



KOMISJA EUROPEJSKA

**Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom  
i ich Kontrola**

Dokument Referencyjny na temat najlepszych  
dostępnych technik w zakresie

**Obróbki powierzchniowej metali i tworzyw  
sztucznych**

Sierpień 2006

Niniejszy dokument stanowi część z zaplanowanej serii niżej wymienionych dokumentów (w momencie publikacji jeszcze nie wszystkie dokumenty zostały sporządzone):

<b>Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik...</b>	<b>Kod</b>
Duże Obiekty Energetycznego Spalania	LCP
Rafinerie Olejów Mineralnych i Gazu	REF
Produkcja Żelaza i Stali	I&S
Przemysł Przetwórstwa Metali Żelaznych	FMP
Przemysł Metali Nieżelaznych	NFM
Duże Obiekty Energetycznego Spalania	SF
<i>Obróbka Powierzchniowa Metali i Tworzyw Sztucznych</i>	<i>STM</i>
Przemysł Cementowo-wapienniczy	CL
Przemysł Szklarski	GLS
Przemysł Ceramiczny	CER
Przemysł Wielkotonażowych Związków Organicznych	LVOC
Produkcja Związków Organicznych Głęboko Przetworzonych	OFC
Produkcja Polimerów	POL
Przemysł Chloro-alkaliczny	CAK
Przemysł Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych	LVIC-AAF
Przemysł Wielkotonażowych Związków Nieorganicznych - Substancji Stałych i Innych	LVIC-S
Produkcja Związków Nieorganicznych Specjalnego Przeznaczenia	SIC
Systemy Utylizacji / Zarządzania Wodami i Gazami Odpadowymi w Sektorze Chemicznym	CWW
Przemysł Przetwarzania Odpadów	WT
Spalanie Odpadów	WI
Gospodarka Odpadami Przeróbczymi i Skałą Płoną Rud w Górnictwie	MTWR
Przemysł Celulozowo-papierniczy	PP
Przemysł Tekstylny	TXT
Garbarstwo Skór i Skórek	TAN
Rzeźnie i Przetwórstwo Produktów Ubocznych Pochodzenia Zwierzęcego	SA
Przemysł Spożywczy, Produkcja Napojów i Mleka	FDM
Intensywna Hodowla Drobiu i Świń	ILF
Obróbka Powierzchniowa Metali i Tworzyw Sztucznych	STS
Przemysłowe Systemy Chłodzenia	CV

Emisje z magazynowania	ESB
<b>Dokument referencyjny...</b>	
Ogólne Zasady Monitoringu	MON
Aspekty Ekonomiczne i Skutki Przenoszenia Zanieczyszczeń Pomędzy Komponentami Środowiska	ECM
Techniki Efektywnego Wykorzystania Energii	ENE

## STRESZCZENIE

Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik (Best Available Techniques - BAT) (tzw. BREF) zatytułowany „Obróbka powierzchniowa metali i tworzyw sztucznych (STM)” odzwierciedla wymianę informacji przeprowadzoną zgodnie z art. 16 ust. 2 dyrektywy Rady 96/61/WE (dyrektywy IPPC). Niniejsze streszczenie przedstawia najważniejsze ustalenia, podsumowanie głównych wniosków dotyczących najlepszych dostępnych technik (BAT) i związanych z nimi poziomów zużycia i emisji. Niniejsze streszczenie należy odczytywać razem z przedmową, która opisuje cele dokumentu, sposób wykorzystania i terminy prawne. Może ono być odczytywane i rozumiane jako samodzielny dokument, jednak jako streszczenie nie przedstawia złożonego charakteru całego dokumentu referencyjnego. Z tego względu przy podejmowaniu decyzji w sprawie najlepszej dostępnej techniki (BAT) nie powinno być stosowane zamiast pełnego tekstu dokumentu referencyjnego.

### Zakres niniejszego dokumentu

Zakres niniejszego dokumentu opiera się na ust. 2.6 załącznika I do dyrektywy 96/61/WE (dyrektywy IPPC): „*Instalacje do powierzchniowej obróbki metalu i materiałów z tworzyw sztucznych z wykorzystaniem procesów elektrolitycznych lub chemicznych, gdzie objętość wanień procesowych przekracza 30 m<sup>3</sup>*”. Interpretacja fragmentu „gdzie objętość wanień procesowych przekracza 30 m<sup>3</sup>” ma znaczenie przy podejmowaniu decyzji, czy konkretna instalacja wymaga pozwolenia IPPC. Istotny jest wstęp do załącznika I dyrektywy: „*Jeżeli jeden prowadzący prowadzi kilka przedsięwzięć objętych tą samą podpozycją i z wykorzystaniem tej samej instalacji lub na tym samym terenie, możliwości takich przedsięwzięć sumują się*”. W ramach wielu instalacji łączy się małe i duże linie produkcyjne oraz procesy elektrolityczne i chemiczne, jak również działania z nimi związane. Oznacza to, że przy wymianie informacji uwzględniono wszystkie procesy w tym zakresie, bez względu na skalę, na jaką się je przeprowadza. Pod względem praktycznym, stosowane obecnie procesy elektrolityczne i chemiczne są procesami wodnymi. Opisano również działania bezpośrednio z nimi związane. Dokument nie porusza kwestii:

- hartowania (za wyjątkiem eliminowania kruchości wodorowej)
- pozostałych metod obróbki powierzchniowej, takich jak osadzanie metali z pary
- cynkowanie ogniowe i masowe wytrawianie żelaza i stali; omówiono je w dokumencie BREF poświęconym przetwórstwu metali żelaznych
- procesów obróbki powierzchniowej omówionych w dokumencie BREF dotyczącym obróbki powierzchniowej z użyciem rozpuszczalników, choć odtłuszczanie przy użyciu rozpuszczalników omawia się w niniejszym dokumencie jako opcję odtłuszczania.
- malowania elektroforetycznego, które omówiono również w dokumencie BREF STS.

## Obróbka powierzchniowa metali i tworzyw sztucznych (STM)

Metale i tworzywa sztuczne poddaje się obróbce celem zmiany ich właściwości powierzchniowych w zakresie: dekoracyjności i współczynnika odbicia, lepszej twardości i odporności na ścieranie, zapobiegania korozji oraz celem zapewnienia lepszej przyczepności warstw pochodzących z innych procesów obróbki, takich jak malowanie czy nakładanie powłok światłoczułych do wykonywania odbitek. Tworzywa sztuczne, które można uzyskać tanim kosztem i które nadają się do łatwego formowania, zachowują swoje właściwości, takie jak izolacja i elastyczność, podczas gdy powierzchni można nadać właściwości metali. Płytki obwodów drukowanych (PCB<sup>1</sup>) to specjalny przypadek, gdzie skomplikowane obwody elektroniczne produkuje się przy zastosowaniu metali na powierzchni tworzyw sztucznych. Obróbka powierzchniowa metali i tworzyw sztucznych sama w sobie nie jest odrębnym sektorem, jako że świadczy usługi dla dużej grupy innych branż przemysłu. Płytki obwodów drukowanych można uznać za produkty gotowe, ale stosuje się je na szeroką skalę do produkcji, na przykład: komputerów, telefonów komórkowych, sprzętu AGD, pojazdów, itp. Struktura rynku wygląda mniej więcej w następujący sposób: przemysł motoryzacyjny 22%, budowlany 9%, produkcja pojemników do żywności i napojów 8%, elektryczny 7%, elektroniczny 7%, półproduktów stalowych (komponentów do innych zespołów) 7%, produkcja sprzętu przemysłowego 5%, lotniczy 5%, pozostałe 30%. Gama komponentów poddawanych obróbce obejmuje elementy począwszy od wkrętów, nakrętek i śrub, poprzez biżuterię i oprawki okularów, komponenty dla przemysłu motoryzacyjnego i innych sektorów, po wałki stalowe o wadze do 32 ton i szerokości ponad 2 m do prasowania nadwozi samochodowych, skończywszy na pojemnikach do żywności i napojów, itp. Transport przedmiotów obrabianych i materiałów różni się w zależności od ich wielkości, kształtu i wymaganych specyfikacji wykończenia: przyrządy obróbkowe (lub wieszaki) dla pojedynczych przedmiotów obrabianych lub niewielkiej liczby przedmiotów o wysokiej jakości, beczki (bębny) dla wielu przedmiotów obrabianych o niższej jakości i ciągłych materiałach (od drutów do dużych zwojów stalowych) poddaje się ciągłej obróbce. Płytki obwodów drukowanych mają szczególnie złożone cykle produkcyjne. Wszystkie czynności przeprowadza się przy użyciu przyrządów obróbkowych, stąd opisane i omówione czynności dotyczą zakładów obróbkowych, a rozdziały pomocnicze opisują konkretne kwestie dotyczące obróbki w bębnach, zwojach i obróbki płytek obwodów drukowanych.

Mimo, że brak ogólnych danych liczbowych dla produkcji, w 2000 r. obróbka stali w zwojach na skalę przemysłową wynosiła około 10,5 mln ton a około 640000 ton części architektonicznych poddano anodyzowaniu. Innym miernikiem wielkości branży i jej znaczenia jest to, że każdy samochód zawiera ponad 4000 części poddawanych obróbce powierzchniowej, w tym płatów poszycia nadwozia, podczas gdy samolot typu Airbus zawiera ponad dwa miliony takich części.

W państwach UE-15 istnieje około 18000 instalacji (typu IPPC i nie IPPC), choć utrata przemysłu maszynowego, głównie na rzecz Azji, doprowadziła do zmniejszenia rozmiarów branży o ponad 30% w ciągu ostatnich lat. Ponad 55% podmiotów to wyspecjalizowani podwykonawcy („warsztaty mechaniczne”), natomiast pozostałe podmioty świadczą usługi obróbki powierzchniowej w ramach innych instalacji, zwykle jako MŚP. Kilka dużych instalacji należy do czołowych firm, choć znaczna większość to MŚP, zatrudniające zwykle od 10 do 80 osób. Linie technologiczne z reguły mają charakter modułowy i montuje się je z szeregu wanień. Jednakże duże instalacje mają zwykle charakter specjalistyczny i są kapitałochłonne.

## Podstawowe zagadnienia środowiskowe

---

<sup>1</sup> ang. *printed circuit boards*

Sektor obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych odgrywa ważną rolę w wydłużaniu okresu trwałości metali, np. nadwozi samochodowych i materiałów budowlanych. Obróbkę powierzchniową wykorzystuje się również w sprzęcie zwiększającym bezpieczeństwo i zmniejszającym zużycie innych surowców (np. galwanizacja układów hamulcowych i zawieszenia w samolotach i samochodach, galwanizacja precyzyjnych wtrysków paliwa do silników samochodowych w celu ograniczenia zużycia paliwa, galwanizacja materiałów na puszki do konserwowania żywności, itp.). Zasadniczy wpływ na środowisko wiąże się ze zużyciem energii i wody, zużyciem surowców, emisjami do wód powierzchniowych i gruntowych, odpadami stałymi i płynnymi oraz stanem terenu po zakończeniu działalności.

Jako że procesy omówione w niniejszym dokumencie są w głównej mierze procesami wodnymi, zużycie wody i gospodarka wodna to tematy centralne, ponieważ wpływa to również na wykorzystanie surowców i zmniejszenie ich występowania w środowisku. Zarówno techniki zintegrowane z procesem, jak i techniki oczyszczania na wyjściu tzw. techniki „końca rury” (EP) wpływają na ilość i jakość ścieków, jak również na rodzaj i ilość wygenerowanych odpadów stałych i płynnych. Pomimo poprawy praktyki i infrastruktury w branży, jest ona nadal odpowiedzialna za liczne katastrofy środowiskowe, a ryzyko nieplanowanego uwolnienia do środowiska i jego skutki uważa się za wysokie.

Energię elektryczną zużywa się w reakcjach elektrochemicznych oraz do uruchomienia sprzętu zakładowego. Pozostałe rodzaje paliwa wykorzystuje się w głównej mierze do ogrzewania wapien przemysłowych i miejsca pracy, jak również do suszenia.

Podstawowe emisje ważne z punktu widzenia zanieczyszczenia wody to emisje metali stosowanych jako sole rozpuszczalne. W zależności od procesu, emisje mogą zawierać cyjanki (choć w coraz mniejszym stopniu) oraz środki powierzchniowo czynne, które mogą charakteryzować się niską podatnością na biodegradację i tendencją do kumulacji, np. nonylofenole (NPE) i sulfoniany perfluorooktanowe (PFOS). Oczyszczanie ścieków zawierających cyjanki przy pomocy podchlorynu może doprowadzić do powstania adsorbowalnych chlorowcopochodnych organicznych (AOX). Czynniki kompleksujące (w tym cyjanki i EDTA) mogą utrudniać usuwanie metali w procesie oczyszczania ścieków lub zwiększać ich ruchliwość w środowisku wodnym. Pozostałe jony, np. chlorkowe, siarczanowe, fosforanowe, azotanowe i aniony zawierające bor mogą odgrywać rolę na szczeblu lokalnym.

Sektor obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych nie jest głównym źródłem emisji do powietrza, jednakże niektóre rodzaje emisji, które lokalnie mogą mieć znaczenie to emisje NO<sub>x</sub>, HCl, HF i cząstki kwaśne z czynności trawienia, mgła chromu sześciowartościowego uwolniona w czasie powlekania chromem sześciowartościowym oraz amoniak z trawienia miedzi przy produkcji płytek drukowanych i powlekania bezprądowego. Pył, jako połączenie materiału ściernego i substratu ściernego, powstaje w wyniku mechanicznego przygotowywania komponentów. Do niektórych czynności odtłuszczania używa się rozpuszczalników.

### **Stosowane procesy i techniki**

Wszystkie czynności za wyjątkiem kilku prostych wymagają wstępnej obróbki (np. odtłuszczania), po której następuje przynajmniej jedna kluczowa czynność (np. powlekanie galwaniczne, anodyzowanie czy obróbka chemiczna) a na końcu suszenie. Wszystkie procesy opracowano dla komponentów zawieszanych na wieszakach lub przyrządach obróbkowych; niektóre procesy przeprowadza się również na komponentach w obrotowych bębnach a kilka przeprowadza się na rolkach lub dużych

zwojach substratu. Płytki obwodów drukowanych mają złożone cykle produkcyjne, które mogą obejmować ponad 60 operacji. Dodatkowe informacje podano dla czynności przeprowadzanych na bębnach, zwojach oraz przy płytkach drukowanych.

## **Zużycie i emisje**

Najlepsze dane byłyby związane z wydajnością produkcyjną w oparciu o powierzchnię (m<sup>2</sup>) poddaną obróbce, jednakże dostępna jest tylko nieznaczna ilość danych tego typu. Większość dotyczy stężeń emisyjnych dla konkretnych zakładów lub zakresów dla sektorów, bądź regionów/krajów. Oprócz niektórych układów chłodzenia, najczęściej wody używa się do płukania. Energię (paliwa kopalne i energię elektryczną) wykorzystuje się do procesów podgrzewania i suszenia. Energię elektryczną wykorzystuje się również do chłodzenia w niektórych przypadkach, jak również do napędzania urządzeń do procesów elektrochemicznych, pomp i sprzętu technologicznego, dodatkowego podgrzewania wanien, ogrzewania miejsca pracy oraz oświetlenia. W odniesieniu do surowców, wykorzystanie metali jest znaczne (choć nie w skali globalnej, na przykład, zaledwie 4% niklu sprzedawanego w Europie wykorzystuje się do obróbki powierzchniowej). Kwasy i zasady stosuje się również w masowych ilościach, natomiast inne materiały, takie jak środki powierzchniowo czynne często dostarcza się w postaci opatentowanych mieszanek.

Emisje mają miejsce głównie do wody a rocznie generuje się około 300000 ton odpadów niebezpiecznych (średnio 16 ton na instalację), głównie w postaci osadu z oczyszczania ścieków lub zużytych roztworów technologicznych. Istnieją pewne emisje do powietrza o znaczeniu lokalnym, w tym hałas.

## **Techniki, które należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT**

Ważne kwestie dotyczące wdrażania IPPC w tym sektorze obejmują: skuteczne systemy zarządzania (w tym zapobieganie katastrofom środowiskowym i minimalizacja ich skutków, szczególnie dla gleb, wód gruntowych i w przypadku likwidacji zakładu), wydajne zużycie surowców, energii i wody, zastąpienie mniej szkodliwymi substancjami, jak również minimalizacja odpadów i ścieków, ich odzyskiwanie i recykling.

Do powyższych kwestii odnoszą się rozmaite techniki zintegrowane z procesem oraz techniki „końca rury”. W niniejszym dokumencie przedstawiono ponad 200 technik zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli, pod następującymi 18 nagłówkami tematycznymi:

*1. Narzędzia zarządzania środowiskowego:* Systemy zarządzania środowiskowego są istotnymi elementami minimalizowania wpływu działalności przemysłowej ogółem na środowisko, przy

czym niektóre środki są szczególnie ważne dla STM, w tym likwidacja zakładu. Do innych narzędzi zalicza się minimalizowanie przeróbek w celu zmniejszenia wpływu na środowisko, oceny zużycia, optymalizację linii technologicznych (którą najłatwiej osiągnąć przy pomocy oprogramowania) oraz kontrolę procesu.

*2. Projekt, budowa i eksploatacja instalacji:* Można zastosować szereg ogólnych środków, aby zapobiec nieplanowanym uwolnieniom do środowiska i kontrolować je; środki te zapobiegają zanieczyszczeniu gleby i wód gruntowych.

3. *Ogólne kwestie związane z eksploatacją:* Techniki służące ochronie materiałów, które mają zostać poddane obróbce, ograniczają wymagane obróbki oraz wynikające z tego zużycie i emisje. Właściwe poddanie przedmiotów obrabianych działaniu cieczy technologicznej zmniejsza ilość substancji chemicznych usuwanych z kąpeli roztworów technologicznych, a mieszanie roztworów zapewnia jednolite stężenie roztworu przy powierzchni, jak również usunięcie ciepła z powierzchni aluminium podczas anodyzowania.

4. *Zastosowanie mediów i gospodarowanie nimi:* Istnieją techniki służące optymalizacji zużycia energii elektrycznej oraz optymalizacji ilości energii i/lub wody stosowanych do chłodzenia. Pozostałe paliwa używa się głównie do podgrzewania roztworów z zastosowaniem systemów bezpośrednich i pośrednich; możliwa jest również kontrola strat ciepła.

5. i 6. *Zmniejszenie ilości cieczy usuwanych z kąpeli i ich kontrola:* Techniki płukania i odzysk cieczy usuwanych z kąpeli: Głównym źródłem zanieczyszczeń w sektorze są surowce usuwane z roztworów technologicznych na powierzchni przedmiotów poddawanych obróbce, które następnie trafiają do wody do płukania. Zatrzymanie materiałów w procesach, jak również wykorzystywanie technik płukania do odzysku substancji usuniętych z kąpeli, są istotnymi elementami ograniczenia zużycia surowców i wody, jak również zmniejszenia emisji przenoszonych przez wodę i ilości odpadów.

7. *Inne sposoby optymalizacji wykorzystania surowców:* Podobnie jak kwestia substancji usuwanych z kąpeli (powyżej), niewłaściwa kontrola procesu może doprowadzić do stosowania nadmiernych ilości surowców, co zwiększa zużycie materiałów i ilość ścieków.

8. *Techniki elektrodowe:* W przypadku niektórych procesów elektrolitycznych, anoda metalowa działa z większą skutecznością niż technika osadzania metalu, prowadząc do nagromadzenia się metalu i większych strat, co z kolei powoduje zwiększenie ilości odpadów i problemy jakościowe.

9. *Zastępowanie:* Dyrektywa IPPC wymaga rozważenia stosowania mniej niebezpiecznych substancji. Omawia się różne opcje zastępowania substancji i procesów.

10. *Zachowywanie roztworów technologicznych:* Substancje zanieczyszczające gromadzą się w roztworach w wyniku zanurzania przedmiotów w kąpeli lub w wyniku rozkładu surowców, itd.

Omawia się techniki mające na celu usunięcie tych substancji zanieczyszczających, co poprawi jakość produktu gotowego i zmniejszy konieczność przeróbki wyrobów wybrakowanych oraz umożliwi oszczędzanie surowców.

11. *Odzyskiwanie metali z procesów:* Techniki te często stosuje się w połączeniu z kontrolą cieczy usuwanych z kąpeli celem odzyskania metali.

12. *Czynności poobróbkowe:* W ich skład wchodzi suszenie i eliminowanie kruchości, choć nie dostarczono na ten temat danych.

13. *Zwoje ciągłe - zwoje stalowe duże:* Są to konkretne techniki mające zastosowanie do obróbki na skalę przemysłową zwojów stalowych i są technikami dodatkowymi oprócz technik mających

zastosowanie w innych częściach. Mogą one również mieć zastosowanie do innych czynności związanych z obróbką w zwojach czy ze szpuli na szpulę (reel-to-reel).

*14: Płytki obwodów drukowanych:* Techniki te są specyficzne dla produkcji płytek obwodów drukowanych, choć do produkcji tych płytek mają zastosowanie techniki omówione w sposób ogólny.

*15: Zmniejszenie emisji do powietrza:* Niektóre czynności powodują emisję do powietrza, wymagającą kontroli w celu spełnienia lokalnych norm jakościowych w zakresie środowiska.

Omawia się techniki zintegrowane z procesem, jak również ekstrakcję i oczyszczanie.

*16: Zmniejszenie emisji ścieków:* Ilość ścieków i utratę surowców można zmniejszyć, jednakże bardzo rzadko udaje się je całkowicie wyeliminować. Dodatkowe techniki oczyszczania ścieków będą zależały od obecnych rodzajów substancji chemicznych, w tym kationów i anionów metali, tłuszczów i smarów oraz czynników kompleksujących.

*17: Gospodarka odpadami:* Problem minimalizacji odpadów rozwiązuje się za pomocą kontroli cieczy usuwanych z kąpieli oraz technik zachowywania roztworów. Do głównych źródeł odpadów należy osad z oczyszczania ścieków, zużyte roztwory oraz odpady z konserwacji procesów. Wewnętrzne techniki mogą pomóc przy stosowaniu zewnętrznych technik recyklingu (choć nie wchodzą one w zakres niniejszego dokumentu).

*18: Zarządzanie hałasem:* Do zmniejszenia oddziaływania hałasu mogą przyczynić się techniki w ramach dobrej praktyki i/lub techniki inżynieryjne.

## **BAT w zakresie obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych**

Fragment poświęcony BAT (rozdział 5) określa te techniki, które uważa się za BAT w ogólnym znaczeniu, w oparciu głównie o informacje zawarte w rozdziale 4, biorąc pod uwagę zawartą w art. 2 ust. 11 definicję najlepszych dostępnych technik oraz okoliczności wymienione w załączniku IV do dyrektywy. Rozdział poświęcony BAT nie określa ani nie proponuje dopuszczalnych wartości emisji, ale sugeruje poziomy zużycia i emisji, które związane są ze stosowaniem różnych BAT.

Następujące akapity podsumowują kluczowe wnioski na temat BAT związane z najbardziej istotnymi zagadnieniami środowiskowymi. Choć sektor jest złożony pod względem wielkości i zakresu działalności, te same ogólne BAT mają zastosowanie do wszystkich procesów. Podaje się też inne BAT, dotyczące konkretnych procesów. Elementy BAT trzeba dostosować do konkretnych typów instalacji.

## **Ogólne BAT**

Do BAT należy wdrażanie i postępowanie zgodnie z systemami zarządzania środowiskowego oraz innymi systemami zarządzania. Obejmują one wzorcowe poziomy zużycia i emisji (z czasem w stosunku do danych wewnętrznych i zewnętrznych), optymalizację procesów i minimalizację przeróbek. Jedną z BAT jest ochrona środowiska, w szczególności gleby i wód gruntowych, poprzez zastosowanie prostych sposobów zarządzania ryzykiem w trakcie projektowania, budowy i eksploatacji instalacji, wraz z technikami opisanymi w niniejszym dokumencie oraz w dokumencie referencyjnym dla najlepszych dostępnych technik dotyczących emisji pochodzących z



magazynowania podczas magazynowania i stosowania substancji chemicznych oraz surowców do procesów. Te BAT są pomocne w momencie likwidacji zakładu poprzez ograniczenie nieplanowanych emisji do środowiska, rejestrowanie historii stosowania priorytetowych i niebezpiecznych substancji chemicznych oraz szybkie rozwiązanie problemu ewentualnego zanieczyszczenia.

BAT obejmują minimalizację strat energii elektrycznej w układzie zasilania, jak również ograniczenie strat ciepła z procesów grzewczych. W przypadku chłodzenia BAT polega na minimalizacji zużycia wody poprzez stosowanie odparowania i/lub systemów z obiegiem zamkniętym oraz projektowanie i stosowanie systemów mających na celu zapobieganie formowaniu i przenoszeniu bakterii legionella.

Do BAT należy minimalizacja strat materiałowych poprzez zachowywanie surowców w specjalnych cysternach oraz jednoczesna minimalizacja zużycia wody poprzez kontrolowanie wprowadzania i wyprowadzania roztworów technologicznych z kąpieli, jak również etapów płukania. Można to osiągnąć poprzez mocowanie przedmiotów obrabianych w przyrządach obróbkowych i bębnach, co umożliwia ich szybkie osuszanie i zapobiega stosowaniu nadmiernych ilości roztworów technologicznych oraz przez stosowanie ekologicznych zbiorników do płukania oraz wielokrotnego płukania przy zastosowaniu przepływów przeciwnych, a w szczególności zwrot wody z płukania do cysterny. Techniki te można ulepszyć poprzez zastosowanie technik odzysku materiałów z etapów płukania. Wartość odniesienia dla zużycia wody przy zastosowaniu kombinacji tych technik wynosi 3 – 20 litrów/m<sup>2</sup> powierzchni substratu/na etap płukania; opisano też czynniki ograniczające stosowanie tych technik. Dla kilku przykładowych instalacji podano niektóre wartości

wydajności materiałowej związane z tymi technikami zatrzymania i odzysku.

W niektórych przypadkach przepływ strumienia płukania dla konkretnego procesu w linii technologicznej można ograniczyć do momentu zamknięcia obiegu materiałowego: jest to BAT dla metali szlachetnych, chromu sześciowartościowego i kadmu. Nie jest to „całkowita eliminacja”, mająca zastosowanie do całej linii technologicznej lub instalacji: można ją osiągnąć w konkretnych przypadkach, ale nie stanowi ona zasadniczo BAT.

Pozostałe techniki BAT, które są przydatne w recyklingu i odzysku obejmują identyfikację potencjalnych strumieni odpadów do segregacji i oczyszczenia, ponowne wykorzystywanie takich surowców jak zawiesina wodorotlenku glinu na zewnątrz oraz odzysk zewnętrzny pewnych kwasów i metali.

BAT obejmują zapobieganie, oddzielanie rodzajów przepływów ścieków, maksymalizację wewnętrznego recyklingu (poprzez poddawanie obróbce zgodnie z wymogami eksploatacji) i stosowanie odpowiedniej obróbki dla każdego końcowego przepływu. Obejmuje to techniki takie jak obróbka chemiczna, oddzielenie oleju, sedymentacja i/lub filtracja. Przed zastosowaniem nowych typów lub nowych źródeł technologicznych roztworów chemicznych, do BAT należy zbadanie wszelkich możliwych wpływów na systemy oczyszczania ścieków i rozwiązanie ewentualnych problemów.

Następujące wartości osiąga się dla przykładowych instalacji STM, z których każda stosuje kilka BAT. Należy je interpretować przy pomocy uwag zawartych w rozdziałach 3 i 4 oraz wskazówek zawartych w dokumencie referencyjnym dotyczącym ogólnych zasad monitoringu:

<b>Poziomy emisji związane z niektórymi zakładami korzystającymi z szeregu BAT*</b>				
<b>Wszystkie wartości w mg/l</b>	<b>Procesy obróbki przy użyciu przyrządów obróbkowych, bębnow, małych zwojów, dużych zwojów i inne procesy oprócz dużych zwojów stalowych</b>		<b>Powlekanie dużych zwojów stalowych</b>	
	<b>Odprowadzenie do kanalizacji (PS) lub wód powierzchniowych (SW)</b>	<b>Dodatkowe substancje oznaczane mające zastosowanie wyłącznie do odprowadzenia do wód powierzchniowych (SW)</b>	<b>Cyna lub ECCS</b>	<b>Zn lub Zn-Ni</b>
Ag	0,1-0,5			
Al		1-10		
Cd	0,10-0,2			
Cyjanek wolny	0,01- 0,2			
CrVI	0,1-0,2		0,001 – 0,2	
Cr całkowity	0,1-2,0		0,03 – 1,0	
Cu	0,2-2,0			
F		10-20		
Fe		0,1-5	2 – 10	
Ni	0,2-2,0			
Fosforan jako P		0,5- 10		
Pb	0,05-0,5			
Sn	0,2-2,0		0,03 – 1,0	
Zn	0,2-2,0		0,02 – 0,2	0,2 – 2,2
ChZT		100-500	120 – 200	
Węglowodory ogółem		1-5		
Chlorowane węglowodory lotne (VOX)		0,1 0,5		
Zawiesiny		5-30	4-40 (wyłącznie wody powierzchniowe)	

\*Wartości te dotyczą dziennych kompozytów, niefiltrowanych przed analizą i pobranych po obróbce a przed jakimkolwiek rozcieńczeniem, jak np. za pomocą wody chłodzącej, wody z innych procesów czy wód odbiorczych

Emisje do powietrza mogą wpływać na jakość środowiska miejscowego i wówczas BAT obejmują zapobieganie powstawaniu emisji lotnych z niektórych procesów poprzez ekstrakcję i oczyszczanie. Techniki te opisano wraz z powiązаныmi wartościami odniesienia dla kilku przykładowych instalacji.

BAT obejmują kontrolowanie hałasu za pomocą technik dobrej praktyki, np. zamykanie drzwi do naw hali fabrycznej, minimalizację dostaw i dostosowywanie czasów dostaw, lub w razie konieczności, za pomocą specjalnie zaprojektowanych rozwiązań inżynierskich.

#### **BAT szczegółowe**

Ogólną BAT jest stosowanie mniej niebezpiecznych substancji. Do BAT należy zastępowanie EDTA (kwasu etylenodiaminotertraoctowego) alternatywnymi substancjami podatnymi na biodegradację lub

stosowanie technik alternatywnych. W przypadku konieczności zastosowania EDTA, BAT obejmują zminimalizowanie jego utraty i oczyszczenie wszelkich jego pozostałości w ściekach. W przypadku PFOS (sulfonianów perfluorooktanu), do BAT należy minimalizacja ich wykorzystania poprzez kontrolowanie dodatków, minimalizowanie oparów, które należy kontrolować za pomocą technik obejmujących elementy izolacji powierzchni pływających: jednakże higiena pracy może być ważnym czynnikiem. Można je ograniczyć za pomocą anodyzowania, a dla powlekania chromem sześciowartościowym i cynkowania alkalicznego bezcyjankowego istnieją alternatywne procesy.

Nie ma możliwości zastąpienia cyjanku we wszystkich zastosowaniach, jednak odfuszczenie cyjankiem nie stanowi BAT. Substytuty cyjanku cynku w ramach BAT to kwas lub cynk alkaliczny bezcyjankowy, a do substytutów cyjanku miedzi należą kwasy lub pirofosforan, z pewnymi wyjątkami.

Chromu sześciowartościowego nie można zastąpić w przypadku chromowania twardego. BAT dla powlekania dekoracyjnego obejmują powlekanie chromem trójwartościowym lub procesy alternatywne, takie jak powlekanie cyną i kobaltem, jednak na poziomie instalacji mogą wystąpić przesłanki związane ze specyfikacją, takie jak odporność na ścieranie lub barwa, wymagające obróbki chromem sześciowartościowym. W przypadku stosowania powlekania chromem sześciowartościowym, do BAT należy ograniczanie emisji do powietrza za pomocą technik obejmujących przykrywanie roztworu lub wanny i uzyskanie obiegu zamkniętego dla chromu sześciowartościowego, a w przypadku nowych lub przebudowanych linii w pewnych sytuacjach, poprzez obudowę linii. Obecnie nie ma możliwości sformułowania BAT dla pasywacji chromem, choć do BAT zalicza się zastępowanie systemów z chromem sześciowartościowym w wykończeniach fosfchromowych systemami bez chromu sześciowartościowego.

W przypadku odfuszczenia BAT obejmują współpracę z klientami w celu minimalizacji stosowanych ilości tłuszczu lub smaru i/lub usunięcia nadmiaru oleju technikami fizycznymi. Jedną z BAT jest zastępowanie odfuszczenia przy użyciu rozpuszczalnika innymi technikami, zwykle wodnymi, za wyjątkiem sytuacji, w których techniki te mogą zaszkodzić substratowi. W przypadku wodnych systemów odfuszczenia, do BAT należy zmniejszanie ilości substancji chemicznych i energii wykorzystywanych poprzez stosowanie systemów z długotrwałym zachowywaniem roztworów lub regeneracją.

BAT obejmują wydłużanie trwałości roztworu technologicznego, jak również zachowanie jakości, poprzez monitorowanie i zachowywanie roztworów w ramach ustanowionych wartości dopuszczalnych poprzez wykorzystanie technik opisanych w rozdziale 4.

W przypadku wytrawiania na dużą skalę, do BAT należy wydłużanie trwałości kwasu za pomocą technik obejmujących elektrolizę. Kwasy można również odzyskiwać zewnątrz.

Istnieją szczególne BAT dla anodyzowania, w tym odzysk w pewnych okolicznościach ciepła z kąpeli uszczelniających. Do BAT należy również odzysk żrących substancji trawiących w przypadku dużego zużycia, w przypadku gdy nie ma dodatków przeszkadzających a powierzchnia może spełnić wymogi specyfikacji. Do BAT nie należy zamykanie obiegów wody do płukania przy użyciu wody dejonizowanej, ze względu na wpływ, jaki regeneracje wywierają na pozostałe komponenty środowiska.

W przypadku dużych zwojów stalowych ciągłych, oprócz pozostałych istotnych BAT, do BAT zalicza się również:

- wykorzystywanie kontroli procesów w czasie rzeczywistym w celu optymalizacji procesów
- zastępowanie zużytych silników silnikami energooszczędными
- stosowanie wałków wyciskających w celu zapobiegania wprowadzaniu do kąpeli i wyprowadzaniu z niej roztworów technologicznych
- zmiana biegunowości elektrod w równych odstępach czasu w przypadku odfuszczenia elektrolitycznego i wytrawiania elektrolitycznego.
- minimalizacja zużycia oleju poprzez stosowanie przykrywanych olejarek

elektrostatycznych

- optymalizacja odległości międzyelektrodowej dla procesów elektrolitycznych
- optymalizacja działania rolek przewodzących poprzez polerowanie
- korzystanie z polerek krawędziowych w celu usunięcia nagromadzonego metalu na krawędzi paska
- korzystanie z maskownic krawędziowych w celu zapobiegania nagromadzeniu się metalu oraz w celu zapobiegania przenikaniu materiału na drugą stronę podczas powlekania tylko jednej strony

W przypadku płytek obwodów drukowanych, oprócz pozostałych ważnych BAT, do BAT

należy również:

- stosowanie wałków wyciskających w celu zapobiegania wprowadzaniu do kąpieli i wyprowadzaniu z niej roztworu technologicznego
- korzystanie z technik wywierających niewielki wpływ na środowisko dla etapów wiązania warstwy wewnętrznej
- w przypadku suchej warstwy ochronnej: ograniczenie wyprowadzania cieczy z kąpieli, optymalizacja stężenia i spryskiwania wywoływacza i oddzielenie wywoływanej warstwy ochronnej od ścieków
- w przypadku trawienia: regularna optymalizacja stężenia chemicznego odczynnika do trawienia, a w przypadku trawienia amoniakiem, regeneracja roztworu do trawienia i odzysk miedzi.

### **Nowo powstałe techniki**

Obecnie trwają prace nad wynalezieniem, bądź też stosuje się na ograniczoną skalę, nowe techniki minimalizacji wpływu na środowisko i uważa się je za nowo powstałe techniki. Pięć z tych technik omówiono w rozdziale 6: z powodzeniem dowiedziono włączenia obróbki powierzchniowej do procesu produkcyjnego w trzech sytuacjach, jednakże nie udało się go całkowicie wprowadzić z wielu powodów. Proces zastępowania chromu trójwartościowego w przypadku chromowania twardego przy wykorzystaniu zmodyfikowanego prądu impulsowego jest dobrze rozwinięty i rozpoczęła się jego weryfikacja przedprodukcyjna w trzech typowych zastosowaniach. Koszty sprzętu będą wyższe, ale zostaną zrównoważone niższymi kosztami zużytej energii, substancji chemicznych oraz innymi kosztami. Substancje zastępcze dla chromu sześciowartościowego w powłokach pasywacyjnych opracowuje się w celu spełnienia wymogów dwóch dyrektyw. Wykazano z powodzeniem powlekanie aluminium i stopów aluminium z elektrolitów organicznych, jednakże wymaga ono rozpuszczalników wybuchowych i łatwopalnych. W przypadku płytek obwodów drukowanych, połączenia wzajemne o dużej gęstości upakowania mogą zużywać mniej surowca i można poprawić odwzorowanie, przy mniejszym zużyciu substancji chemicznych poprzez zastosowanie laserów.

### **Uwagi końcowe**

Dokument opiera się na ponad 160 źródłach informacji, przy czym kluczowe informacje pochodzą zarówno z sektora (raczej od operatorów niż dostawców) jak i od państw członkowskich. Podano szczegółowe informacje na temat problemów z pozyskaniem danych:

głównie brak spójnych informacji ilościowych. Dane na temat zużycia i emisji podaje się głównie dla grup technik a nie dla poszczególnych technik. W wyniku tego niektóre BAT są

ogólne lub nie wysnuto żadnych wniosków, w przypadku gdy konkretne wnioski byłyby pomocne dla sektora i organów regulacyjnych.

Osiągnięto odpowiedni ogólny poziom konsensusu w kwestii wniosków i nie odnotowano żadnych

odrębnych opinii.

Wymiana informacji i jej wyniki, tj. niniejszy dokument, stanowią ważny krok naprzód na drodze do osiągnięcia zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń z obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych. Dalsza praca mogłaby kontynuować ten proces, dostarczając:

- aktualnych informacji na temat wykorzystania PFOS i alternatyw dla nich, jak również technik zastępczych dla pasywacji chromem sześciowartościowym.
- więcej danych ilościowych dla osiągniętych korzyści środowiskowych, wpływu na inne komponenty środowiska i gospodarkę, w szczególności jeśli chodzi o ogrzewanie, chłodzenie, suszenie i wykorzystywanie/ponowne wykorzystywanie wody.
- więcej informacji na temat nowo powstałych technik określonych w rozdziale 6
- oprogramowanie służące optymalizacji procesów dla szeregu procesów w różnych językach do wyboru.

Inne ważne zalecenia wykraczające poza zakres niniejszego dokumentu referencyjnego, ale wynikające z wymiany informacji obejmują:

- opracowanie strategicznych celów środowiskowych dla sektora jako całości
- wykaz priorytetów badawczych sektora
- organizacja działań „klubowych” lub spółdzielczych w szczególności w celu wykonania części dalszej pracy
- wykorzystanie podejścia „klubowego” w celu opracowania odzysku zewnętrznego niektórych odpadów (w szczególności metali i kwasów do trawienia) w przypadku gdy niedostępne są techniki zintegrowane z procesem
- opracowanie koncepcji metali i wykończeń metalowych „nadających się w sposób ciągły do ponownego wykorzystania” w celu udzielania porad producentom i konsumentom
- opracowanie i promowanie norm opartych na wynikach w celu zwiększenia akceptacji nowych technik i osiągnięcia lepszych wyników środowiskowych.

Wymiana informacji unaoczniała również niektóre obszary, które mogłyby skorzystać z projektów badawczo-rozwojowych, takich jak:

- wydłużanie trwałości kąpieli i/lub odzysku metalu dla powlekania bezprądowego. Kąpiele te mają bardzo krótką trwałość i są głównym źródłem metali odpadowych
- techniki służące szybkiemu i taniemu mierzeniu obszaru powierzchni przedmiotów obrabianych przyczyniłyby się do łatwiejszej kontroli procesów i kosztów przez sektor, a co za tym idzie zużycia i emisji. Techniki powinny obejmować wiązanie obszaru powierzchni z innymi kompleksowymi środkami takimi jak zużycie metalu czy tonaż substratu.
- opcje dalszego stosowania modulowanych technik prądowych i sprzętu. Technika ta może rozwiązać niektóre problemy związane z tradycyjnym powlekaniami elektrolitycznymi o napięciu

ustalonym

- ulepszona wydajność surowców niektórych określonych procesów

WE inicjuje i wspiera w ramach swoich programów w dziedzinie badań naukowych i rozwoju technologicznego szereg projektów z zakresu czystych technologii, nowo powstałych technologii obróbki ścieków, recyklingu oraz strategii zarządzania. Najprawdopodobniej projekty te wniosą pozyteczny wkład w prace nad przyszłymi przeglądami dokumentów referencyjnych BREF. Z tego względu Czytelnicy są proszeni o informowanie EIPPCB o wszelkich, mających znaczenie dla niniejszego dokumentu rezultatach badań (zob. także przedmowę do dokumentu).

# PRZEDMOWA

## 1. Status niniejszego dokumentu

O ile nie zaznaczono inaczej, termin „dyrektywa” oznacza w niniejszym dokumencie Dyrektywę Rady 96/61/WE w sprawie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC). Dyrektywa, a tym samym niniejszy dokument zgodne są z przepisami bezpieczeństwa i higieny pracy. Niniejszy dokument stanowi część z serii prezentującej wyniki wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi UE i poszczególnymi gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik (BAT - ang. *Best Available Techniques*), wspólnego monitoringu i ich rozwoju. Został on opublikowany przez Komisję Europejską zgodnie z postanowieniami art. 16 ust. 2 dyrektywy i dlatego, zgodnie z załącznikiem IV do dyrektywy, musi być brany pod uwagę przy określaniu najlepszych dostępnych technik.

## 2. Istotne zobowiązania prawne wynikające z dyrektywy IPPC oraz definicja najlepszych dostępnych technik BAT

Aby ułatwić czytelnikowi zrozumienie kontekstu prawnego, w jakim usytuowany jest niniejszy dokument, we wstępie tym przedstawiono niektóre najważniejsze postanowienia dyrektywy IPPC, w tym definicję terminu najlepsze dostępne techniki. Prezentacja ta jest z konieczności niepełna i ma wyłącznie charakter informacyjny. Nie posiada ona mocy prawnej i w żaden sposób nie zmienia oryginalnych postanowień dyrektywy ani na nie ma wpływu.

Celem niniejszej dyrektywy jest osiągnięcie zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń powstających w wyniku działań wymienionych w załączniku I, prowadzącego do wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. Podstawa prawna dyrektywy związana jest z ochroną środowiska naturalnego. Jej realizacja powinna przebiegać również w oparciu o inne cele. Wspólnoty takie, jak na przykład konkurencyjność przemysłu wspólnotowego, przyczyniając się przez to do zrównoważonego rozwoju.

