinny szukać danych potwierdzających ich stanowisko.

Odnotowano, że wzrasta liczba instalacji, w których odbywa się SCR (piece przepychowe). W przyszłości podczas przeglądu niniejszego dokumentu referencyjnego BREF powinno być dostępne więcej informacji na temat działania i przydatności SCR i SNCR dla pieców przewodzących walcowniczych. Istniejące instalacje SCR i SCNR będą dłużej eksploatowane, co pozwoli na stworzenie obrazu, który będzie pomocny w udzieleniu odpowiedzi na krytykę, że dostępne informacje opierają się na zbyt krótkim okresie eksploatacji. Możliwe, że pozwoli to rozwiązać spór dotyczący uznania tych technik za BAT.

W czasie drugiego spotkania TWG zgłoszono twierdzenie, że ogrzewanie indukcyjne w licznych zastosowaniach w piecach stanowi BAT. W niniejszym dokumencie referencyjnym BREF ogrzewanie indukcyjne zostało przedstawione jako technika, która powinna być brana pod uwagę, ale stwierdzono, że dostępne informacje nie są wystarczające, by uznać ją za BAT. Konieczne jest zebranie większej liczby informacji i danych, aby podjęcie takiej decyzji było możliwe.

Następną podniesioną kwestią była zawartość dioksyn w pyłe z wanny galwanizującej i potencjalne ryzyko ich narastania, w trakcie recyklingu pyłu. Należy kontynuować wysiłki gromadzenia informacji i danych dotyczących rzeczywistej zawartości dioksyn w pyłe przy normalnej pracy zakładu. Dostępne dane powinny być dostarczone do Europejskiego Biura IPPC w Sewilli (IPPCB) i do Technicznej Grupy Roboczej (TWG), co pozwoli na osądzenie tego problemu i ocenę potencjalnego ryzyka.

Zaleca się przeprowadzenie rewizji tego dokumentu w roku 2005.