Uściślając, dyrektywa ta przewiduje stworzenie systemu pozwoleń dla pewnych kategorii instalacji przemysłowych i wymaga zarówno od ich użytkowników, jak i od tworzących przepisy przyjęcia zintegrowanego, całościowego podejścia do potencjału danej instalacji w zakresie zanieczyszczeń i zużycia surowców. Ogólnym celem takiego podejścia musi być poprawa zarządzania i kontroli procesów przemysłowych, która zapewni wysoki poziom ochrony środowiska jako całości. Kluczowe znaczenie dla tego podejścia ma ogólna zasada przedstawiona w art. 3, zgodnie z którą użytkownicy powinni podjąć wszystkie właściwe działania zapobiegające zanieczyszczeniom, w szczególności poprzez stosowanie najlepszych dostępnych technik umożliwiających im osiągnięcie lepszych wyników w zakresie ochrony środowiska.

Określenie „najlepsze dostępne techniki” zostało zdefiniowane w art. 2 ust. 11 dyrektywy jako najbardziej skuteczne i zaawansowane stadium w rozwoju działań i metod eksploatacji, wskazujące na praktyczną przydatność poszczególnych technik do zapewnienia podstawy dla określenia granicznych wielkości emisyjnych służących zapobieganiu, a gdy nie jest to możliwe, ogólnie ograniczaniu emisji i wpływu na środowisko jako całość. W art. 2 ust. 11 definicja ta zostaje dodatkowo wyjaśniona w następujący sposób:

„techniki” obejmują zarówno stosowaną technologię, jak i sposób zaprojektowania, budowy, utrzymania, eksploatacji i wycofania z użycia danej instalacji;

„dostępne” techniki są to techniki, które zostały rozwinięte w skali umożliwiającej ich wdrożenie w danych sektorach przemysłowych na warunkach opłacalnych z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia, przy uwzględnieniu kosztów i korzyści, niezależnie od tego, czy techniki te są stosowane lub produkowane w danym Państwie Członkowskim, o ile są one w rozsądnym zakresie dostępne dla użytkownika;

„najlepsze” oznacza najskuteczniejsze w osiągnięciu ogólnie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Ponadto, załącznik IV dyrektywy zawiera wykaz „okoliczności”, które należy uwzględnić generalnie, lub w poszczególnych przypadkach, przy określaniu najlepszych dostępnych technik, biorąc pod uwagę prawdopodobne koszty i korzyści związane z zastosowaniem danego środka oraz zasady ostrożności i zapobiegania. Okoliczności te obejmują informacje publikowane przez Komisję zgodnie z art. 16 ust. 2.

Właściwe organy odpowiedzialne za wydawanie pozwoleń przy określaniu warunków pozwolenia muszą brać pod uwagę ogólne zasady podane w art. 3. Warunki te muszą obejmować graniczne wielkości emisyjne, które tam, gdzie stosowne zostaną uzupełnione lub zastąpione przez równoważne parametry lub środki techniczne. Zgodnie z art. 9 ust. 4 dyrektywy te graniczne wielkości emisyjne, równoważne parametry i środki techniczne muszą bez uszczerbku dla standardów jakości środowiska opierać się na najlepszych dostępnych technikach, bez zalecania stosowania jakiegokolwiek techniki lub konkretnej technologii, lecz przy uwzględnieniu właściwości technicznych danej instalacji, jej lokalizacji geograficznej oraz lokalnych warunków środowiska. W każdych okolicznościach warunki pozwolenia muszą obejmować postanowienia dotyczące minimalizacji emisji zanieczyszczeń o dalekim zasięgu oraz zanieczyszczeń transgranicznych i muszą gwarantować wysoki poziom ochrony środowiska jako całości.

Zgodnie z art. 11 dyrektywy, Państwa Członkowskie mają obowiązek zapewnić, by właściwe organy zapoznawały się z rozwojem najlepszych dostępnych technik lub były o nim informowane.

### **3. Cele niniejszego dokumentu**

Art. 16 ust. 2 dyrektywy zobowiązuje Komisję do organizowania „wymiany informacji pomiędzy Państwami Członkowskimi oraz zainteresowanymi gałęziami przemysłu na temat najlepszych dostępnych technik, związanego z nimi monitorowania oraz ich rozwoju” oraz do publikowania wyników takiej wymiany informacji.

Cele tej wymiany informacji przedstawiono w wyszczególnieniu nr 25 do dyrektywy, w którym stwierdzono, że opracowanie i wymiana informacji na temat najlepszych dostępnych technik na szczeblu wspólnotowym pomoże w niwelowaniu nierównowagi technologicznej w obrębie Wspólnoty, przyczyni się do upowszechniania na całym świecie granicznych wielkości emisyjnych i technik stosowanych we Wspólnocie oraz pomoże Państwu Członkowskiemu w skutecznej realizacji niniejszej dyrektywy.

Aby pomóc w wykonywaniu zadań przewidzianych w art. 16 ust. 2 Komisja (Dyrekcja generalna ds. środowiska) utworzyła forum wymiany informacji (IEF), w obrębie którego utworzono szereg Technicznych Grup Roboczych. Zarówno w IEF, jak i w Technicznych Grupach Roboczych uczestniczą przedstawiciele Państw Członkowskich i przedstawiciele przemysłu, zgodnie z wymaganiami art. 16 ust. 2.

Celem tej serii dokumentów jest wierne przedstawienie wymiany informacji, która odbyła się zgodnie z wymogami art. 16 ust. 2 oraz dostarczenie organom udzielającym pozwoleń informacji, które zostaną uwzględnione przy określaniu warunków pozwoleń. Dostarczając odpowiednich informacji dotyczących najlepszych dostępnych technik, dokumenty te powinny spełniać rolę wartościowych narzędzi wpływających na wyniki w zakresie ochrony środowiska.

### **4. Źródła informacji**

Niniejszy dokument stanowi zestawienie informacji zaczerpniętych z wielu źródeł, w tym w szczególności wiadomości opracowanych przez grupy utworzone w celu wspierania Komisji w jej pracach, poddane weryfikacji przez służby Komisji. Wyrażamy wdzięczność za wkład wniesiony przez wszystkie strony.

### **5. Jak rozumieć i stosować niniejszy dokument?**

Informacje zawarte w niniejszym dokumencie mają być wykorzystywane jako materiał źródłowy przy określaniu najlepszych dostępnych technik BAT w poszczególnych przypadkach. Podczas określania



BAT i ustalania warunków pozwoleń opartych na BAT należy zawsze brać pod uwagę ogólny cel, jakim jest osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości. W dalszej części wstępu opisano różne rodzaje informacji przedstawione w kolejnych rozdziałach niniejszego dokumentu.

Rozdziały 1 i 2 przedstawiają ogólne informacje na temat danego sektora przemysłu oraz procesów przemysłowych stosowanych w danym sektorze. Rozdział 3 zawiera dane oraz informacje dotyczące bieżących poziomów emisji i zużycia odpowiadające sytuacji w istniejących instalacjach w momencie pisania tego materiału.

Rozdział 4 opisuje bardziej szczegółowo techniki redukcji emisji i inne techniki, które uważa się za najważniejsze przy określaniu BAT oraz opartych na BAT warunków pozwoleń. Informacje te obejmują poziomy zużycia i emisji uważane za osiągalne przy zastosowaniu danej techniki, szacunkowe koszty i kwestie oddziaływania na środowisko związane z daną techniką oraz zakres, w jakim możliwe jest zastosowanie danej techniki w różnych instalacjach wymagających pozwoleń IPPC, na przykład w instalacjach nowych, istniejących, dużych lub małych. Techniki, które powszechnie uważa się za przestarzałe, nie zostały uwzględnione.

Rozdział 5 przedstawiono techniki oraz poziomy emisji i zużycia, które generalnie uważa się za zgodne z BAT. Celem tej części jest podanie ogólnych wskazówek dotyczących poziomów zużycia i emisji, które można traktować jako punkt odniesienia przy określaniu warunków pozwoleń opartych na BAT lub przy ustalaniu ogólnych zasad wiążących na mocy art. 9 ust. 8. Należy jednak podkreślić, że w niniejszym dokumencie nie proponuje się granicznych wielkości emisyjnych. Przy określaniu odpowiednich warunków pozwoleń trzeba będzie wziąć pod uwagę czynniki lokalne, specyficzne dla danego miejsca, takie jak charakterystyka techniczna danej instalacji, jej lokalizacja geograficzna oraz lokalne warunki środowiska. W przypadku instalacji istniejących należy również rozważyć sensowność ich ulepszenia z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia. Nawet tak oczywisty cel, jakim jest zapewnienie wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości, będzie często wymagał wyważenia ocen różnych oddziaływań na środowisko, zaś na ostateczną ocenę często będzie miała wpływ sytuacja lokalna.

Chociaż podjęto próbę omówienia niektórych z tych kwestii, nie jest możliwe ich pełne rozważenie w niniejszym dokumencie. Z tego względu techniki i poziomy przedstawiane w częściach dotyczących BAT nie muszą być odpowiednie dla wszystkich instalacji. Z kolei obowiązek zagwarantowania wysokiego poziomu ochrony środowiska, w tym minimalizacji emisji zanieczyszczeń na dużą odległość i zanieczyszczeń transgranicznych, powoduje, że warunki pozwoleń nie mogą być ustalone wyłącznie na podstawie okoliczności lokalnych. Tak więc kwestią najwyższej wagi jest to, aby organy wydające pozwolenia w pełni uwzględniły informacje zawarte w niniejszym dokumencie.

Ponieważ najlepsze dostępne techniki BAT zmieniają się z biegiem czasu, niniejszy dokument w razie potrzeby podlegać będzie rewizji i aktualizacji. Wszystkie uwagi i sugestie należy kierować do Europejskiego Biura IPPC w Instytucie Przyszłościowych Badań Technologicznych (Institute for Prospective Technological Studies) pod następujący adres:

Edificio Expo, c/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Spain

Telephone: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

e-mail: [jrc-ipts-eippcb@ec.europa.eu](mailto:jrc-ipts-eippcb@ec.europa.eu)

Internet: <http://eippcb.jrc.es>

**Dokument Referencyjny Dotyczący Najlepszych Dostępnych Technik Dla Obróbki  
Powierzchniowej Metali I Plastików**

STRESZCZENIE .....	3
PRZEDMOWA.....	15
ZAKRES .....	47
1 OGÓLNE INFORMACJE NA TEMAT OBRÓBK I POWIERZCHNIOWEJ METALI I TWORZYW SZTUCZNYCH.....	48
1.1. Sektory przemysłu stosujące obróbkę powierzchniową.....	49
1.2 Struktura przemysłu i jego tło gospodarcze .....	52
1.2.2 Czas życia sprzętu .....	53
1.2.3 Charakterystyka techniczna instalacji. ....	53
1.2.4 Struktura rynku.....	53
1.2.4.1 Konkurencja .....	53
1.2.4.2 Wielkość rynku.....	54
1.2.4.3 Substytuty rynkowe.....	54
1.2.5 Podsumowanie ogólnej sytuacji ekonomicznej.....	55
1.3 Specyficzne rodzaje działalności przemysłowej .....	55
1.3.1 Anodowanie aluminiowych paneli i profili architektonicznych.....	55
1.3.3 Anodowanie zwojów i arkuszy litograficznych (offset) płyt drukarskich .....	61
1.3.4 Obróbka ciągła aluminium w zwojach.....	61
1.3.5 Płytki obwodów drukowanych.....	61
1.4 Główne kwestie środowiskowe .....	64
1.4.1 Uwagi ogólne .....	64
1.4.2 Woda.....	64
1.4.3 Energia.....	65
1.4.4 Najważniejsze substancje .....	66
1.4.4.1 Metale.....	68
1.4.4.2 Cyjanki .....	69
1.4.4.3 Podchloryn, chlor i AOX.....	69
1.4.4.4 Środki powierzchniowo czynne .....	69
1.4.4.5 Środki kompleksujące .....	70
1.4.4.6 Kwasy i alkalia .....	70
1.4.4.7 Inne jony.....	70
1.4.4.8 Rozpuszczalniki .....	70
1.4.4.9 Pyły.....	70
1.4.4.10 Odpady .....	71
1.4.5 Inne emisje .....	71

1.4.5.1 Hałas.....	71
1.4.5.2 Odory.....	71
2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI.....	72
2.1 Dostawa i magazynowanie – części do obróbki i surowce .....	77
2.1.1 Części i substraty wchodzące do obróbki.....	77
2.1.2 Zużywalne surowce.....	78
2.2 Techniki transportu i załadowania części do obróbki.....	79
2.3 Obróbka Mechanizmu i podłoża .....	81
2.3.1 Mechaniczna obróbka wstępna .....	82
2.3.1.1 Szlifowanie taśmowe i polerowanie.....	82
2.3.1.2 Oczyszczanie strumieniowo ściernie.....	82
2.3.1.3 Stępianie ostrych krawędzi i bębnowanie .....	83
2.3.2 Elektrolityczne i chemiczne polerowanie.....	83
2.3.2.1 Elektropolowanie .....	84
2.3.2.2 Elektropolowanie z wyładowaniami elektrycznymi (polerowanie plazmowo-elektrolityczne).....	85
2.3.2.3 Elektrolityczne i chemiczne polerowanie .....	85
2.3.3 Odtłuszczanie rozpuszczalnikowe.....	85
2.3.4 Odtłuszczanie wodne.....	86
2.3.5 Inne techniki czyszczące .....	87
2.3.5.1 Noże powietrzne.....	87
2.3.5.2 Wirówki.....	87
2.3.5.3 Suchy lód.....	87
2.3.5.4 Przecieranie ręczne.....	88
2.3.6 Trawienie i usuwanie zgorzeliny .....	88
2.3.7 Trawienie aluminium.....	90
2.3.8 Trawienie wspomagane elektrolitycznie, aktywacja i odtłuszczanie .....	90
2.3.9 Zdejmowanie metalu .....	90
2.3.10 Obróbka wstępna tworzyw sztucznych (trawienie) .....	91
2.3.10.1 Oczyszczanie powierzchni tworzyw sztucznych .....	91
2.3.10.2 Trawienie tworzyw sztucznych .....	91
2.4 Ciecz porywana (drag-out) i płukanie .....	92
2.5 Działania podstawowe.....	94
2.5.1 Miedź i miedziowanie .....	94
2.5.1.1 Cyjanek miedzi.....	94
2.5.1.2 Kwas miedziany .....	94
2.5.1.3 Miedziowanie pirofosforanowe.....	95

2.5.1.4 Mosiądz .....	95
2.5.1.5 Brąz .....	95
2.5.2 Galwanizacja niklem .....	96
2.5.2.1 Kąpiele do niklowania typu Watt .....	98
2.5.2.2 Kąpiele sulfaminowe do niklowania .....	99
2.5.2.3 Kąpiele chlorkowe do niklowania .....	99
2.5.2.4 Kąpiele siarczanowe do niklowania .....	99
2.5.2.6 Kąpiele do nakładania stopów niklu .....	100
2.5.3 Chromianowania .....	100
2.5.3.1 Chromowanie błyszczące - elektrolity oparte na chromie Cr(VI) .....	101
2.5.3.2 Chromowanie błyszczące - elektrolity oparte na chromie Cr(III) .....	101
2.5.3.3 Chromowanie na czarno .....	102
2.5.3.4 Chromowanie techniczne .....	102
2.5.4 Cynkowanie i nakładanie stopów cynku .....	103
2.5.4.1 Cynkowanie alkaliczne .....	103
2.5.4.2 Cynkowanie alkaliczne bez cyjankowe .....	104
2.5.4.3 Cynkowanie kwaśne .....	104
2.5.4.4 Nakładanie stopów cynku .....	105
2.5.5 Kadmowanie .....	105
2.5.6 Cynowanie i nakładanie stopów cyny .....	106
2.5.7 Nakładanie metali szlachetnych .....	107
2.5.7.1 Srebro .....	107
2.5.7.2 Złoto .....	108
2.5.7.3 Pallad i jego stopy .....	109
2.5.7.4 Rod .....	109
2.5.7.5 Platyna .....	109
2.5.8 Powłoki autokatalityczne (katalityczna redukcja chemiczna) .....	110
2.5.8.1 Autokatalityczne powłoki niklu na metalach .....	110
2.5.8.2 Autokatalityczne powłoki niklu na tworzywach sztucznych .....	112
2.5.8.3 Autokatalityczne powłoki miedzi na metalach i tworzywach .....	112
2.5.9 Powłoki kontaktowe (nie-katalityczna redukcja chemiczna) .....	113
2.5.10 Malowanie elektroforetyczne .....	114
2.5.11 Lakierowanie .....	115
2.5.12 Olejowanie .....	115
2.5.13 Anodowanie .....	115
2.5.13.1 Anodowanie aluminium w kwasie siarkowym .....	117
2.5.13.2 Anodowanie aluminium w kwasie chromowym .....	118

2.5.13.3 Anodowanie magnezu, tytanu, tantalu i niobu .....	119
2.5.13.4 Anodowanie aluminium w kwasie fosforowym.....	119
2.5.14 Barwne anodowanie aluminium .....	119
2.5.14.1 Barwienie zanurzeniowe .....	120
2.5.14.2 Barwienie elektrolityczne.....	120
2.5.14.3 Barwienie interferencyjne .....	120
2.5.14.4 Barwienie integralne .....	120
2.5.15 Uszczelnianie warstw anodowych .....	120
2.5.15.1 Uszczelnianie na gorąco .....	120
2.5.15.2 Uszczelnianie na zimno.....	121
2.5.16 Fosforanowe warstwy konwersyjne .....	121
2.5.16.1 Fosforanowanie alkaliczne .....	122
2.5.16.2 Fosforanowanie cynkowe.....	122
2.5.16.3 Fosforanowanie manganowe.....	124
2.5.17 Chromianowe warstwy konwersyjne .....	124
2.5.17.1 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne.....	125
2.5.17.2 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na elektrolitycznych powłokach cynkowych .....	125
2.5.17.3 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na miedzi, mosiądzu i brązie .....	125
2.5.17.4 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na aluminium.....	125
2.5.17.5 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na magnezie i jego stopach. ....	126
2.5.17.6 Chromowe (Cr(III)) warstwy konwersyjne na aluminium i elektrolitycznych powłokach cynkowych .....	126
2.5.17.7 Warstwy wierzchnie na chromianowych warstwach konwersyjnych .....	127
2.5.18 Barwienie metali .....	127
2.5.19 Trawienie wyblyszczające.....	128
2.5.20 Czernienie chemiczne (warstwy tlenkowe).....	128
2.5.21 Wyblyszczanie chemiczne.....	129
2.5.22 Trawienie – alkaliczne trawienie aluminium .....	129
2.5.23 Frezowanie chemiczne (chemiczna obróbka kształtująca) .....	129
2.6 Operacje po obróbce.....	131
2.6.1 Operacje przy użyciu gorącej wody .....	131
2.6.2 Suszenie przy użyciu gorącego powietrza .....	131
2.6.3 Suszenie przy użyciu noży powietrznych .....	131
2.6.4 Obróbka cieplna w celu odwodorowania .....	132
2.7 Techniki powszechnie stosowane do obróbki wody i ścieków, konserwacji kąpielni i	

odzysku surowców .....	132
2.7.1 Filtracja.....	132
2.7.2 Techniki adsorpcji .....	132
2.7.3 Krystalizacja.....	133
2.7.4 .Odparowanie atmosferyczne .....	133
2.7.5 Odparowanie próżniowe.....	133
2.7.6 Elektroliza - powlekanie.....	133
2.7.7 Elektroliza – utlenianie.....	133
2.7.8 Wymiana jonów- żywice jonitowe .....	134
2.7.9 Elektrodejonizacja .....	134
2.7.10 Sorpcja kwasów na jonitach .....	134
2.7.11 Wymiana jonowa- ciecz/ciecz .....	134
2.7.12 Filtracja membranowa .....	134
2.7.13 Odwrócona osmoza .....	134
2.7.14 Dializa dyfuzyjna .....	135
2.7.15 Elektroliza membranowa.....	135
2.7.16 Elektrodializa .....	135
2.8 Procesy prowadzone w bębnach.....	135
2.8.1 Przygotowanie wyrobów do obróbki. ....	135
2.8.2 Główne procesy .....	135
2.8.3 Suszenie wyrobów.....	135
2.9 Wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach .....	135
2.9.1 Urządzenia przyjmujące zwoje .....	137
2.9.2 Płukanie i wynoszenie .....	137
2.9.3 Obróbka wstępna.....	137
2.9.3.1 Oczyszczanie i odtłuszczanie .....	137
2.9.3.2 Piklowanie .....	138
2.9.4 Powlekanie – galwanizacja .....	138
2.9.5 Procesy główne- olejowanie.....	142
2.9.6 Nakładanie warstw konwersyjnych.....	142
2.9.7 Operacje po obróbce.....	143
2.9.7.1 Suszenie.....	143
2.9.7.2 Wyładowanie- prowadnica wyjściowa .....	143
2.9.8 Procesy ciągle elektrolitycznego cynkowania i nakładania stopu cynk-nikiel .	143
2.9.8.1 Urządzenia przyjmujące zwoje .....	144
2.9.8.2 Odtłuszczanie .....	144
2.9.8.3 Suszenie.....	146

2.9.8.4	Prowadnica wejściowa i wyrównywacz naciągu taśmy.....	146
2.9.8.5	Odtłuszczanie elektrolityczne.....	146
2.9.8.6	Trawienie.....	147
2.9.8.7	Nakładanie powłok galwanicznych.....	148
2.9.8.8	Polerowanie taśmy.....	149
2.9.8.9	Fosfatacja.....	150
2.9.8.10	Pełne chromianowanie i płukanie chromianowe.....	151
2.9.8.11	Naoliwianie.....	152
2.9.8.12	Prowadnica wyjściowa.....	152
2.9.9	Procesy ciągłe elektrolitycznego cynowania.....	152
2.9.9.1	Odtłuszczanie i czyszczenie.....	153
2.9.9.2	Trawienie.....	154
2.9.9.3	Cynowanie elektrolityczne.....	154
2.9.9.4	Wynoszenie.....	156
2.9.9.5	Znakowanie.....	156
2.9.9.6	Stapianie – wyblyszczanie cyny.....	156
2.9.9.7	Pasywacja.....	157
2.9.9.8	Olejowanie.....	158
2.9.10	Ciągłe chromowanie elektrolityczne stali (ECCS).....	159
2.9.10.1	Oczyszczanie i odtłuszczanie.....	159
2.9.10.2	Trawienie.....	161
2.9.10.3	Chromowanie.....	161
2.9.10.4	Wynoszenie i płukanie.....	162
2.9.10.5	Olejowanie.....	162
2.9.11	Ciągłe ołowiowanie elektrolityczne stali.....	163
2.10	Obróbka aluminiowych płyt litograficznych.....	163
2.10.1	Ziarnowanie powierzchni.....	163
2.10.2	Utlenianie anodowe (anodowanie).....	163
2.10.3	Obróbka końcowa.....	164
2.10.4	Pokrywanie i dalsza obróbka.....	164
2.11	Produkcja obwodów drukowanych.....	164
2.11.1	Operacje przygotowawcze.....	169
2.11.1.1	Projektowanie obwodów.....	169
2.11.1.2	Tworzenie fotoobrazu.....	169
2.11.1.3	Sitodruk.....	169
2.11.2	Etapy produkcji.....	170
2.11.2.1	Przygotowanie mechaniczne i chemiczne.....	170

2.11.2.2 Wiercenie .....	171
2.11.2.3 Tworzenie pierwotnego obrazu .....	172
2.11.2.4 Wskrośne nakładanie warstwy przewodzącej .....	177
2.11.2.5 Pokrywanie elektrolityczne ścieżki przewodzącej .....	179
2.11.2.6 Wiązanie wewnętrznych warstw .....	182
2.11.2.7 Laminowanie .....	182
2.11.2.8 Zdejmowanie fotorezystu .....	184
2.11.2.9 Trawienie .....	185
2.11.2.10 Usuwanie cyny .....	186
2.11.2.11 Aplikacja soldermaski.....	187
2.11.3 Dodatkowe czynności wykańczania powierzchni .....	189
2.11.3.1 Aplikowanie stopu lutowniczego .....	190
2.11.3.2 Nikiel połączany oraz/ lub cyna .....	190
2.11.3.3 Pasywacja organiczna.....	191
2.11.3.4 Inne działania – Zdejmowanie metalu (demetalizacja) zawieszek i bębnow galwanicznych.....	191
2.12 Zastosowanie mediów .....	191
2.12.1 Energia.....	191
2.12.1.1 Elektryczność .....	192
2.12.1.2 Paliwa kopalne oraz proces ogrzewania.....	192
2.12.1.3 Chłodzenie roztworów procesowych .....	192
2.12.1.4 Inne wymagania energetyczne w instalacji .....	193
2.12.2 Woda.....	193
2.13 Łagodzenie potencjalnych uwolnień do środowiska.....	193
2.13.1 Ścieki.....	194
2.13.1.1 Techniki uzdatniania.....	196
2.13.1.2 Materiały organiczne .....	197
2.13.1.3 Kwasy i zasady .....	198
2.13.1.4 Materiał cząsteczkowy .....	198
2.13.1.5 Metale – aniony rozpuszczalne .....	198
2.13.1.6 Zmniejszenie stanu utlenienia jonów metali .....	199
2.13.1.7 Opady nagromadzenia metalicznego .....	199
2.13.1.8 Środki kompleksujące (maskujące jony, chelatujące).....	201
2.13.1.9 Materiały azotowe .....	201
2.13.1.10 Cyjanki .....	202
2.13.1.11 Siarczek .....	202
2.13.1.12 Fluorki .....	202



2.13.1.13 Związki fosforanowe .....	202
2.13.1.14 Inne sole .....	202
2.13.1.15 Końcowe oczyszczanie ścieków (polerowanie) .....	203
2.13.2 Odpady .....	203
2.13.2.1 Odwadnianie osadów .....	203
2.13.2.2 Suszenie osadu .....	203
2.13.2.3 Odpady płynne .....	203
2.13.2.4 Inne odpady stałe .....	204
2.13.2.5 Stabilizacja osadów .....	204
2.13.2.6 Waloryzacja odpadów .....	204
2.13.3 Spaliny i inne emisje gazów .....	204
2.13.3.1 Źródła i rodzaje emisji .....	205
2.13.3.3 Systemy ekstrakcji .....	205
2.13.3.4 Uzdatnianie odpadów gazowych .....	206
2.13.4 Hałas .....	206
<b>3. AKTUALNE ZUŻYCIE ENERGII I MATERIAŁÓW ORAZ POZIOMY EMISJI DLA OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ METALI I TWORZYW SZTUCZNYCH .....</b>	<b>208</b>
3.1 Wprowadzenie – czynniki energetyczne i materiały wejściowe .....	208
3.2 Zużycie i emisje - media .....	209
3.2.1 Energia .....	209
3.2.2 Woda .....	210
3.2.3 Zużycie i emisje – materiały .....	211
3.2.3.1 Obróbka wstępna – odtłuszczenie .....	211
3.2.3.3 Płukanie .....	212
3.2.3.4 Podstawowe zabiegi powierzchniowe .....	212
3.3 Ogólne emisje .....	216
3.3.1 Ścieki .....	216
3.3.1.1 Wnioski dla dotyczące emisji ścieków .....	224
3.3.2 Odpady .....	229
3.3.3 Emisje do powietrza .....	230
3.3.3.1 Wnioski dla emisji do powietrza .....	238
3.3.4 Hałas .....	242
3.4 Zużycie i emisje dla innych procesów .....	242
3.4.1 Ciągłe elektrolityczne powłoki cynowe i chromowe na stali (ECCS) .....	242
3.4.2 Ciągłe elektrolityczne powlekanie stali cynkiem i cynkiem – niklem .....	244
3.4.3 Produkcja płytek obwodu drukowanego .....	246
3.4.3.1 Zużycie wody w produkcji PCB .....	246

3.4.3.2 Stosowane surowce oraz produkty pomocnicze oraz ich potencjalne odprowadzanie .....	246
3.4.3.3 Ścieki z produkcji obwodów drukowanych .....	253
3.4.3.4 Odpady z produkcji obwodów drukowanych.....	253
3.4.3.5 Emisje do powietrza z produkcji obwodów drukowanych .....	253
4. TECHNIKI DO UWZGLĘDNIENIA PRZY OKREŚLANIU BAT .....	255
4.1 Techniki zarządzania .....	256
4.1.1 Narzędzia zarządzania środowiskowego.....	256
4.1.1.1 Specyficzne zagadnienia SZŚ dla obróbki powierzchniowej metali .....	265
4.1.2 Redukcja przeróbki braków przez specyfikację procesów i kontrolę jakości...	267
4.1.3 Benchmarking .....	269
4.1.3.1 Badanie zużycia wody.....	271
4.1.4 Optymalizacja linii procesowej.....	273
4.1.5 Sterowanie procesem w czasie rzeczywistym.....	274
4.2 Projektowanie instalacji, budowa i eksploatacja.....	274
4.2.1 Zapobiegania zanieczyszczeniom z nieplanowanych uwolnień - planowanie, projektowanie, budowa i inne systemy .....	274
4.2.1.1 Olejoszczelne tacki.....	276
4.2.2 Przechowywanie chemikaliów .....	277
4.2.3 Typ i konstrukcja linii technologicznej .....	278
4.3 Ogólne kwestie związane z eksploatacją .....	279
4.3.1 Ochrona elementów i substratów - przed i po obróbce .....	279
4.3.1.1 Skrócenie czasu przechowywania .....	279
4.3.1.2 Warunki magazynowania i transportu .....	279
4.3.1.3 Pakowanie .....	280
4.3.1.4 Antykorozyjna powłoka olejowa lub smarowa zapobiegająca korozji .....	280
4.3.2 Minimalizacja i optymalizacja powłok z poprzednich mechanicznych zabiegów - oleje i smary .....	281
4.3.3 Mocowanie w przyrządach obróbkowych.....	282
4.3.4 Mieszanie roztworów technologicznych.....	283
4.3.5 Konserwacja - instalacje i urządzenia .....	283
4.4 Zastosowanie mediów i zarządzanie nimi.....	284
4.4.1 Elektryczność .....	284
4.4.1.1 Przychodzące dostawy wysokiego napięcia i zapotrzebowanie na energię.....	284
4.4.1.2 Zasilanie napięcia stałego.....	285
4.4.1.3 Energooszczędny sprzęt .....	285
4.4.1.4 Optymalizacja sprawności elektrycznej procesu.....	286
4.4.2 Ogrzewanie roztworów technologicznych .....	286

4.4.3	Zmniejszenie strat ciepła z roztworów technologicznych.....	287
4.4.4	Schładzanie roztworów technologicznych .....	288
4.4.4.1	Systemy chłodzenia wodnego .....	288
4.4.4.2	Parowanie .....	289
4.4.5	Woda.....	290
4.4.5.1	Zaopatrzenie w wodę, przetwarzanie i recykling / ponowne wykorzystanie .....	290
4.4.5.2	Kontrola zużycia wody.....	291
4.4.5.3	Etapy płukania za pomocą re-cyrkulowanej wody.....	293
4.5	Redukcja cieczy zawleczonych (Drag-in).....	293
4.6	Redukcja cieczy porwanej (Drag-out).....	294
4.6.1	Uwagi wstępne .....	294
4.6.2	Zastosowanie kompatybilnych substancji chemicznych.....	294
4.6.3	Redukcja drag-out - przetwarzanie zawieszkowe .....	295
4.6.4	Redukcja drag-out z obróbki bębnowej.....	297
4.6.5	Własności roztworów technologicznych - Wpływ na drag-out .....	299
4.6.6	Przejście z odsączania drag-out do płukania.....	299
4.7	Techniki płukania i odzysk drag-over .....	300
4.7.1	Wstęp.....	300
4.7.2	Odparowywanie jako wymóg odzysku drag-out.....	302
4.7.3	Benchmarking dla płukania.....	302
4.7.4	Eko płukanie lub wstępne zanurzenie .....	302
4.7.5	Płukanie natryskowe .....	304
4.7.6	Linie ręczne lub półautomatyczne.....	305
4.7.7	Płukania chemiczne.....	305
4.7.8	Regeneracja i ponowne wykorzystanie wody płuczącej .....	306
4.7.8.1	Regeneracja przez wymianę jonów .....	306
4.7.8.2	Regeneracja przez odwróconą osmozę.....	307
4.7.9	Techniki pojedynczego płukania .....	307
4.7.10	Techniki wielokrotnego płukania .....	308
4.7.10.1	Wieloetapowe płukanie przeciwwądowe.....	310
4.7.10.2	Wielokrotne płukania statyczne .....	312
4.7.10.3	Podwójne płukanie statyczne , a następnie końcowe płukanie przepływowe z wykorzystaniem wody recykulacyjnej.....	313
4.7.10.4	Wielokaskadowe płukanie przy ograniczonej przestrzeni linii technologicznej.....	315
4.7.11	Zwiększenie współczynnika odzysku drag-out i zamknięcie pętli.....	316
4.7.11.1	Dodanie zbiornika eko płukania.....	318

4.7.11.2	Odparowywanie przy użyciu nadwyżek energii wewnętrznej .....	319
4.7.11.3	Odparowywane przy użyciu dodatkowej energii z parownikiem .....	320
4.7.11.4	Elektrodializa.....	322
4.7.11.5	Odwrócona osmoza - powlekanie elektrolityczne zamkniętej pętli.....	323
4.7.11.6	Elektrolityczne chromowanie galwaniczne - zamknięta pętla powlekania elektrolitycznego .....	325
4.7.12	Łączenia technik i rozwiązań w całej instalacji .....	326
4.7.13	Brak emisji .....	328
4.8	Inne techniki w celu optymalizacji wykorzystania surowców .....	328
4.8.1	Kontrola stężenia procesowych substancji chemicznych.....	328
4.8.2	Różne wydajności elektrod .....	330
4.8.3	Zmiana polaryzacji elektrod w procesach elektrolitycznych .....	331
4.9	Substytucja - wybór surowców i procesów .....	331
4.9.1	Zastępowanie EDTA i innych silnych kompleksujących czynników (czynniki chelatujące).....	333
4.9.2	Zastępowanie oraz redukcja, toksycznych środków powierzchniowo czynnych (NPE i PFOS) .....	333
4.9.3	Zastępowanie cyjanku - przegląd .....	334
4.9.4	Cynkowanie.....	335
4.9.4.1	Zasadowy cyjanek cynku .....	335
4.9.4.2	Zasadowy cynk bez cyjankowy.....	336
4.9.4.3	Cynk kwasowy .....	336
4.9.4.4	Stopy cynku.....	337
4.9.5	Inne roztwory bazowane na cyjanku .....	338
4.9.6	Minimalizacja i substytucja, sześciowartościowego chromu.....	338
4.9.7	Minimalizacja uwalniania sześciowartościowego chromu z obrabianych powierzchni .....	339
4.9.8	Techniki chromowania galwanicznego .....	340
4.9.8.1	Powlekanie chromem sześciowartościowym .....	340
4.9.8.2	‘Zimny chrom’ – proces sześciowartościowy .....	341
4.9.8.3	Proces powlekania wykorzystujący chlorek trójwartościowego chromu... ..	341
4.9.8.4	Proces powlekania elektrolitycznego siarczanem trójwartościowego chromu .....	343
4.9.9	Procesy wolne od Chromu - inne procesy powlekania .....	344
4.9.10	Powłoki konwersyjne chromianów. ....	347
4.9.10.1	Chrom sześciowartościowy.....	347
4.9.10.2	Procesy konwersji trójwartościowego chromu .....	348
4.9.10.3	Bezchromowe procesy konwersji.....	348

4.9.11 Anodowanie kwasem chromowym.....	349
4.9.12 Fosfochromowanie (fosforanowanie z chromem).....	349
4.9.13 Zastępowanie mechanicznym polerowaniem.....	349
4.9.14 Substytucja i wybory dotyczące odtłuszczania .....	350
4.9.14.1 Mechaniczne czyszczenie wstępne - odwirowywanie .....	350
4.9.14.2 Odtłuszczanie rozpuszczalnikowe.....	350
4.9.14.3 Odtłuszczanie wodne chemiczne (namaczanie).....	351
4.9.14.4 Odtłuszczanie słabo emulgujące .....	351
4.9.14.5 Biologiczne odtłuszczanie.....	353
4.9.14.6 Suchy lód.....	353
4.9.14.7 Czyszczenie ultradźwiękowe .....	353
4.9.14.8 Elektrolityczne czyszczenie z wykorzystaniem kontroli pH.....	354
4.9.14.9 Wysokowydajne systemy odtłuszczające .....	355
4.9.15 Inne techniki odtłuszczające.....	355
4.9.16 Zastępowanie alternatywnymi procesami .....	356
4.10 Typowe techniki obróbki wody i roztworów wodnych: oczyszczanie wody podawanej, płuczanej i ścieków oraz odzysk materiałów i roztworów procesowych....	357
4.11 Konserwacja roztworu procesowego.....	364
4.11.1 Filtracja roztworów procesowych .....	368
4.11.2 Elektrodializa.....	368
4.11.3 Opóźnienie (sorpcja kwasu żywicznego) .....	369
4.11.3.1 Regeneracja opóźnieniowa anodowanego kwasu siarkowego .....	370
4.11.4 Krystalizacja węglanów i siarczanów metali .....	371
4.11.5 Odzysk anodowych żrących substancji trawiących .....	372
4.11.6 Obróbka aktywnego węgla.....	373
4.11.7 Oczyszczanie wymiany jonowej zanieczyszczeń metalicznych .....	374
4.11.8 Elektroliza – oczyszczanie roztworów procesowych .....	375
4.11.9 Elektroliza – usuwanie nadmiaru metalu z roztworu procesowego .....	375
4.11.10 Elektroliza - ponownemu utlenieniu produktów rozpadu .....	376
4.11.11 Elektroliza membranowa dla konserwacji roztworu chromu .....	377
4.11.12 Czyszczenie i regeneracja roztworów fosforanowych .....	378
4.11.13 Konserwacja roztworów odtłuszczających.....	378
4.11.13.1 Kaskadowe (wielokrotne) stosowanie rozwiązań odtłuszczających .....	379
4.11.13.2 Proste metody .....	379
4.11.13.3 Separator statystyczny dla kąpieli odtłuszczających .....	380
4.11.13.4 Regeneracja odtłuszczanie biologicznego .....	381
4.11.13.5 Odwirowywanie kąpieli odtłuszczających .....	383

4.11.13.6 Filtracja membranowa odtłuszczaczy emulgujących (mikro- lub ultrafiltracja).....	384
4.11.13.7 Wieloetapowe konserwacja roztworów odtłuszczających.....	385
4.11.13.8 Konserwacja procesu odtłuszczania elektrolitycznego .....	386
4.11.14 Wytrawianie.....	386
4.11.14.1 Działania na rzecz zmniejszenia zużycia kwasu wytrawiania .....	386
4.11.14.2 Przedłużanie żywotności roztworów wytrawiających za pomocą dializy dyfuzyjnej.....	387
4.11.14.3 Odzyskiwanie miedzi z kąpeli trawiących .....	390
4.12 Odzysk metali procesowych.....	390
4.12.1 Odzysk elektrolityczny.....	390
4.12.2 Wymiana jonowa – odzysk metali szlachetnych z wód płuczących .....	393
4.12.3 Chromianowanie .....	394
4.12.4 Wytrącanie.....	394
4.13 Procesy końcowe – techniki związane z określaniem BAT .....	394
4.13.1 Suszenie.....	395
4.13.2 Usuwanie kruchości wodorowej .....	395
4.14 Wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach .....	395
4.14.1 Zastosowanie sterowania cyfrowego.....	395
4.14.2 Szczelne tace olejowe.....	396
4.14.3 Wydajność energetyczna .....	396
4.14.3.1 Wysokosprawne silniki.....	396
4.14.3.2 Zwiększanie przewodności elektrolitu .....	397
4.14.4 Wydajne użycie wody .....	397
4.14.4.1 Recykling wody chłodzącej .....	397
4.14.4.2 Stosowanie systemów płukania kaskadowego .....	397
4.14.5 Wałki zbierające .....	398
4.14.6 Elektrolityczne odtłuszczanie taśmy .....	398
4.14.7 Zastosowanie ultrafiltracji do regeneracji kąpeli do odtłuszczania .....	398
4.14.8 Kaskadowe (wielostopniowe) użycie kąpeli do odtłuszczania .....	398
4.14.9 Kontrola roztworu kwasu w sekcji trawienia.....	399
4.14.10 Kontrola i nadzór nad zużyciem elektrolitów .....	399
4.14.11 Zmienianie biegunowości elektrod w procesach elektrolitycznych.....	399
4.14.12 Optymalizacja odległości międzyelektrodowej.....	399
4.14.13 Polerowanie wałka prowadzącego .....	400
4.14.14 Stosowanie polerki krawędziowej.....	401
4.14.15 Stosowanie masek krawędziowych.....	401

4.14.16 Minimalizacja zużycia oleju przez zastosowanie obudowanych smarownic	402
4.14.17 Konserwacja roztworów technologicznych	402
4.14.17.1 Oczyszczanie i recykulacja kąpieli do odtłuszczenia	402
4.14.17.2 Ciągła filtracja i regeneracja kąpieli do cynkowania	403
4.14.17.3 Ciągłe usuwanie żelaza z kąpieli do cynkowania	403
4.14.17.4 Oczyszczanie i regeneracja kąpieli do fosforanowania	403
4.14.17.5 Oczyszczanie i regeneracja kąpieli do chromianowania	403
4.14.18 Ograniczanie emisji do powietrza	405
4.14.18.1 Ekstrakcja i adsorpcja w skrubkach	405
4.14.18.2 Przykrywane kąpiele technologiczne	405
4.14.19 Procesy oczyszczania ścieków	406
4.14.20 Odzysk resztkowych metali ze zbiorników ścieków	406
4.15. Produkcja obwodów drukowanych	406
4.15.1 Wytwarzanie warstw wewnętrznych	407
4.15.2 Płukanie międzyoperacyjne	407
4.15.3 Bezprądowe (katalityczne) nakładanie metali	407
4.15.4 Elektrolityczne nakładanie metali	408
4.15.5 Wywoływanie suchego fotorezystu za pomocą węgla sodu	408
4.15.6 Trawienie	409
4.15.7 Recykling alkalicznego roztworu trawiącego z odzyskiem miedzi (metodą wymiany jonowej ciecz-ciecz)	410
4.15.8 Usuwanie fotorezystu	412
4.15.9 Zdejmowanie warstwy cyny	413
4.15.10 Usuwanie zużytych roztworów	413
4.15.11 Emisje rozpuszczalników z nakładania maski lutowniczej	414
4.16 Techniki zmniejszania emisji ścieków	414
4.16.1 Identyfikacja strumieni ścieków	414
4.16.2 Eliminacja i/lub separacja poszczególnych zanieczyszczeń w miejscu ich powstawania	415
4.16.3 Oddzielanie olejów i tłuszczów (węglowodorów) od ścieków	417
4.16.5 Usuwanie azotynów	418
4.16.6 Usuwanie chromianów	419
4.16.7 Flokulacja i wytrącanie metali	419
4.16.7.1 Wytrącanie wodorotlenków	420
4.16.7.2 Wytrącanie siarczków	421
4.16.7.3 Inne flokulanty	422
4.16.8 Czynniki kompleksujące	422

4.16.9 Wytrącanie anionów .....	423
4.16.9.1 Wytrącanie fluorków .....	423
4.16.9.2 Wytrącanie fosforanów.....	423
4.16.9.3 Wytrącanie siarczanów .....	424
4.16.10 Obróbka końcowa przed odprowadzeniem ścieków .....	425
4.16.10.1 Osadzanie .....	425
4.16.10.2 Flotacja .....	427
4.16.10.3. Filtracja.....	429
4.16.11 Techniki kombinowane.....	429
4.16.12 Techniki bezściekowe (techniki zero ścieków).....	429
4.16.12.1 Metody termiczne.....	430
4.16.12.1.1. Wyparki próżniowe ze sprężaniem pary.....	430
4.16.12.1.2 Wyparniki na podczerwień.....	431
4.16.12.2 Technologie membranowe i procesy fizyko-chemiczne .....	432
4.16.12.2.1 Oczyszczanie poprzez ultrafiltrację.....	433
4.16.12.2.2 Obróbka przez ultrafiltrację połączoną z odwróconą osmozą.....	434
4.16.13 Monitoring, końcowa kontrola i odprowadzanie ścieków .....	435
4.17 Gospodarka odpadami.....	436
4.17.1 Powstawanie odpadów i gospodarka odpadami.....	436
4.17.2 Minimalizacja odpadów i ich unikanie .....	437
4.17.3 Wykorzystanie i recykling odpadów .....	438
4.17.4 Miejscowy odzysk elektrolityczny.....	439
4.18 Techniki zmniejszania emisji do powietrza.....	440
4.18.1 Dodatki zmniejszające emisje .....	440
4.18.2 Ekstrakcja (odciąganie) powietrza, pokrywy wanien i techniki obróbki.....	441
4.18.3 Redukcja objętości odciąganego powietrza .....	444
4.18.4 Obróbka odciąganego powietrza .....	447
4.18.5 Metody kontroli odciąganego powietrza.....	447
4.18.6 Odzysk energii cieplej z odciąganego powietrza .....	448
4.19 Hałas.....	448
5. NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI .....	450
5.1 Ogólne zasady BAT.....	452
5.1.1 Techniki zarządzania .....	452
5.1.1.1 Zarządzanie środowiskowe .....	452
5.1.1.2 Operacje porządkowe i konserwacyjne.....	453
5.1.1.3 Minimalizacja wpływu przeróbek .....	453
5.1.1.4 Stosowanie porównawczych wartości wskaźnikowych (benchmarking)	



instalacji .....	454
5.1.1.5 Optymalizacja i kontrola linii technologicznej .....	454
5.1.2 Projektowanie, budowa i eksploatacja instalacji.....	455
5.1.2.1 Magazynowanie chemikaliów oraz obrabianych wyrobów/ materiałów podłoża .....	455
5.1.3 Mieszanie roztworów technologicznych .....	456
5.1.4 Czynniki energetyczne - energia i woda .....	457
5.1.4.1 Energia elektryczna - zapotrzebowanie wysokonapięciowe i wielkoprdowe .....	457
5.1.4.2 Ogrzewanie kąpieli.....	457
5.1.4.3 Redukcja strat cieplnych .....	457
5.1.4.4 Chłodzenie.....	458
5.1.5 Minimalizacja powstających ścieków i odpadów .....	459
5.1.5.1 Minimalizacja zużycia wody w procesach technologicznych.....	459
5.1.5.2 Redukcja wnoszenia (Drag-in).....	459
5.1.5.3 Redukcja wynoszenia .....	459
5.1.5.3.1 Obniżanie lepkości .....	460
5.1.5.4 Płukanie.....	460
5.1.6 Odzysk materiałów surowcowych i gospodarka odpadami .....	461
5.1.6.1 Zapobieganie stratom i ich redukcja .....	462
5.1.6.2 Ponowne wykorzystanie.....	462
5.1.6.3 Odzysk materiałów i zamknięte obiegi materiałowe .....	463
5.1.6.4 Recykling i odzysk .....	464
5.1.6.5 Inne techniki optymalizacji użycia materiałów surowcowych .....	464
5.1.7 Podstawowe procesy konserwacji kąpieli .....	464
5.1.8 Emisje ścieków.....	465
5.1.8.1 Minimalizacja wielkości strumienia oczyszczanych ścieków .....	465
5.1.8.2 Badanie, identyfikacja i separacja niektórych strumieni ścieków.....	465
5.1.8.3 Odprowadzanie ścieków .....	465
5.1.8.4 Techniki bezściekowe (techniki zero ścieków) .....	467
5.1.9 Odpady .....	467
5.1.10 Emisje do powietrza .....	467
5.1.11 Hałas .....	470
5.1.12 Ochrona wód gruntowych i zdawanie terenu po likwidacji instalacji .....	470
5.2 Zasady BAT dla poszczególnych procesów .....	471
5.2.1 Zawieszki .....	471
5.2.2 Linie zawieszkowe - redukcja wynoszenia (Drag-in).....	471

5.2.3 Linie bębnowe - redukcja wynoszenia .....	472
5.2.4 Linie ręczne .....	472
5.2.5 Substytucja i ograniczanie stosowania niebezpiecznych substancji .....	473
5.2.5.1 EDTA.....	473
5.2.5.2 PFOS (sulfonian perfluorooktanu) .....	473
5.2.5.3 Cyjanki .....	474
5.2.5.4 Cyjanek cynku.....	474
5.2.5.5 Cyjanek miedzi.....	474
5.2.5.6 Kadm .....	474
5.2.5.7 Chrom Cr(VI).....	474
5.2.5.7.1 Chromowanie dekoracyjne.....	474
5.2.5.7.2 Chromowanie w kąpielach opartych na chromie Cr(VI) .....	475
5.2.5.7.3 Chromowe powłoki konwersyjne (pasywacja chromianowa) .....	476
5.2.5.7.4 Powłoki fosforano-chromianowe .....	476
5.2.6 Substytucja polerowania .....	476
5.2.7 Substytucja i dobór odtłuszczania .....	476
5.2.7.1 Odtłuszczanie cyjankowe .....	476
5.2.7.2 Odtłuszczanie rozpuszczalnikowe.....	476
5.2.7.3 Odtłuszczanie wodne.....	477
5.2.7.4 Odtłuszczanie wysoko wydajne .....	477
5.2.8 Konserwacja kąpeli do odtłuszczania .....	477
5.2.9 Trawienie i inne stężone roztwory kwaśne – techniki przedłużania okresu.....	477
ich użytkowania oraz ich odzysku.....	477
5.2.10 Odzysk roztworów chromu używanych do pasywacji chromianowej .....	477
5.2.11 Anodowanie.....	477
5.2.12 Wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach .....	478
5.2.13 Produkcja obwodów drukowanych (PCB).....	478
<b>6 NOWE TECHNIKI OBRÓBKI POWIERZCHNI METALI I TWORZYW</b>	
<b>SZTUCZNYCH .....</b>	<b>480</b>
6.1 Platerowanie zintegrowane z procesem .....	480
6.2 Zastąpienie chromowania sześciowartościowego przez chromowanie trójwartościowe w zastosowaniu twardego chromu przy użyciu zmodyfikowanego napięcia pulsowego .....	481
6.3 Zastępowanie konwersyjnych powłok chromowych (VI) konwersyjnymi powłokami chromowymi (III).....	484
6.4 Galwanizacja aluminium i stopem aluminium z elektrolitów organicznych .....	486
6.5 Tablice obwodu drukowanego.....	487
6.5.1 Laser direct imaging.....	487

6.5.2 Wysoka gęstość połączeń (HDI) .....	488
6.5.3 Podzespół bierny wbudowany .....	488
7 UWAGI KOŃCOWE .....	489
7.1 Czas pracy .....	489
7.2 Źródła informacji .....	489
7.3 Osiągnięty stopień porozumienia .....	490
7.4 Zalecenia dotyczące przyszłej pracy .....	490
ŹRÓDŁA .....	497
SŁOWNICZEK .....	505
8 ZAŁĄCZNIKI .....	520
8.1 Metale i związki w odpowiednich przepisach prawnych i umowach .....	520
8.2 PFOS (sulfonian perfluoro oktanu) w obróbce powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych .....	524
8.3 Przykłady regulacyjnych wartości granicznych .....	525
8.3.1 Przepisy dotyczące obróbki powierzchniowej we Francji .....	528
8.4 Monitoring .....	530
8.4.1 Ogólne zagadnienia dotyczące monitorowania w powierzchniowej obróbce metali i tworzyw sztucznych .....	531
8.4.1.1 Węgiel organiczny .....	531
8.4.1.2 Monitoring powietrza .....	531
8.4.2 Samodzielne monitorowanie płynnych ścieków z obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych .....	531
8.5 Przykładowe zakłady w Niemczech .....	537
8.5.1 Zakład referencyjny A .....	537
8.5.2 Zakład referencyjny C .....	547
8.5.3 Zakład Referencyjny D .....	554
8.5.4 Zakład Referencyjny E .....	559
8.5.5 Zakład Referencyjny F .....	567
8.5.6 Zakład referencyjny G .....	575
8.5.7 Zakład referencyjny H .....	584
8.5.8 Zakład referencyjny K .....	593
8.5.9 Zakład referencyjny L .....	602
8.6 Zastosowanie chromu dla typowych małych linii galwanizacji dekoracyjnej .....	611
8.7 Wymiana jonowa - ogólny opis technik .....	612
8.8 Mycie ultradźwiękowe - przykładowe zakłady .....	617
8.9 Przykładowe urządzenie do redukcji ilości wydobywanego powietrza .....	619
8.10 Tabela uwag na temat stosowania sześciowartościowego i trójwartościowego chromu .....	622

8.11 Przykład obliczeń optymalizacji zakładu .....	628
8.12 Przykładowe obliczenia korzyści wynikających z redukcji emisji NOX z rozjaśniania aluminium .....	640
8.13 Minimalizacja ścieków i bezwodna galwanizacja w Niemczech.....	642

## Spis ilustracji

Rysunek 1.1: Całkowita produkcja powłok do aluminium.....	56
Rysunek 1.2: Całkowite wykończenie powierzchni profili architektonicznych w Europie.....	56
Rysunek 1.3: Główne kraje europejskie wiodące w anodyzacji.....	57
Rysunek 1.4: Produkcja stali do pakowania (blachy i ECCS) w EU-15 (w kt) .....	58
Rysunek 1.5: Główne gałęzie przemysłu zużywające blachę i ECCS .....	59
Rysunek 1.6: Produkcja cynku elektrolitycznego/cynku-niklu w EU-15 (w kt) .....	60
Rysunek 1.7: Produkcja stali powłokowej z cynku elektrolitycznego/cynku-niklu EU-15 (w kt).....	60
Rysunek 1.8: Światowy rynek PCB 1999 – 2002 dla region, wartości podano w USD.....	62
Rysunek 1.9: Liczba producentów PCB w Europie według obrotu.....	63
Rysunek 1.10: Sektory przemysłu obsługane przez producentów PCB w roku 2002.....	63
Rysunek 2.1: Uproszczony diagram przebiegu produkcji.....	72
Rysunek 2.2: Przykład układu zakładu.....	73
Rysunek 2.3: Droga części i substratów oraz opis czynności w Rozdziale 2.....	74
Rysunek 2.4: Karoseria poddawana wstępnemu sprejowaniu .....	78
Rysunek 2.5: Umieszczanie w ramie: rozładunek gotowych komponentów .....	80
Rysunek 2.6: Szlifowanie.....	82
Rysunek 2.7: Przekrój ramy linii produkcyjnej przy wytwarzaniu PCB.....	93
Rysunek 2.8: Przykład lustrzanej linii produkcyjnej.....	114
Rysunek 2.9: Przykłady możliwości dekoracyjnych procesu anodyzacji .....	116
Rysunek 2.10: Typowy układ fabryki wykorzystującej proces anodyzacji.....	118
Rysunek 2.11: Szkic typowego procesu pokrywania zwojów.....	136
Rysunek 2.12: Komórka pionowa.....	140
Rysunek 2.13: Komórka promieniowa .....	141
Rysunek 2.14: Komórka pozioma .....	141
Rysunek 2.15: Schemat układu linii pokrywania elektrolitycznym cynkiem.....	143
Rysunek 2.16: Odtłuszczanie natryskowe i szorowanie .....	145
Rysunek 2.17: Nawilżanie natryskowe.....	146

Rysunek 2.18: Odtłuszczenie elektrolitowe .....	147
Rysunek 2.19: Sekcja wytrawiania.....	148
Rysunek 2.20: Schemat układu linii cynowania.....	152
Rysunek 2.21: Schemat sekcji czyszczenia.....	153
Rysunek 2.22: Schemat sekcji wytrawiania .....	154
Rysunek 2.23: Schemat zbiornika cynowania – komórka pionowa .....	155
Rysunek 2.24: Schemat sekcji przepływu-topnienia .....	157
Rysunek 2.25: Schemat pasywacji .....	158
Rysunek 2.26: Układ linii chromowania.....	159
Rysunek 2.27: Typowy układ linii ECCS .....	161
Rysunek 2.28: Przykłady wytwarzania układów drukowanych.....	166
Rysunek 2.29: Diagram typowej sekwencji produkcji układów drukowanych.....	168
Rysunek 2.30: Nakładanie suchej warstwy ochronnej.....	174
Rysunek 2.31: Wytrzymałość warstwy ochronnej .....	175
Rysunek 2.32: Rozprowadzanie warstwy ochronnej.....	176
Rysunek 2.33: Galwanizacja miedzi.....	180
Rysunek 2.34: Galwanizacja blachy.....	181
Rysunek 2.35: Schemat płyty wielopowłokowej.....	183
Rysunek 2.36: Zdejmowanie suchej warstwy ochronnej.....	184
Rysunek 2.37: Akwaforta.....	185
Rysunek 2.38: Zdejmowanie warstwy ochronnej blachy.....	187
Rysunek 2.39: Pokrywanie maską cynową .....	188
Rysunek 2.40: Umieszczenie przegrody i utwardzanie maski cynowej .....	189
Rysunek 2.41 Topienie gorącym powietrzem (proces HAL) .....	190
Rysunek 2.42: Diagram typowej utylizacji ścieków.....	196
Rysunek 2.43: Przykład utylizacji ścieków przy użyciu wymiany jonowej .....	199
Rysunek 2.44: Zróżnicowanie rozpuszczalności rozpuszczalnego metalu z pH.....	200
Rysunek 3.1: Przegląd linii cynkowania i ECCS.....	243

Rysunek 3.2: Przegląd ciągłego powlekania masy strumieniowej cynku i cynku-niklu.....	245
Rysunek 4.1: Definicja etapu płukania .....	272
Rysunek 4.2 Wbudowana zintegrowana linia chromianowania.....	278
Rysunek 4.3:Przykład zacisku zaworu przepływu .....	292
Rysunek 4.4: Spadek chemicznego stężenia w roztworze procesu spowodowany wnoszeniem i wnoszeniem wody do płukania bez uzupełniania.....	301
Rysunek 4.5: Odzysk wnoszenia poprzez eko- płukanie.....	303
Rysunek 4.6 Ręczne płukanie natryskowe.....	304
Rysunek 4.7: Wielopoziomowa technologia płukania (technologia kaskadowa).....	309
Rysunek 4.8: Odzysk wnoszenia z potrójnym przeciwprądowym płukaniem.....	311
Rysunek 4.9: Specyficzne zużycie wody $W_1$ w potrójnych i poczwórnych przeciwprądowych procesach płukania.....	312
Rysunek 4.10: Odzysk wnoszenia z potrójnym statycznym płukaniem.....	312
Rysunek 4.11: Specyficzne zużycie wody w litrach na litr wnoszenia $W_1$ potrójnie statyczny vs. $W_2$ potrójny przeciwprądowy przepływ płukania.....	313
Rysunek 4.12: Podwójne statyczne płukanie, po którym następuje pojedynczy przepływ płukania z recyrkulowaną wodą, nieustannie oczyszczanej w wymianie jonów (IEX).....	314
Rysunek 4.13:Wzrost chemicznego stężenia $C_1$ i $C_2$ związany z liczbą płukanych bębnow.....	314
Rysunek 4.14: Zewnętrzny system kaskadowy: Pojedynczy przedział natryskowy z zewnętrzną kaskadą i recykling .....	315
Rysunek 4.15: Woda do płukania i odzysk chemiczny poprzez zagęszczenie.....	317
Rysunek 4.16: Specyficzne parowanie wody z roztworów, wraz z ekstrakcją spalin w zbiorniku.....	319
Rysunek 4.17: Schematyczny diagram parownika.....	321
Rysunek 4.18: Zasada operacyjna elektrycznej dializy.....	322
Rysunek 4.19: Odwrócona osmoza zakładu.....	323
Rysunek 4.20: Usunięcie straconego metalu w płukaniu przed wymianą jonową.....	327
Rysunek 4.21: System słabego odtłuszczania emulsyjnego ze zbiornikiem do czyszczenia.....	352
Rysunek 4.22: Filtracja roztworów użytych w procesie .....	368
Rysunek 4.23:Proces retardacji.....	369

Rysunek 4.24: Operacyjna zasada zimnej krystalizacji.....	371
Rysunek 4.25: Regeneracja elektrolitu kwasu chromowego poprzez wymianę jonów acid.....	374
Rysunek 4.26: Usuwanie lub nadmiar elektrolitów oraz metali szkodliwych of.....	376
Rysunek 4.27: Biologiczny wodny proces odtłuszczenia .....	381
Rysunek 4.28: Obejściowa mikrofiltracja do wydłużania żywotności roztworu odtłuszczającego.....	384
Rysunek 4.29: Regeneracja roztworów trawiących poprzez dializę.....	388
Rysunek 4.30: Opymalizujące zastosowanie komórki: technologia złóż fluidalnych.....	391
Rysunek 4.31: Odzysk odczynnika do wytrawiania w produkcji obwodów drukowanych.....	411
Rysunek 4.32: Obróbka z użyciem ultrafiltracji i odwróconej osmozy.....	434
Rysunek 4.33: Zawieszki z pokrywkami w wannach i ekstrakcja powietrza.....	442
Rysunek 4.34: Przykład ekstrakcji spalin na wierzchu zbiornika do obróbki .....	444
Rysunek 4.35: Ekstrakcja jednostronna ( $W < 0.5$ m) .....	445
Rysunek 4.36: Ekstrakcja dwustronna ( $W > 0.5$ m).....	445
Rysunek 4.37: Pokrywka chroniąca wolną powierzchnię przytwierdzona i poruszana przez trawersę.....	445
Rysunek 4.38: Pokrywka chroniąca wolną powierzchnię nad wyciągiem, poruszana przez transporter.....	446
Rysunek 8.1: Schemat blokowy przebiegu procesu zakładu A .....	539
Rysunek 8.2: Wkład niklu w zakładzie A .....	546
Rysunek 8.3: Produkcja niklu w zakładzie A .....	546
Rysunek 8.4: Schemat blokowy przebiegu procesu zakładu C.....	549
Rysunek 8.5: Zakład C - Schemat blokowy przebiegu uzdatniania wody w zakładzie....	552
Rysunek 8.6: Schemat blokowy przebiegu procesu zakładu D.....	556
Rysunek 8.7: Schemat blokowy przebiegu oczyszczania ścieków zakładu D.....	558
Rysunek 8.8: Diagram blokowy przebiegu procesu zakładu E .....	560
Rysunek 8.9: Schemat blokowy przebiegu oczyszczania ścieków zakładu E .....	563
Rysunek 8.10: Emisje cynku przez zakład E.....	566
Rysunek 8.11: Schemat blokowy przebiegu procesu zakładu F.....	569



Rysunek 8.12: Diagram przepływu oczyszczania ścieków w zakładzie F.....	572
Rysunek 8.13: Schemat przebiegu procesu w zakładzie G .....	577
Rysunek 8.14: Schemat przebiegu oczyszczania ścieków w zakładzie G.....	581
Rysunek 8.15: Schemat przebiegu procesu w zakładzie H .....	586
Rysunek 8.16: Schemat blokowy przebiegu oczyszczania ścieków w zakładzie H.....	590
Rysunek 8.17: Schemat blokowy przebiegu procesu w zakładzie K.....	596
Rysunek 8.18: Płukanie kaskadowe sześćoetapowe w zakładzie K .....	599
Rysunek 8.19: Schemat blokowy przebiegu oczyszczania ścieków w zakładzie K.....	601
Rysunek 8.20: Schemat blokowy przebiegu procesu w zakładzie L.....	604
Rysunek 8.21: Schemat blokowy przebiegu oczyszczania ścieków w zakładzie L.....	608
Rysunek 8.22: Schemat przeciętnego brytyjskiego zakładu przemysłowego .....	628
Rysunek 8.23: Zakład przemysłowy zoptymalizowany według „najlepszych praktyk” SE2.....	629
Rysunek 8.24: Podsumowanie ulepszeń wprowadzonych w celu poprawienia wyników zakładu z poziomu przeciętnego (benchmark) do poziomu dobrych praktyk .....	629
Rysunek 8.25: Strona pokazująca miejsce wstawiania wartości do obliczeń.....	631
Rysunek 8.26: Strona ustalająca wartości drag-out.....	632
Rysunek 8.27: Stanowisko alkalicznego oczyszczania.....	632
Rysunek 8.28: Stanowisko wytrawiania.....	634
Rysunek 8.29: Płukanie po wytrawianiu; porównanie działania i kosztów zakładu przeciętnego i zakładu wykorzystującego dobre praktyki oraz okres spłaty.....	635
Rysunek 8.30: Punkt oczyszczania elektrolitycznego.....	636
Rysunek 8.31: Punkt galwanizacji i płukania.....	637
Rysunek 8.32: Wymagania dotyczące chłodzenia w zakładzie galwanizacyjnym.....	638
Rysunek 8.33: Płukanie po pasywacji.....	639

## Spis tabel

Tabela 1.1: Przykłady bardzo istotnych rodzajów obróbki i ich zastosowanie.....	50
Tabela 1.2: Produkcja tonażu w 2000r dla linii cynowania i ECCS w EU-15 .....	58
Tabela 1.3: Ilość ciągłych linii produkcyjnych cynowania i ECCS w EU-15 .....	59
Tabela 1.4: Najważniejsze substancje w sektorze oraz potencjalny wpływ na media .....	67
Tabela 2.1: Powłoki cynkowe oraz ze stopów cynku. Gęstość powłok jako funkcja zastosowania przemysłowego.....	142
Tabela 2.2: Odstęp między anodą a taśmą stalową dla różnych typów komórek elektrolitycznych .....	142
Tabela 2.3: Porównanie typów warstw rezystywnych dla podstawowego obrazowania.....	172
Tabela 2.4: Porównanie procesów odplamiania.....	178
Tabela 3.1: Straty energii na powierzchni gorących roztworów w wannach /m <sup>2</sup> .....	210
Tabela 3.2: Specyficzne użycie odłuszczejących substancji chemicznych .....	211
Tabela 3.3: Specyficzne użycie środka trawiącego.....	212
Tabela 3.4 Straty w metalach podczas trawienia i powiązanych procesach.....	212
Tabela 3.5: Straty w metalach podczas powlekania.....	213
Tabela 3.6: Specyficzne zużycie elektrolitu .....	213
Tabela 3.7 Analiza porównawcza wydajności dla różnych instalacji cynkowania.....	213
Tabela 3.8 Efektywność fosforowania oraz straty w przemyśle automatycznym .....	214
Tabela 3.9: Efektywność procesów ze względu na wkład surowców.....	215
Tabela 3.10: Dane źródłowe oraz typy wydzielanych ścieków.....	216
Tabela 3.11: ACEA wartości emisyjne dla zakładów fosfatyacji .....	218
Tabela 3.12: CETS Holandia (VOM) Dane dotyczące przepływu i ładunku.....	219
Tabela 3.13: Końcowe wartości emisyjne na fosfatyacji.....	220
Tabela 3.14: Ładunki ciężkich metali z instalacji galwanicznych do komunalnych systemów kanalizacyjnych.....	220
Tabela 3.15: Niemieckie zakłady referencyjne w Załączniku 8.5: skład procentowy wydzielanych metali w ściekach.....	221
Tabela 3.16: Podsumowanie danych dotyczących obróbki powierzchniowej w przykładowej oczyszczalni ścieków w Niemczech.....	221

Tabela 3.17: Podsumowanie danych dotyczących działalności fabryki holenderskiej.....	222
Tabela 3.18: Podsumowanie danych dotyczących dziewięciu szwedzkich instalacji .....	223
Tabela 3.19: Dane dotyczące wartości emisyjnych do ścieków dla Zjednoczonego Królestwa (pozwolenie 30 IPPC).....	224
Tabela 3.20: Podsumowanie danych z zakresu do wody razem z wartościami związanymi z potencjalnymi technikami BAT .....	227
Tabela 3.21: Czynności, które mogą wymagać zapobiegnięcia nietrwałych emisji.....	230
Tabela 3.22: Źródła danych i typy emisji.....	231
Tabela 3.23: Emisje do powietrza z bębnow cynku alkalicznego oraz linii bębnow miedzi-niklu, Austria .....	232
Tabela 3.24: Emisje do powietrza CETS Holandia .....	232
Tabela 3.25: Emisje do powietrza pochodzące z powlekania trójwartościowym chromem .....	233
Tabela 3.26: Wartości emisyjne na przykładach zakładów trawienia i powlekania chromem w Niemczech.....	236
Tabela 3.27: Wartości emisyjne na przykładach działalności obróbki powierzchniowej metali w Szwecji.....	237
Tabela 3.28: Podsumowanie danych dotyczących zakresu emisji do powietrza w niektórych instalacjach.....	241
Tabela 3.29: Typowy wkład surowców i poziomy zużycia dla ciągłego powlekania w stalowych zwojach (cynowani lub ECCS).....	243
Tabela 3.30: Standardowa emisja wartości dla ciągłego powlekania stali elektrolitami cyny oraz ECCS .....	244
Tabela 3.31 Standardowa konsumpcja oraz poziomy emisji dla ciągłego powlekania stali cynkiem oraz cynk- nikiel.....	246
Tabela 3.32: Obwody drukowane: podsumowanie typów zachowań konsumpcyjnych oraz wydobycia odpadów .....	247
Tabela 3.33: Odpady powstałe z produkcji PCB.....	253
Tabela 3.34: Emisje do powietrza z produkcji PCB.....	254
Tabela 4.1: Analiza informacji na temat każdej techniki zawarta w tym rozdziale.....	255
Tabela 4.2: Wycofanie i czas wymiany zawieszek .....	295
Tabela 4.3: Wycofanie i czas wymiany bębnow .....	298
Tabela 4.4: Zatrzymanie wynoszenia ( drag-out), średnica bębna 380 mm z otworami o wielkości 8 mm .....	298

Tabela 4.5:Zatrzymanie wynoszenia ( drag-out), średnica bębna 380 mm z otworami o wielkości 2 mm .....	298
Tabela 4.6: Niektóre polecane wskaźniki płukania.....	300
Tabela 4.7: Wskaźnik płukania jako funkcja specyficznej ilości płukającej wody i ilości kaskad.....	308
Tabela 4.8: Osiągalne wskaźnik odzysku dla technik wielokrotnego płukania.....	309
Tabela 4.9 Roztwory procesowe stosujące cyjanki.....	338
Tabela 4.10: Wydzielanie chromu z obrabianego materiału.....	339
Tabela 4.11: Podsumowanie substytutu dla dekoracyjnych kąpeli twardego i dekoracyjnego chromu (bez użycia chromu) .....	345
Tabela 4.12: Omówienie zastosowania technik obróbki.....	357
Tabela 4.13: Powszechne techniki oczyszczania systemów wodnych.....	359
Tabela 4.14: Przykładowe techniki stosowane dla utrzymania roztworów procesowych....	365
Tabela 4.15: Techniki dla utrzymania roztworu odtłuszczającego.....	378
Tabela 4.16: Wyniki dializy obróbki na roztworach trawiących.....	388
Tabela 4.17: Standardowy kapitał i koszty operacyjne.....	392
Tabela 4.18: Produkty rozpuszczalności wodorotlenków metali i siarczków.....	421
Tabela 4.19: Standardowy skład osadu galwanicznego z różnych źródeł.....	437
Tabela 5.1: Poziomy wydajności dla materiałów użytych w procesie.....	462
Tabela 5.2: Zakresy emisji do wody związane z niektórymi BAT dla niektórych instalacji.	466
Tabela 5.3: Roztwory i czynności, które mogą wymagać powstrzymywania emisji lotnych.....	467
Tabela 5.4: Orientacyjne zakresy emisji do powietrza osiągnane przez niektóre instalacje..	469
Tabela 6.1: Porównanie chromowania twardego przy użyciu tradycyjnej metody Cr(VI) oraz zmodyfikowanego prądu pulsowego Cr(III) .....	482
Tabela 8.1: Metale i związki w świetle odpowiednich przepisów.....	520
Tabela 8.2: Dopuszczalne limity wartości dla powierzchniowej obróbki ścieków w Europie (wartości w mg/l) (CETS).....	525
Tabela 8.3: Limity wartości emisji dla ścieków przemysłowych Helsinki Water Co. i Helcom .....	527
Tabela 8.4: Zanieczyszczenia powietrza w obróbce powierzchniowej .....	527

Tabela 8.5: Typowe wartości dopuszczalne dla zrzutu ścieków z produkcji PCB do sieci kanalizacyjnej .....	528
Tabela 8.6: Typowe wartości dodawania parametrów dla zrzutów z produkcji PCB do cieków wodnych .....	528
Tabela 8.7: Zakład A surowce .....	540
Tabela 8.8: Zakład A żywotność wsadów, cykle monitoringu i uzupełnienia substancji chemicznych.....	540
Tabela 8.9: Zakład A żywotność kąpielii procesowej .....	541
Tabela 8.10: Poziomy emisji metali ciężkich zakładu produkcyjnego A .....	543
Tabela 8.11: Ilość odpadów w Zakładzie A.....	544
Tabela 8.12: : Składniki metalowe w składzie galwanicznym zakładu A .....	544
Tabela 8.13: Straty metali do ścieków i odpadów w zakładzie D.....	559
Tabela 8.14: Zakład E surowce.....	561
Tabela 8.15: Żywotność roztworów w zakładzie E –cykl monitorowania i uzupełnienia substancji chemicznych.....	561
Tabela 8.16: Wartości emisji ścieków dla metali ciężkich Zakład E.....	564
Tabela 8.17: Produkcja odpadów zakładzie E.....	564
Tabela 8.18: Zakład E koszty jednostki za m <sup>2</sup> .....	565
Tabela 8.19: Zakład F surowce.....	567
Tabela 8.20: Zakład F chemikalia stosowane w oczyszczaniu ścieków .....	570
Tabela 8.21: Zakład F żywotność roztworów stosowanych w procesie.....	570
Tabela 8.22: Zakład F metale ciężkie w ściekach.....	571
Tabela 8.23: Zakład F właściwości osadów.....	573
Tabela 8.24: Zakład F stężenie metalu w osadzie.....	573
Tabela 8.25: Zakład G surowce.....	578
Tabela 8.26: Zakład G cykl monitorowania i uzupełnienia substancji chemicznych.....	579
Tabela 8.27: Zakład G trwałość roztworów procesowych .....	579
Tabela 8.28: Zakład G wartości emisji ścieków dla metali ciężkich.....	582
Tabela 8.29: Zakład G skład osadu z oczyszczania ścieków.....	582

Tabela 8.30: Zakład G koszt tony i poddanego obróbce m <sup>2</sup> .....	583
Tabela 8.31: Zakład H Surowiec.....	587
Tabela 8.32: Zakład H cykl uzupełniania i żywotność roztworu procesowego.....	588
Tabela 8.33: Zakład H stężenia metalu w ściekach .....	591
Tabela 8.34: Zakład H ilości odpadów.....	591
Tabela 8.35: Zakład H koszty zużycia EUR/m <sup>2</sup> .....	592
Tabela 8.36: Zakład K surowce .....	595
Tabela 8.37: Zakład K Żywotność roztworów stosowanych w procesie.....	597
Tabela 8.38: Zakład K cykl monitoringu i uzupełnienie chemikaliów.....	598
Tabela 8.39: Zakład K ilości odpadów.....	601
Tabela 8.40: Zakład L surowiec do obróbki i oczyszczanie ścieków.....	605
Tabela 8.41: Zakład L kontrola analityczna, cykl ponownego napełniania oraz żywotność roztworów stosowanych do procesu .....	601
Tabela 8.42: Zakład L stężenie metali ciężkich w ściekach po uzdatnianiu.....	607
Tabela 8.43: Zakład L ilości odpadów .....	609
Tabela 8.44: Zakład L skład osadu galwanizacyjnego w recyklingu metali.....	609
Tabela 8.45: Zakład L koszty jako EUR na obrobiony m <sup>2</sup> .....	610
Tabela 8.46: Typowe zdolności wymiany jonowej, popularnych typów żywicy (w milirównoważnikach na litr, meq / l) [162, USEPA, 2000].....	615
Tabela 8.47: Selektywna redukcja katalityczna (SCR) NOX: koszt w EUR (2001).....	641

## ZAKRES

Zakres tego dokumentu opiera się na ust. 2.6 Załącznika I do dyrektywy 96/61/EC (dyrektywy IPPC): „*Instalacje do powierzchniowej obróbki metalu i materiałów z tworzyw sztucznych z wykorzystaniem procesów elektrolitycznych lub chemicznych, gdzie objętość wanień procesowych przekracza 30 m<sup>3</sup>*”.

Interpretacja fragmentu „*gdzie objętość wanień procesowych przekracza 30 m<sup>3</sup>*” ma znaczenie przy podejmowaniu decyzji czy konkretna instalacja wymaga pozwolenia IPPC. Niniejszy dokument nie odnosi się do tej interpretacji. Techniczna grupa omawiała tę definicję i uznała próg 30m<sup>3</sup> jako całkowitą objętość procesowych zbiorników instalacji. To postanowienie obejmuje spraye, chociaż w kwestii czynności odtłuszczających były różne opinie.

W ramach wielu instalacji łączy się małe i duże linie produkcyjne oraz procesy elektrolityczne i chemiczne, jak również działania z nimi związane. Zgodnie z punktem 2 Załącznika Dyrektywy: „*Jeżeli jeden prowadzący prowadzi kilka przedsięwzięć objętych tą samą podpozycją i z wykorzystaniem tej samej instalacji lub na tym samym terenie, możliwości takich przedsięwzięć sumują się.*” Oznacza to, że przy wymianie informacji uwzględniono wszystkie procesy w tym zakresie, bez względu na skalę, na jaką się je przeprowadza.

Pod względem praktycznym stosowane obecnie procesy elektrolityczne i chemiczne są procesami wodnymi. Opisano również działania bezpośrednio z nimi związane. Dokument nie porusza kwestii:

- hartowania (za wyjątkiem eliminowania kruchości wodorowej)
- pozostałych metod obróbki powierzchniowej, takich jak naporowywanie próżniowego metali
- cynkowanie ogniowe i masowe wytrawianie żelaza i stali; omówiono je w dokumencie BREF poświęconym przetwórstwu metali żelaznych
- procesów obróbki powierzchniowej omówionych w dokumencie BREF dotyczącym obróbki powierzchniowej z użyciem rozpuszczalników, choć odtłuszczanie przy użyciu rozpuszczalników omawia się w niniejszym dokumencie jako opcję odtłuszczania.
- malowania elektroforetycznego, które omówiono również w dokumencie BREF STS.

# **1 OGÓLNE INFORMACJE NA TEMAT OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ METALI I TWORZYW SZTUCZNYCH**

## **Obróbka powierzchniowa metali**

Zastosowanie obróbki powierzchniowej metali sięga czasów, gdy człowiek pierwotny używał złota do celów dekoracyjnych czyli przed 4000 p.n.e. Złocenie i srebrzenie (wraz z osadzaniem z ich amalgamatów) było dobrze znane w XIII wieku n.e. a cynowanie żelaza przeprowadzano w Bohemii w 1200 n.e. W połowie XIX wieku, odkryto osadzenie elektrolityczne metali otwierające nowe możliwości, które w dalszym ciągu są poszerzane [4, Cramb, 5, Hook and Heimlich, 2003, 41, 2003].

Zmiana powierzchniowych właściwości metali zazwyczaj obejmuje:

- dekorowanie i/lub zwiększanie współczynnika odbicia
- poprawę twardości (utrzymanie krawędzi tnącej i odporności na zniszczenie i zużycie)
- zapobieganie korozji

Obecnie, głównymi obszarami zastosowań są: motoryzacja i transport, opakowania, budownictwo, konstrukcja (więcej informacji w Rozdziale 1.1) [118, ESTAL, 2003].

Dwa kolejne handlowe obszary zastosowania pojawiły się w latach 60 ubiegłego stulecia.

- w mikroelektronice, w szczególności wraz z pojawieniem się telekomunikacji i sterowników mikroprocesorowych używanych w powszechnie stosowanych urządzeniach, które wymagały masowej produkcji dobrze przewodzących elementów przenoszących małe ilości prądu elektrycznego. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu platerowania metalami szlachetnymi tańszych podłoży.
- w drukarstwie, gdzie używa się aluminium jako podłoża dla płyt litograficznych. Najpierw aluminium obrabiane jest przez elektrochemiczne ziarnowanie oraz utlenianie anodowe (anodyzacja) przed obrabianiem foto czułym.

## **Powierzchniowa obróbka tworzyw sztucznych**

Tworzywa sztuczne mają obecnie szerokie zastosowanie same w sobie, nie tylko w celu zastępowania metali. Jednakże, chociaż nadają się one do łatwego formowania, mogą być elastyczne lub sztywne, odporne na korozję i izolacyjne, brak im pewnych właściwości. Z tego powodu stosuje się zmiany tych nowych materiałów obejmujące:

- dekoracyjność, aby uzyskać wysoką wartość, wygląd metalopodobny przypominający złoto, mosiądz i chrom
- współczynnik odbicia, podobny do chromu
- trwałość, jako że tworzywa sztuczne są ogólnie delikatniejsze niż metale



- przewodność elektryczna, zazwyczaj w określonych obszarach.

Wymagania te spełniane są przez osadzanie powłok metali na powierzchni tworzyw sztucznych. Płytki obwodów drukowanych (PCB) to specjalny przypadek, gdzie skomplikowane obwody elektroniczne produkuje się przy zastosowaniu metali na powierzchni tworzyw sztucznych- zazwyczaj żywicę lub płytę z włókna szklanego, ale również folię z tworzywa sztucznego.

Seria skomplikowanych procesów usuwa oraz dodaje kolejne warstwy metali jako obwody łączące małe otwory. Wewnętrzna powierzchnia tych otworów jest również pokryta metalem podczas procesów, aby umożliwić elektronicznym składnikom późniejsze lutowanie.

## 1.1. Sektory przemysłu stosujące obróbkę powierzchniową

Obróbka powierzchniowa metali i tworzyw sztucznych sama w sobie nie jest odrębnym sektorem, jako że świadczy usługi dla dużej grupy innych branż przemysłu. Płytki obwodów drukowanych można uznać za produkty gotowe, ale stosuje się je na szeroką skalę do produkcji w różnych branżach przemysłu i na różnych etapach produkcji. Dlatego też powierzchniowa obróbka metali i tworzyw sztucznych świadczy usługi dla grupy różnych sektorów przemysłu. Poniżej przedstawiono głównych klientów:

- |                                   |                        |
|-----------------------------------|------------------------|
| • przemysł samochodowy            | • przemysł ciężki      |
| • pojemniki do żywności i napojów | • meble                |
| • przemysł lotniczy/kosmiczny     | • budownictwo          |
| • drukarstwo                      | • odzież               |
| • usługi informacyjne             | • wyposażenie łazienki |
| • sprzęty gospodarstwa domowego   | • wybijanie monet      |
| • telekomunikacja                 | • sprzęt komputerowy   |
| • biżuteria                       | • sprzęt medyczny      |
| • okulary i ozdoby                |                        |

Struktura rynku wygląda mniej więcej w następujący sposób: przemysł motoryzacyjny 22%, budowlany 9%, produkcja pojemników do żywności i napojów 8%, elektryczny 7%, elektroniczny 7%, półproduktów stalowych (komponentów do innych zespołów) 7%, produkcja sprzętu przemysłowego 5%, lotniczy 5%, pozostałe 30%.[121, France, 2003].

Rodzaj obróbki	Substrat	Przykładowe materiały obrabiane	Rezultat
Cynkowanie i pasywacja chromu	Stal	mocowania (nakrętki, śruby, śrubki, gwoździe, specjalistyczne projektowanie) w budownictwie, przemyśle samochodowym, meblowym. Części samochodowego systemu hamulcowego, podstawa montażowa i obudowy sprzętu domowego (telewizorów, sprzętu Hi-fi, odtwarzaczy video, pralek, lodówek)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona przed korozją</li> <li>dekoracyjność</li> </ul>
Chromowanie twarde	Stal	Silniki przystosowane do pracy przy dużych obciążeniach (przemysł morski) Walcowarki (stal i metal nieżelazny), wałki(papiernia) Podwozie maszyn lotniczych, część sterująca. Sprzęt medyczny. Automatyczne amortyzatory. [154, ACEA, 2004]	<ul style="list-style-type: none"> <li>wytrzymałość</li> <li>zapobieganie przylepieniu</li> <li>mikro-wygładzona powierzchnia</li> </ul>
Chromowanie	Blacha stalowa	Jedzenie, opakowania do użytku domowego i komercyjnego(puszki, pojemniki)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona przed korozją</li> <li>dekoracyjność</li> </ul>
Autokatalityczne niklowanie (dla kolejnego chromowania)	Tworzywo sztuczne, stal, aluminium, itp.	Osprzęt do łazienek, meble, urządzenia wykorzystywane w przemyśle tekstylnym i w drukowaniu, automatyczna lamówka	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona przed korozją</li> <li>dekoracyjność</li> </ul>
Niklowanie, elektrolityczne	Stal	Monety(wszystkie europejskie waluty) Osprzęt(śruby, itp.),automatyczna lamówka [154, ACEA, 2004]	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona przed korozją</li> <li>dekoracyjność</li> </ul>
Miedziowanie i nakładanie stopów miedzi (mosiądzu)	Stal	Monety(wszystkie europejskie waluty) Osprzęt	<ul style="list-style-type: none"> <li>dekoracyjność</li> </ul>
kadmowanie	Stal	Osprzęt wykorzystywany w przemyśle lotniczym	<ul style="list-style-type: none"> <li>dekoracyjność</li> <li>zapobieganie przylepieniu</li> </ul>
zlócenie	Miedź, płytki obwodów drukowanych	Złącza i przewody wykorzystywane w telekomunikacji i sprzęcie typu IS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ochrona przed korozją</li> <li>Wysokie przewodnictwo</li> </ul>
nakładanie metali szlachetnych	Stal, miedź, mosiądz, stopy	Bizuteria, ozdoby , wyroby drążone	<ul style="list-style-type: none"> <li>dekoracja</li> <li>zapobieganie korozji</li> </ul>
anodowanie	aluminium	Automatyczne komponenty [111, ACEA, 2003] Skrzydła w lotnictwie oraz panele kadłuba Budowa drzwi i ram okiennych, panele okładzinowe Opakowania i dobra konsumpcyjne	<ul style="list-style-type: none"> <li>ochrona przed korozją</li> <li>dekoracja (z lub bez koloru)</li> </ul>
Anodowanie twarde	aluminium	Powierzchnie łożysk w obudowie sprężarki turbiny silników samochodowych	<ul style="list-style-type: none"> <li>-wytrzymałość, wzmocniona</li> </ul>

			twierdosc
Warstwy konwersyjne takie jak fosforanowanie, chromianowanie i inne [118, ESTAL, 2003]	Stal, aluminium, inne metale	Nakrętki, śruby, wkręty, rury Koła zębate silnika, wałki rozrządu, Zimne formowanie przewodów, rur itp. Opakowania artykułów spożywczych i sprzętu gospodarstwa domowego. Nadwozia samochodowe i panele [111, ACEA, 2003]. Sprzęt gospodarstwa domowego, itp.	<ul style="list-style-type: none"> <li>ochrona przed korozją</li> <li>wytrzymałość (smarowanie powierzchni przed ciągnięciem na zimno lub formowaniem)</li> <li>pokonuje nierówności powierzchni</li> <li>-adhezja farby</li> </ul>
plytki obwodów drukowanych (cynowanie, miedziowanie, trawienie itp.)	Miedź na tworzywach sztucznych	Systemy sterowania dla przemysłu lotniczego, produktów motoryzacyjnych (zarządzanie silnikiem, hamowanie itp.) telekomunikacja oraz IS, sprzęt domowy	<ul style="list-style-type: none"> <li>Systemy obwodowe</li> </ul>

**Tabela 1.1: Przykłady bardzo istotnych rodzajów obróbki i ich zastosowanie**

## 1.2 Struktura przemysłu i jego tło gospodarcze

### 1.2.1 Rodzaj i wielkość instalacji

Powierzchniowa obróbka metali i tworzyw sztucznych omówiona w niniejszym dokumencie przeprowadzana jest w ponad 18300 instalacjach (typu IPPC jak i nie IPPC) w Europie, od małych, prywatnych firm do zakładów należących do międzynarodowych korporacji. Znaczna większość to małe lub średnie przedsiębiorstwa (MŚP, [61, EC, 2002]); w Niemczech najczęściej ilość pracowników oscyluje między 10 a 80. Łącznie, w Europie w przemyśle obróbki metali i tworzyw sztucznych zatrudnionych jest ok. 440000 ludzi. Dane te obejmują producentów płytek obwodów drukowanych. Ponad 10000 (55 %) stanowią specjalistyczne instalacje do powierzchniowej obróbki (znane jako „zakłady specjalistyczne” lub jednostki produkcyjne– jobbing shop lub job). Pozostałe 8300 (45 %) świadczą usługi obróbki powierzchniowej w ramach innych instalacji, zwykle jako MŚP. Większość jednostek produkcyjnych obsługuje więcej niż jeden sektor przemysłu (lista przedstawiona w Tabeli 1.1. ). Nie istnieje instalacja typowa dla wszystkich czynności, dlatego pomimo dużych podobieństw pomiędzy miejscami/terenami zajmującymi się tymi samymi czynnościami, nie ma dwóch identycznych miejsc[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]. W celu zebrania ekonomicznych danych statystycznych, galwanizacja, platerowanie, polerowanie, anodowanie i barwienie zostały sklasyfikowane zgodnie ze statystyką SIC (Standard Industrial Classification (kod 3471), ale zawiera ona ustalenia dotyczące obróbki końcowej metali. Przedsiębiorstwa, które zarówno produkują jak i wykańczają (obróbka powierzchniowa) produkty są sklasyfikowane ze względu na wytwarzane produkty. Ze względu na źródła emisji, sektor przemysłu jest zaklasyfikowany pod względem celu procesu produkcyjnego. (dla emisji, NOSE-P 105.01 [2, EC,2000]). Grupy te wyodrębniły informacje dotyczące poszczególnych rodzajów powierzchniowej obróbki lub dla całego sektora trudnych do odróżnienia od innych działalności w zakresie inżynierijnym.

Obróbka powierzchni ma miejsce między początkowym materiałem obrabianym a końcowym produktem, kompletacji i opakowaniu.

Obróbka (zarówno w jednostkach produkcyjnych oraz wielu zakładach domowych) często ma niski priorytet w łańcuchu produkcyjnym, chociaż zdarzały się wyjątki. Niski priorytet może skutkować niedostateczną dbałością w poprawianiu i uaktualnianiu wymagań technicznych, niedostatek w zakresie projektowania produktu dotyczące zmniejszenia zużycia, jak również braku inwestycji. Obróbka powierzchniowa jest zazwyczaj przeprowadzana po pierwotnym uformowaniu metalu lub tworzywa sztucznego w materiał do obróbki lub ukształtowanych podłoży, takich jak wkrety, nakrętki, wyciskane lub formowane komponenty, blachy lub zwoje. Mogą to być nawet podzespoły złożone z kilku komponentów, często z różnych materiałów. Składniki te i podzespoły mogą charakteryzować się różnorodnością kształtów wyciskanych, odlanych i/lub obrobionych. Jednakże w zakresie przetwórstwa cewek obróbka powierzchniowa jest stosowana przed użyciem substratu. Rozmiar różni się w zakresie przewodów i stali taśmowej o 2008 mm w szerokości. Na mniejszą skalę aplikacje reel-to-reel, miedź, mosiądz i inne stopy są również pokrywane. Płytki obwodów drukowanych wykonane są z tworzyw sztucznych, bądź płyt z włókna szklanego, które są już wcześniej laminowane (zazwyczaj miedzią) lub warstwy z tworzyw sztucznych.

Linie procesowe są zazwyczaj modułowe i małe linie mogą być pogrupowane jako serie zbiorników.

Jednakże, duże zautomatyzowane linie i moduły w tych instalacjach obsługujące blachy stalowe na dużą skalę lub duże komponenty takie jak części skrzydeł lotniczych, są zazwyczaj specjalistyczne, duże i kapitałochłonne.

Większość instalacji, w szczególności jednostki produkcyjne, obsługuje wiele linii jednocześnie. Pomaga to w zwiększeniu wydajności oraz niezawodności dostaw oraz umożliwia instalacji wykonywanie różnych rodzajów obróbki (zawieszki, zwoje, małoseryjna obróbka w zwojach, patrz Rozdział 2) dla różnych produktów i cen i/lub oferowanie rozmaitych wykończeń. W tych przypadkach obowiązuje punkt 2 Załącznika 1 do dyrektywy IPPC : „*Jeżeli jeden prowadzący prowadzi kilka przedsięwzięć objętych tą samą podpozycją i z wykorzystaniem tej samej instalacji lub na tym samym terenie, możliwości takich przedsięwzięć sumują się.*”

Jako przykład podziału geograficznego oraz struktury przemysłu, we Francji przemysł jest szeroko rozpowszechniony, ze skupieniem na południowym wschodzie (21 %) i w rejonie Paryża (24 %). Liczba instalacji obróbki powierzchniowej, w których objętość wanny do obróbki przekracza 1.5 m<sup>3</sup> wynosi 2250 (próg dla francuskiego ustawodawstwa krajowego), a tych, w których objętość wanny do obróbki przekracza 10 m<sup>3</sup> wynosi 1260 [121, France, 2003].

### **1.2.2 Czas życia sprzętu**

Znaczna większość linii procesowych jest modułowa oraz rzeczywisty zakład jest trudny do określenia ilościowego, jako że indywidualne moduły są naprawiane lub wymieniane w razie konieczności. Zazwyczaj całkowite linie produkcyjne wymieniane są tylko w dużych odstępach czasu (kiedy utrzymanie indywidualnego modułu przestaje być wydajne) lub przy wprowadzeniu zupełnie nowej technologii. Jednakże w przypadku wielkoseryjnej powierzchniowej obróbki i operacji takich jak obróbka stali w zwojach oraz obróbka blacharstwa pojazdowego oraz paneli, inwestowany kapitał może wynieść wiele milionów euro (do 500 milionów euro za kompletną instalację „paint shop”) z czasem życia od 20 do 40 lat. Obniżenie wartości następuje zazwyczaj po 20 latach. [111, ACEA, 2003].

### **1.2.3 Charakterystyka techniczna instalacji.**

Z uwagi na modułowe właściwości linii procesowych niektóre techniki mogą być wprowadzane lub zmieniane stosunkowo szybko i niedrogim kosztem. Na przykład, niektóre rozwiązania zmieniane są regularnie, inne są drogie z długim czasem życia i ich zmiana stanowi decyzję inwestycyjną. Niektóre techniki mogą wymagać wprowadzenia zmian lub poszerzenia linii produkcyjnych. Chociaż modułowa natura ułatwia takie zmiany, w wielu wypadkach inne czynniki wpływają negatywnie na łatwość zmian, takie jak ograniczenia mechanizmów przewoźnikowych oraz systemy sterujące i przestrzeń dostępną w instalacji. Wewnętrzne operacje przeznaczone są zazwyczaj do specyficznych produktów. Wprowadzane zmiany dla tych oraz dla zakładów obsługujących większe produkty takie jak obróbka stali w zwojach, części samolotów i podwozi samochodowych mogą być technicznie trudniejsze i/ lub pociągać za sobą wyższe koszty. W przypadku większych zakładów, obniżenie wartości następuje zwykle między 6 a 20 rokiem. [157, ACEA, 2004].

Z powodu nadwyżki zdolności produkcyjnych, rzadko buduje się nowe zakłady. W istniejących instalacjach powszechna jest wymiana modułów lub linii.

### **1.2.4 Struktura rynku.**

#### **1.2.4.1 Konkurencja**

Niski koszt oraz łatwość modułowej konstrukcji linii stanowi niską barierę do pokonania. Firmy zajmujące się obróbką metali i tworzyw używające tylko jednej lub dwóch linii procesowych, często o małej objętości waniennych często stanowią bezpośrednią konkurencję dla klientów z instalacjami obsługującymi większe linie procesowe wykorzystujące więcej technik ograniczania.

Podczas, gdy przemysł obsługuje kilka głównych obszarów produkcyjnych, występuje duże skupienie klientów na niektórych obszarach (takich jak przemysł samochodowy) z wysoce konkurencyjnym rynkiem i nadwyżką zdolności produkcyjnych w zakresie obróbki powierzchniowej. Podczas, gdy

przemysł obsługuje kilka głównych obszarów produkcyjnych, Koncentracja klientów znajduje się na niektórych obszarach (takich jak przemysł samochodowy) z wysoce konkurencyjnymi rynkami i nadwyżkami zdolności produkcyjnych. Niewiele jednostek produkcyjnych jest wystarczająco dużych, aby obsłużyć więcej niż trzy lub cztery sektory przemysłu lub zapewnić więcej niż trzy rodzaje wykończeń, ze strategiami biznesowymi skoncentrowanymi na specjalistycznych typach wykończeń. Istnieją pewne ograniczone możliwości, aby zróżnicować działalność poprzez zapewnienie specjalistycznej obróbki wykończeniowej i/lub specjalistyczne standardy jakościowe lub w przypadku integracji pionowej takich jak produkowanie komponentów do obróbki. Wewnętrzna instalacja stanowi zupełną integrację pionową firmy. Wielkoseryjne linie produkcyjne zależą od dużej objętości bardzo konkretnych wykończeń powierzchniowych takich jak jeden rodzaj powłoki dla zwoju stalowego oraz zazwyczaj możliwości zróżnicowania oraz powstania nowych rynków są bardzo ograniczone.

#### **1.2.4.2 Wielkość rynku**

Geograficzna wielkość rynku jest często proporcjonalna do stopnia specjalizacji obróbki. Te obróbki są szeroko przeprowadzane przez jednostki produkcyjne (takie jak cynkowanie z pasywacją chromu), przeprowadzane są na skalę lokalną, z ceną kontrolowaną przez klientów. Inne, bardziej wyspecjalizowane wykończenia, gdzie wyższa cena wynika z kosztów transportu (takie jak kadmowanie lub anodowanie dużych komponentów specyfikacji powietrznej) mogą być przeprowadzane na skalę narodową lub nawet pomiędzy sąsiadującymi państwami. Jednakże, koncentracja instalacji w Europie zazwyczaj oznacza, że fizyczne rozszerzenie rynków przynosi więcej firm konkurencyjnych w branży.

Zasięg rynku dla dóbr jest również istotnym czynnikiem. W ciągu 2001 i 2002 wolumen obrotów w lekkim przemyśle maszynowym obniżył się o 30 % w Europie. Spowodowane było to wzrostem eksportu całkowitej produkcji składników inżynierskich i podzespołów do Azji. (Verbal discussions, TWG).

Obecne przewidywania dotyczące produkcji płytek obwodów drukowanych (PCB) wskazują na to, że w roku 2005/6 światowa produkcja PCB może ponownie osiągnąć stopień roku 2000, w którym nastąpił rozkwit ekonomiczny. Ze względu na koszt strukturalny azjatyckich konkurentów, długotrwała konkurencja produkcji wysokowolumenowych płytek obwodów drukowanych w Europie wykorzystującej standardowe technologie jest wątpliwa z klientami na całym świecie. Światowa nadwyżka zdolności produkcyjnych może skutkować w dalszych fuzjach oraz przypadkach niewypłacalności, w przypadku braku dalszego rozwoju w Europie. [122, UBA, 2003]

Wzrost zawartości procentowej wielowarstwowych płyt (MLB) oraz innych produktów high-tech łącznie z nieproporcjonalnym wzrostem technologii HDI (high density interconnect) lub płyt typu microvia ukazuje rozwój technologiczny europejskiej produkcji PCB. Przewiduje się, że producenci PCB w Europie, będą nadal przenosić się do branż high-tech i skupią w sektorach takich jak technologia czujnikowa, urządzenia przemysłowe, telekomunikacja, oraz przemysłach: medycznym i lotniczym. (zobacz Sekcja 1.3.5).

#### **1.2.4.3 Substytuty rynkowe**

Substytuty w tym kontekście [88, EIPPCB, ] oznaczają alternatywne, konkurencyjne metody dla klienta do uzyskania pożądaných wyników i nie będące substytutami substancji chemicznych lub innych procesów opisanych w sekcji 4.9. Te środki alternatywne są łatwo dostępne dla wielu z metali i tworzyw sztucznych używanych do powierzchniowej obróbki. Klient może dokonać zmiany na jeden z tych środków alternatywnych ze względu na cenę lub projekt. Taki rodzaj substytucji może przybrać trzy formy:

- różny system obróbki. Na przykład, elektrolityczne lub chemiczne obrabianie

konkuruje z barwieniem rozpuszczalnikiem: malowanie klamek drzwi samochodowych zostało zastąpione chromianowaniem; litograficzne drukowanie z użyciem aluminiowych płyt może być zastąpione laserem lub drukarkami atramentowymi na niewielką skalę.

- produkcja komponentów z różnych materiałów. Klient może przerobić projekty produktów lub składników z alternatywnych materiałów, ograniczając potrzebę obróbki powierzchniowej. Na przykład farba lub artykuły spożywcze mogą być sprzedawane w opakowaniach z tworzyw sztucznych zamiast w metalowych puszkach; płyty litograficzne mogą być produkowane z rozmaitych substratów takich jak tworzywa sztuczne
- kombinacja wyżej wymienionych elementów. Reflektory samochodowe mogą być obecnie formowane z tworzyw sztucznych z zastosowaniem osadzania z fazy gazowej zamiast miedziowania/ niklowania/ czy chromowania

Rysunek 1.1 oraz 1.2 przedstawiają przykładowe czynności, podczas których klienci dokonują zmiany anodowania i innych rodzajów nakładania powłok pod względem trendów w projektowaniu, wymagań klienta dotyczących specyfikacji i kosztów.

### **1.2.5 Podsumowanie ogólnej sytuacji ekonomicznej**

Możliwośći przerzucenia wzrastających kosztów na klientów jest ograniczona ze względu na:

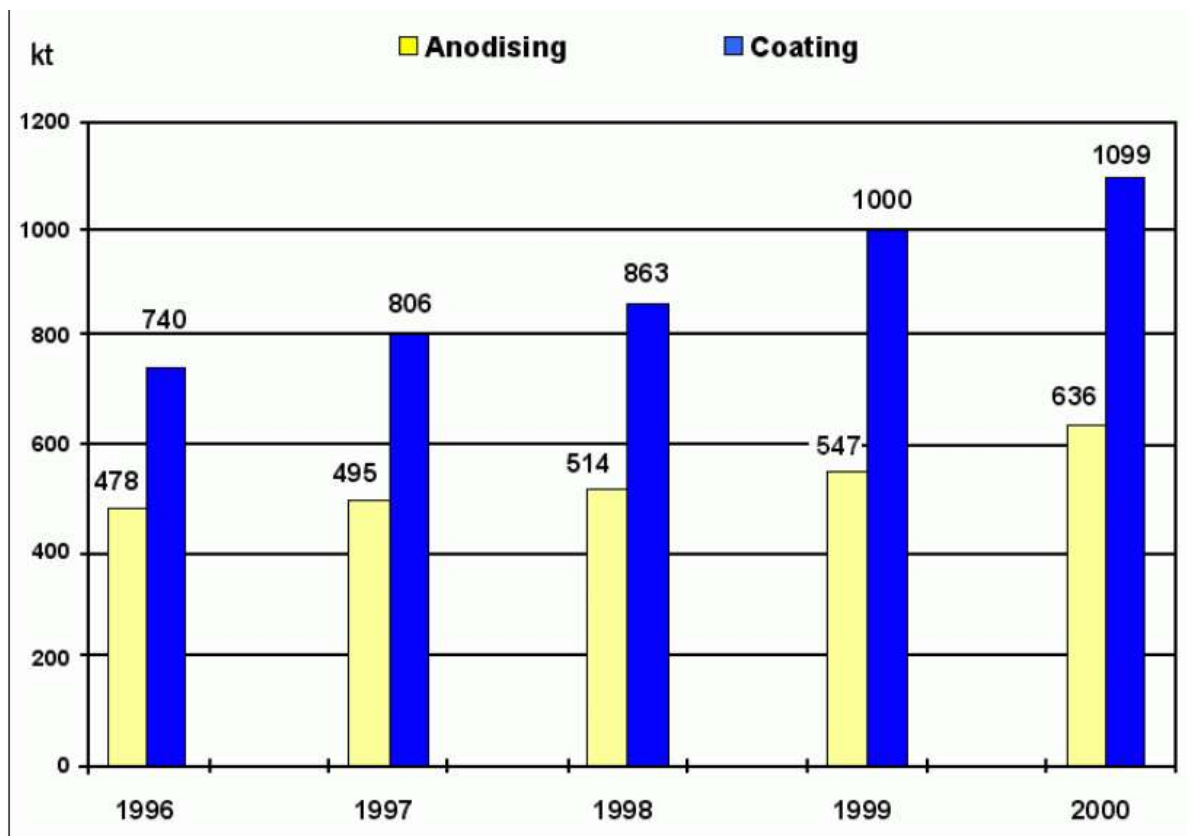
- dużą liczbę instalacji obróbki powierzchniowej konkurującej o obniżającą się liczbę klientów
- spadek firm inżynierskich w Europie
- wzrost możliwości substytucji (jak wspomniano wcześniej)

## **1.3 Specyficzne rodzaje działalności przemysłowej**

### **1.3.1 Anodowanie aluminiowych paneli i profili architektonicznych**

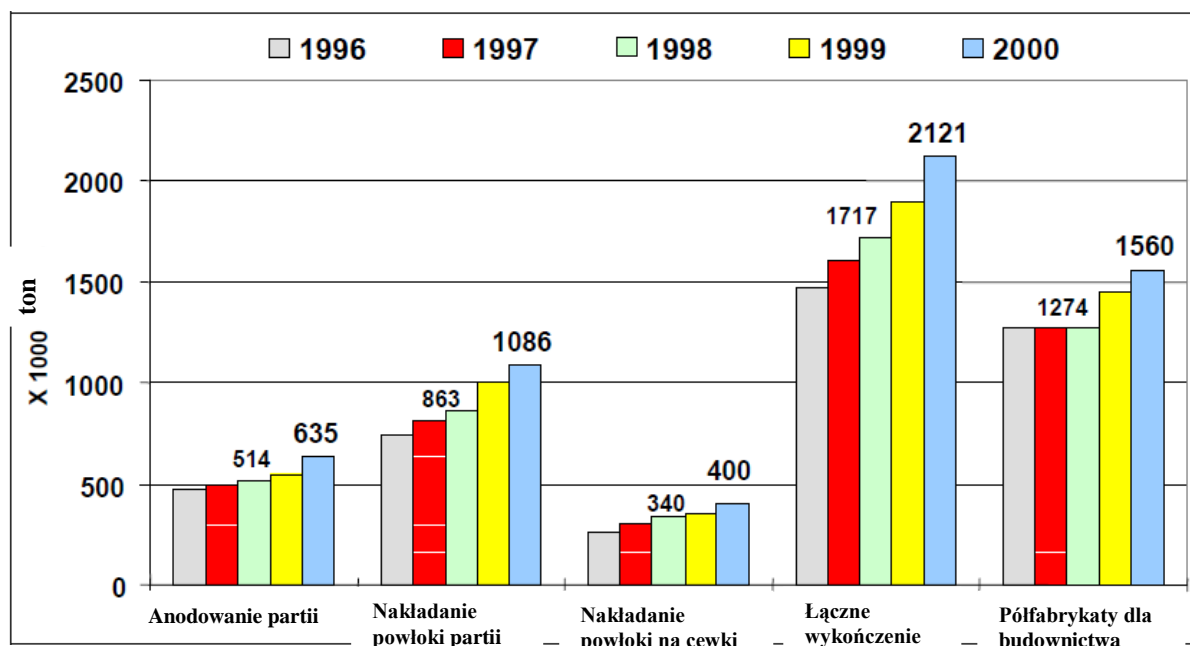
Obróbka powierzchniowa aluminium stosowane głównie w budownictwie jako profile architektoniczne stosowana jest w przeszło 460 zakładach w EU-15 oraz 6 krajach nie wchodzących w skład EU-15. Są to również małe lub średnie przedsiębiorstwa [9, ESTAL, 2002]. W Europie zużycie anodowanego aluminium wynosi ok. jeden metr kwadratowy na osobę rocznie.

Rysunek 1.1 pokazuje całkowitą produkcję zarówno dla anodowania i powłok na aluminium.



Rysunek 1.1. Całkowita produkcja powłok na aluminium [9, ESTAL, 2002]

Rysunek 1.2. przedstawia produkcję partii anodyzowania w Europie (linie zawieszkowe, patrz Rozdział 2), nakładanie powłok i inne typy obróbki stali w zwojach w latach 1996-2000

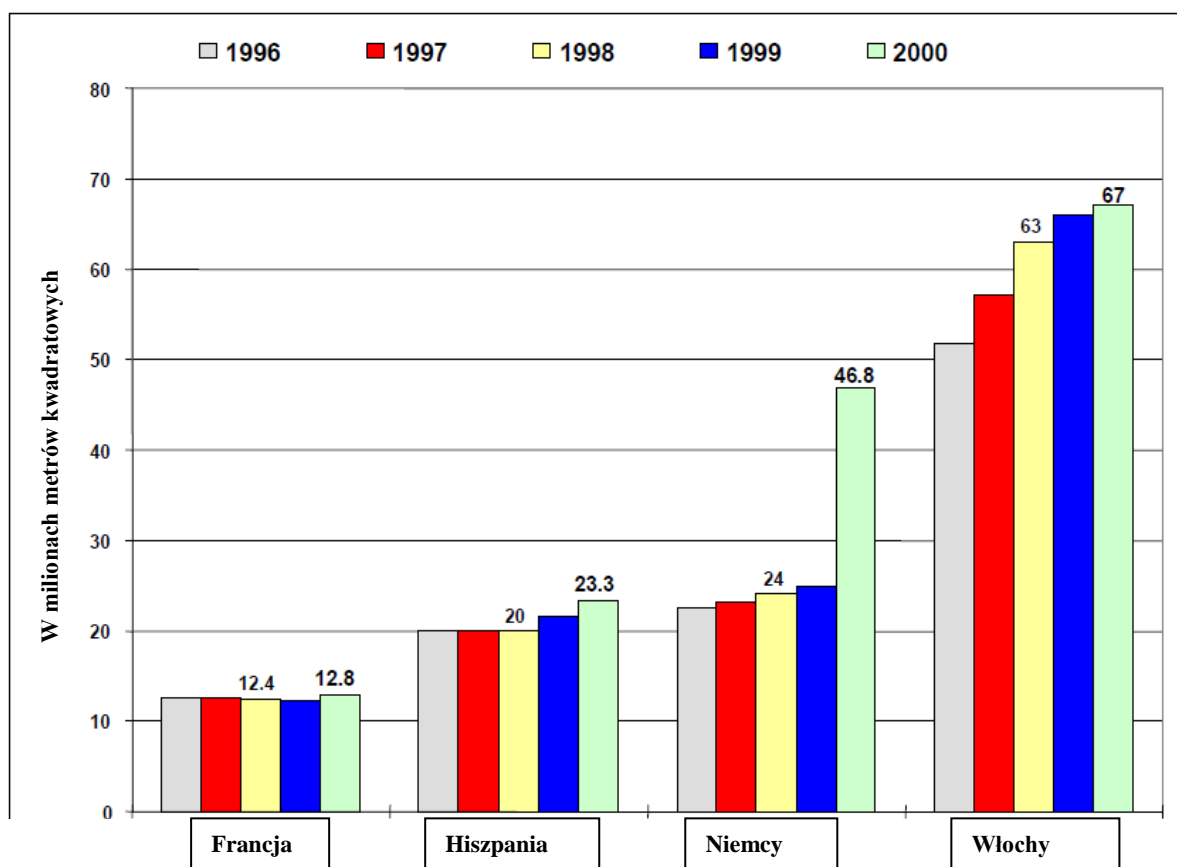


Rysunek 1.2 Ogólna produkcja aluminiowych wykończeń profili architektonicznych w Europie.

Rysunek 1.3 przedstawia produkcję czterech wiodących państw europejskich dla anodowania profili w



latach 1996 to 2000.



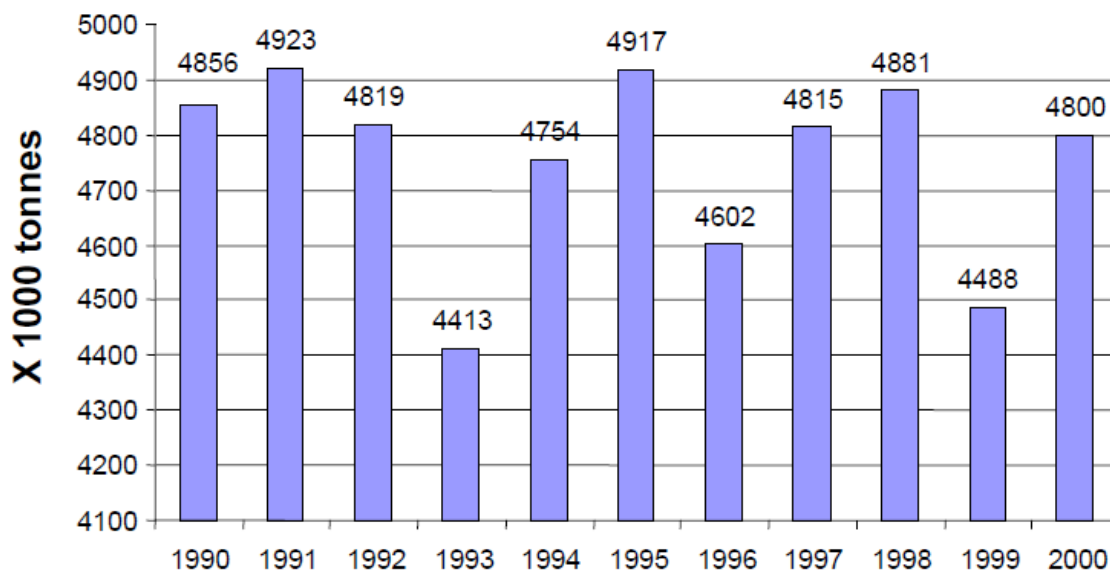
Rysunek 1.3 Wiodące kraje w produkcji anodowania i ich produkcja.

### 1.3.2 Wielkoskalowe ciągle powlekanie stali

Istnieją cztery rodzaje elektrolitycznych systemów stosujących stal w zwojach w EU-15: cynowanie, chrom i cynę (ECCS: elektrolityczne chromowana stal), cynk lub stopy cynku i niklu, ołów[19, Eurofer, 2003]. W Czechach miedź, mosiądz, nikiel i cynk stosowane są do stali taśmowej o szerokości wynoszącej między 145 – 265 mm. [116, Czech-Republic, 2003] Brak danych dotyczących innych krajów europejskich.

#### Elektrolitycznie cynowana i chromowana stal (ECCS)

Główne zastosowanie substratu z tego procesu występuje w opakowaniach. Produkcja ciągłego elektrolitycznego cynowania oraz elektrolitycznego chromu (ECCS) w EU-15 wynosiła 4800 kt w 2000r. Trend w produkcji zarówno cynowania, jak i ECCS przedstawiono na rysunku 1.4 oraz z wyszczególnionymi krajami w Tabeli 1.2.



Rysunek 1.4: Produkcja stali na opakowania (cynowanie i ECCS) w UE-15 (w kt) APEAL<sup>2</sup>

Kraj	Produkcja (kt) powłok cynowych w 2000 Bd- brak danych	Produkcja (kt) ECCS w 2000 Bd- brak danych
Austria	bd	Bd
Belgia	281	12
Dania	bd	Bd
Finlandia	bd	Bd
Francja	886	207
Niemcy	802	147
Grecja	69	Bd
Irlandia	bd	bd
Włochy	283	67
Luksemburg	bd	Bd
Holandia	612	51
Portugalia	86	Bd
Hiszpania	494	61
Szwecja	bd	bd
Zjednoczone Królestwo	588	147
<b>Ogółem</b>	<b>4091</b>	<b>692</b>

Tabela1.2: Produkcja tonażu w 2000r dla linii cynowania i ECCS w EU-15

#### EUROFER STATS [19, Eurofer, 2003]

Roczny obrót procesu cynowania oraz czynności ECCS jest rzędu 3000 milionów euro i zatrudnia bezpośrednio i pośrednio 15000 ludzi. Instalacje istnieją w 9 Państwach Członkowskich. Ilość linii

<sup>2</sup> APEAL - Stowarzyszenie Europejskich Producentów Stali do pakowania - federacja czterech międzynarodowych producentów opakowań stalowych dla Europy w siedmiu krajach. Stanowi to około 90% całkowitej produkcji europejskiej stali do pakowania, a tym samym linii cynowania i ECCS.

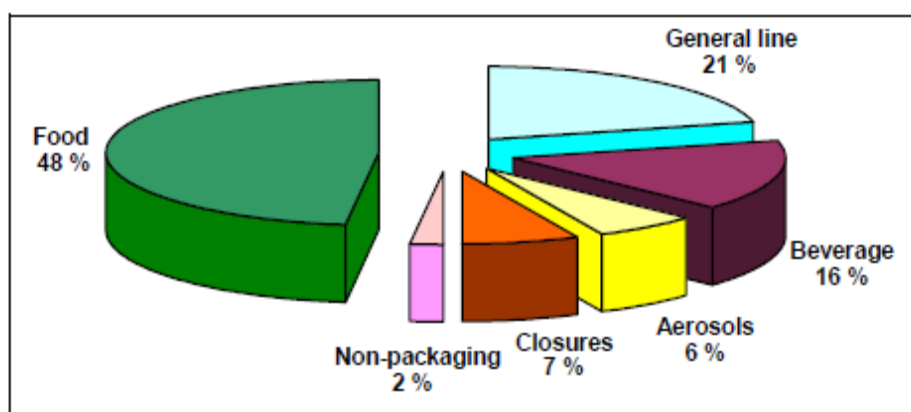
produkcyjnych powlekania w zwojach już działających w Państwach Członkowskich EU, tych będących w budowie oraz planowanych przedstawia Tabela 1.3.

Kraj	Brak linii produkcyjnych cynowania bd- brak danych	Brak linii produkcyjnych ECCS bd- brak danych
Austria	bd	bd
Belgia	1	1*
Dania	bd	bd
Finlandia	bd	bd
Francja	5	5*
Niemcy	3	1
Grecja	1	
Irlandia	bd	bd
Włochy	bd	bd
Luksemburg	bd	bd
Holandia	4	2 włączając cynowanie*
Portugalia	1	0
Hiszpania	4	1
Szwecja	bd	bd
Zjednoczone Królestwo	2	1

\*Wskazuje na linie mogące wytwarzać powłoki cynowe ECCS [119, Eurofer, 2003]

**Tabela 1.3. Ilość ciągłych linii produkcyjnych cynowania ECCS w EU-15**

Rysunek 1.5 przedstawia udział powłok cynowych i zużycie ECCS w różnych sektorach przemysłu w EU-15 ze średnią roczną produkcją wynoszącą blisko pięć milionów ton. Opakowania stalowe produktów spożywczych i karmy dla zwierząt stanowi główne zastosowanie i wynosi 48 % udziału, następnie znajdują się ogólne linie produkcyjne (opakowania farb, pojemniki przemysłowe, itp).

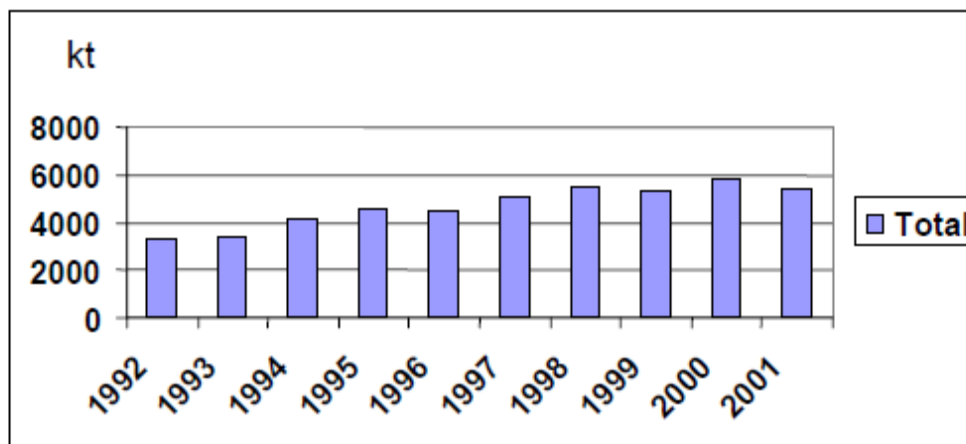


**Rysunek 1.5: Główne gałęzie przemysłu stosujące produkcję cynowania i ECCS**  
APEAL [19, Eurofer, 2003]

\* Food - przemysł spożywczy; Non-packaging- bez opakowań; Closures- wykończenia; Aerosols- aerozole; Beverages- napoje; General line- ogólna linia produkcyjna

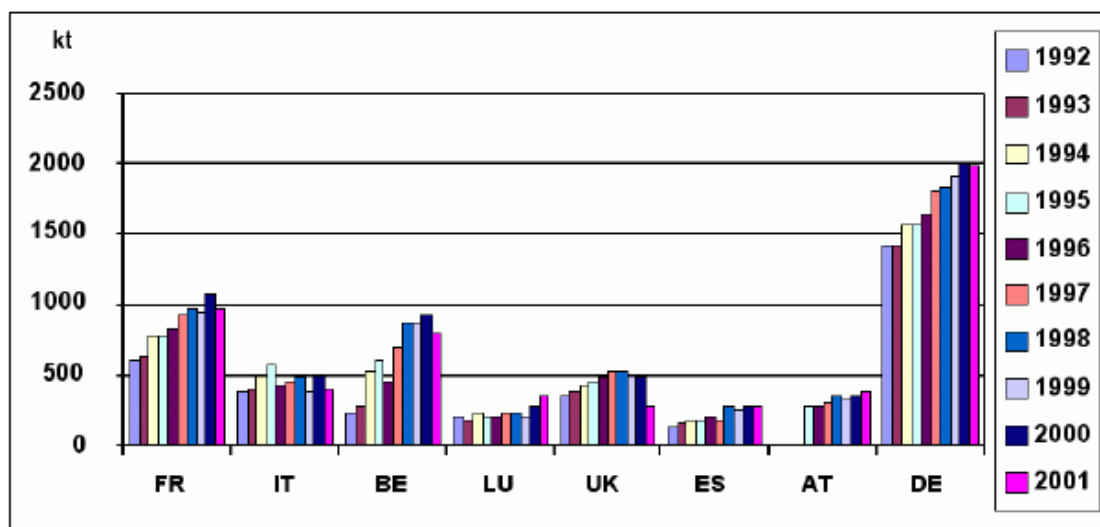
## Ciągle elektrolityczne nakładanie powłok stalowych cynku oraz cynku-niklu (Zn and Zn-Ni)

Od lat 70 XX wieku produkcja powlekanych cynkiem lub stopami cynku blach stalowych znacznie wzrosła. Dotyczyło to w dużej mierze przemysłu samochodowego w odpowiedzi na popyt na antykorozyjne gwarancje oraz dłuższe życie pojazdów.



Rysunek 1.6: Produkcja cynku elektrolitycznego/cynku-niklu w EU-15 (w kt) [19, Eurofer, 2003]

Produkcja powlekanych cynkiem lub stopami cynku blach stalowych wynosiła 5.37 Mt w 2001. Przebieg rozwoju produkcji w EU-15 przedstawia poniżej Rysunek 1.7.



Rysunek 1.7: Produkcja stali powłokowej z cynku elektrolitycznego/cynku-niklu EU-15 (w kt)

[19, Eurofer, 2003]

## Ciągle elektrolityczne nakładanie powłok stalowych ołowianych

\* total - całkowicie

Istnieje tylko jeden zakład ciągłego powlekania ołowiem w Europie (Austria). Zakład ten straci głównych klientów samochodowych około 2005 – 6. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest europejska kontrola ilości ołowiu w pojazdach złomowanych [99, EC, 2000].

### **Ciągłe elektrolityczne nakładanie powłok stalowych**

W Czechach istnieje instalacja dla ciągłego zastosowania powłok metalowych (miedź, mosiądz, nikiel, cynk) na pasach stalowych (o szerokości 145 – 265 mm) o całkowitej wydajności wynoszącej 8000 t stali na rok

### **1.3.3 Anodowanie zwojów i arkuszy litograficznych (offset) płyt drukarskich**

Litografia lub drukowanie typu offset wykorzystuje średni wałek/rolkę to transferu/przemieszczenia tuszu z płyty na papier. Wymaga to prostego, szybkiego i ekonomicznego wykonywanie płyt. Aluminium jest typowym wybieranym substratem. Istnieją dwa typy płyt: [38, Ullmann, 2002/3]

- płyty PS (pre-sensitised) (wytwarzane ze światłoczułymi wykończeniami). Obecna światowa sprzedaż wynosi około  $180 \times 106$  m<sup>2</sup>
- płyty typu wipe-on, które nie są wcześniej pokrywane, ale pokrywane za pomocą drukarki, w razie konieczności. W dalszym ciągu SA wykorzystywane w niektórych państwach, głównie w Stanach Zjednoczonych oraz Europie Wschodniej. Światowe zużycie wynosi około  $30 \times 106$  m<sup>2</sup>.

### **1.3.4 Obróbka ciągła aluminium w zwojach**

Wiele setek kiloton aluminium rocznie jest przetwarzanych poprzez linie głównych walcowni i innych zakładów. Procesy przetwarzania obejmują czyszczenie, obróbkę wstępną, trawienie, anodowanie, barwienie, uszczelnianie, elektrorozjaśnianie oraz trawienie tunelowe.

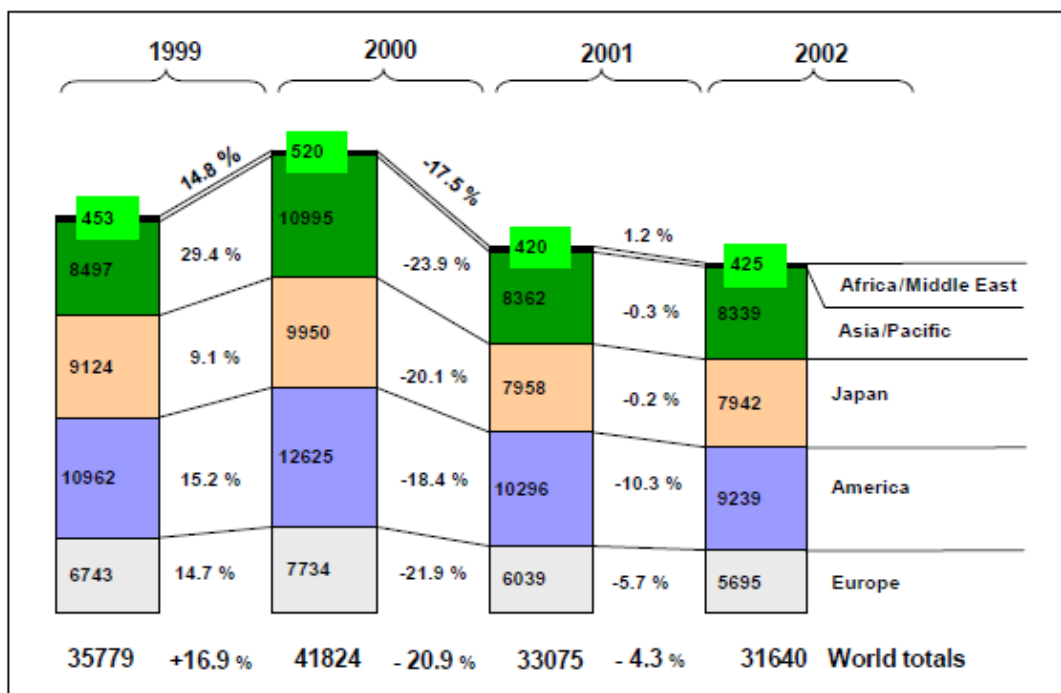
[118, ESTAL, 2003].

### **1.3.5 Płytki obwodów drukowanych**

Światowy rynek dla PCB w 2002 wynosił was 31640 milionów dolarów 24.3 % mniej od rynkowego szczytu w 2000 (stanowiącego rok rozkwitu dla produktów przemysłu elektronicznego) roku wynoszącego 41824 milionów dolarów (zobacz Rysunek 1.8)

[122, UBA, 2003].

Udział Europy w światowym rynku w 2002 wynosił 18.0 %. Udziały innych regionów przedstawiały się następująco: Afryka i Środkowy Wschód: 1.3 %, Południowo-Wschodnia Azja: 26.4 %, Japonia: 25.1 % oraz Ameryki: 29,2%.



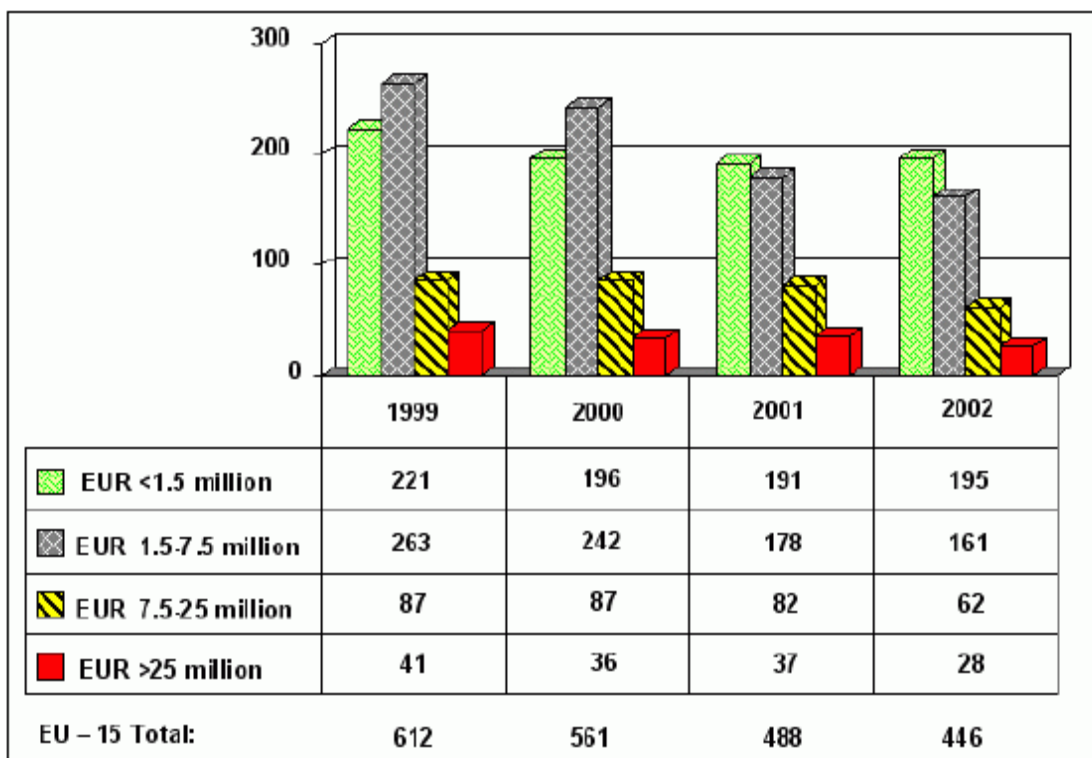
Rysunek 1.8: Światowy rynek PCB 1999 – 2002 dla region, wartości podano w USD

[122, UBA, 2003]

### Produkcja PCB w Europie

W 2002, całkowita produkcja PCB w Europie wynosiła 3422 milionów euro, i zatrudniała 29000 ludzi w 434 zakładach. Ilość producentów w Europie zmieniła się znacząco. W 1999 istniało 612 producentów. W 2002 ich liczba zmalała do 434. Ponad 80 % z nich miało obrót mniejszy niż 7.5 milionów wykazując, że europejski przemysł zdominowany jest przez MŚP pomimo wysokiego poziomu technologicznego. (zob. Rysunek 1.9).

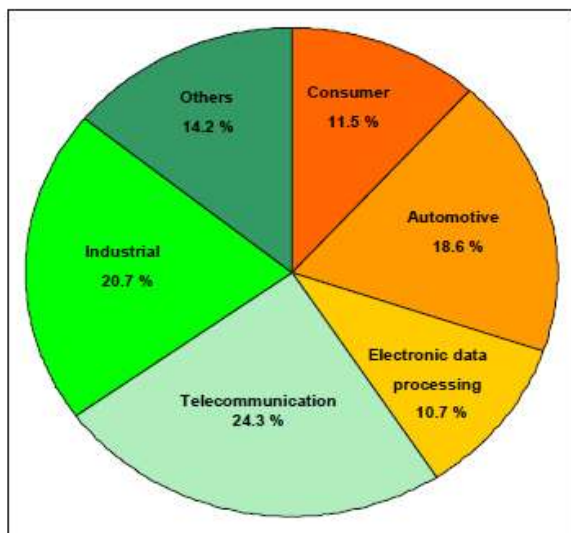
Africa/ Middle East – Afryka/ Środkowy Wschód; Asia/ Pacific – Azja/ Pacyfik; Japan – Japonia; America – Ameryka; Europe – Europa; World totals – Suma światowa



Rysunek 1.9. Liczba producentów PCB w Europie według obrotu

[122, UBA, 2003]

Rysunek 1.10 przedstawia sektory przemysłu obsługiwane w 2002r.



Rysunek 1.10: Sektory przemysłu obsługiwane przez producentów PCB w roku 2002 [122, UBA, 2003]

· Consumer- konsumpcyjny; Industrial- przemysłowy; Telecom.-Telekomunikacyjny; Electronic data process- elektroniczne przetwarzanie danych; Automotive -automatyczny

W Europie skład procentowy produkcji high-tech PCB wzrósł proporcjonalnie do całości ukazując technologiczną potęgę europejskiego przemysłu PCB. Podkreśla to trend do produktów o wyższej specyfikacji, z większymi niż kiedykolwiek szczegółowymi strukturami w najmniejszych możliwych wymiarach.

(Zobacz sekcję 1.2.4.2).

## 1.4 Główne kwestie środowiskowe

### 1.4.1 Uwagi ogólne

Przemysł STM odgrywa główną rolę w przedłużaniu życia metali, takich jak podwozia samochodowe czy materiały budowlane. Używane jest również w sprzęcie, który zwiększa bezpieczeństwo lub ogranicza zużycie innych surowców (np. poszycie samolotów i układu hamulcowego oraz zawieszania, precyzyjną platerowanie wtryskiwaczy w silnikach samochodowych dla zmniejszenia zużycia paliwa, itp.).

Główne kwestie środowiskowe wynikające z obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych odnoszą się do zużycia wody i energii, surowców, emisji do powierzchni i wód podziemnych, stałych i ciekłych odpadów oraz warunków na terenie po zakończeniu czynności/działalności. Obróbka powierzchniowa była tradycyjnie związana z dużym zużyciem wody, powodując powstawanie mokrego środowiska pracy, chociaż wiele instalacji wyeliminowało taki sposób pracy. Substancje chemiczne powodowały często szkody dla środowiska szczególnie dla wód powierzchniowych, podziemnych i gleby. Metale wyodrębnione ze ścieków zostały wyrzucane do odpadów stałych i razem z niektórymi roztworami nadawały się do odzysku lub likwidacji. Przemysł może wydzielać spaliny i pył do powietrza jak również generować hałas. Sektor ten w znacznym stopniu używa elektryczności, wody i nieodnawialnych surowców (metali).

Niezwykle istotne są następujące kwestie:

- minimalizacja zużycia surowców, energii i wody
- minimalizacja emisji poprzez właściwe zarządzanie procesami i kontrolą zanieczyszczeń
- minimalizacja i zarządzanie produkcją odpadów
- ulepszenie bezpieczeństwa chemicznego oraz zmniejszenie wypadków groźnych dla środowiska

Środki do uzyskania ulepszonej działalności środowiskowej są często złożone i wymagają oceny ze względu na potencjalne czynniki wpływające na produkt oraz inne procesy (zarówno przed jak i poobróbkowe), wiek oraz rodzaj instalacji, jak i korzyści dla środowiska całościowo. Najlepsze dostępne techniki będą zrównoważone pod względem tych kryteriów i dlatego też obejmują zmiany w zakresie jednostek procesowych jak zastosowania technologii „końca rury”.

Skomplikowane procesy oraz techniki obróbki technicznej odgrywają istotną rolę w uzyskiwaniu lepszego efektu ekologicznego. Przedmiotem rozważań jest więc dobre zarządzanie oraz praktyka zawodowa, odpowiednie zaprojektowanie terenu pracy przeprowadzanych procesów, bezpieczeństwo miejsca pracy oraz zapobieganie wypadkom oraz monitorowanie/kontrola procesów i działalności środowiskowej.

### 1.4.2 Woda

Czynności objęte zakresem niniejszego dokumentu oparte są głównie na procesach wodnych, dlatego



też zarządzanie zasobami wodnymi, jej ścieżkami i celami- ochrona wód powierzchniowych, podziemnych i gleb - stanowi główne kwestie. Zarówno techniki wewnątrz- procesowe i tzw. „końca rury” mają wpływ na rodzaj oraz ilość produkowanych odpadów stałych i ciekłych (czasami jest to wpływ negatywny) jak również zmianę jakości ścieków.

Przetwarzane wody się oczyszczane są często w miejscowej oczyszczalni ścieków. Zrzut następuje wtedy zazwyczaj do miejskich oczyszczalni ścieków lub, jeśli ścieki oczyszczane są według odpowiednich standardów, bezpośrednio do wód powierzchniowych. To jest droga prowadząca do chronicznego zanieczyszczenia i może być wynikiem słabych procesów kontrolnych i/ lub brakiem odpowiedniej kontroli typu „końca rury”. Może być to spowodowane słabym niewłaściwym zarządzaniem lub brakiem inwestowania.

Chociaż przemysł poprawił się pod względem praktyki i infrastruktury na wielu płaszczyznach, w dalszym ciągu jest źródłem wielu poważnych wypadków szkodliwych dla środowiska [44, France, 2003]. We Francji w latach 1992- 2002, 1.2 % wszystkich wypadków związanych z zanieczyszczeniem wody przypisanych było temu właśnie sektorowi przemysłu, a 5% wypadków, których z trudem udało się uniknąć. [121, France, 2003]. Firma Thames Water w Zjednoczonym Królestwie określiła ten sektor jako wysoce zagrażający procesom związanym ze ściekami i zasobami wodnymi [Tempany,2002 #18]. Poszczególne czynniki obejmują utratę biologicznych procesów oczyszczania ścieków jak również niszczenie zasobów wody pitnej oraz ekosystemów wodnych.

Niewłaściwe sprzątanie lub wypadki przy obchodzeniu się i przechowywaniu roztworów łącznie z przechowywaniem kontenerów i zbiorników przeznaczonych do procesów, powodują silnie zanieczyszczające wycieki do wód powierzchniowych jak również zarówno chroniczne i silne zanieczyszczenia wód podziemnych i gleby. Wyciek z wsadów z użytych roztworów bez odpowiedniego oczyszczenia [113, Austria, 2003] lub przeciążający używane urządzenia, również jest przyczyną zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Przeciążenie może być spowodowane nieodpowiednio zaprojektowanymi lub przestarzałymi urządzeniami, wydajnością produkcji przekraczającą zaprojektowaną wydajność, zmianami w rodzaju procesu i/lub niewłaściwą kontrolą zużycia wody i materiałów w procesach. [158, Portugal, 2004].

Zużycie wody stanowi również istotną kwestię. Największa proporcja pobranej wody zużywana jest podczas płukania pomiędzy etapami procesu a następnie wydzielana. W niektórych zakładach znaczne ilości wody są używane przy chłodzeniu. Nieznaczne ilości wody mogą znajdować się w odpadach i są pewne straty w procesie parowania na skutek suszenia komponentów, gorących roztworów w otwartych zbiornikach oraz z niektórych procesów odzyskiwania. Pewna ilość wody jest używana w przeprowadzaniu świeżych roztworów (make up- przygotowanie); żywotność takich roztworów różni się w zależności od wykonywanych czynności i wydajności (np. zakładu)

### **1.4.3 Energia**

Elektryczność jest używana w reakcjach elektrolitycznych i innych reakcjach chemicznych (m.in. galwanizacja, anodyzacja). Elektryczność jest również używana do prowadzenia przetwórci oraz urządzeń takich jak: pompy, transportery, inne silniki, kompresory czy sprężarki. Może być również używana do dodatkowego ogrzewania wani (poprzez grzejniki nurkowe) jak również ogrzewanie wnętrza oraz oświetlenie w instalacji.

Podczas przejścia elektryczności z wysokiego na niskie napięcie dochodzi do strat przesyłania [111, ACEA, 2003]. Do strat energii może dochodzić również podczas ekstrakcji z więcej niż jednej fazy (energia reakcyjna) jak również zasilania prądem stałym linii do obróbki. Straty energii mają miejsce również w postaci ciepła kiedy prąd elektryczny jest przeprowadzany przez obróbkę roztworów: niektóre procesy są mniej energooszczędne niż inne.

Energia jest również zużywana podczas podnoszenia temperatury w procesie kąpieli, w suszeniu komponentów i podczas innych procesów ogrzewania. Straty występują w trakcie parowania oraz jako ciepło promieniowania z urządzeń. Niektóre procesy chemiczne wymagają więcej energii cieplnej niż pozostałe. Energia jest również wykorzystywana w osuszaniu materiału obrabianego lub substratu oraz w ekstrakcji oparów procesowych. [158, Portugal, 2004]

Ochładzanie może zużywać znaczne ilości wody w otwartym przepływie wody lub w niektórych chłodniach kominowych i elektryczność jest zużywana przez uszczelnione układy chłodnicze.

#### **1.4.4 Najważniejsze substancje**

Z uwagi na szeroki zakres procesów, ilość używanych substancji oraz emitowanych w przemyśle jest znaczna. Jednakże, większość instalacji użyje lub wygeneruje (nie wszystkie) niektóre z tych substancji [111, ACEA, 2003]. Tabela 1.4 przedstawia główne substancje oraz media, na które mogą mieć wpływ. Ponieważ większość substancji używanych jest w roztworach wodnych, pojawią się ścieki podprocesowych jak również w wyciekach i przeciekach wewnątrzzakładowych. Niewiele wiadomo na temat uszkodzeń/ nieszczelności produktów w procesach.

Główne rozważane substancje		Medium			
Uwaga: Rzadko się zdarza, żeby wszystkie substancje były użyte lub pojawiły się w jednej instalacji, ponieważ są zależne od procesu		Woda	Gleba	Powietrze	Inne kwestie do rozważenia
<b>Metale:</b>					Załącznik 8.1
Cynk		V	V		
Miedź		V	V		
Nikiel		V	V		Kwestie zdrowotne wynikające z użycia lub obecności w produktach
Chrom		V	V	V	Kwestie zdrowotne z użycia aerozoli roztworów Cr(VI)
Ołów		V	V		Pb i Cd należą w UE do zanieczyszczeń o priorytetowym znaczeniu
Kadm		V	V	V	
<b>Niemetale</b>					
Cyjanki		V	V	V	Toksyczne
Podchloryn		V		V	Obawa przed tworzeniem AOX z innymi substancjami, możliwe uwalnianie chloru w pewnych warunkach
AOX (adsorbowane organicznie związane chlorowce)		V	V		Mogą powstawać w pewnych procesach oczyszczania ścieków
<b>Surfaktanty</b>					
Środki rozpraszające, emulgatory, detergenty, środki nawilżające (w tym nonyl i inne alkilofenylo-etoksylaty, rozjaśniacze, PFOS (sulfonian perfluorooktanowy))		V			NPA (nonylofenylo eto ksylian) jest zabroniony. Kwestie dotyczące zdrowia i środowiska związane z PFOS, zobacz Załącznik 8.2
<b>Czynniki kompleksujące</b>					
EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy)		V			
Winian, EDDS, NTA (kwas nitrylotrioctowy), glikonian, Quadrole		V			
Ditionin sodu		V			Problemy z przechowywaniem
<b>Kwasy i zasady:</b>					
Chlorowodor, azotowy, siarkowy, fosforowy, fluorowodorowy, octowy		V	V	V	Kwaśne spaliny, w szczególności NO <sub>x</sub>
Wodorotlenki sodu i potasu, tlenek wapna		V	V	V	Pyły
<b>Inne jony:</b>		V	V		Lokalne kwestie środowiskowe
<b>Rozpuszczalniki:</b>					
Trichloroetylen (TRI)		V	V	V	Inne przepisy odnoszące się do
Tetrachloroetylen (PER)		V	V	V	

Trichlorotrifluoroetan (CFC-113)	V	V	V	emisji do powietrza
Chlorek metylenu	V	V	V	
<b>Gazy:</b>				
Chlor			V	Używane w obróbce cyjankowej
<b>Pyły</b>		V	V	Ze szlifowania taśmowego i polerowania
<b>Odpady</b>	V	V	V	

**Tabela 1.4: Najważniejsze substancje w sektorze i media potencjalnie afektowane.**

Problemy związane z wyciekami w procesach metali, cyjanków, surfaktantów, czynników kompleksujących, kwasów, zasad i ich soli mogą być rozwiązane poprzez procesy substytucyjne i/lub substancje chemiczne i kierowanie procesami oraz systemami płukania w celu zmniejszenia ilości substancji chemicznych odsączanych z roztworu na substratach poddawanych obróbce. Obróbka typu „końca rury” może być również zastosowana.

#### 1.4.4.1 Metale

Największy wpływ mają metale w postaci rozpuszczalnych soli. Metale są substancjami konserwatywnymi, to znaczy, że nie mogą być stworzone lub zniszczone: nie powstają ani nie ulegają zniszczeniu w wyniku procesów obróbki lub oczyszczania ścieków. Ich struktura/ forma może być zmieniona lub/i zarządzana/modelowana/formowana tak żeby nie mogły mieć dostępu do ścieżek środowiska, ale ich usuwanie oznacza, że metale w dalszym ciągu pozostają częścią środowiska.

Istnieją możliwości maksymalizacji ich wewnątrz procesowego odzysku oraz recyklingu jak również całkowitego odzysku. Mogą być również oddzielone w systemach typu „końca rury” do ścieków kanalizacyjnych. Metale nieusunięte ze ścieków kumulują się w osadzie pościelowym lub w wodnych ekosystemach.

Trasówki dla odcieków z oczyszczalni ścieków komunalnych we wszystkich krajach członkowskich oraz ściśle zależą od dopuszczalności/możliwości przyjęcia odcieków to rolniczych terenów gdzie zawartość metali jest kluczowym czynnikiem. Podczas, gdy wszystkie metale używane w trakcie obróbki powierzchniowej (wliczając substraty) mogą mieć przeciwne/niepomyślne/ niekorzystne efekty, zależnie od ich specjacji, sześć metali jest najczęściej branych pod uwagę ze względu na ich oddziaływanie na zdrowie i/lub środowisko: kadm, ołów, nikiel, chrom, miedź i cynk. [114, Belgium, 2003]. Decyzja Komisji [2, EC, 2000] wdrażająca wyszczególnienie emisji i źródeł/pochodzenia instalacji IPPC wymaga raportowania/ relacjonowania ilości emitowanych powyżej pewnych progów oraz sześciu wymienionych metali w kluczowych dyrektywach EU, PARCOM (obecnie OPSAR) [12, PARCOM, 1992] oraz czterech ograniczonych/wyszczególnionych dyrektywach dotyczących produktów. (zobacz Załącznik 8.1).

Toksyczne właściwości kadmu są powszechnie znane/ poznane i pierwiastek ten uznany jest za substancje groźne i priorytetowe zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną [93, EC, 2000]. Jednakże ma on pewne istotne właściwości w powierzchniowej obróbce (zobacz Sekcję 2.5.5) przy aplikacjach wymagających systemów bezpieczeństwa typu high fail-safe takich jak aeronautyczne i kosmiczne, nuklearne, górnictwie, oraz aplikacjach komunikacyjnych. Jego użycie jest więc ograniczone Dyrektywą dotyczącą Użycia i Marketingu zgodnie z dokonanymi poprawkami. [144, EC, 1976].

Kontrole te były przeprowadzane przez wiele lat i emisję kadmu zostały znacznie zmniejszone z przemysłu obróbki powierzchniowej. Chrom sześciowartościowy ma niekorzystny wpływ na zdrowie powodując podrażnienie skóry oraz błony śluzowej oraz niektóre nowotwory. Aerozole SA generowane z roztworów powstałych w wyniku galwanizacji przez wodorowe reakcje katodowe

(zobacz Sekcję 2.5.3).

Przepisy dotyczące bezpieczeństwa i higieny miejsca pracy zazwyczaj wymagają środków zapewniających maksymalną akceptowaną koncentrację (MAC), Sześciowartościowy chrom jest również rozpuszczalny w szerokim zakresie skali pH ze względu na wysoką toksyczność dla środowiska wodnego. Ze względu na swoją rozpuszczalność i skład chemiczny, na początku musi być zredukowany do trójwartościowego chromu przed strącaniem w oczyszczalniach ścieków. Ostatnie Dyrektywy [99, EC, 2000, EC, 2003 #98] ograniczają ilości sześciowartościowego chromu (ale nie metalu) w pewnych produktach obrabianych przez ten przemysł. Nikiel i jego sole mają niekorzystny wpływ na zdrowie: siarczan nikielu jest obecnie zakwalifikowany jako rakotwórczy<sup>3</sup> kategorii 3 [105, EC, 1967]. Aerosole i cząstki stałe unoszące się w powietrzu mogą powstać w wyniku galwanizacji i autokatalizy jak również z utrzymania zakładu przyrządzania roztworów. Tak jak poprzednio, przepisy dotyczące bezpieczeństwa i higieny miejsca pracy zazwyczaj wymagają środków zapewniających maksymalną akceptowaną koncentrację (MAC).

Nikiel i jego sole mogą spowodować alergiczne kontaktowe zapalenie skóry. Można uniknąć kontaktu przez stosowanie się do zasad bezpieczeństwa i higieny pracy.[144,EC, 1976, CETS, 2003 #115].

Ołów jest przedmiotem badań jeśli chodzi o substancje niebezpieczne i priorytetowe. Ostatnie Dyrektywy [99, EC, 2000, EC, 2003 #98] również ograniczają ilości ołowiu w pewnych produktach obrabianych przez ten przemysł.

#### **1.4.4.2 Cyjanki**

Cyjanki są powszechnie znanymi niebezpiecznymi substancjami, ale w dalszym ciągu niezbędnymi w obróbce powierzchniowej instalacji niektórych procesach. Poza naturalną toksycznością, w kwaśnych warunkach cyjanki wydzielają gaz cyjankowy. Cyjanki mogą powodować problemy związane z obróbką ścieków przez silne kompleksowanie niektórych metali, takich jak nikiel, który zakłóca utlenianie cyjanków oraz oddzielenie przez wytrącenie metalu(zobacz środki kaptujące, Sekcja 1.4.4.5). Zgodnie z rekomendacją PARCOM cyjanki powinny być zastąpione[12, PARCOM, 1992].

#### **1.4.4.3 Podchloryn, chlor i AOX**

Podchloryn i chlor wykorzystywane są do utleniania cyjanków w oczyszczalniach ścieków. Mogą reagować z organicznymi substancjami na skutek czego powstaje AOX (adsorbowalne organicznie związane chlorowce). [104, UBA, 2003] Podchloryn oznaczony został przez OSPAR jako substancja priorytetowa na zatrzymanie emisji [131, OSPAR, 2002]. Chlor jest jedynym gazem, który może być użyty w obróbce powierzchniowej instalacji dla utleniania cyjanków i nie jest stosowany na dużą skalę. Podchloryn może wydzielać/uwalniać chlor w niektórych warunkach, takich jak niskie pH.

#### **1.4.4.4 Środki powierzchniowo czynne**

Środki powierzchniowo czynne, są powszechnie stosowane w wielu procesach, takich jak odtłuszczenie, na mokrych powierzchniach oraz wspomagając inne procesy takie jak trawienie oraz jako rozjaśniacze promując odpowiednio podzieloną dyspozycję metali. Niektóre środki powierzchniowo czynne mają niską zdolność do rozkładu w systemach wodnych i produkty uboczne degradacji mogą mieć szkodliwe działanie. Nonyl phenyl ethoxylate (NPE) jest uważany za mającego zastosowanie w przemyśle. [38, Ullmann, 2002/3] Dla/ W związku z działaniem metalu od 17 stycznia 2005 [115, CETS, 2003], nonylofenol jest według OSPAR substancją chemicznymi priorytetową i zakazaną za wyjątkiem „kontrolowanych systemów gdzie płyn myjący jest recyklingowany lub spalany [30, EC, 2003]. PFOS (perfluorooctane sulphonate) ma szerokie zastosowanie jako piany i środek powierzchniowo czynny, szczególnie w zapobieganiu powstawania dymu/ mgiełki w sześciowartościowym chromie i zasadowych becyjankowych/ cynkowych

<sup>3</sup> R40: możliwe ryzyko nieodwracalnych skutków. R42/43; może powodować uczulenie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.

kapielach. Jednakże są one teraz przedmiotem badań/obserwacji (zobacz Załącznik 8.2, [109, DEFRA, 2004]) i OECD Task Force dotyczące istniejących substancji chemicznych zgodnie potwierdzają właściwości substancji :jest trwały, bioakumulacyjny i toksyczny.

#### **1.4.4.5 Środki kompleksujące**

Środki kompleksotwórcze [73, BSTSA, ] łącznie z cyjankami oraz EDTA retain metals jako kompleksy zapobiegają absorpcji metalu .Rozpuszczalne metale mogą być przenoszone przez układy/systemy oczyszczania ścieków i układach wodnych i kanalizacyjnych.

EDTA jest zarówno silnym środkiem kompleksującym oraz charakteryzuje się niską biodegradalnością. Nadmiar niezłożonego EDTA wprowadzonego do systemów wodnych może uwolnić metale z osadów o wysokim naładowaniu [22, Fraunhofer, 2002].

#### **1.4.4.6 Kwasy i alkalia**

Kwasy i alkalia mają powszechne zastosowanie w przemyśle chemicznym a ich wyciek bez neutralizacji może mieć wpływ na ścieki lub przyjmujące ciekłe wodne. Wycieki i przecieki mogą również zanieczyszczać glebę. Używane w gorących roztworach powstałe spaliny/ wyliewy mogą powodować problemy w zakładach pracy lub lokalnie ekstraktowane. Podchlor jest najczęściej używany jako kwas i jego opary/wyliewy mogą powodować korozję wewnątrz instalacji, uszkadzając panele kontrolne. Specyficzne problemy pojawiają się w przypadku kwasu azotowego, ponieważ może uwalniać NO<sub>x</sub> w razie kontaktu z metalami. Jest to kwestią związaną z lokalnym środowiskiem i higieną miejsca pracy, w związku z tym, że większość instalacji nie jest znacznymi emitarami NO<sub>x</sub>. Kwas siarkowy ma szerokie zastosowanie, szczególnie w anodowaniu. Jednakże, koncentracje są niższe niż poziom emisji spalin/oparów.

#### **1.4.4.7 Inne jony**

Chlorki, siarczany, fosforany i inne sole są koniecznymi/niezbędnymi anionami w obróbce roztworów i nie stanowią problemu po wprowadzeniu do komunalnych oczyszczalni ścieków. Jednakże, mogą czasami być przyczyną problemów zasolenia i fosforanów oraz azotanów. [121, France, 2003] i przyczyniać się do eutrofizacji, w szczególności po wprowadzeniu bezpośrednio do powierzchniowych wód.

#### **1.4.4.8 Rozpuszczalniki**

Rozpuszczalniki używane są przy odtłuszczeniu przychodzących komponentów. 1,1,1,-trójchloroetan był powszechnie stosowany, jednak obecnie jest wycofywany z powodu szkodliwego wpływu jaki ma na warstwę ozonową. Cięższe rozpuszczalniki trichloroetylen i tetrachydroetylen mogą powodować problemy takie jak kumulację lub wycieki z systemów kanalizacyjnych [70, Ellis, 2001]. To może powodować problemy z zachowaniem bezpieczeństwa i zdrowia pracowników oraz zanieczyszczenie wód podziemnych. Niehalogenowe rozpuszczalniki są również używane, ale mają mniejszy wpływ na środowisko. Dyrektywa dotycząca emisji rozpuszczalników [97, EC, 1999] kontroluje użycie i emisję LZO, a Dokument Referencyjny dotyczący obróbki powierzchniowej za pomocą rozpuszczalników (the STS BREF) rozpatruje najlepsze dostępne techniki (BAT) dla procesów opartych na rozpuszczalnikach. [90,EIPPCB,]. Organiczne rozpuszczalniki mają również wpływ na zdrowie i bezpieczeństwo a stopień i rodzaj kontroli zależy od substancji. [113, Austria, 2003].

#### **1.4.4.9 Pyły**

Pyły generowane są przy szlifowaniu taśmowym i polerowaniu, gdzie te czynności mają bezpośrednie zastosowanie. Zazwyczaj jest to mieszanina cząsteczek ściernych ze szlifowanej powierzchni. Mogą mieć wpływ na zdrowie i bezpieczeństwo w miejscu pracy, ale również mogą mieć szkodliwy wpływ na środowisko przy ekstrakcji do zewnętrznego otoczenia. Zebrane pyły wymagają usunięcia, tak jak

odpady i mogą być niebezpieczne.

#### **1.4.4.10 Odpady**

Wiele odpadów powstałych w procesach jest klasyfikowanych jako niebezpieczne [92, EC,

1991, 100, EC, 2000]. Przemysł produkuje około 3000000 ton niebezpiecznych odpadów w ciągu roku w Europie (około 16 ton na rok przypada na jedną instalację). Odpady płynne to zużyte roztwory procesowe, które nie mogą zostać oczyszczone lub odprowadzone, a odpady stałe to w dużej mierze osady z oczyszczalni i odpady z oczyszczania roztworów procesowych. Metale mogą być odzyskiwane zarówno z odpadów stałych i płynnych. Inne odpady stałe zawierają zepsuty sprzęt/urządzenia takie jak zawieszki (które mogą zawierać odnawialne materiały), opakowania na materiały obrabiane jak również użyte substancje chemiczne (zobacz Sekcję 2.13.2).

### **1.4.5 Inne emisje**

#### **1.4.5.1 Hałas**

Obróbka powierzchniowa nie jest głównym przemysłem emitującym hałas. Jednakże, niektóre czynności główne i pomocnicze mogą generować znaczny hałas. Mogą to być, pochodzące na przykład z rozładowywania metalowych komponentów ze stojaków, lub ciągły hałas pochodzący ze szlifowania taśmowego i polerowania lub wiatraków/wentylatorów i silników umieszczonych na zewnątrz.

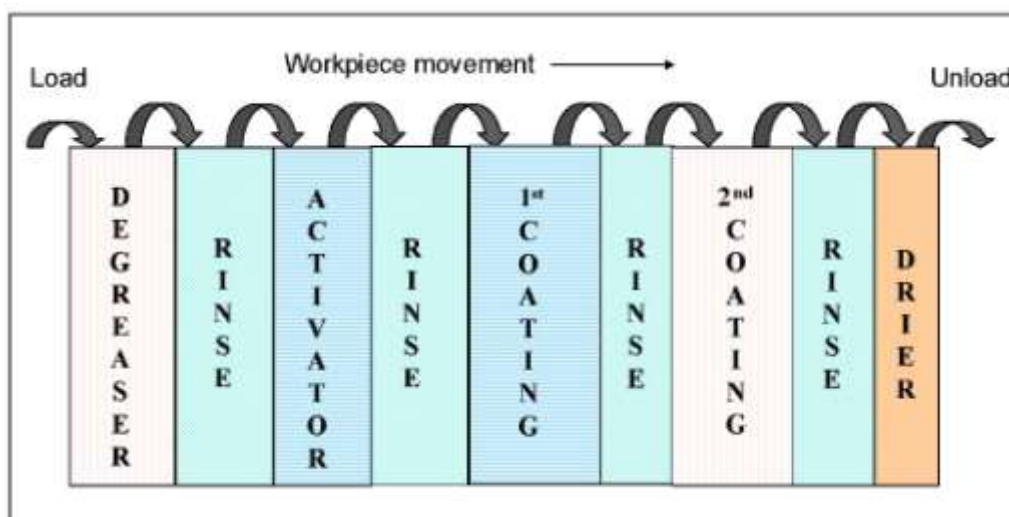
#### **1.4.5.2 Odory**

Podobnie jak w przypadku hałasu, odory nie należą do podstawowych emisji w tym przemyśle. Jednakże odory mogą być związane z niektórymi czynnościami, w szczególności kwaśnymi oparami i usuwaniem warstw metalu. Wpływ zależy od rodzaju i rozmiaru przeprowadzanej czynności/reakcji, projekt i działanie wszelkich systemów ekstrakcji (np. wysokości kominów) oraz sąsiedztwo receptorów, takich jak zabudowa.

## 2 STOSOWANE PROCESY I TECHNIKI

### Ogólny opis czynności

Powierzchniowa obróbka tworzyw sztucznych i metali opisana w niniejszym dokumencie jest oparta na procesach wodnych a instalacje przeprowadzają czynności sekwencyjnie zazwyczaj w liniach procesowych składających się z serii wanień lub czynności. Rysunek 2.1. przedstawia uproszczony procesowy przepływ pracy na typowej linii procesowej. Wszystkie linie (za wyjątkiem prostych linii fosforanowania żelaza, zobacz Sekcję 2.5.16) zawierają więcej niż jeden rodzaj obróbki lub czynności zazwyczaj z umieszczonymi pomiędzy sobą wannami. Niektóre czynności odbywają się bez użycia wody, takie jak suszenie, czy - w przypadku drukowanych obwodów -,wiercenie. Rozmiar pojedynczej wanny może wynosić od kilku litrów na pokrycie metalami szlachetnymi do 500 m<sup>3</sup> lub więcej dla niektórych instalacji obrabiających materiał w urządzeniach lotniczych. W przeszłości przemysł obróbki powierzchniowej charakteryzował się zużyciem znacznych objętości wody, widocznych podczas procesu na podłodze miejsca: obecnie: brak zastosowania [124, Germany, 2003] [111, ACEA, 2003].



Rysunek 2.1: Uproszczony diagram przebiegu produkcji

Powszechnie znaną cechą charakterystyczną instalacji wykonującej obróbkę powierzchniową jest duża liczba i złożone połączenie procesów, reakcji przeprowadzonych w instalacji, szczególnie w jednostkach produkcyjnych (jobbing shop), jak pokazano na Rysunku 2.2., jak również instalacji powstałych dla konkretnego celu. Rysunek 2.7 przedstawia sekcję przez typową obróbkę zawieszkową z wielokrotnymi procesami i czynnościami (warto zauważyć, że czynności nie są przeprowadzane w kolejności z powodu programowania transportowego) a Rysunek 4.33 przedstawia dwie wielkoseryjne linie zawieszkowe w instalacji. Rozmiar i złożoność instalacji, główne czynności, są ustalane przez:

- rodzaj przeprowadzanej obróbki powierzchniowej
- obowiązujące standardy jakości
- rodzaj, rozmiar i ilość materiału obrabianego (substratów)

· load – ładunek, workpiece movement – ruch przedmiotu; unload – rozładunek; degreaser – odtuszczacze; rinse – płukanie; activator – aktywator; coating – powlekanie; drier - suszarka



- system transport wymagany do materiału obrabianego

Wszystkie wyżej wymienione czynniki mają wpływ na zanieczyszczenie pochodzące z instalacji. Przed i po zakończeniu czynności opisanych powyżej, kolejne operacje mogą być przeprowadzane na materiale do obróbki takie jak: wyciskanie, formowanie, zaginanie, obciskanie, wiercenie, spawanie, lutowanie, etc. Te następujące po sobie operacje, razem z ostatecznym użyciem obrabianego produktu będą decydującymi czynnikami w ustaleniu specyfikacji i rodzaju stosowanej obróbki powierzchniowej. Produkcja obwodów drukowanych jest procesem najbardziej złożonym i może wymagać wykonania ponad 40 czynności.

## Rysunek 2.2: Przykład układu zakładu

Pomimo złożoności i zasięgu czynności opisanych w tym rozdziale, wszystkie materiały podlegające obróbce lub substraty przechodzą przez wspólną ścieżkę czynności, opisaną na Rysunku 2.3. Pierwszą czynnością jest dostawa i magazynowanie (Sekcja 2.1) przychodzącego materiału do obróbki,

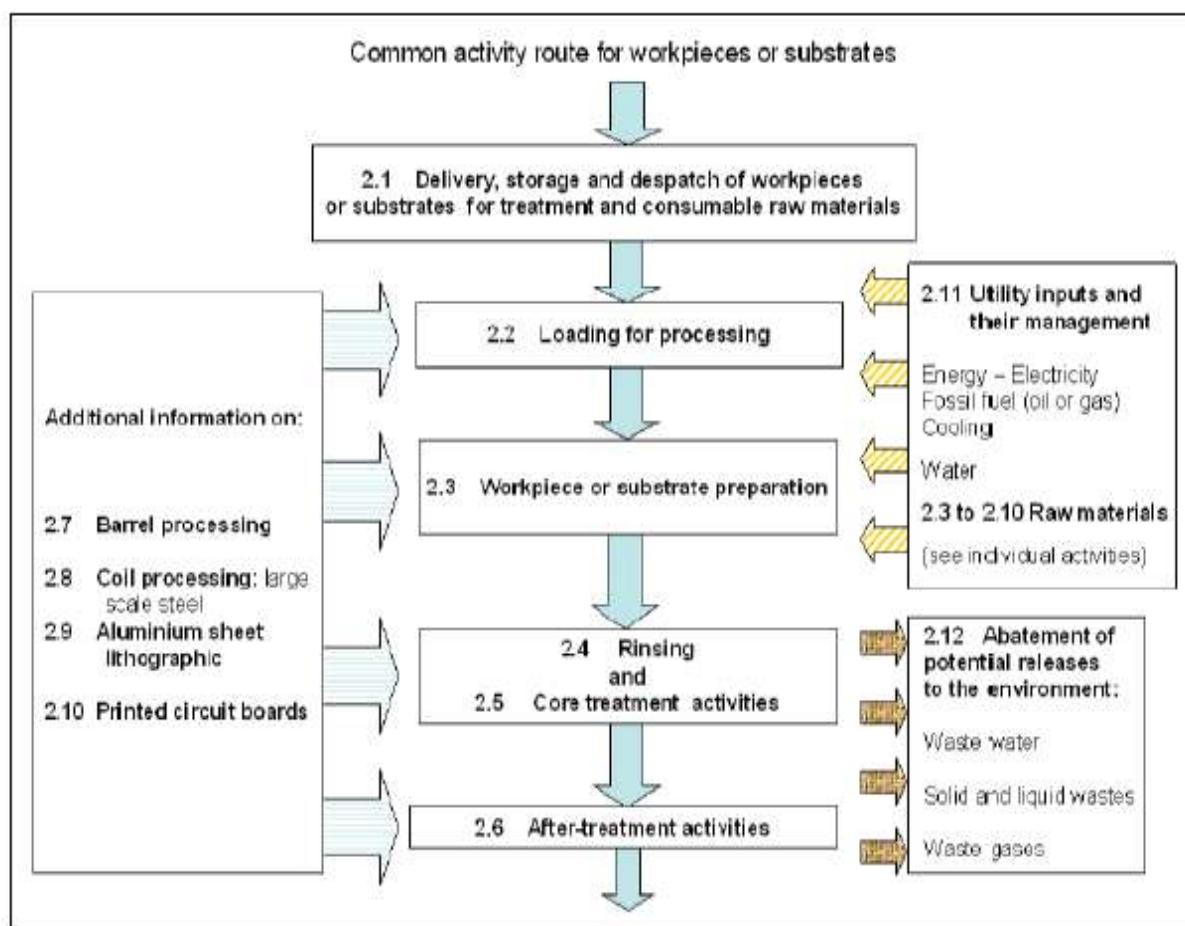
---

Automatic acid zinc jig line (26m) –automatyczna linia zawieszkowa kwaśnego cynku; Autom..... (12m) automatyczna linia zawieszkowa czarnego cynku; Incoming workpieces store- magazyn przychodzących materiałów do obróbki; Heater boiler- parownik; Manual copper Nd nickel...- linia powlekania ręcznego miedzi i niklu; Manual gold.....-linia ręcznego powlekania złota; cooling system – system chłodzenia; waste water treatment, rectifiers, control equipment - oczyszczanie ścieków, Prostowniki , sprzęt kontrolny; treated workpieces store – magazyn materiałów poddanych obróbce; automatic barrel phosphating line – automatyczna linia fosforatowania w bębnach; offices, laboratory and changing room – biura, laboratorium i przebieralnie; delivery -dostawa

substratów i surowców. Materiał obrabiany lub komponenty są załadowane na odpowiednie systemy transportu (zobacz Sekcje 2.2) przed wstępną obróbką, takie jak odtłuszczenie. Większość materiałów obrabianych lub substratów jest poddawanych więcej niż jednemu procesowi obróbki wstępnej (zobacz Sekcję 2.3) i niektóre z nich mogą być przeprowadzane przed załadowaniem na linie procesowe. Materiały obrabiane lub substraty są następnie poddawane powierzchniowej obróbce przeprowadzając jedną lub więcej czynności opisanych w głównych procesach. Płukanie, (zobacz Sekcję 2.4), jest zazwyczaj przeprowadzane pomiędzy poszczególnymi etapami procesu, niezależnie od tego czy są to czynności związane z obróbką wstępną czy głównymi procesami. Po obróbce następują takie procesy jak suszenie, (zobacz Sekcję 2.6), i materiały do obróbki czy substraty są przechowywane i eksportowane (opisano w Sekcji 2.1, razem z częściami wchodzącymi do obróbki).

Wszystkie procesy główne obróbki oraz inne czynności powstały dla linii zawieszkowych. Istotnie, linie zawieszkowe przeprowadzają największą ilość czynności. Procesy obróbki zostały dlatego zostały ogólnie opisane dla linii zawieszkowych. Specyficzne kwestie dla produkcji w bębnach i zwojach i obwody drukowane są opisane w następujący sposób: procesy w bębnach w sekcji 2.8., wielkoseryjna obróbka taśm stalowych w Sekcji 2.9, obróbka aluminiowych płyt litograficznych w Sekcji 2.10, i drukowane obwody w Sekcji 2.11.

Nakłady mediów – energii i wody – do instalacji obróbki powierzchniowej (opisane w Sekcji 3.2), jak również zastosowanie technik ochronnych w oczyszczaniu wody, odpadów i emisji powietrza (zobacz Sekcja 2.13).



**Rysunek 2.3: Typowe czynności dla materiałów do obróbki i substratów opisane w Rozdziale**

Common activity for workpieces- Typowa ścieżka postępowania dla materiału lub substratów; 2.1. Dostawa, magazynowanie i przesyłka materiałów do obróbki lub substratów oraz eksploatacyjnych surowców; 2.2 Załadowanie; 2.3 Przygotowanie obrabianego materiału lub

## Procesy elektrolityczne

Do przeprowadzenia procesu elektrolitycznego należy przygotować:

- roztwór z elektrolitów przewodzących prąd
- przynajmniej dwa przewody elektronowe (elektrody) oraz możliwość tworzenia obwodu
- prąd – zazwyczaj prąd stały (DC), chociaż napięcie może przyjmować wartości naprzemienne (AC) lub stałe (DC) w specjalnych przypadkach.

Do procesów elektrolitycznych niezbędny jest elektrolit w celu stworzenia elektrycznego obwodu pomiędzy elektrodami. Kiedy elektrody podłączone są do źródła prądu stałego (DC), jedna elektroda, katoda, staje się naładowana ujemnie ( $-Ve$ ), a anoda dodatnio ( $Ve+$ )

Jony dodatnie (kationy) w elektrolicie przesuują się w kierunku katody a jony o ujemnym ładunku (aniony) w kierunku anody. Migracja jonów w elektrolicie stanowi przepływ prądu elektrycznego w tej części obwodu. Przemieszczenie elektronów do anody poprzez okablowanie/installację elektryczną oraz przez zasilanie prądem elektrycznym (dostarczany przez prostownik) a następnie z powrotem do katody stanowi przepływ prądu w obiegu zewnętrznym. Zatem elektroliza przetwarza energię elektryczną w energię chemiczną. [11, Tempny, 2002, 34, Brett, 2002, 35, Columbia, 2002, 36, IUPAC, 1997].

Energia chemiczna w reakcjach elektrolitycznych związana jest ze zmianami w stopniu utlenienia w części obiegu ( w elektrolicie, w anodach lub granicy międzyfazowej) i może być przedstawiona/ występować następujących postaciach:

- rozpuszczanie jonów metali w elektrolicie
- depozyt metalu z elektrolitu
- niektóre warstwy konwersyjne, np. powstałe na skutek anodowania, zmieniają stopień utleniania na powierzchni anody (zobacz Sekcję 2.5.13)
- wydzielanie gazów, w obwodach omówionych tu wodór oraz/lub tlen są gazami zazwyczaj wydzielanymi.

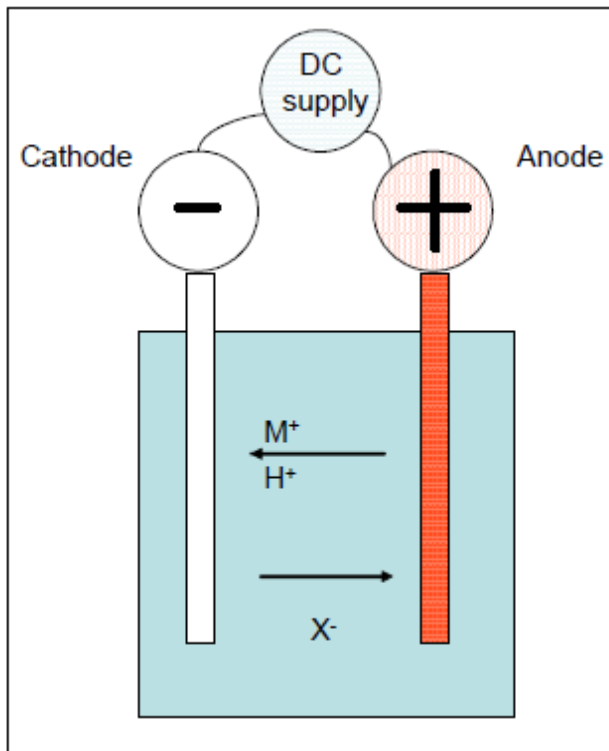
## Komórki elektrolityczne i reakcje

Kiedy materiał obrabiany lub substrat jest podłączony do obwodu w ogniwie galwanicznym, kationy (na przykład  $M^+$  and  $H^+$ ) przemieszczają się w kierunku katody ( $-ve$ ). Metal jest odkładany, podczas gdy wodór jest generowany w ramach drugiej reakcji katodowej. Aniony (np.  $Cl^-$ ) przemieszczają się w kierunku anody ( $+ve$ ) [118, ESTAL, 2003, Ireland, 2003 #125].

Posłużmy się prostym przykładem, założmy, że  $M$  jest metalem galwanizowanym i  $X$  jest anionem w roztworze:

---

substratu; 2.4 Płukanie i 2.5 Główne czynności podczas obróbki; 2.6 Obróbka następcza; Additional information- Dodatkowe informacje; 2.7 Przetwarzanie w bębnoch; 2.8 Przetwarzanie w zwojach; 2.9 Aluminiowe płyt litograficznych; 2.10 Obwody drukowane; 2.11 Media i ich zarządzanie; Energy- elektryczność; Fossil fuel (oil or gas) - Paliwo kopalne (olej lub gaz); cooling – Ochłodzenie; Water – Woda; 2.3 do 2.10 Surowce ( zobacz poszczególne czynności); 2.12 Walka z potencjalnymi uwolnieniami do środowiska: Ścieki; Odpady stałe i płynne; Spaliny



- W kwaśnym roztworze:

Reakcja anodowa:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow + 4\text{e}^-$       Elektroliza wody

Reakcja katodowa:  $\text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M}\downarrow$       Redukcja na metal
- W roztworze zasadowym:

Reakcja anodowa:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Reakcja katodowa:  $\text{M}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{M}\downarrow$

Wybór, budowa i rozmiar komponentów drugiej linii oraz powiązanych czynności zależy od wyboru komórki elektrolitycznej i jej komponentów. Wybór komórki elektrolitycznej zależy od:

- zastosowania przemysłowego zgodnie z zamierzeniem producenta
- rodzaju i grubość powłoki (depozyt i/lub konwersja) i przepustowości wymaganej
- rodzaju substratu (materiału obrabianego)
- rodzaju wymaganego transportu: zawieszki, bębny lub zwoje,

Komórki elektrolityczne mogą być zaklasyfikowane ze względu na funkcję za pomocą czterech głównych parametrów:

---

• Cathode – Katoda; DC supply - Zasilanie prądem stałym; Anode - Anoda

- geometria komórek elektrolitycznych
- gęstość prądu elektrycznego
- rodzaje kąpeli elektrolitycznych (poniżej opisane dla każdego procesu)
- typy anod

Istnieją dwie rodziny anod:

- rozpuszczalne anody posiadające dwie funkcje: dostarczenie jonów metali do kąpeli elektrolitowej oraz przesunięcie jonów dodatnich w stronę substratu (stworzenie anody). Anody są zużyte podczas procesu i wymagają regularnej wymiany, aby zachować/ utrzymać moc roztworu. Umieszczone są one na podtrzymującej szynie, doprowadzającej do nich prąd.
- nierozpuszczalne anody posiadające tylko jedną funkcję przesunięcie dodatnich jonów w kierunku taśmy stalowej (katoda) w reakcji roztworu. Są one używane/ stosowane w procesach elektrochemicznych gdzie materiał anodowy nie bierze udziału, takie jak odtłuszczanie elektrolityczne. Tam gdzie zachodzi depozycja materiału, moc roztworu w procesie jest trzymana/zachowana poprzez takie dodatki jak tworzenie często z oddzielnego zbiornika zasilającego, np. zbiornika do rozpuszczania cynku.

## 2.1 Dostawa i magazynowanie – części do obróbki i surowce

### 2.1.1 Części i substraty wchodzące do obróbki

Materiał do obróbki i/lub substrat dostarczane są w różny sposób, zależnie od rozmiaru, materiału substratu, jakości i kosztu i w zależności od tego czy przeznaczone są obróbki wewnątrz pomieszczenia czy transportu do innego miejsca lub podwykonawcy. Obróbka zawieszkowa jest kosztowna i materiały do obróbki mogą być pakowane masowo na regałach w przypadku tanich stalowych komponentów, ale są ostrożniej pakowane w przypadku bardziej wartościowych materiałów: od podziału na warstwy z zastosowaniem między warstwową ochrony (w celu uniknięcia fizycznej szkody lub/ i korozji) do komponentów o wysokiej wartości takich jak skrzydła samolotu ze stopu aluminium oddzielnie zapakowane w solidnych pudełkach/opakowaniach. Automatyczne urządzenia transportowane są pojedynczo przed i w trakcie procesu na dużych zawieszkach (lub ślizgach) (zobacz Rysunek 2.4 [111, ACEA, 2003]. Obsługa obrabianych materiałów może być mechaniczna lub ręczna. Bęben do galwanizacji jest zazwyczaj tani, gdy jakość obróbki wykończenia nie jest najbardziej istotna i gdy substrat jest solidny, wówczas materiały do obróbki są transportowane luzem w regałach i często opróżniane mechanicznie. W przypadku zwojów, zewnętrzne górne warstwy ochraniają resztę zwoju. Podczas, gdy małe zwoje (proces reel-to-reel) mogą być przenoszone ręcznie, wieloseryjne zwoje (z powodu ich wagi) wymagają specjalistycznego sprzętu, takiego jak urządzenia do flotacji powietrznej, czy suwnice.

### Kwestie środowiskowe

Ilość i rodzaj opakowań stosowanych oraz minimalizacja strat w materiałach poprzez zniszczenie materiału obrabianego czy substratu.



**Rysunek 2.4: Urządzenie automatyczne poddawane natryskowej obróbce wstępnej (spray pre-treatment) [ACEA]**

### **2.1.2 Zużywalne surowce**

Wkład surowca różni się w zależności od instalacji i zależy od składu chemicznego poszczególnych procesów oraz używanych materiałów obrabianych oraz substratów (ich stanu), kształtów i wydajności/przepustowości powierzchni. Większe powierzchnie otrzymają niektóre płynne substancje chemiczne masowo cysternami, większość zakładów IPPC otrzyma przynajmniej niektóre substancje w DPPL (pojemniki wielkogabarytowe) oraz wszystkie otrzymają płyny w rozmiarach od 2.5 do 210° litrów. Masowe magazynowanie płynów odbywa się w masowych zbiornikach lub w kontenerach DPPL, przechowując małe ilości „jako dostarczone” i używane z kontenerów dostawczych.

Dostawy wielkoseryjnych ciał stałych mogą odbywać się za pomocą cystern, ale częściej wykorzystywane są duże worki. Najczęściej 25 kilogramowe worki, torby, bębny, i inne kontenery łącznie z jednorazowymi opakowaniami używane są do proszków, granulatów, i płatów. Masowe magazynowanie ciał stałych może odbywać się w silosach. Inne ciała stałe przechowywane są w kontenerach, w których zostały dostarczone. [111, ACEA, 2003].

Metale do depozycji są zazwyczaj dostarczane jako pręty anodowe lub kule lub jako sole (zobacz ciała stałe, powyżej) ale mogą być w rozwiązaniach autorskich dla obróbki chemicznej (razem z procesami autokatalitycznymi) lub platerowanie metalami szlachetnymi.

Mniejsze ilości substancji chemicznych używane są w laboratoriach i przy uzupełnianiu kosztownych składników, takich jak roztwory złota lub niektóre śladowe ilości komponentów roztworów.

Największa ilość substancji chemicznych w instalacji jest zazwyczaj przechowywana w użyciu w wannach linii procesowej i skład tych substancji, zużycie substancji w utrzymaniu roztworów i kwestie wycieków są analogiczne do tych dla przychodzących surowców.

Opis magazynowania i obsługa substancji chemicznych jest podana w związku z dokumentem referencyjnym na BAT dotyczących emisji z magazynu. [23, EIPPCB, 2002].

## **Kwestie środowiskowe**

Zapobieganie nieplanowanych emisji na powierzchni lub wód gruntowych i gleby.

## **2.2 Techniki transportu i załadowania części do obróbki**

Kiedy materiały obrabiane są w odpowiednim stanie dla głównych procesów obróbki, załadowywane są dla procesów używających trzech rodzajów transportu opisanych poniżej: [104, UBA, 2003]

- zawieszki lub stojaki - ramy przenoszące materiały do obróbki pojedynczo lub w grupach
- bębny –plastikowe cylindry mieszczące wiele materiałów obrabianych
- zwoje –zwoje lub szpule/rolki substratów działające regularnie

W ograniczonej liczbie przypadków, komponenty są obrabiane na miejscu (zobacz szrotka do pokrywania galwanicznego i anodowanie, poniżej)

### **Zawieszki lub stojaki**

Zawieszki (znane jako stojaki lub ramy) zapewniają zarówno fizyczne wsparcie w obsłudze w czasie procesu jak i kontakt elektryczny kiedy jest konieczny w czasie elektrolizy. Zawieszki mogą być użyte dla wszystkich rozmiarów komponentów: od małych, np. biżuterii oraz małe precyzyjnie skonstruowane komponenty, do dużych instalacji obsługujących części samolotów i urządzeń automatycznych (zobacz Rysunek 2.4). Małe komponenty są zabezpieczone ręką na zawieszkach, zaciśnięte na szczytach do sprężyn tworząc część zawieszki lub umocowane za pomocą miedzianego drutu: oba układy przewodzą prąd w procesach elektrolitycznych. Zawieszki są zawieszane na trawersach: te urządzenia używane są zarówno do przemieszczania zawieszek w czasie poszczególnych etapów procesu i (tam, gdzie procesy zależą od prądu elektrycznego) do przewodzenia elektrycznego prądu do zawieszki [128, Portugal, 2003].

Tam, gdzie prąd jest doprowadzony trawersy wymagają dobrego elektrycznego styku: na przykład, zawieszki są zawieszane w każdej wannie ze zbierakami w kształcie litery U- lub V-. Dla bardzo dużych komponentów, zawieszka może być dużą platformą lub ramą bez oddzielnego trawersu i łączniki elektryczne są dołączone do zawieszki, tam gdzie jest to konieczne.

Rysunek 2.5 przedstawia wykończone platerowane złotem komponenty wyladowywane z zawieszek za pomocą zaworu sprężynowego, wizualnie sprawdzonego i umieszczony w specjalistycznych plastikowych tacach. Na trawersach znajdują się dwie zawieszki.

Trawersy mogą być przesuwane za pomocą dwóch mechanizmów:

- transporterów, które są dźwigami przemieszczającymi się na szynach na długości linii procesowej. To jest najbardziej elastyczny rodzaj systemu i może być zaprogramowany dla różnego rodzaju wykończeń, o różnym czasie leżakowania w różnych wannach lub obsługiwany ręcznie
- belki, gdzie trawersy wiszą na belce, belka porusza się w górę i w dół z przerwami. W pozycji górnej, trawersy przesunięte są w kierunku następnej wanny. Jednakże jedynym

sposobem zmiany czasu procesu w różnych wannach jest zmiana długości zbiornika.

W liniach procesowych o niskiej przepustowości lub małych komponentach, mocowania mogą również być obsługiwane ręcznie. Duże, pojedyncze komponenty, takie jak części samolotów lub urządzenia automatyczne, mogą być poruszane za pomocą systemów przenośnikowych lub zawieszanych transporterach.



**Rysunek 2.5: Umieszczanie w ramie: rozładunek gotowych komponentów/ Zawieszki lub stojaki: wypakunek skończonych komponentów**

**Graingorge S.A., France and Agence de l'eau Seine-Normandie**

### **Beczki**

Linie beczkowe wydają się być stosowane do prac o dużej objętości i niskim koszcie takich jak śruby i nakrętki i mogą osiągnąć wykończenia jedynie o niższej jakości, niż przyrządy technologiczne. Beczki są zazwyczaj sześciokątnymi lub ośmiokątnymi beczkami z tworzywa sztucznego, z wieloma otworami w długich panelach, które umożliwiają dostęp dla płynów procesowych. Beczki są zwykle przenoszone przez system transporterów, chociaż w przypadku bardzo małych elementów (takich jak styki, które są pozłacane) małe jednostki beczkowe mogą być przenoszone ręcznie. Są one ładowane z palet komponentów. Zazwyczaj przedmioty są opróżniane z palet na podłogę, a beczki są następnie ładowane ręcznie za pomocą łopaty. W przypadków działań związanych z beczkami na dużą skalę mogą ze zostać zastosowana mechaniczna ładowarka lub system zmechanizowany. Beczka wisi na pomoście wiszącym, który przenosi prąd do odpowiednich zbiorników procesowych. Wrzeczono beczki przenosi prąd do elastycznej elektrody, która wciąga beczkę ze środkowego wrzeczona i przenosi prąd do załadowanych składników w odpowiednich zbiornikach procesowych. Beczka jest stale obracana, zazwyczaj za pomocą mechanizmu napędowego na boku. Prąd jest następnie przekazywany poprzez elastyczną anodę obojętną, która wciąga obracającą się beczkę, a prąd jest przeprowadzony przez przedmioty będące w kontakcie.

### **Cewki stalowe**

Cewkami mogą być 32 tonowe zwoje stali o szerokości do 2080 mm [119, Eurofer, 2003]. Kręgi mogą być ładowane w wejściowej sekcji załadunkowej oraz zespawane na końcu poprzedniego kręgu, patrz



## Sekcja 2.9.

### **Cewki aluminiowe**

Cewki aluminiowe do około 25 ton o szerokości do 2200 mm oraz o grubości około 3 mm są przetwarzane [118, ESTAL, 2003].

### **Płytki obwodu drukowanego**

Transport płyt może się różnić podczas produkcji, są one przenoszone zarówno jako pojedyncze płyty na rolkach w niektórych częściach linii technologicznych oraz w innych częściach są one przenoszone w zestawach na osadzarkach.

### **Galwaniczne pokrywanie szczotkowe i utlenianie anodowe**

Jest to specjalistyczna technika, opracowana dla selektywnego powlekania przy użyciu przenośnego sprzętu i anod otoczonych materiałem pochłaniającym, które nie wymagają zanurzenia części. Metoda nie jest powszechnie stosowana do produkcji, ale renowacji części zużytych lub uszkodzonych, np. duże wałki drukarskie, duże łożyska, części wojskowe i lotnicze, posągi i inne części, które są zbyt duże, aby przetworzyć je za pomocą technik zanurzeniowych. [38, Ullmann, 2002/3]

## **2.3 Obróbka Mechanizmu i podłoża**

Materiały do obróbki lub substraty poddawane powierzchniowej muszą być czyste od pyłów, opiłków i zalewki jak również wolne od korozji oraz tłuszczu, aby umożliwić jednolite zastosowanie i trwałe przyleganie obróbki powierzchniowej. Wiele materiałów lub substratów jest naoliwianych, aby zapobiec korozji podczas transportu lub z poprzednich operacji takich jak tłoczenie.

Zazwyczaj (ale nie koniecznie) materiały do obróbki wymagają pełnego wygładzenia potrzebnego do wyprodukowania wysokiej jakości obróbki końcowej. Częściowe przygotowanie materiałów obrabianych może być przeprowadzana na stronie, w miejscu, gdzie są produkowane, ale czynności te są również przeprowadzane w instalacji obróbki powierzchniowej. [6, IHOBE, 1997].

Czynności przygotowujące zwoje stalowe oraz przewody poprzedzające obróbkę powierzchniową w liniach obróbki w zwojach są opisane w BREFACH dotyczących przemysłu przetwarzania stopów żelaza [86, EIPPCB, ].

Podczas gdy praktycznie wszystkie linie procesowe zawierają czyszczenie i odtłuszczenie, gdzie komponenty są silnie naoliwione, lub przygotowanie powierzchni jest decydujące, może okazać się konieczne uzupełnienie tych czynności dodatkowym etapem odtłuszczenia wstępnego. [104, UBA, 2003]

Czynności wchodzące w skład obróbki wstępnej nie tylko usuwają tłuszcze i olej, ale usuwają tlenki i zapewniają powierzchnie aktywnie chemiczne dla dalszej obróbki [7. 3, BSTSA, ].

### **Ogólne zagadnienia środowiskowe**

Jeśli czyszczenie jest oddzielną czynnością względem głównych procesów, dodatkowe czynności (takie jak opróżnianie kontenerów, itd.) może zwiększyć dodatkowy hałas [73, BSTSA, ].

## 2.3.1 Mechaniczna obróbka wstępna

### 2.3.1.1 Szlifowanie taśmowe i polerowanie

Mechaniczne polerowanie produkuje amorficzną powierzchnię pod wpływem ciśnienia i wysokich lokalnych temperatur [121, France, 2003, Finland, 2003 #120].

Pojedyncze komponenty są szlifowane przy użyciu trących pasków a następnie polerowane pastą nakładaną na materiałowe szmatki, które usuwają drobne niedoskonałości oraz pozostawiają wypolerowane wykończenie. Czynności te przeprowadzane są rzadziej ponieważ nowoczesne techniki produkcyjne wytwarzają bardziej zaawansowane technicznie komponenty niż w przeszłości lub używają alternatywnych materiałów takich jak tworzywa sztuczne, które mogą być precyzyjnie ukształtowane.

Tam gdzie jest duża liczba materiałów do obróbki, szlifowanie i polerowanie są zazwyczaj zautomatyzowane.



**Rysunek 2.6. Szlifowanie**

**Producmetal S.A., France and Agence de l'eau Seine-Normandie**

#### **Zagadnienia środowiskowe**

Hałas i pył są związane z tą czynnością.

Odpady mogą być niebezpieczne w zależności od substratu.

### 2.3.1.2 Oczyszczanie strumieniowo ścierne

Tradycyjnie używa się piasku lub żwiru, ale można użyć delikatniejszych i cieńszych materiałów ściernych, takich jak skorupy orzechów ziemnych. Techniki te mogą być używane, aby zredukować naprężenie powierzchni materiałów do obróbki.

## **Zagadnienia środowiskowe**

Hałas i pył są związane z tą czynnością.

Oczyszczanie strumieniowo ściernie produkuje odpady stałe. Zawierając metale nieżelazne, odpady (mieszanka materiałów ściernych i zeszlifowanych materiałów pochodzących z metali ) mogą być niebezpieczne [113, Austria, 2003].

### **2.3.1.3 Stępanie ostrych krawędzi i bębnowanie**

Stosowane do mniejszych, produkowanych masowo komponentów często pociąga za sobą bębnowanie. Materiały do obróbki są pomieszane z kamieniami ściernymi oraz bębnowane lub poddawane wibracji przez kilku godzin. [73, BSTSA,]. Techniki te mogą być używane w środowisku wodnym z chemicznymi dodatkami do czyszczenia, stępania i do kąpieli piklującej .

## **Zagadnienia środowiskowe**

Hałas i pył/kurz są związane z tą czynnością.

Odpady generowane bezpośrednio może być zanieczyszczone olejami, surfaktantami i cząstkami ściierającymi, szczególnie wibracyjne zakończenia [73, BSTSA, ].

Używane w systemach wodnych, ścieki mogą wymagać specyficznej obróbki, aby wyeliminować metale z roztworu i COD. Ścieki ten jest często przetwarzany po wirowaniu, prostej filtracji oraz ultrafiltracji.

Pozostałości z obróbki mogą być obrabiane poza miejscem pracy w odpowiedniej oczyszczalni odpadów lub w miejscu pracy w fizyczno- chemicznej oczyszczalni. Pozostałości mogą być niebezpiecznymi odpadami. [121, France, 2003].

### **2.3.2 Elektrolityczne i chemiczne polerowanie**

Tak jak mechaniczne metody, elektrolityczne i chemiczne procesy są stosowane w produkcji gładkich, jasnych powierzchni. Choć ich funkcja w przemyśle jest podobna, zasada według której polerowanie jest przeprowadzane jest bardzo różne. Podczas, gdy mechaniczne polerowanie produkuje amorficzną powierzchnię pod wpływem ciśnienia i wysokich lokalnych temperatur, chemiczne i elektrolityczne polerowania są selektywnymi procesami rozpuszczania, gdzie wysokie punkty chropowatych powierzchni są rozpuszczane szybciej niż zagłębienia. Potencjalne korzyści tych metod są następujące: [118, ESTAL, 2003, Finland, 2003 #120, P G Sheasby, 2002 #132]:

- będąc podobnymi w operacji do procesów anodowania i galwanizacji, mogą stosowane razem w tej samej produkcyjnej linii ze znaczną redukcją w oczyszczalni i uproszczonej kontroli, podczas gdy polerowanie mechaniczne może być często całkowicie
- są one odpowiednie dla obróbki towaru i koszty pracy są znacznie niższe, w szczególności komponentów niepasujących do automatycznych maszyn polerujących
- powierzchnia jest czysta i daje lepsze dalsze przyleganie dapozytu jak również wysoką odporność
- odbicie i kolor są często lepsze, brak też tendencji do „rozprzestrzeniania”

## Ogólne kwestie środowiskowe

Niektóre z substancji chemicznych użyte w procesie galwanizacji są toksyczne i powinno być to brane pod uwagę zarówno w miejscu pracy i podczas usuwania zużytych kąpielii dla składników zawierających chrom, patrz Sekcję 1.4.4.1 dla efektów zdrowotnych oraz Sekcję 2.5.3 i dla ogólnych kwestii środowiskowych.

Zużyte elektrolity oraz kwasy mają niskie pH oraz wysoką koncentrację rozpuszczonych metali włączając chrom i nikiel oraz mogą wymagać obróbki przed usunięciem jako eluat (zobacz Sekcję 4.16.2). Alternatywnie, zużyte elektrolity mogą być traktowane jako niebezpieczne odpady. Elektrolity dla stali nierdzewnej maleją w związku z nadmiarem żelaza w roztworze. [73, BSTSA, ].

Wody wypłukujące mogą również wymagać obróbki z tych samych powodów.

Kwaśne opary, w szczególności te zawierające sześciowartościowy chrom, może wymagać ekstrakcji oraz obróbki. Tam gdzie wykorzystywany jest kwas azotowy, „air scrubber” może być używany do usunięcia tlenu azotu (NO<sub>x</sub>).

W przeciwieństwie do procesów polerowania, procesom tym nie towarzyszy powstawanie hałasu i pyłu.

### 2.3.2.1 Elektropolerowanie

Elektropolerowanie jest powszechnie używaną elektrochemiczną metodą dla wygładzania, polerowania, szlifowania oraz czyszczenia różnych metali, zazwyczaj stali, stali nierdzewnej, miedzi oraz jej stopów i aluminium i jego stopów. Ma szerokie zastosowanie w wyposażeniu spożywczym, sprzęcie szpitalnym (chirurgicznym) oraz implantach, przemyśle farmaceutycznym, papierniczym, oraz przemyśle spożywczym jak i w automatycznym i w architekturze. Elektropolerowanie usuwa elektrolitycznie powłokę powierzchniową i jest często używana w sytuacji gdzie bardzo gładkie i jasne wykończenia są wymagane.

W galwanizacji, materiał obrabiany (anoda) jest zanurzany w elektrolicie i prąd elektryczny (zazwyczaj DC) przechodzi przez materiał obróbkowy i katodę. Materiał obróbkowy jest polaryzowany i jony metalu zaczynają dyfundować do katody i metal jest usuwany z anody. Reakcja może być kontrolowana poprzez dostosowanie kąpielii i parametrów procesu oraz poprzez wybranie metalu lub stopu do elektropolerowania

W tych procesach, używane są różne elektrolity. Elektrolity są zazwyczaj mieszaninami różnych kwasów (kwasu siarkowego, kwasu chromowego, kwasu cytrynowego i/lub kwasu fosforowego) i czasami organicznych składników (takich jak gliceryna lub diethyleneglycolmonobutylether) są dodane.

[133, Hensel, 2002, 134, CEN/BSI, 1997, 135, Swain, 1996, 136, Webber and Nathan,

2000], [137, ISO/BSI, 2000]

### Kwestie środowiskowe i inne

Podczas elektropolerowania stali nierdzewnej, powstaje wodór, który miesza się z tlenem na powierzchni roztworu. W przypadku potraktowania iskrą, może spowodować eksplozję. Dlatego też warto usunąć/ dokonać ekstrakcji gazów powstających na wierzchu roztworu. Jest to bardzo ważne podczas procesów na wewnętrznej powierzchni zamkniętych naczyń, w przeciwnym razie może dojść

do poważnych, a nawet śmiertelnych obrażeń.

Powtarzający się hałas tego rodzaju może mieć wpływ poza parametrem instalacji (perimeter) (jak również stanowić problem zdrowotny)

### **2.3.2.2 Elektropolowanie z wyladowaniami elektrycznymi (polerowanie plazmowo-elektrolityczne)**

Polerowanie plazmowo-elektrolityczne jest alternatywną metodą dla niektórych zastosowań. Proces różni się od konwencjonalnego elektropolowania głównie z uwagi na swoje elektrolity i użyte parametry procesu. Zamiast mieszaniny kwasów, te elektrolity są roztworami różnych soli i o wiele przyjaźniejsze dla pracowników i środowiska. W tym procesie, użyty potencjał elektryczny pomiędzy anodą i katodą wynosi pomiędzy 200 – 400 V DC w zależności od roztworu i temperatury (40 –95 °C).

Ten sam proces może być użyty również dla utleniania plazmowo-elektrolityczne w celu uzyskania twardych powłok ceramicznych tlenkowych.

### **2.3.2.3 Elektrolityczne i chemiczne polerowanie**

Wyróżniamy dwa rodzaje procesów przemysłowego elektrolitycznego i chemicznego polerowania dla aluminium:

- procesy mające na celu zastąpienie lub ograniczenie polerowania mechanicznego; zapewniają one gładką, jasną, chociaż nie „lustrzaną”, wykończenie i charakteryzuje się wysokimi wskaźnikami rozpuszczania (pomiędzy 2.5 i 5.0  $\mu\text{m}$  na minutę). W większości wypadków, najlepsze rezultaty uzyskiwane są na wysoce czystym aluminium lub jego stopach, ale niektóre procesy mogą być przeprowadzane na opartych na czystości handlowej, wytwarzając odpowiednio niższy stopień wykończenia
- procesy przeprowadzane po polerowaniu mechanicznym. Te procesy mają niski wskaźnik ataku i są przeprowadzane na reflektorach aluminium i innych komponentach, które wymagają wyższego odbicia geometrycznego lustrzanego niż uzyskiwanego tylko przez mechaniczne metody. Ich użycie jest ogólnie ograniczone do materiałów o wysokiej czystości, ponieważ odbicie spada gwałtownie gdyż ilość składników drugiej fazy wzrasta.

Gorące, wysoce skoncentrowane mieszaniny kwasów są zazwyczaj użyte, w szczególności kwas fosforowy i czasami kwas azotowego. Temperatura wynosi  $>80$  °C.

### **2.3.3 Odtłuszczenie rozpuszczalnikowe**

Odtłuszczenie rozpuszczalnikowe przeprowadzane jest zazwyczaj z zastosowaniem chlorowanych węglowodorów (CHC), alkoholi, terpenów, ketonów, benzyny lądowej lub węglowodorów [90, EIPPCB, 104, UBA, 2003], [73, BSTSA, ].

CHC są użyte z uwagi na ich skuteczność czyszczenia oraz uniwersalne zastosowanie, jak również szybkość wysychania i niepalności, ale ich użycie jest ograniczone środowiskowe i zdrowotne przepisy prawne. Wszystkie rozpuszczalniki wpływają na centralny układ nerwowy i wystawianie się na ich wpływ powinno być kontrolowane. (patrz kwestie środowiskowe poniżej) [73, BSTSA, , 90, EIPPCB,].

Wyróżniamy dwa typy procesów:

- **czyszczenie zimne:** materiały do obróbki i/lub substraty są zanurzane w

rozpuszczalniku lub czyszczone w strumieniu rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach, rozpuszczalnik zbierając płyn z wierzchu zbiornika, tak, aby brud osadził się na dnie. Zbiornik czyszczony jest regularnie.

- **faza pary:** Rozpuszczalnik ulatnia się w kąpieli specjalnie przygotowanej do tego celu i zimny komponent zanurzony w parze. Para kondensuje się na komponentie rozpuszczając tłuszcz i zostaje odprowadzona, pozostawiając komponent czystym i suchym. Najczęściej używanymi rozpuszczalnikami są CHC. Ponieważ opary są cięższe od powietrza przechowywane są one w kąpieli. Można używać węglowodór.

Wybór rozpuszczalników zależy od kilku czynników, m.in. substratu, który ma być czyszczony, rodzaju usuwanego oleju lub tłuszczu, poprzednich procesów produkcyjnych i wymagań dotyczących dalszej obróbki powierzchniowej. Chlorowane eteny i etyleny atakują aluminium i nie powinny mieć kontaktu z substratem, zbiornikami, zaworami, itp. wykonanymi z aluminium.

Dichloroetyleny w kontakcie z miedzią powinny być kategorycznie unikane, ponieważ może to doprowadzić do powstania wybuchowych acetylenków.

Chlorowane rozpuszczalniki nie mają punktów zapalnych [73, BSTSA,]. Ketony i benzyna lakowa mogą być użyte, ale są one palne. Wyższe węglowodory z wąskim zakresem destylacji dają najwyższą temperaturę zapłonu odpowiadającą rozpuszczalnikowi materiałowi do obróbki i/lub substratów.

### **Kwestie środowiskowe**

Z powodu zaklasyfikowania pewnych CHC jako materiałów rakotwórczych, ich właściwości skażających wodę i problemów z emisją do powietrza, ich użycie jest silnie regulowane. [[93, EC, 2000, 97, EC, 1999].

Większość innych rozpuszczalników jest albo niepalna lub nie samo wysychalna.

[73, BSTSA, ]

### **2.3.4 Odtłuszczenie wodne**

Materiały do obróbki są umieszczone w tych roztworach procesowych przez kilka minut lub umieszczone w kąpieli pryskanej. Roztwór jest zazwyczaj zasadowy lub neutralny, ale może być kwaśny i funkcjonujący w podwyższonych temperaturach (40 – 90° C) lepszy efekt czyszczenia. Główne składniki wodnego układu czyszczenia to alkalia lub kwasy, krzemiany fosforanów, jak również związki kompleksotwórcze i zwilżające. Wodne układy czyszczące działają albo poprzez tworzenie niestałych emulsji (znanych jako słabe systemy emulsyjne) lub stałych emulsji. [3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]

Wodne systemy chemiczne unikają użycia rozpuszczalników. Wyczyszczone składniki mogą pozostać mokre jeśli kolejna obróbka jest oparta na wodzie, taka jak galwanizacja. Roztwory procesowe mają krótką żywotność, zależnie od wydajności oraz ilości oleju lub smaru na materiałach do obróbki. Wydajność wodnych systemów zależy od typu i koncentracji substancji chemicznych, efektu mechanicznego, temperatury i czasu. Efekt mechaniczny może być stosowany za pomocą rozpylacza wysokociśnieniowego lub przepływu, wstrząsania części lub roztworu, bądź za pomocą ultradźwięków.

Gorąca woda jest użyta efektywnie do usuwania oleju i smaru, a szczególnie z paneli stalowej. Jest szeroko używany w przemyśle automatycznym. Silne alkalidy oraz krzemiany nie są odpowiednie dla aluminium. Środki kompleksujące (tenzydy) nie są stosowane w czyszczeniu aluminium. Dla środków

nawilżających tylko specyficzne środki mogą być stosowane (np. bezanionowe) Czyszczenie w niskiej temperaturze jest możliwe, od 40° wzwyż.

[160, ESTAL, 2004]

### **Kwestie środowiskowe**

Zużycie energii: zbiorniki procesowe pracują między 50 – 90 °C i mogą wymagać ekstrakcji oparów, aby usunąć parę wodną oraz zasadowe lub opary kwaśne.

Wody płuczne (również te pochodzące z jednostek skrubera powietrza) mogą wymagać prostej obróbki pH w oczyszczalniach ścieków.

Metale mogą być oddzielone od powierzchni substratu (łącznie z elementami śladowymi takimi jak ołów, co może mieć toksyczne działanie). Mogą być one oddzielone po dopasowaniu pH.

Alkaliczne środki odtłuszczające mogą zawierać małe ilości niepokojących substancji , takich jak nonylofenol. [161, Assogalvanica, 2004].

Używane roztwory kwasowe lub alkaliczne są często obrabiane oddzielnie, ponieważ powodują znaczną zmianę pH, która może nie być przyjęta przez ciągły przepływ ścieków z oczyszczalni ścieków.

Utrzymanie roztworu przez zastępowanie zużytych komponentów oraz usuwanie skumulowanego brudu olejnego, oleju i tłuszczu. Olej i tłuszcz mogą znacznie zwiększyć żywotność roztworu na różne sposoby. [73, BSTSA, ].

Roztwory czyszczące mogą potrzebować oddzielenia od innych ścieków, aby uniknąć interferencji z oczyszczalniami ścieków przez nadmiar surfaktantów. Roztwory czyszczące zawierające środki kompleksujące powinny być oddzielone od innych strumieni ścieków zawierających jony metali.

[73, BSTSA, ], zobacz Sekcję 4.16.2.

## **2.3.5 Inne techniki czyszczące**

### **2.3.5.1 Noże powietrzne**

**Noże powietrzne** mogą być używane do usuwania nadmiaru oleju i tłuszczu z części. [73, BSTSA, ]. Są one niskociśnieniowymi, wysokoobjętościowymi systemami, gdzie powietrze jest emitowane przez precyzyjnie wykonane szparki, tworząc laminarną kurtynę powietrzną, przez którą komponenty mogą być podawane ręcznie lub na przenośnik. Powietrze ogrzewa się z powodu kompresji i ruchu w systemie powoduje ogrzewanie oleju i tłuszczów obecnych przy ich usuwaniu. Zarówno ruch laminarnego powietrza jak i temperatura również usprawnia suszenie komponentów.

### **2.3.5.2 Wirówki**

Wirówki są używane na bazie programu wsadowego, aby usunąć nadmiar tłuszczu oraz zazwyczaj na mniejsze materiały do obróbki przed obróbką w bębnach.

### **2.3.5.3 Suchy lód**

Dmuchiwanie z granulatami suchego lodu w procesie nazywanym „Cryoclean” (czyszczenie suchym lodem) może być stosowany do usuwania oleju i tłuszczu jak i cząstek, farb, etc. Efekt czyszczenia

pochodzi z ochładzania i pęknięcia zanieczyszczonych powłok, mechaniczny wpływ i lifting poprzez gaz powstały z sublimacji suchego lodu.

[115, CETS, 2003, 116, Czech-Republic, 2003]

Granulaty wykonane są z płynnego CO<sub>2</sub> o średnicy 3 mm oraz długości 8 mm o temperaturze -78 °C. Przyspieszone są powietrzem do prędkości wynoszącej od 100 do 300 m/s. Granulaty wydzielają kinetyczną energię na powierzchni. Przy zderzeniu, one natychmiast sublimują. Powierzchnia jest lokalnie ochładzana oraz z powodu różnej ekspansji cieplnej wskaźniki substratu i wszelkiej powłoki i/ lub substancji skażającej, zdolność czyszczenia jest zwiększona.

Po użyciu, granulaty suchego lodu wyparowują, więc jedyne powstałe odpady są stałe z odłączonych powłok. Metoda ta używana jest głównie do czyszczenia form tłoczonych. I innych części. W szczególnych przypadkach, używane jest to do taśmowych powłok organicznych i metalicznych).

### **Kwestie środowiskowe**

Metoda ta jest hałaśliwa i wymaga ochrony pracowników. Odpady mogą zawierać toksyczne elementy (takie jak farby zawierające metale ciężkie, ołów, kadm, itd.) Pracownicy muszą chronić oczy oraz układ oddechowy. Ekstrakcja powietrza oraz filtracja może być konieczna.

#### **2.3.5.4 Przecieranie ręczne**

Przecieranie ręczne odbywa się przy użyciu czystego materiału i rozpuszczalnika lub absorbent takiego jak kreda ziemna lub kamienia wapiennego. Przeprowadzane jest to na dużych materiałach do obróbki mających wysoką wartość, takich jak części samolotów. Metoda ta używana jest również przy małych komponentach o krytycznej jakości. [73, BSTSA, ].

#### **2.3.6 Trawienie i usuwanie zgorzeliny**

Trawienie i usuwanie zgorzeliny są technikami chemicznymi usuwającymi metale używanymi do rozjaśniania oraz/ lub usuwania tlenków z odtłuszczonej metalicznej powierzchni przed innymi procesami obróbki powierzchniowej. [73, BSTSA, ]. Masowe trawienie stali jest opisane w dokumencie BREF dotyczącym przetwarzania metali żelazawych. [86, EIPPCB, ]. Podczas zaburzonych procesów trawienia lub przylegania warstw takich jak zgorzelina, warstwy tlenków i inne produkty korozyjne metalu są usuwane przez reakcje chemiczne za pomocą środka trawiącego opartego na kwasie. W celu efektywnego usunięcia silnych powłok tlenkowych, specjalne koncentracje kwasów, temperatura i ilości procesów trawienia muszą być przestrzegane. Chlorowodór lub kwas siarkowy są zazwyczaj używane. W szczególnych przypadkach kwasy: azotowy, fluorowodorowy lub fosforowy, bądź mieszaniny kwasów. Roztwory zawierające fluorki są niezbędne dla właściwego trawienia pewnych stopów. Typowa reakcja trawienia opisana jest następującym równaniem chemicznym:

- tlenek metalu + trawiony roztwór → jon metalu + woda

W pewnym stopniu erozja powierzchni metalicznej jest konieczna, jednak nadmierny atak kwasu na podstawowy materiał nie jest pożądanym. Sposób otrzymywania wodoru:

- metal + trawiony roztwór → jon metalu + wodór

Atak może być ograniczony poprzez użycie tak zwanych inhibitorów trawiących.. One również powodują inhibicję rozwoju wodoru, tym samym minimalizując tzw. wodorową (lub trawiącą) kruchość (lub łamliwość), spowodowane przez zablokowanie wodoru w strukturach krystalicznych



metal na powierzchni oraz dyfuzji wodoru do stężenia napięcia w materiale. Może to spowodować katastrofalne szkody w twardej stali. [73, BSTSA, ].

Koncentracja jonów rozpuszczonego metalu wzrasta w trawionym roztworze, podczas gdy moc kwasu wolego spada. Konsumpcja kwasu związana z dysolucją metalu i tlenku metalu może być uzupełniona przez dodanie świeżego roztworu trawiącego. [73, BSTSA, ]. Jednakże, technika ta jest ograniczona przez ciągły wzrost zawartości metalu. Maksymalna zawartość żelaza wynosząca 8 % jest zalecana dla kwasu siarkowego, 12% dla kwasu chlorowodorowego i 2.5 % kwasu fosforowego. Po osiągnięciu maksymalnych zawartości, roztworu trawiącego musi być usunięty zupełnie lub częściowo.[104, UBA, 2003]

Materiały do obróbki przed trawieniem muszą być całkowicie odłuszczone, w przeciwnym razie wystąpi nierównomierne trawienie, ponieważ kwas atakuje jedynie odłuszczone miejsca. Użycie środków nawilżających przyspiesza procedury, ponieważ materiały do obróbki są nawilżone lepiej i szybciej. Substancje żelazne mogą być odrdzewiane oraz odkamienianie w tzw. kwaśnych środkach odłuszczeniowych bez wcześniejszego odłuszczenia. Kwas handlowy odłuszczeniowy zawiera mieszaniny środków nawilżających oraz emulgujących, które wspierają emulsyfikację tłuszczów oraz olejów w silnym medium kwasów. Czas trawienia spada wraz ze wzrostem koncentracji kwasu oraz temperaturą. Maksymalny efekt trawienia osiągnięty jest przy użyciu kwasu siarkowego o koncentracji 25%. Co najważniejsze, trawienie przyspiesza spadek. Optymalna temperatura wynosi 60 °C. Efekty trawienia mogą być również przyspieszone przez ruch materiałów do obróbki w roztworze trawiącym lub ruch roztworu trawiącego przez wstrzyknięcie roztworu. [159, TWG, 2004].

Kwas solny jest również dobry do usuwania zgorzeliny oraz trawienia. Działa natychmiast w większości przypadków o koncentracji między 18 – 22 %. Jednakże, wadą są szkodliwe opary. Podgrzewanie do 30 – 35 °C nie tylko zwiększa efekt trawienia, ale również tworzenie się kwasu solnego w powietrzu

Kwas fluorowodorowy jest prawie wyłącznie używany do trawienia żeliwa, na przykład bloków cylindrów. Generalnie preferowana jest koncentracja między 20 – 25 % (HF) oraz temperatura pomiędzy 35 a 40 °C.

Dla aluminium, proces jest zwany wytrawianiem sadów, a kwas azotowy ma stężenie poniżej 150g/l.

#### Kwestie środowiskowe

Zbiorniki do procesów mogą wymagać wyposażenia w odsysacz gazów potrzebny do usunięcia generowanych aerozoli oraz chlorowodorów jak i podtlenek azotu jeśli kwas azotowy został użyty. Zużyte roztwory trawiące wymagają obróbki i usunięcia poprzez system oczyszczania ścieków lub usunięcia jako odpady ciekłe. Nadmierny atak na powichrzeni metalu usuwa znaczną ilość żelaza, co może mieć niekorzystny/odwrotne skutki na systemy oczyszczania ścieków, takie jak znacznie zwiększona produkcja osadu kanalizacyjnego. [158, Portugal, 2004].

Ścieki mogą być z łatwością obrabiane w typowej oczyszczalni ścieków.

Utrzymanie trawiących elektrolitów przez retardację kwasów oraz dializę używa się w niektórych przypadkach w Niemczech, takich jak anodowanie; nie jest szeroko rozpowszechniane w galwanizacji

[124,Germany, 2003].

### 2.3.7 Trawienie aluminium

Usuwanie zgorzeli i trawienie nie są zazwyczaj stosowane do przetwarzania aluminium, ponieważ naturalny tlenek aluminium jest bardzo cienki, tak jak na stali. Usunięcie tlenu aluminium może nie być konieczne jako część obróbki wstępnej, ale jako konsekwencja. [118, ESTAL, 2003].

Trawienie aluminium oraz jego stopów jest zazwyczaj przeprowadzana w roztworach wodorotlenku sodu, wraz z dodaniem fluorków w razie konieczności.

Obróbka cynkanów jest konieczna dla dobrej adhezji przed autokatalitycznym lub elektrolitycznym powlekaniami metalu. Roztwór ten jest oparty na wodorotlenku sodu zawierającym <20 g/l cynkanów.

### 2.3.8 Trawienie wspomagane elektrolitycznie, aktywacja i odtłuszczenie

Wytrawianie może być wzmocnione przez uczynienie substratu anodowym. Po nie-elektrolitycznym wytrawianiu metali często następuje elektrolityczna aktywacja do usunięcia pozostałości niechcianych resztek z powierzchni, takich jak olej czy brud, które pozostają uwięzione w mikronie równości powierzchni substratu. Są one usuwane poprzez powstawanie przez elektrolizę H<sub>2</sub> na powierzchni katody oraz gazu O<sub>2</sub> na powierzchni anody. [73, BSTSA, ]. Podstawowa kompozycja roztworu jest podobna do odtłuszczaczy alkalicznych, chociaż chemiczna koncentracja jest generalnie dwa razy wyższa. Środki nawilżające są omijane w celu uniknięcia pienienia; jednakże, cyjanki oraz odczynniki chelatujące lub inne czynniki kompleksujące mogą być dodane w celu ulepszenia aktywacji stalowych elementów. Dla zwykłych zastosowań cyjanki i wolne elektrolity są wystarczające. Żywotność roztworu jest głównie determinowana przez rozcieńczenie poprzez zanurzenie w wodzie do płukania oraz wynurzenie z roztworu. [159, TWG, 2004].

### Kwestie środowiskowe

Zbiorniki do procesów mogą być wyposażone w odsysacz gazów, w celu uchwycenia generowanych aerozoli. Wanny popłuczne są natychmiast nasycane brudem, tłuszczami i olejami. Spłukiwane ścieki oraz użyte roztwory mogą być obrabiane jak roztwory alkaliczne lub cyjankowe w oczyszczalniach ścieków.

Ścieki mogą rozregulować instalację kanalizacyjną z powodu ilości oleju i tłuszczu oraz kompozycji i koncentracji komponentów, na przykład fosforanów i środków powierzchniowo czynnych, które mogą ingerować w procesy osadzania. [20, VITO, 1998].

### 2.3.9 Zdejmowanie metalu

Metal stripping jest konieczny do przetwarzania wadliwie elektroplaterowanych komponentów bez utraty właściwości materiału bazowego. [73, BSTSA, ]. Może mieć również zastosowanie [73, BSTSA, ] dla nowej obróbki powstałych materiałów jak również do odzysku drogich materiałów (takich jak metale szlachetne), zarówno z materiału bazowego jak i powłok.

Często złom może być zregenerowany jeśli pewne powłoki metalowe powodujące problemy zostają usunięte. Usuwanie metalu z zawieszek i/lub styków zawieszek używane w galwanizacji przedłuża żywotność zawieszek oraz odzyskuje depozytowany metal.

Aby zachować formę powierzchni poddawanej usuwaniu powłoki, techniki usuwania metalu powinny usuwać materiał powłok szybko i bezpiecznie i nie atakować metalu bazowego. W wyjątkowych przypadkach [73, BSTSA, ] aktywacja elektrolitowa powłoki może być konieczna, na przykład w chemicznym stripping chromu. Chemiczne procedury są proste w zastosowaniu i wymagają niższych nakładów na wyposażenie zakładu. Z drugiej strony, **procedury elektrolitowe** zazwyczaj działają szybciej, ekonomiczniej oraz z większą kontrolą. Dlatego też są one preferowane przy aktywnościach

takich jak usuwanie metalu ze styków stojaka.

### **Kwestie środowiskowe**

Użycie silnych kwasów może generować wyciek zdolny zaatakować posadzki betonowe, a następnie zanieczyścić glebę i wszelkie wody gruntowe z kwasami oraz rozpuszczonymi metalami. Usuwanie zużytych roztworów żrących może przekraczać zdolność obróbki systemów kanalizacyjnych. Kwaśne opary oraz mgiełki są spowodowane reakcją z metalami i substratem. Potrafią one skazić powietrze na obszarach lokalnych, powodować problemy zdrowotne pracowników oraz pogorszenie stanu wyposażenia w instalacji.

Oni są potencjalnie ważnym źródłem zerwania warunków pozwolenia oraz zanieczyszczenia pochodzącego z przemysłu.

Może wystąpić zwiększona produkcja odpadów (w osadach pochodzących z obróbki oraz użytych kwasów) jak również zużytą energię, wodę oraz surowce, gdzie wadliwe komponenty są przygotowane do przeróbki.

### **2.3.10 Obróbka wstępna tworzyw sztucznych (trawienie)**

Obróbka wstępna jest niezbędna w obróbce powierzchniowej tworzyw sztucznych przez autokatalityczne platerowanie. (patrz Sekcja 2.5.8) i płytek obwodów drukowanych (patrz Sekcja 2.11).

#### **2.3.10.1 Oczyszczanie powierzchni tworzyw sztucznych**

Zapewnia to zwilżenie powierzchni co jest warunkiem wstępnym dla następującego później właściwego powlekania i dobrej adhezji powłok metalicznych. [3, CETS, 2002, 77, BSTSA, ].

Roztwór procesu zawiera kwas siarkowy (<20 % wolumenu) lub wodorotlenku sodu oraz węglanu

(<10 % objętości), rozpuszczalne w wodzie organiczne biodegradowalne rozpuszczalniki (alkohol, pochodne glikolu)

Dla płyt obwodu drukowanego, czyszczenie przy użyciu mieszaniny pumeksu i wody mogą być zastosowane do zapewnienia mikroporowatych powierzchni dla przylegania kolejnych powłok.[125, Ireland, 2003].

### **Kwestie środowiskowe**

Kwaśne ścieki mogą wymagać dostosowania pH w oczyszczalniach ścieków.

#### **2.3.10.2 Trawienie tworzyw sztucznych**

Wytrawianie tworzyw sztucznych stanowi przesłankę do dobrej adhezji metali. Przeprowadzana jest ona w wodnej mieszaninie kwasu chromowego (do 380 g/l) [73, BSTSA, ] kwasu siarkowego (380 g/l) oraz środka nawilżającego.

Ma to zastosowanie do plastikowych powierzchni typu ABS do utlenienia oraz rozpuszczenia butadienu, stąd generowanie powierzchni micro-szorstkich [3, CETS, 2002].

## Kwestie środowiskowe

Zbiorniki do procesów mogą być wyposażone w odsysacz gazów, w celu usunięcia małych ilości generowanych aerozoli oraz kwaśnych gazów. Żywotność roztworu może być wydłużona przez zastosowanie elektrolizy membranowej w celu utlenienia Cr(III) do Cr(VI). Ścieki mogą być łatwo obrabiane w podobny sposób do innych roztworów zawierających sześciowartościowy chrom w oczyszczalniach ścieków.

## 2.4 Ciecz porywana (drag-out) i płukanie

Drag-out jest płynem z poprzedniego procesu, który przywiera do materiału obrabianego lub substratu.

Płukanie jest konieczne:

- pomiędzy większością etapów procesów żeby zapobiec zanieczyszczeniu krzyżowemu roztworów procesowych
- aby upewnić się, że materiał obrabiany lub substrat nie uległ zniszczeniu w wyniku pozostałości chemicznych, np. nad reakcja lub barwienie poprzez wysuszenie rozpuszczonych substancji chemicznych.

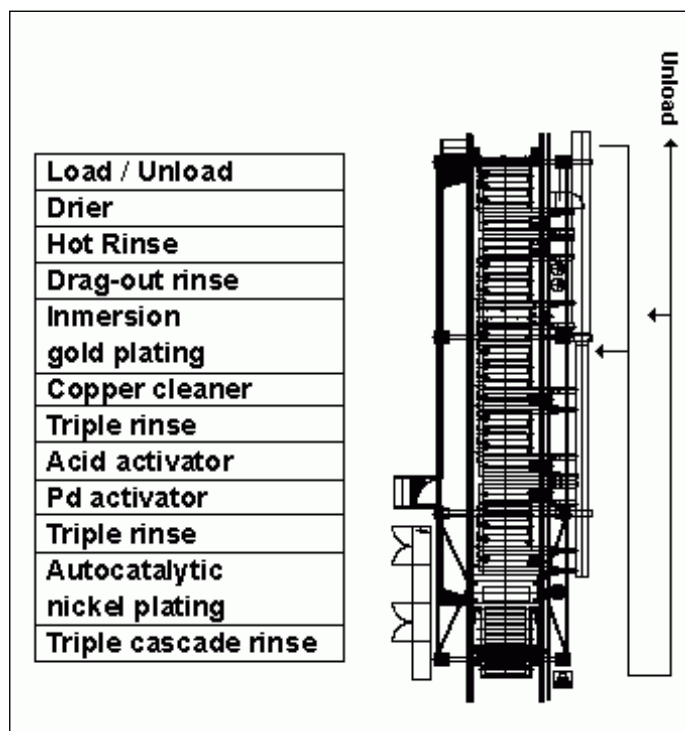
Redukcja drag-out jest podstawową miarą minimalizowania strat, kosztów operacyjnych i problemów środowiskowych w wodzie do płukania. W niektórych procesach, takich jak trawienie w anodowaniu, pewna ilość drag-out użyta jest do utrzymania roztworu przez zapobieganie gromadzeniu się produktów ubocznych, podobnie jak w trawieniu aluminium. [159, TWG, 2004].

Dlatego też płukanie jest zwykłą czynnością przeprowadzaną niemal po wszystkich etapach procesów w obróbce powierzchniowej. [3, CETS, 2002].

Rysunek 2.7 pokazuje sekcję przez typową linię galwanizacji przyrządów technologicznych z sześcioma stacjami płukania. [65, Atotech, 2001].

Woda do płukania może różnić się jakościowo zależnie od wymagań procesu (patrz Sekcja 2.12.2).

Wiele technik płukania zostało rozwiniętych w celu ograniczenia konsumpcji wody do minimum i niektóre z nich omówione są w sekcjach 4.6 i 4.7. Zazwyczaj poszukuje się równowagi pomiędzy osiągnięciem koniecznej czystości powierzchni, jakości i ilości wody oraz sposobu przeprowadzenia płukania.



Rysunek 2.7: Przekrój przez linię technologiczną galwanizacji przyrządów technologicznych dla produkcji PCB (Atotech Deutschland GmbH)

### Kwestie środowiskowe

Płukanie jest jednym z największych potencjalnych źródeł zanieczyszczenia, ponieważ woda do płukania zawiera wszystkie substancje chemiczne danej czynności. W wielu przypadkach wody do płukania są przetwarzane przed usunięciem (możliwości obróbki omówione są w Sekcji 4.16. Kluczowe kwestie to:

- minimalizacja strat materiałów, wraz z ewentualnym ponownym użyciem wody do płukania
- metale: są one konserwatywne, tj. Mogą być obrabiane i przenoszone do innych odpadów, ale nie mogą być zniszczone
- cyjanki: zazwyczaj są one obrabiane przez utlenianie
- substancje kompleksujące: (razem z cyjankami) mogą potrzebować oddzielnej obróbki w celu umożliwienia metalom prawidłowej obróbki .
- surfaktanty, rozjaśniacze i inne dodatki mogą reagować w czasie obróbki ścieków lub mieć własny wpływ na środowisko
- inne kationy mogą mieć wpływ na lokalną wodę

---

load/unload – załadunek/rozładunek; drier – suszarka; hot rinse – płukanie na gorąco; drag-out rinse – płukanie drag-out; immersion gold plating – pozłacanie zanurzeniowe; copper cleaner – środek czyszczący do miedzi; triple rinse – płukanie potrójne; acid activator – aktywator kwasu; Pd activator – aktywator Pd; Autocatalytic nickel plating - Autokatalityczne niklowanie; triple cascade rinse – potrójne płukanie kaskadowe;

Plukanie jest jedną z dwóch czynności przy której zużycie wody jest największe (innym jest chłodzenie)

## 2.5 Działania podstawowe

### 2.5.1 Miedź i miedziowanie

[3, CETTS, 2002] Miedziowanie jest powszechne w przypadku przedmiotów codziennego użytku, takich jak monety, guziki czy ekspresy z patyną galanteryjną. Ten rodzaj materiału może być obrabiany w zawieszkach lub bębnach. Miedziowanie jest również niezbędne w wytwarzaniu płytek obwodów drukowanych, zobacz Sekcję 2.11.

#### 2.5.1.1 Cyjanek miedzi

Niska temperatura elektrolitów cyjanku miedzi jest niezbędna dla poszycia odlewów stali i cynku w celu uniknięcia spontanicznego osadzania miedzi i nieznacznej adhezji późniejszego osadzania metalu. Ten typ roztworu oparty jest na cyjanku miedzi oraz cyjanku sodu z koncentracją miedzi wynoszącą 15 – 20 g/l. Warstwy wstępnej kąpieli miedziowej są zazwyczaj nie grubsze niż 2 - 3  $\mu\text{m}$ .

Grubsze warstwy (6 - 8  $\mu\text{m}$ ) są osiągnęte z cyjankiem potasu i wodorotlenkiem potasu opartym na wysokiej wydajności elektrolitów przy zawartości metalu 25 – 50 g/l, głównie dla platerowania w bębnach i inne. Innym elektrolitem wysokiej klasy jest oparty na cyjanku miedzi oraz cyjanku sodu z winianem sodowo-potasowym zapewniając wyższą gęstość prądu elektrycznego, poprawiając/uwydatniając /rozjaśniając jasność powłok oraz ograniczając tendencję do pasywacji anodowej.

Zawartość metalu wynosi między 40 – 60 g/l.

Węglan potasu jest generowany systemach opartych na potasie podczas przetwarzania. To zakłóca, przerywa/krzyżuje depozycję jasnej miedzi oraz powoduje szorstkość/chropowatość w koncentracjach ponad 90 g/l.

#### Kwestie środowiskowe

Zbiorniki używane w procesach mogą być wyposażone w odsysacz żeby usunąć generowane aerozole. Roztwory oparte na sodzie mogą być regenerowane w procesie okresowym lub przez ciągłe wytrącanie się węglanu sodu. Elektrolity oparte na potasie muszą być odrzucone/usunięte jak tylko zawartość węglanu potasu przekroczy 90 g/l. Ścieki mogą być traktowane w typowej oczyszczalni ścieków podczas utleniania cyjanków.

#### 2.5.1.2 Kwas miedziany

Roztwory te są teraz typowym wyborem dla miedziowania. [124, Germany, 2003]. Dzięki ich świetnej zdolności poziomowania, używa się elektrolitów kwaśnej miedzi opartych na siarczanie miedzi i kwasie siarkowym, dzięki czemu nie trzeba stosować polerowania i bufowania przed powlekanie jasnym dekoracyjnym niklem i miedzią na ramy meblowe, wyposażenie łazienki, przewody elektryczne, itd. Zawartość zwykłej miedzi wynosi 50 – 60 g/l i kwasu siarkowego 60 – 90 g/l. Ważnym technicznym zastosowaniem elektrolitów kwaśnej miedzi jest montaż przewlekany, płyty modelowe i panelowe obwodów drukowanych, oraz multiwarstwy. Kwas siarkowy zwiększa przewodnictwo, zdolność pokrywania zagłębień oraz zapewnia czyste, krystaliczne, ciągłe warstwy. W takich elektrolitach, koncentracja kwasu siarkowego wynosi między 180 – 200 g/l oraz koncentracja miedzi wynosi 20 g/l. Roztwory są również wolne od cyjanku, zwiększenie węglanu oraz

są wydajniejsze elektrolitycznie.

### **Kwestie środowiskowe**

Zbiorniki używane w procesach mogą być wyposażone w odsysacz żeby usunąć aerozole generowane przez ruch powietrza roztworu do platerowania galwanicznego.

Ścieki mogą być obrabiane, przetwarzane w typowych oczyszczalniach ścieków dla niskiego pH i do usunięcia miedzi.

#### **2.5.1.3 Miedziowanie pirofosforanowe**

Miedziowanie pirofosforanowe nie spełnia już istotnego znaczenia. Opiera się na pirofosforanie (110 g/l) i pirofosforanie potasu (400 g/l). Dodatkami są kwas cytrynowy (10 g/l) i amoniak (3 g/l) [124, Germany, 2003].

Używane są one w szczególnych zastosowaniach technicznych takich jak osłanianie części obrabianych ciepłem jako pomoc ciągnięcia przewodów i dla innych jasnych, grubych warstw, które potrzebują niewiele lub nie potrzebują polerowania, aby zapobiec kruchości wodorowej i jako tymczasową warstwę poniżej niklu i srebra.

Elektrolity pirofosforanu mogą być również używane przez montaż powlekany oraz platerowanie panelu obwodów drukowanych oraz multiwarstw, jednakże są obecnie zastąpione głównie przez elektrolity kwaśnej miedzi.

Pirofosforan jest nieustannie rozkładany przez hydrolizę jeśli odczynnik pH nie jest wystarczająco utrzymany, skracając żywotność roztworu procesu. Środki do odpowiedniej regeneracji nie są obecnie dostępne. Jednakże, odpowiednio utrzymane kąpiele mogą wystarczyć na ponad 10 lat [129, Spain, 2003].

### **Kwestie środowiskowe**

Odsysanie gazów jest używane w zbiornikach do procesów. Ścieki muszą być obrabiane wapnem, ponieważ sól lub wodorotlenek potasu nie wytrąca miedzi z pirofosforanu. Z powodu zawartości amoniaku, oddzielna obróbka innych ścieków zawierających metale jest wymagana.

#### **2.5.1.4 Mosiądz**

Mosiądz jest głównie stopem miedzi i cynku chociaż nikiel, cyna lub ołów mogą być dodane. Mieszanka miedzi i cyjanku cynku w roztworze jest powszechnie użyta do osadzania stopów miedzi i cynku dla celów dekoracyjnych. Są to alkaliczne elektrolity zawierające pomiędzy 8 – 15 g/l miedzi oraz 5 – 30 g/l cynku (zależnie od użytego preparatu). Całkowita zawartość cyjanku sodu może wynosić od 70 to 90 g/l i aktywne przy pH około 10. Osadzone stopy zawierają 65 to 80 % miedzi o barwie jasno żółtej. Może być użyty jako połysk na jasny substrat lub, jeśli użyto cięższych depozytów/ osadów następnie różne wykończenia mogą być uzyskane przez kolejne/ następujące barwienie depozytu.

#### **2.5.1.5 Brąz**

Brąz to miedź stopiona z cyną i cynkiem. Stop cyjanku brązu używany jest w procesach platerowania dekoracyjnego. Używany jest jako substytut niklu w jubilerstwie jako powłoka wolna od niklu w celu uniknięcia alergii skóry. Brąz kwasoodporny jest aktualnie w trakcie powstawania.

[124, Germany, 2003].

Koncentracja metalu w tym cynianie oraz elektrolicie opartym na cyjanku wynosi między 4 – 10 g/l w cynianie, 4 – 20 g/l miedzi, i 1 – 4 g/l cynku, z 6 – 10 g/l cyjanku potasu. Używa się tego w dwóch różnych kolorach: białym lub żółto brązowym. Ołów używany jest w niskich koncentracjach jako rozjaśniacz w niektórych elektrolitach. Jego przyszłe użycie w wielu produktach jest zakazane przez nowe dyrektywy [98, EC, 2003, 99, EC, 2000].

Cyjanek utlenia się z przepływem prądu do węglanu. Roztwory muszą być usunięte jak tylko poziom węglanu przekroczy 40 g/l.

### **Kwestie środowiskowe**

Zbiorniki używane w procesach mogą być wyposażone w odsysacz żeby usunąć generowane aerozole.

Ścieki mogą być obrabiane pod kątem pH, cyjanek i metale w typowej oczyszczalni ścieków z etapem utleniania cyjanku.

### **2.5.2 Galwanizacja nikiem**

[73, BSTSA, ]

**Galwanizacja nikiem** i bezprądowe powlekanie nikiem są szeroko stosowane w przemyśle i mają wiele zastosowań konsumenckich. Chociaż podstawową funkcją tych procesów jest ulepszenie odporności na korozję, zużycie oraz abrazyję, nikiel zapewnia gładką, odbijającą światło oraz odporną na korozję powłokę pod serią innych powłok dla dekoracyjnych zakończeń.

Procesy powlekania nikiem – razem z elektrolitycznymi oraz bezprądowymi (autokatalicznymi) systemami- mogą być dla ułatwienia rozpatrywane w siedmiu oddzielnych kategoriach.

### **Galwanizacja nikiem/chromem**

Najważniejszym zastosowaniem niklu jest w niklowanych/chromowanych powłokach galwanicznych, zwane chromowaniem. One zawierają bardzo cienką chromową powłokę wierzchnią (1 %) nad podkładem z niklu (99 %). Nikiel zapewnia bardzo gładkie, brylantowe, odporne na korozję zakończenie.

### **Niklowanie z innymi powłokami**

Mosiężne, złote i srebrne systemy nawierzchniowe są użyte jako alternatywy dla chromu.

### **Niklowanie**

Nikiel może być użyty samodzielnie, bez żadnych powłok. Generalnie, tylko dla celów technicznych, takich jak naprawa zużytych komponentów.

### **Systemy galwanizowania kompozytu niklu**

Prawie wyłącznie, matryce niklowe mogą być tworzone, w których bierne, niemetaliczne cząstki, takie jak węgiel krzemu, diament lub PTFE są wcielone przez wspólną depozycję w celu ulepszenia



właściwości technicznych takich jak twardość, odporność na abrazję oraz współczynnik tarcia.

### **Powlekanie stopami niklu**

Elektrodepozycja stopów niklu ma znaczenie handlowe, łącznie z cynk- nikiel, nikiel-kobalt oraz nikiel-żelazo.

### **Niklowe elektroformowanie**

Niklowe elektroformowanie jest wyjątkowym procesem umożliwiającym produkcję cząstek poprzez elektrodepozycję względnie grubych powłok niklu- jest to niezbędna część procesu wytwarzania dysków kompaktowych, płyt DVD, hologramów oraz cylindrów sitodrukowych.

### **Bezprądowe powlekanie niklem**

Jest to chemiczny proces nadawania twardych jednolitych powłok. Mogą być one również depozytowane na materiałach, które nie mogą być galwanizowane, takie jak tworzywa sztuczne czy niektóre stopy. Pełny opis tych procesów umieszczono w Sekcji 2.5.8.

### **Ogólne kwestie środowiskowe**

Kwestie zdrowotne związane z niklem oraz jego rozpuszczalnymi solami opisano w Sekcji 1.4.4.1. Roztwory niklu często wymagają agitacji i wybór agitacji może wpłynąć na ilość zanieczyszczeń powietrza, zobacz Sekcję 4.3. Skuteczność dystrybucji może być ulepszona przez dodanie środków nawilżającego. Ekstrakcja spalin zachodzi regularnie i odkraplacze są często stosowane a ścieki mogą być obrabiane poprzez inne odpady ciekłe. (patrz poniżej)

Ścieki mogą być obrabiane w typowych oczyszczalniach ścieków. Jednakże te, zawierające nikiel, muszą być oddzielone od ścieków zawierających cyjanki ponieważ nikiel tworzy stałe związki z cyjankami, które są trudne do obróbki. Należy unikać kontaktu z innymi czynnikami kompleksującymi. Stałe produkty uboczne traktować należy jak odpady niebezpieczne.

[92, EC, 1991, 100, EC, 2000].

### **Kwestie związane z substratami**

Nikiel jest regularnie depozytowany na szeroką listę metalicznych substratów powszechnie używanych w procesach przetwarzania takich jak stal, miedź, stopy cynku, aluminium i magnezu, jak również na liczną serię substratów tworzyw sztucznych.

Może być z powodzeniem platerowany bezpośrednio, osiągając dobrą adhezję, na niektóre z tych substratów (stal, miedź oraz mosiądz bez ołowiu) jeśli poprzednio przeprowadzono odpowiednie procesy czyszczące i inne procesy wchodzące w skład obróbki wstępnej. (zobacz Sekcję 2.3).

Stopy cynku są jednakże podatne na atak korozji w roztworach kwasowych niklu i, konsekwentnie, wymagają warstwy miedzi depozytowanej z roztworu cyjanku (zobacz Sekcję 2.5.1) przed udanym depozytowaniem niklu. Z powodu bardzo wysokiej reaktywności powierzchni aluminium i jego stopów, należy koniecznie depozytować warstwę cynku (wytworzoną przez bezprądową chemiczną obróbkę znaną jako cynkowanie lub podwójne cynkowanie) przed zastosowaniem warstwy miedzi, podobnie, z roztworu opartego na cyjanku. Stopy magnezu wymagają podobnego traktowania.

### 2.5.2.1 Kąpiele do niklowania typu Watt

Kąpiele do niklowania typu Watt stanowią większość roztworów używanych w przemyśle niklowania, wliczając używane do niklowo-chromowego platerowania, nikiel z innymi systemami nawierzchniowymi oraz niklowanie złożone. Siarczan niklu (240 - 375 g/l) używany jest z chlorkiem niklu (35 - 60 g/l) oraz kwasem borowym (30 - 45 g/l). Temperatura pracy może wahać się między 25 do 70 °C chociaż przedział bardziej ograniczony częściej występuje. Normalnie, pH wynosi między 3.5 - 4.5. Preparaty z końcową zawartością chlorku niklu mogą być użyte, aby osiągnąć podwyższone stałe natapiania.

Kąpiele do niklowania typu Watt mogą być stosowane bez żadnych dodatków do produkowania matowych depozytów niklu, chociaż środki nawilżające są prawie zawsze dodawane do w celu zredukowania pęcherzyków gazowych na powierzchni niklu, co skutkuje pittingiem (korozją wżerową). Jednakże roztwory typu Watt są najczęściej używane z dodatkami składników organicznych. Modyfikują one metalurgiczną strukturę niklu do produkowania połyskującego i w pełni jasnego wyglądu lub alternatywnie pół-jasnym lub satynowym depozytów. Podobnie jak różnicowanie wizualnego wyglądu niklu, dodatki te również nieuchronnie prowadzą do zmian w plastyczności depozytu, twardości oraz naprężeniu wewnętrznym. Typowe dodatki zależą od wymaganej funkcji depozytu niklu oraz różnią się małą ilością organicznego pół-rozjaśniacza (<1 ml/l) i środka nawilżającego (<1 ml/l) dla pół-jasnego wykończenia do pierwszych i drugich rozjaśniaczy 10 - 20 ml/l i <10 ml/l ) środka nawilżającego dla jasnego wykończenia. Występuje wiele typów organicznych składników używanych do modyfikowania właściwości depozytów produkowanych z roztworów typu Watt. Są one dodawane jako opatentowane mieszaniny.

Przy regularnym analizowaniu, używaniu i dbałym utrzymywaniu, kąpiele typu Wattsa mogą mieć prawie nieokreślony czas życia. Osadzany na katodzie nikiel jest całkowicie uzupełniony tym rozpuszczonym na anodzie, ponieważ wydajność katody wynosi normalnie pomiędzy 96 - 98 %, w porównaniu z wydajnością anody wynoszącą 100 %. Ta mała różnica w wydajności jest normalnie wyrównywana przez usunięcie ('drag-out') roztworu ze zbiorników używanych w procesach poprzez działanie przeprowadzane w kierunku płukania. W systemach, gdzie wyciąganie jest niskie, koncentracja roztworu może wzrosnąć. Może to wymagać obróbki w celu utrzymania koncentracji w określonych przedziałach działania.

Problemem, który może skrócić żywotność roztworu niklu jest wprowadzenie zanieczyszczenia, które może być nieorganiczne lub organiczne. Nieorganiczne zanieczyszczenia mogą być wprowadzone przez dostarczenie zanieczyszczonej wody, roztworu wprowadzonego do roztworu niklu z poprzednich w łańcuchu procesu (na przykład roztwory czyszczące) lub metaliczne składniki przypadkowo wpuszczone do roztworu, takie jak prace upuszczone z zawieszek, następnie rozpuszczone w roztworze.

Niektóre nieorganiczne zanieczyszczenia (Fe) mogą zostać usunięte przez działania takie jak wytrącanie pH i inne (Cu oraz Zn) przez elektrolizę o niskiej gęstości prądu elektrycznego, znaną jako „nadmierne powlekanie”, zobacz Sekcję 4.11.9.

Znaczna ilość organicznych zanieczyszczeń może być usunięta po prostu przez filtrację nad węglem aktywnym lub przy użyciu polimerów adsorpcyjnych. Inne mogą wymagać dodatkowej obróbki nadtlenkiem wodoru lub manganianu potasu w celu rozbicia składnika na mniejsze elementy, które następnie mogą zostać usunięte przez obróbkę aktywnym węglem.

#### **Kwestie środowiskowe**

Zobacz ogólne kwestie środowiskowe.

Stosowane Środki nawilżające zazwyczaj nie zakłócają obróbki typowych ścieków. Z odpowiednim utrzymaniem oraz środkami stosowanymi podczas płukania, można osiągnąć operację zamkniętej pętli, ograniczając wymagania dotyczące obróbki ścieków a zwiększając konserwację surowców i wody.

### **2.5.2.2 Kąpiele sulfaminowe do niklowania**

Roztwory te są powszechnie używane a najczęściej w kształtowaniu galwanicznym, gdzie najistotniejsze jest niskie sprężenie wewnętrzne wytwarzanych depozytów. W tych przypadkach roztwory nie zawierające chlorków, mogą być użyte (ale tylko w formie aktywowanych kwasem siarkowym materiałów anodowych), aby zredukować sprężenie depozytu do minimum. Używane są one również w platerowaniu w bębnach oraz szpulowym, ponieważ ich wyższe przewodnictwo elektryczne umożliwia szybsze stałe natapianie oraz dla grubszych warstw (>2000 μm). Ogólnie, roztwory oparte na siarczanie nie są używane w sytuacjach gdzie roztwory typu Watt okażą się efektywne z powodu wyższych kosztów. Roztwory te oparte są na sulfaminianie niklu (a nie siarczanie niklu) o koncentracjach pomiędzy 350 to 600 g/l tetrahydratu soli, umożliwiając wyższy prąd. Roztwory te zawierają kwas borowy (35 – 45 g/l) oraz często chlorek niklu (1 - 15 g/l). Normalnie, roztwory te funkcjonują w podobnej temperaturze i przedziale pH do tych używanych w roztworach typu Watt, chociaż wysoka koncentracja roztworów sulfaminianu używanych w celu osiągnięcia wysokich stałych natapiania, używając prądu o gęstościach sięgających do 35 A/dm<sup>2</sup>, są często używane w temperaturze 70 °C.

Roztwory oparte na sulfaminianie są często stosowane bez żadnych dodatków, innych niż środki nawilżające, aby zredukować "pitting" (korozję wżerową). Jednakże wybrane składniki organiczne, takie jak sacharyna czy naftalenowy 3-sulfonowy kwas mogą być dodane do roztworu w celu zwiększenia twardości depozytu lub kontrolowania naprężenia wewnętrznego depozytu.

Podobnie jak roztwory typu Watt te oparte na niklu sulfaminy mogą mieć nieokreśloną żywotność jeśli są regularnie badane i ostrożnie przechowywane. Istnieje jednak dodatkowa komplikacja w związku chemiczną i elektrochemiczną stabilnością anionu sylfaminu. W wyższych temperaturach i niższych wartościach pH będzie hydrolizować, aby wyprodukować jony siarczanu oraz jony amonowe w roztworze. Jon amonowy zwiększa naprężenie oraz twardość do niedopuszczalnego poziomu i, co więcej, nie może być usunięty z roztworu. W dodatku, jeśli anody w roztworze staną się pasywne, anion sulfaminianu musi zostać poddane elektrochemicznemu utlenianiu, w celu stworzenia nieokreślonej mieszaniny z produktów ubocznych, które radykalnie i szkodliwie wpłyną na właściwości depozytu. Unikanie nieorganicznych i organicznych zanieczyszczeń

### **Kwestie środowiskowe**

Kwestie związane z utratą roztworu poprzez 'drag-out' oraz obróbkę ścieków są takie same jak w przypadku typów Watt.

### **2.5.2.3 Kąpiele chlorkowe do niklowania**

Roztwory oparte na chlorku niklu mają bardzo ograniczone zastosowania z uwagi na bardzo wysokie naprężenie wewnętrzne depozytów, jakie wytwarzają. Jedynym wyjątkiem jest nikiel we wstępnej kąpeli w roztworze Wood'a, który standardowo zawiera 240 g/l sześciowodzianu chlorku niklu plus 125 ml/l kwasu chlorowodorowego oraz jest obsługiwany w temperaturze 20 - 30 °C. Jest on używany do jednego, szczególnego celu: aby zapewnić początkową przylegającą warstwę niklu na powierzchni materiałów, takich jak stal nierdzewna oraz stopu niklu i chromu, gdzie trudno jest osiągnąć przyleganie z powodu naturalnie powstającej powłoki tlenku.

### **2.5.2.4 Kąpiele siarczanowe do niklowania**

Roztwory oparte na siarczanie niklu i nie zawierające chlorku niklu są rzadko używane, ponieważ nie

wpływają na dobre rozpuszczania materiału anodowego niklu. Preparaty podobne do (ale bez chlorku) mogą być użyte, kiedy konieczne jest użycie obojętnej anody w celu osadzenia w wysoce niedostępnych zakamarkach. Oparta na siarczanie (70 g/l siarczanu niklu I 100 g/l kwasu siarkowego) kąpiel do wstępnego nakładania powłok jest czasami stosowana z podobnych powodów jak stosowanie roztworu Wood'a (patrz wyżej).

Roztwory oparte na fluor oboranie niklu są wspomniane w literaturze, ale obecnie znaleziono niewielkie zastosowanie handlowe.

### **2.5.2.6 Kąpiele do nakładania stopów niklu**

Stopy niklu i kobaltu są używane w galwanizacji ponieważ są twardsze niż czysty nikiel oraz stopy niklu i żelaza znajdują zastosowanie w przemyśle elektronicznym, ogólnie związane z ich magnetycznymi właściwościami. Roztwory używane dla osadzania obu typów stopów są powszechnie oparte na standardowych kąpielach typu Wattsa lub preparatach siarczanu niklu, z tymi samymi problemami działania oraz sposobem utrzymania.

Procesy niklu i żelaza wymagają specjalnych dodatków w celu ustabilizowania jonów żelaza w roztworze oraz uniknięcia nieplanowanego/naturalnego utleniania do żelazowego stanu. Platerowanie niklowo-cynkowe, które produkuje stopy zawierające 10 - 14 % niklu zostało ostatnio rozwinięte oraz stało się coraz istotniejsze, ponieważ zapewniają one dziesięciokrotnie większą odporność na korozję, która może być osiągnięta przez czysty cynk(zobacz Sekcję 2.5.4.).

### **2.5.3 Chromianowania**

[3, CETS, 2002] Chromianowanie znalazło szerokie zastosowanie zarówno jako dekoracyjne powierzchnie wykończeń (platerowanie jasnym chrome) jak i powłoki funkcjonalne (platerowanie chromem twardym) z powodu jego charakterystycznej twardości oraz odpornych na zużycie właściwości. Ma również szerokie zastosowanie w opakowaniach.

(zobacz Sekcję 1.3.2).

Dla celów dekoracyjnych, często nazywany jasnym chromem, jest zazwyczaj stosowany w postaci cienkiej powłoki używanej, aby zapobiec korozji tejże powłoki oraz jasnych powierzchni powstałych przez jasny nikiel będący powłoką gruntową. Gęstość osadu zazwyczaj oscyluje między 0.1 to 0.4  $\mu\text{m}$  [73, BSTSA, , 124, Niemcy , 2003], o czasie obróbki od 2 do 13 minut [73, BSTSA]. Wykończenie ma charakterystyczny jasnosrebrną barwę i cechuje się wysoką odpornością na matowienie. Jasny chrom może być powlekany sześćo- lub trójwartościowymi chromu. [122, UBA, 2003].

Platerowanie chromem twardym zawiera ciężkie osady stosowane na poszczególne elementy (wały napędowe, cylindry hydrauliczne, podwozie samolotu [73, BSTSA, ] szpilki, zawory, itd.) aby zapewnić wysoką odporność na zniszczenie mechaniczne i zużycie. Chromowanie twardym chromem można tylko przeprowadzić przy udziale elektrolitów sześciowartościowego chromu. Aerosole są generowane z sześciowartościowego roztworu przez znaczną ewolucję katodową wodoru.

Wpływ sześciowartościowego chromu na zdrowie opisany jest w Sekcji 1.4.4.1.

Teoretycznie procesy oparte na roztworze chlorku mogą wytwarzać niebezpieczne organiczne chlorowce (AOX) oraz chlor gazowy, poprzez dodatki redukujące chlorowce. wytwarzane roztwory zapobiegają temu. Roztwory oparte na siarczanie nie stwarzają podobnych problemów. Inne kwestie dotyczące Cr(III) oraz Cr(VI) omówiono w Sekcji 4.9.6.

Załącznik 8.10 zawiera arkusz kalkulacyjny przedstawiający wszystkie otrzymane komentarze i ich

weryfikację.

### **Ogólne kwestie dotyczące środowiska dla sześciowartościowego chromu**

Zbiorniki używane w procesach mogą być wyposażone w odsysacz, aby usunąć aerozole sześciowartościowego chromu.

Wyziwy mogą być użyte w celu kontroli pienienia się i redukcji ilości aerozolu, bez względu na to czy w połączeniu z ekstrakcją wyziewów czy nie. [73, BSTSA, ]. Jednakże, środki są oparte na, który jest toksyczny i trwały. [73, BSTSA, ]. Uzyskane opary mogą być obrabiane poprzez odpowiedni odkraplacz oraz płyn czyszczący obrabiany z innymi eluatami chromu.

Ścieki mogą być obrabiane w standardowej oczyszczalni ścieków, poddawane redukcji Cr(VI) do Cr(III) a następnie flokulacji oraz wytrąceniu. Roztwory Cr(III) nie wymagają oddzielenia oraz redukcji przed obróbką.

#### **2.5.3.1 Chromowanie błyszczące - elektrolity oparte na chromie Cr(VI)**

Elektrolity pochodzące z powlekania jasnym chromem oparte są na kwasie chromowym (80 – 400 g/l), siarczanie, jako podstawowym katalizatorze (0.8 - 5.0 g/l) takie jak jony fluorku, (<2 % koncentracji kwasu chromowego). Tam gdzie wymagana jest wysoka ochrona przed korozją, można zastosować tzw. „mikro-porowatą” lub „mikro-pękniętą ” powłokę chromu używając dostępnych technik, o grubości wynoszącej od 0.7 to 0.8  $\mu\text{m}$  i czasie obróbki 7 - 8 minut [113, Austria, 2003].

Właściwości dekoracyjne powłok chromowych są determinowane przez cechy dolnej warstwy niklu, przez  $\text{CrO}_3$ /stosunek katalizatora oraz przez temperaturę pracy. (20 – 45 °C) [73, BSTSA, ]; [124, Germany, 2003].

Kwestie środowiskowe

Zobacz ogólne kwestie środowiskowe dla sześciowartościowego chromu powyżej.

#### **2.5.3.2 Chromowanie błyszczące - elektrolity oparte na chromie Cr(III)**

Chromowanie błyszczące - elektrolity oparte na chromie Cr(III) oparte są na składnikach zawierających chrom III takich jak siarczany czy chlorek, razem z przypisanymi związkami chemicznymi. Elektrolit zawiera jedynie około 20 g/l trójwartościowego chromu, w porównaniu z ok. 200 g/l kwasu chromowego w reakcji sześciowartościowego chromu. Obecnie, trójwartościowy chrom może być tylko stosowany do wykończeń dekoracyjnych i nie może zastępować sześciowartościowego chromu przy powlekanii twardym chromem (zobacz Sekcję 4.9.8.3) [124, Germany, 2003]

Użycie trójwartościowego chromu eliminuje zagrożenie chorobą nowotworową i inne niebezpieczeństwa związane z obecnością sześciowartościowego chromu w miejscu pracy. Ekstrakcja wyziewów i szorowanie lub środki supresyjne nie są wymagane dla sześciowartościowego chromu.

Jednakże, pewne substancje dodawane są niezbędne do powstania wolnego chloru i AOX. Niższa koncentracja elektrolitu ma niższą lepkość niż sześciowartościowy elektrolit. W wyniku tego, powlekane części są lepiej odsączone oraz spada wyciąganie (drag-out), zmniejsza się strata elektrolitu, wymagane obróbki eluatu oraz ilość odpadów zawierających chrom.

## **Kwestie środowiskowe**

Nie ma potrzeby kontrolować aerozolu sześciowartościowego chromu, ale odsysacz spalin może być wymagany, żeby poradzić sobie z kwaśnymi gazami. [115, CETS, 2003, 124, Germany, 2003].

Odsysaniu spalin będzie towarzyszyć parowanie oraz odpowiednia redukcja objętości dodatków powstałych podczas używania roztworu. [124, Germany, 2003] lub zwrotnego drag out z procesów płukania. Jednakże, odparowanie może okazać się konieczne. Znacznie ograniczone straty drag-out powodują również znaczną redukcją powiązanej obróbki eluatu oraz wymagania usunięcia osadu ściekowego: możliwe jest do 90 % redukcji. Ścieki wymagają mniej obróbki chemicznej, ponieważ chrom jest już w postaci trójwartościowej oraz wytrąca się przy odpowiednim pH.

### **2.5.3.3 Chromowanie na czarno**

[113, Austria, 2003]

Wykończenia czarnym chromem można osiągnąć dla czarnych elementach dekoracyjnych i na tych samych substratach jak w przypadku powlekania jasnym chromem. Są one również powlekane na wcześniej położoną warstwę niklu. Zazwyczaj są one obrabiane w emulsjach, aby uzyskać dekoracyjne wykończenie po procesie platerowania (patrz Sekcja 2.5.11). Są one oparte na elektrolitach sześciowartościowego kwasu chromowego (350 - 520 g/l) oraz katalizatorach (azotanach, fluorkach). Powłoki są porowate i <1µm.

## **Kwestie środowiskowe**

Zobacz ogólne kwestie środowiskowe dla sześciowartościowego chromu powyżej.

Chociaż nie zawsze jest taka konieczność, azotany I fluorki mogą wymagać obróbki w oczyszczalni.

### **2.5.3.4 Chromowanie techniczne**

[3, CETS, 2002, 74, BSTSA, ] Elektrolity używane w powlekanii twardym chromem oparte są na kwasie chromowym (180 – 350 g/l) oraz jednym z następujących katalizatorów:

- jony siarczanu (1.8 – 6.0 g/l)
- mieszanina jonów siarczanu I fluorku (<2 % zawartości kwasu chromowego)
- wstępnie przygotowany związek bez fluoru (<2% zawartości kwasu chromowego).

Wybór katalizatora jest kluczowy dla wydajności elektrolitu. (od 25 - 33 % [73, BSTSA, ] dla katalizatora siarczanu do 25 – 27 % dla wstępnie przygotowanego związku bez fluoru

Rodzaj użytego katalizatora oraz temperatura pracy ma ogromny wpływ zarówno na fizyczne właściwości (powłoki pęknięte, mikro-pęknięte oraz bez pęknięć) oraz na chemiczne i mechaniczne właściwości, na przykład odporność na korozję i zużycie.

## **Kwestie środowiskowe**

Zobacz ogólne kwestie środowiskowe dla sześciowartościowego chromu powyżej.

Z powodu długiego czasu powlekania oraz wysokich temperatur w czasie reakcji (50 - 60 °C) zazwyczaj ma miejsce dostateczne parowanie aby użyć wody do płukania w czasie kolejnej stacji płukania. Może to umożliwić operację zamkniętej pętli z lub bez aparatu wyparnego.

Alternatywnie, może dojść do wysokiej konsumpcji wody.

## **2.5.4 Cynkowanie i nakładanie stopów cynku**

[3, CETS, 2002, 78, BSTSA, ] Cynkowanie i nakładanie stopów cynku, są najczęściej stosowanym rodzajem obróbki powierzchniowej, zapewniającymi odporność na korozję i/lub powłoki dekoracyjne dla wielu żelaznych i stalowych elementów w przemysłach automatycznym, konstrukcyjnym oraz innych. Na przykład, ten rodzaj obróbki stosuje się dla blach stalowych lub przewodów, śrubek, pralek, nakrętek, wózków (w sklepie), ram konstrukcyjnych (podwozie) oraz obudowy dla sprzętów domowych (np. pralek) oraz wiele innych zastosowań. (zobacz Sekcję 1.1).

Powłoki cynkowe wymagają obróbki wtórnej (patrz Sekcja 2.5.17): razem z różnymi powłokami, powłoki cynkowe o grubości zaledwie 2.5 –18 µm wystarczają do zabezpieczenia części na cały okres życia. [159, TWG, 2004].

Cynkowanie stosuje się od setek lat i z powodu swojego szerokiego zastosowania używa się wiele różnych systemów elektrolitowych. Najczęściej spotykane opisano poniżej.

### **Ogólne kwestie środowiskowe**

Rudy cynku zawierają kadm. W stanie czystym, w procesie cynkowania Przy czystości używanej do cynkowania elektrolitycznego, anody zawierają ok. 1 gram kadmu na tonę cynku lub 0.0001 %. EN 1179: wymaga cynku w czystej postaci 99.995 %. Maksymalna dopuszczalna ilość kadmu ilość kadmu wynosi 0.003 %, chociaż w praktyce, wynosi ok. 0.0003 % lub 3 g na tonę [124, Germany, 2003] Ilości śladowe kadmu mogą zatem pojawić się w eluacie. Ilości te są w większości usuwane w standardowych oczyszczalniach ścieków oraz znajdują się w powstałym osadzie ściekowym. Ilości w obrabiane w eluacie lub odpadach nie są zazwyczaj znaczne. Obróbka stosowana do poziomów regulacyjnych są zazwyczaj wystarczające do usunięcia tych ilości kadmu. Jeśli jest to konieczne, dodatkowe kroki mogą zostać przedsięwzięte, jak na przykład filtracja (patrz Sekcja 4.16.10) [124, Germany, 2003].

#### **2.5.4.1 Cynkowanie alkaliczne**

Stosowane głównie dla technicznych (nie dekoracyjnych) odpornych na korozję powłok. Elektrolity w procesie są łatwe w działaniu, i zawierają tlenek cynku (10 – 30 g cynk/l), wodorotlenek sodu, (80 – 120 g/l) oraz cyjanek sodu (5 – 100 g/l). Działają mając pH o wartościach zbliżonych do 14, używając zarówno rozpuszczalnych jak i nierozpuszczalnych anod. Powłoki cynku alkalicznego mają dobre właściwości kształtowania wtórnego. Niektóre źródła przypuszczają, że wynika to z cienkiej struktury depozytu, inne, że z powodu działania czyszczącego roztworu cyjanku zapewniającego dobrą przyczepność. [73, BSTSA, ].

Elektrolity oparte na cyjanku mają dobrą zdolność pokrywania wgłębień (dziury jak i puste przestrzenie). Roztwór do powlekania galwanicznego ma niskie przewodnictwo, stąd potrzeba wyższego napięcia (6 - 8 V dla platerowania w zawieszkach, 10 -15 V dla platerowania w bębnach ) i potrzeba jest więcej energii. [73, BSTSA, ] Węglan powstały z rozpadu cyjanku może być poddany krystalizacji (patrz Sekcja 4.11.4), co również oczyści elektrolit z metalicznych zanieczyszczeń. Wydajność prądu wynosi od 50 % do 75 % w przypadku poprawnie przeprowadzonej reakcji o średniej gęstości prądu wynoszącej 2A/m<sup>2</sup> [73, BSTSA, ], ale spada wraz ze wzrostem gęstości prądu. Można zastosować odsysanie oparów ze zbiorników używanych w procesach w celu pozbycia się

aerozoli.

### **Kwestie środowiskowe**

W przemyśle jest tendencja do obniżania składu cyjanku z powodu ochrony bezpieczeństwa i środowiska.

Cyjanki w wodach do płukania mogą być śmiało utlenione za pomocą kilku metod w oczyszczalni ścieków. Cynk może być z łatwością usunięty ze standardowej oczyszczalni ścieków.

#### **2.5.4.2 Cynkowanie alkaliczne bez cyjankowe**

Są one głównie stosowane dla powłok technicznych powłok odpornych na korozję (nie dekoracyjnych).

Roztwory w procesie zawierają tlenek cynku (5 – 15 g cynk/l) oraz wodorotlenek sodu lub wodorotlenek potasu (100 – 150 g/l). Proces ten może wymagać lepszego czyszczenia wstępnego niż przy roztworach cyjanku [73, BSTSA, ]. Proces może zapewnić lepszą dystrybucję metalu niż elektrolity cyjanku. Roztwór do powlekania galwanicznego ma niskie przewodnictwo, stąd potrzeba wyższego napięcia (6 - 8 V dla platerowanie w zawieszkach, 10 -15 V dla platerowania w bębnach ) i potrzeba jest więcej energii. [73, BSTSA, ]

Wydajność prądowa wynosi 65 - 70 %, opadając wraz ze wzrostem gęstości prądu. 70 – 85 % jest osiągalne przy 2A/m<sup>2</sup> dla odpowiednio przeprowadzanych reakcji. [129, Spain, 2003, CETS, 2003 #115].

### **Kwestie środowiskowe**

Cynk z płukania może być z łatwością usunięty w oczyszczalni ścieków. Aerozole z kąpieli mogą zostać zredukowane za pomocą środków nawilżających, które tworzą warstwę z piany na kąpieli.

Jednakże, inhibitory mogą być oparte na PFOS, które są toksyczne i trwałe.

[73, BSTSA, ].

Może być wymagane odsysanie powietrza z wanien do powlekania oraz ze zbiorników do rozpuszczania dla cynku (patrz Sekcja 2.13.3 [113, Austria, 2003]. Proces ten ma zapotrzebowanie na znacznie większą ilość energii niż inne procesy z użyciem cynku (ochładzanie, niższa wydajność prądowa). Elektrolity potasu mają lepszą wydajność prądową niż elektrolity sodu. [113, Austria, 2003].

#### **2.5.4.3 Cynkowanie kwaśne**

Elektrolity cynkowania kwaśnego tworzą jasne dekoracyjne powłoki i używane są, na przykład, na ramy meblowe, wózki na zakupy i koszyki. W połączeniu z obróbką wtórną, zapewniają one odporność na korozję porównywalną z wykończeniem elektrolitowym typu alkalicznego. Dystrybucja metalu jest trudna do zaakceptowania, ale staje się lepsza z ciepłymi elektrolitami.

Elektrolity zawierają chlorek cynku (30 – 55 g cynk/l), potasu i/lub [124, Germany, 2003] chlorek sodu (130 - 180 g/l) [116, Czech-Republic, 2003], kwas borowy (10 – 40 g/l) I środek nawilżający. Używane są jedynie rozpuszczalne anody. Roztwory charakteryzują się dobrym przewodnictwem oraz wysoką efektywnością katody, standardowo 93 - 96 %. Wymaga dostarczenia mniejszej ilości energii



niż w przypadku procesów alkalicznych. [73, BSTSA, ].

Zbiorniki do powlekania galwanicznego mogą być wyposażone w elektryczny wyciąg w celu usunięcia oparów zawierających chlorek I w ten sposób zapobiegając korozji sprzętu.

### **Kwestie środowiskowe**

Wydajność prądowa elektrolitów oznacza niższą konsumpcję mocy. Jeśli odsysane powietrze przejdzie przez eliminację oparów, eluat może wymagać obróbki w celu dostosowania pH oraz usunięcia cynku. Eluaty mogą być z łatwością obrabiane w standardowych oczyszczalniach ścieków.

Elektrolity kwaśnego cynku generują więcej ciał stałych w obróbce eluatu niż procesy alkalicznych cyjanków, w wyniku czego powstaje cztery razy więcej ciała stałych. Może być to spowodowane rozpuszczeniem stalowych substratów, gdzie żelazo gromadzi się i zachowuje się jak flokulant podczas obróbki ścieków. (Personal communication, D. Hemsley).

#### **2.5.4.4 Nakładanie stopów cynku**

Nakładanie stopów cynku zapewnia rozwiniętą odporność na korozję i główne zastosowanie ma w automatyce. (zobacz Sekcję 1.1 and 2.9).

Główne stopy cynku są osadzane:

- cynk-żelazo (<1 % Fe), z alkalicznych elektrolitów bez cyjanku
- cynk-kobalt (<3 % Co), z kwaśnych lub alkalicznych elektrolitów bez cyjanku
- cynk-nikiel (<15 % Ni), z kwaśnego (opartego na chlorku amonu) lub alkalicznych elektrolitów bez cyjanku. Stopy zawierające 10 % - 14 % niklu zostały ostatnio rozwinięte oraz stają się coraz ważniejsze, ponieważ mogą zapewnić 10 razy wyższy poziom ochrony przed korozją niż można to osiągnąć za pomocą czystego cynku. Mogą być one osadzane z roztworów opartych na kwaśnym chlorze lub z alkalicznych roztworów, gdzie względnie niska koncentracja niklu w roztworach (1 - 2 g/l) jest stabilizowana przez dodatek małych ilości aminów. Roztwory alkaliczne stają się preferowanymi preparatami, ponieważ dają bardziej spójną kompozycję stopu złożonej formy geometrycznej [115, CETS, 2003]

### **Kwestie środowiskowe**

Zbiorniki używana do powlekania galwanicznego mogą być wyposażone w odsysacz spalin, aby złapać aerozole lub opary chlorku amonu. Wydobyte powietrze może być poddane eliminacji oparów. Alkaliczne eluaty pozbawione cyjanku są poddawane obróbce w standardowych oczyszczalniach ścieków. Obróbka eluatów pochodzących z elektrolitów opartych na chlorku amonu jest trudna i musi być wykonywana oddzielnie. Odzysk po wynoszeniu może być bliski 100 % (operacja zamkniętej pętli) i to usprawnia obróbkę eluatu. Dla cynku-niklu, rozcieńczanie, odbywające się z wodzie płuczającej ogólnie pokonuje złożony efekt aminów, więc szczególny rodzaj obróbki nie jest wymagany, aby usunąć nikiel z eluatu. Jeśli konieczne jest usunięcie ilości nierozpuszczonego roztworu, chlorowanie będzie konieczne, aby zniszczyć związki aminów niklu przed wytrąceniem niklu ze strumienia eluatu. [73, BSTSA, ].

#### **2.5.5 Kadmowanie**

[114, Belgium, 2003, 115, CETS, 2003, 121, France, 2003] Kadm jest głównie używany do ochrony części wykonanych ze stali oraz aluminium lub stopów tytanu. Ma on szczególne właściwości: niskie

ryzyko kruchości wodorowej, niski współczynnik tarcia oraz stały moment obrotowy dla łączników oraz ma lepszą zdolność pokrywania zagłębień oraz penetracji jak również lepszą odporność na korozję niż cynk. Jego toksyczność wynika z ograniczenia do określonych niezbędnych technicznych zastosowań, gdzie trudno które trudno zastąpić w lotnictwie, sprzęcie militarnym, przemyśle nuklearnym i górniczym oraz istotnych elektrycznych styków (zobacz Sekcję 1.4.4.1, Załącznik 8.1, [105, EC, 1967])

Kadmowanie może być przeprowadzane w kwaśnych i alkalicznych kąpielach cyjankowych. Obróbka wstępna wygląda tak samo jak w przypadku cynkowania. Po powlekanii galwanicznym często stosowana jest pasywacja w kwasie chromowym. Mocne części stalowe są obrabiane ciepłem, aby zminimalizować pobieranie wodoru i następnie aktywowane w rozcieńczonym kwasie azotowym przed chromianowaniem.

Powłoki kadmu mogą być chromowane. Elektrolity mogą opierać się na cyjanku, siarczanie, chlorku lub fluoroboranie:

- elektrolit oparty na cyjanku:

NaOH: 20 g/l; NaCN: 120 g/l; cadmium: 20 -30 g/l; temperatura: 20 - 35 °C

- elektrolit oparty na fluoroboranie:

Fluoroboran kadmu: 250 g/l; fluoroboran amonu: 60 g/l; boric acid: 25 g/l;

- Temperatura: 20 - 35 °C elektrolit oparty na siarczanie:

- Siarczan kadmu: 52 - 85 g/l; kwas siarkowy: 50 - 120 g; temperatura: 18 - 30 °C elektrolit oparty na chlorku :

- Chlorek kadmu : 114 g/l; chlorek amonu: 112 g/l; czynnik kompleksujący (EDTA, NTA): 180 g/l

## **Kwestie środowiskowe**

Wpływ toksyczny kadmu jest powszechnie znany. [114, Belgium, 2003], patrz Załącznik 8.1.

Poziomy wydzielenia z oczyszczalni ścieków najczęściej są niższego rzędu wielkości niż w przypadku innych metali.

(takich jak cynk, zobacz Załącznik 8.3). Eluaty mogą być obrabiane przez chemiczną i fizyczną obróbkę. Wytrącanie kadmu można ulepszyć poprzez dodanie Fe<sup>2+</sup> podczas koagulacji, gdzie występuje współstrącanie kadmu i żelaza. Uzyskanie bardzo niskiej emisji dla kadmu poprzez wytrącanie może okazać się bardzo trudne. Dodatkowa obróbka może być wymagana, na przykład oddzielna obróbka w źródłowym punkcie przed zmieszaniem z innymi eluatami, na przykład: elektroliza, wymiany ruchliwych jonów, parowania. [114, Belgium, 2003, 121, France, 2003].

### **2.5.6 Cynowanie i nakładanie stopów cyny**

Cynowanie ma wiele zastosowań z uwagi na swoje wyjątkowe właściwości. Powłoki cynowe nie są toksyczne, ciągliwe, odporne na korozję, łatwe do powlekania oraz mają wysokie właściwości dystrybucyjne i formowania włókna. Dzięki temu możliwe jest powlekanie elementów o złożonych kształtach do jednolitej grubości w porównaniu z metodami zanurzania w gorącej cynie. Wykończenia

cynowe są również następnie łatwiejsze do lutowania. [73, BSTSA, ].

Główne zastosowania cyny to powlekanie zwojów stalowych do produkcji opakowań na produkty spożywcze, napoje i aerozole, itd. (patrz Sekcje 1.3.2 i 2.9.9). Jest to również szeroko stosowane w obwodach drukowanych, (zobacz Sekcję 2.11), elektroniczne składniki [73, BSTSA, ], podwozie, jak również sprzęt kuchenny. Niektóre inne elektrolity są dostępne, takie jak siarczan cyny, kwaśny fluoboran cyny, alkaliczny sól lub cynian potasu i od niedawna systemy cyny oparte na kwasach organicznych, takich jak kwas metanosulfonowy, (MSA) oraz stanowi 13 % europejskiej produkcji cynowania. [73, BSTSA, ]. Prostsze siarczanowe kąpiele zawierają siarczan cyny, kwas siarkowy oraz dodatkowe czynniki (antyutleniacze dla czystej cyny wraz z rozdrabniaczem ziarna) mają najpopularniejsze zastosowanie stojakach montażowych i beczkach z powodu ich wysokiej wydajności prądowej. [73, BSTSA, ].

Powlekanie stopami ołowiu i cyny jest najczęściej powlekanym stopem cyny. Używany jest jako cyna lutownicza w różnych proporcjach stopów (60/40, 90/10, 95/5) tradycyjnie używając cyny i fluoroboranów ołowiu z tetrafluoroborowym kwasem i dodatkami. [73, BSTSA, ].

Elektrolity cyny i ołowiu bez dodatku fluoroboranu są teraz dostępne i oparte na organicznym kwasie metanosulfonianu. Poprawiają one stabilność, niewielkie powstawanie osadu kanalizacyjnego, szybsze tempo powlekania, [73, BSTSA, ], lepsze właściwości depozytu oraz jego struktury. Użyte są powszechnie w **maszynach szpulowych, jak również w procesach bębnowych**. Stopy cyny i niklu mają wysoką zdolność pokrywania zagłębień, dobrą dystrybucję metalu, ciągliwość, nie są toksyczne i z łatwością poddawane lutowaniu.

### **Kwestie środowiskowe**

Zbiorniki używane w procesach mogą być wyposażone w odsysacz powietrza, aby usunąć generowane aerozole podczas elektrolizy.

Eluaty mogą być obrabiane w standardowej oczyszczalni ścieków.

Procesy oparte na MSA są w pełni biodegradowalne, nie zawierają związków chelatowych, środków kompleksujących lub fenoli, mają niskie COD oraz proste przetwarzanie odpadów. (neutralizację i filtrację) [73, BSTSA, ].

Eluaty z kąpeli fluoroboranowej powinny być poddane przetwarzaniu wstępnym oddzielnie, nie w standardowej oczyszczalni ścieków. Organiczny ładunek z opartych na MSA procesów jest zazwyczaj biodegradowalny. [73, BSTSA, ].

## **2.5.7 Nakładanie metali szlachetnych**

[3, CETS, 2002, 75, BSTSA, ] Srebro i złoto są depozytowane elektrolitycznie od pierwszej połowy XIX wieku. Ostatnio procesy metali platynowych (paladyn, rod, ruten i są również rozwinięte. Cienkie powłoki wynoszące mniej niż 1µm używane są do wytwarzania szerokiej gamy elementów wyglądających na wartościowe bez współmiernych kosztów. Zapewniają one również odporność na korozję zabarwienie. Inne specyficzne właściwości techniczne takie jak przewodnictwo, twardość oraz odporność na zużycie prowadzą do ich szerokiego zastosowania w przemysłach elektrycznym i elektronicznym.

### **2.5.7.1 Srebro**

[73, BSTSA, ] Powlekanie srebrem sztućców czy naczyń stołowych jest jednym z najstarszych dekoracyjnych zastosowań galwanizacyjnych. (patrz Rozdział 1). Jasne srebrne depozyty mają

szerokie zastosowanie w jubilerstwie jak również na ornamentach, trofeach, upominkach, itd. Ze względu na ich wysokie przewodnictwo i mechaniczne oraz chemiczne właściwości, powłoki srebra umieszczane są na wielu częściach elektrycznych i elektronicznych urządzeń. Co więcej, powłoki ze srebra i paladynu coraz częściej używane są jako substytuty złota na złączach elektrycznych

Większość elektrolitów srebra opartych jest na cyjankach potasu i srebra .

Skład srebra wynosi 30 – 65 g/l z wolnym cyjankiem potasu wynoszącym 100 – 160 g/l oraz węglanem potasu (15 – 20 g/l) jest konieczny do odpowiedniego przeprowadzenia procesu powlekania. Jednakże, koncentracja węglanu potasu ponad 200 g/l wymaga usunięcia elektrolitów. Próby do zastąpienia cyjanku, na przykład tiosiarczanu oraz alternatywnych środków kompleksujących ma ograniczone powodzenie z uwagi na niższą stabilność kąpeli, wysoki koszt oraz różnice kosmetyczne depozytu.

### **Kwestie środowiskowe**

Ze względu na koszt srebra odzysk jest ekonomiczny. Pozostałości srebra mogą być odzyskiwane z wody płuczającej poprzez elektrolizę oraz wymianę jonów. Odzysk srebra ze zużytych elektrolitów można osiągnąć poprzez wytrącenie z proszku cynkowego.

Zbiorniki używane w procesach mogą być wyposażone w odsysacz powietrza, aby usunąć generowane aerozole podczas elektrolizy.

Cyjank może być z łatwością utleniany w standardowej oczyszczalni ścieków.

### **2.5.7.2 Złoto**

[73, BSTSA, ] Złoto może być platerowane przy użyciu wieszaka, bębna lub sprzęcie o dużej szybkości zarówno jako czysty metal lub stop. Znajduje zastosowanie w różnych przemysłach, takich jak zwłaszcza, obwody drukowane, układy scalone, półprzewodniki, wyposażenie łazienek, upominki, zastawy stołowe, guziki, zegarki, długopisy, biżuteria oraz oprawki do okularów. Większość roztworów używanych w powlekanii mających handlowe zastosowanie bez względu na ich dekoracyjne lub funkcjonalne wymagania opartych jest na delikatnych kwaśnych roztworach cyjanozłocianu potasu

$\text{KAu}(\text{CN})_2$ . Roztwory te standardowo zawierają 2 - 6 g/l złota razem z czynnikami buforującymi w celu utrzymania pH. Roztwory te często zawierają metale stopowe takie jak kobalt, nikiel, żelazo czy ind. Utwardzają one depozyt i zwiększają jego odporność na zużycie jak również rozjaśniają go. Roztwory te barwią na odmienne kolory. Kąpiel wstępna roztworu złota używana jest do depozytowania pierwszej powłoki złota w celu uzyskania przyczepności. Roztwory kąpeli wstępnej oparte są na cyjanozłocianie potasu (1 - 2 g/l) ale można również użyć cyjanozłocianu (III) ( $\text{KAu}(\text{CN})_4$ ) o pH około 1. Używane one są często w trudnych do powlekania materiałach takich jak stal nierdzewna.

Roztwory alkaliczne zawierające wolny cyjanek są sporadycznie używane w platerowaniu biżuterii oraz w kształtowaniu galwanicznym.

Bez cyjanku, które oparte są na jednym ze związków siarczynu złota, które generalnie funkcjonują w umiarkowanych alkalicznych warunkach, zawierają one standardowo 8 - 15g/l złota razem z organicznym lub nieorganicznym układem rozjaśniania.

## **Kwestie środowiskowe**

Odzysk złota z wynoszenia razem z elektrochemicznymi reakcjami na wyminie jonów wykonalny ekonomicznie. Czynniki chelatujące odporne na degradację zostały w dużej mierze zastąpione biodegradalnymi. Przetwarzanie eluatu jest podobne do innych strumieni płukania w galwanizacji w standardowych oczyszczalniach ścieków.

Emisje do powietrza z procesów galwanicznych cyjanozłocianu potasu mogą zwiększyć emisje kwasu pruskiego. Poziomy emisji mogą być znaczne zależnie od rozmiaru operacji jeśli weźmiemy pod uwagę ograniczenia emisji zawarte w poprawionej dyrektywie TA Luft dla regulacji dotyczącej emisji do powietrza.

(nieorganiczne substancje gazowe klasy II) [125, Irlandia, 2003]

### **2.5.7.3 Pallad i jego stopy**

Powłoki stopu palladu i niklu (75 – 80 % Pd/25 – 20 % Ni) są twarde, wysoce ciągliwe [73, BSTSA,] i mają biały kolor z dobrą odpornością na korozję. Są one odpowiednie dla powlekania opravek do okularów oraz przyborów do pisanja.

Czyste depozyty palladynu są również używane jako substytuty niklu w postaci zapory dyfuzyjnej poniżej ostatecznej zalewka złota na oprawkach do okularów, biżuterii czy guzikach. Przekładkowe struktura powłok niklu, palladu czy stopów palladu i niklu oraz zalewka złota znalazły zastosowanie w obwodach drukowanych i złączach jako substytuty dla twardych, złotych powłok. Najczęściej stosowany preparat jest oparty na związku dichlorku tetraminy palladu (II) (4 - 20g Pd/l), [73, BSTSA, ] zawierającego amoniak . Metale stopowe to nikiel, kobalt i srebro. Oprócz odzysku z wyciąganie stosuje się też odzyskiwanie palladu z wymiany elektrolitycznej i jonowej. Zbiorniki dla elektrolitów zawierających amoniak mogą być wyposażone w odsysacz spalin aby schwytać amoniak ulatniający się z elektrolitu.

Eluaty mogą być przetwarzane w standardowych oczyszczalniach ścieków.

### **2.5.7.4 Rod**

Bardzo cienkie depozyty na srebrze mają srebrno- biały kolor i są użyte, aby zapobiec barwieniu. Ich właściwości: twardość oraz odporność na zużycie: mają techniczne zastosowanie przy zestykach magnetycznych oraz łącznikach do pracy przy dużych obciążeniach. Rod jest również stosowany na reflektory dla sprzętu optycznego oraz przemyśle lotniczym. Elektrolity są oparte na siarczanie rodu (III) lub fosforanie rodu (III) z zawartością rodu wynoszącą 5 – 20 g/l zależnie od ich zastosowania dla celów dekoracyjnych (grubość powłoki wynosząca 0.05 - 0.5  $\mu\text{m}$ ) lub technicznych (grubość powłok między 0.5 - >8  $\mu\text{m}$ ), gdzie selen i siarczyny są dodawane aby zapobiec pękaniu.

## **Kwestie środowiskowe**

Poza odzyskiem z wynoszenia, stosuje się odzysk rodu poprzez elektrolityczną i jonową wymianę

Zbiorniki na elektrolity zawierające kwas siarkowy mogą być wyposażone w wyciągi do usunięcia kwaśnych oparów. Ścieki mogą być oczyszczane w standardowych oczyszczalniach ścieków.

### **2.5.7.5 Platyna**

Cienkie warstwy platyny stosowane są dla celów dekoracyjnych, z grubszymi powłokami na urządzeniach elektrycznych oraz na sprzęcie używanym w przemyśle chemicznym. Nierozpuszczalne

platynowe anody tytanowe oraz koszyki anodowe są w powszechnym użyciu w galwanizacji. Kwaśne elektrolity oparte są na chlorku, siarczanie, azotanie oraz azotowych związkach z platyną, alkalicznych elektrolitach na azotanie, związkach wodorotlenku amoniaku i sodu, z zawartością metalu wynoszącą 6 – 40 g/l.

### **Kwestie środowiskowe**

Poza odzyskiem z wynoszenia, stosuje się odzysk platyny poprzez elektrolityczną i jonową wymianę. Eluaty mogą być przetwarzane w standardowych oczyszczalniach ścieków.

### **2.5.8 Powłoki autokatalityczne (katalityczna redukcja chemiczna)**

Proces znany jest jako bezprądowe powlekanie zgodnie z BS EN ISO 4527: 2003, [73, BSTSA,]

Ale należy unikać tego terminu, zgodnie z [101, CEN, 2000]. Podstawowa i najważniejsza reakcja wymaga obecności katalitycznego metanu- depozytowanego-, który umożliwi przeprowadzenie reakcji. Korzyści systemu:

- zakładając, że występuje wystarczające mieszanie, aby utrzymać świeży, niewyczerpany roztwór mający dojście do wszystkich powierzchni, nawet w przypadku złożonego kształtu
- depozyty są zazwyczaj mniej porowate niż ten sam metal osadzany elektrolitycznie
- zawieszanie lub utrwalanie jest wysoce uproszczone
- nieprzewodniki (np. tworzywa sztuczne) są powlekane
- depozyty mają często specjalne chemiczne lub fizyczne właściwości, ponieważ depozyt jest stopem metalu i czynnika uformowanego z czynnika redukującego. Na przykład podfosforyn [73, BSTSA,] depozyt jest stopem metalu i podfosforynu metalu a z czynnikami redukującymi bor, metal z borkiem metalu.

### **Ogólne kwestie środowiskowe:**

Powłoki autokatalityczne powszechnie generują więcej odpadów niż inne techniki powlekania, ale wydajność może różnić się pomiędzy funkcjami. [69, NCDPPEA, 2003]

Ulepszenie wydajności procesu oraz redukcję odpadów można osiągnąć dzięki użyciu elektrodializy w celu ciągłego usuwania produktów ubocznych z roztworów używanych do powlekania

### **2.5.8.1 Autokatalityczne powłoki niklu na metalach**

Elektrolity autokatalitycznych powłok niklu oparte są na siarczanie niklu oraz chlorku niklu (nikiel<sup>2+</sup> - 10 g/l). Podfosforyn sodu (10 – 50 g/l) jest najczęściej używanym czynnikiem redukującym [73, BSTSA, ]. Roztwory mogą zawierać środki chelatujące (organiczne kwasy karboksylowe 10 - 50 g/l) i buforują jak wodorotlenek sodu i węglan sodu. Kadm może w niektórych preparatach pełnić rolę rozjaśniacza, 1 - 5 mg/l stanowiąc około 0.03 % w depozycie. [73, BSTSA, ] Ołów może być użyty w niektórych preparatach jako alternatywa do 3mg/l. Dostępne są nowoczesne preparaty, które unikają użycia zarówno kadmu jak i ołowiu zgodnie z wymogami zawartymi w Dyrektywie dotyczącej pojazdów złomowanych [99, EC, 2000]. Autokatalitycznie depozytowane powłoki ze stopów niklu

zawierają od 2 – 15 % fosforu.

Ich najważniejszymi właściwościami są:

- stała grubość depozytu niezależnie od rozmiaru i kształtu elementów powlekanych, przy założeniu, że roztwór może swobodnie cyrkulować wokół wszystkich powierzchni komponentów poddawanych obróbce
- grubość depozytu może być dokładnie kontrolowana
- twardość powierzchni jak wysoko jak galwanizowane wykończenia i w przedziale 350-750 twardości Knoop
- wysoka odporność na zużycie i abrazję
- naturalną wysoką odporność
- dobre przyleganie do materiału bazowego
- szczególne właściwości takie jak naturalną śliskość, łatwy do lutowania, właściwości magnetyczne.

Zastosowanie: (między innymi):

- przechowywanie danych jako dyski pamięci
- komponenty w przemysłach: chemicznym, gazowym i olejnym
- przemysł automatyczny, elektroniczny, maszyny
- tworzywa sztuczne

### **Kwestie środowiskowe**

Zbiorniki na elektrolity zawierające kwas siarkowy mogą być wyposażone w wyciągi do usunięcia kwaśnych oparów. Ścieki mogą być oczyszczane w standardowych oczyszczalniach ścieków.

Ogólne kwestie środowiskowe, patrz Sekcja 2.5.8.

Żywotność roztworu jest krótka (6 - 8 MTO, przewrót metalu) z powodu powstania produktów ubocznych reakcji. Przeprowadzenie procesu obniża częste pozbywanie się zużytego roztworu. Kąpiel usuwana jest jako niebezpieczny odpad.

Ścieki mogą wymagać oddaniu obróbce wstępnej przed ujęciem do oczyszczalni ścieków. Amoniak, który może tworzyć związki z innymi metalami oraz być utleniany. Jony podfosforynu i fosforynu mogą być utleniane do fosforanów. Jony fosforanu mogą być wytrącane poprzez dodanie jonów wapnia podczas neutralizacji. Metale mogą być oddzielone od eluatów poprzez wytrącenie, oddzielenie od płyty lub wymianę jonów.

Silny czynnik chelatujący może wymagać oddzielnego przetwarzania ścieków. W ściekach mogą występować śladowe ilości kadmu i ołowiu. [124, Germany, 2003]

### **2.5.8.2 Autokatalityczne powłoki niklu na tworzywach sztucznych**

Podobnie do autokatalitycznej miedzi, bezprądowe roztwory niklu są używane do generowania pierwszej przewodzącej prąd powłoki na powierzchniach tworzyw sztucznych przed dalszym elektrolitycznym osadzaniem się metalu (miedź, nikiel). [73, BSTSA, ]

Tworzywa sztuczne wymagają trawienia (zobacz Sekcja 2.3.10.2) przed osadzaniem. Roztwór w procesie zawiera siarczan niklu lub chlorek niklu (nikiel 2 - 5 g/l), czynnik redukujący, np. podfosforyn sodu (-5 - 20 g/l), dimetylan boranu (>10 g/l) i opcjonalnie, czynniki chelatujące takie jak kwasy organiczne. Zarówno słabo kwaśne (kwas siarkowy o wartościach pH między 3 - 6) i roztwory alkaliczne (wodorotlenek sodu lub wodorotlenek amoniaku o wartościach pH wynoszących 8 - 10) są w użyciu. Przykładem linii procesowej tworzyw sztucznych (PCB) stosujących nikiel autokatalityczny [73, BSTSA,] pokazuje Rysunek 2.7.

#### **Kwestie środowiskowe**

Zobacz ogólne kwestie środowiskowe

Ekstrakcja spalin może być zastosowana dla procesów alkalicznych lub odbywających się w wysokiej temperaturze. Typowe oczyszczanie ścieków usunie metale za wyjątkiem miejsc występowania silnych środków chelatujących, które mogą wymagać oddzielnego oczyszczenia.

### **2.5.8.3 Autokatalityczne powłoki miedzi na metalach i tworzywach**

Autokatalityczne powlekanie miedzią jest w dalszym ciągu kluczowym procesem.

[73, BSTSA, ] w obwodach drukowanych (zobacz Sekcję 2.11) i również w metalizacji tworzyw sztucznych. Główne właściwości powłok miedzianych to jednolita grubość, są drobnokrystaliczne, ciągłe z niskim naprężeniem wewnętrznym. Powłoki miedziane są nakładane na małe elementy, takie jak guziki modna biżuteria jak i plastikowa obudowa dla ekranowania elektrycznego i obwodów drukowanych. Tworzywa sztuczne wymagają trawienia (obróbki wstępnej, zobacz Sekcję 2.3) przed osadzaniem. Osadzanie miedzi zaczyna się na jądrach metalu takich jak palladyn i trwa dalej autokatalitycznie, zapewniając tym samym pierwszą powłokę przewodzącą.

Wskaźnik osadzania wynosi 5 - 8  $\mu\text{m/h}$ . Zawartość miedzi w roztworze wynosi

2 - 5 g/l, z wodorotlenkiem sodu (15 - 20 g/l), czynniki chelatujące takie jak EDTA lub podobne (10 - 15 g/l) lub winiany (5 - 10 g/l) i czynniki redukujące, np. formaldehyd (3 - 5 g/l). Żywotność roztworu jest ograniczona przez gromadzenie produktów reakcji.

#### **Kwestie środowiskowe**

Zobacz ogólne kwestie środowiskowe

Odsysanie gazów z wanien procesowych może być konieczne w celu usunięcia gazów (formaldehydu i innych).

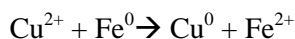
Ścieki zawierające związek EDTA wymagają oddzielnej obróbki ponieważ EDTA zapobiega wytrącaniu metali w procesach obróbki. Stosowano trend w przemyśle do zastępowania związku jako



czynnika chelatującego, chociaż wysoka specyfikacja pracy może wymagać jego użycia i metoda ta została zaprzestana. [22, Fraunhofer, 2002]. W niektórych segmentach przemysłu odnotowano utrzymywanie takiego trendu. [73, BSTSA, ].

### 2.5.9 Powłoki kontaktowe (nie-katalityczna redukcja chemiczna)

Nie-katalityczna redukcja chemiczna była w użyciu przez wiele lat i jest znana jako powłoki zanurzeniowe lub powłoki zastępcze [38, Ullmann, 2002/3] Powstają kiedy osadzany metal jest wytrącany w trakcie swojej redukcji w roztworze(i) chemicznie z roztworu lub (ii) metaliczny substrat jest aktywniejszy niż jony w roztworze jeśli chodzi o szereg napięciowy czy elektrochemiczny, np.



Chociaż osady te są często nieprzylegające i charakteryzują się niską jakością fizyczną zwracanie baczej uwagi na skład kompozycji oraz warunki procesu mogą stworzyć osady przydatne do pewnych celów. Roztwory cynkanu i cynianu użyte dla platerowania aluminium są przykładami specjalnego wykończenia wytwarzających dopuszczalne depozyty.

### Obwody drukowane

Osady o wysokiej czystości, zazwyczaj złota, srebra i cyny są mają szerokie zastosowanie na obwodach drukowanych. Grubość nie przekracza 0.1 – 0.2  $\mu\text{m}$ . [121, France, 2003] (zobacz Sekcję 2.11.3.2).

### Lustra

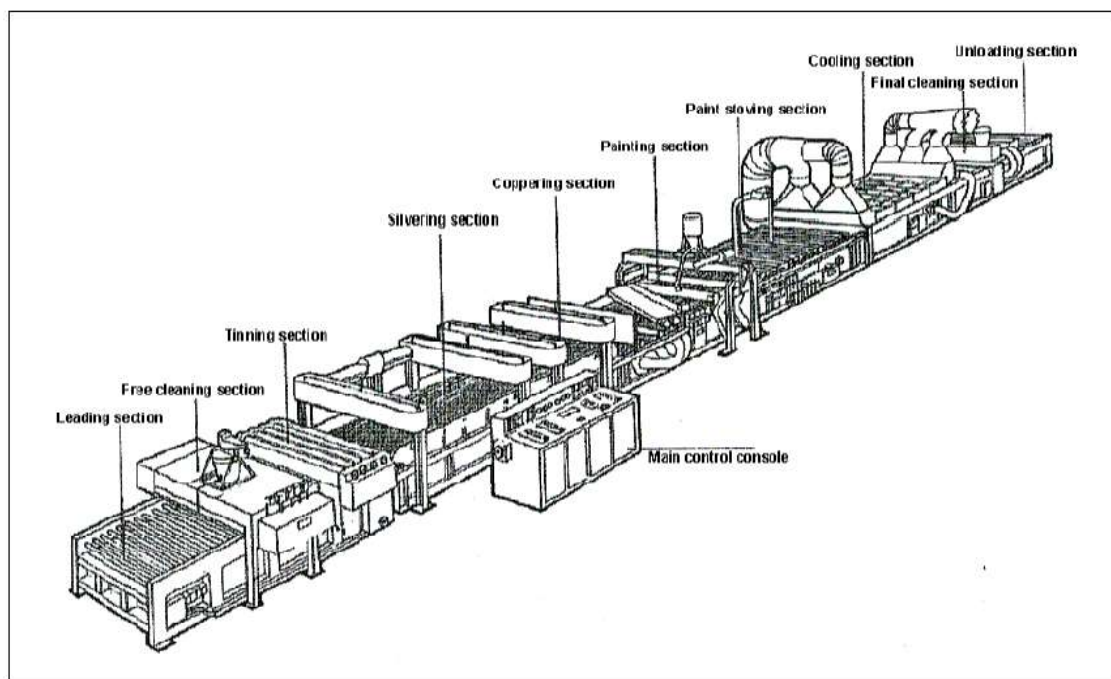
Ich najbardziej znane użycie występuje w produkcji lustrzanych powierzchni ze srebra, chociaż obecnie istnieje możliwość użycia innych technik (takich jak depozycja w fazie gazowej).

Do ich dwóch głównych wad należy, po pierwsze, że tylko relatywnie cienkie powłoki mogą być osadzone oraz, że wszystkich powierzchni, łącznie ze zbiornikiem otrzymują powłokę. Podczas gdy roztwory te są czasem używane przez immersję, obecnie są one częściej stosowane poprzez rozpylanie roztworu za pomocą podwójnego pistoletu sprayowego.

[38, Ullmann, 2002/3] [116, Czechy, 2003] Pierwszy krok w nakładaniu srebrnych powłok lustrzanych jest aktywacja powierzchni szkła przez chlorek cyny ( $\text{SnCl}_2$ ). Następnie stosuje się roztwór azotanu srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) oraz czynnika redukującego (zazwyczaj glukozy) przez rozpylanie. Wytrącone srebro (około 12 – 17  $\mu\text{m}$  gęstości) jest płukane w wodzie dejonizowanej. Powłoka srebra jest utwardzona poprzez klejenie miedzi z żelazem i cynkiem, tworząc powłokę o grubości kilku  $\mu\text{m}$ : miedź jest wytrącana z roztworu poprzez kontakt z bardziej elektrododatnim osadem srebra. Technika ta została odkryta w 1835 roku i w dalszym ciągu jest najlepsza. Kilka lat temu belgijski patent został przyznany na technikę używającą cyny w celu utrwalenia powłok. Proces ten jest stosowany przez największego producenta luster w Czechach. Stosuje się również pasywację przy użyciu merkaptosilanów.

Metaliczne powłoki są chronione przez 50 - 70  $\mu\text{m}$  lakiery oparte na rozpuszczalnikach. Metoda podstawiania opartych na wodzie lakierów jak dotąd okazała się nieskuteczna.

Rysunek 2.8 przedstawia przykład zakładu przetwórczego luster.



**Rysunek 2.8. Przykład lustrzanej linii produkcyjnej:**  
(SVUOM, Czech Republic)

### Kwestie środowiskowe

Dla lusterek: miedź z procesu cementowania może tworzyć związki w ściekach i jest trudna do wytrącenia w typowych oczyszczalniach ścieków. [116, Czechy, 2003]

Dla obwodów drukowanych, kwestie środowiskowe dotyczące złota i srebra są takie jak dla cyny. [73, BSTSA, ] (zobacz Sekcje 2.5.6 i 2.5.7) Koncentracje cyny są niskie, ale obrabiany są w standardowych oczyszczalniach ścieków.

### 2.5.10 Malowanie elektroforetyczne

Znane również jako malowanie elektroforetyczne, E-coat, Elpo lub elektrodopozycja malowanie elektroforetyczne omówione jest dokładnie w [90, EIPPCB, ].

Jest ono coraz częściej spotykane wśród czynności obróbki powierzchniowej opisanej w tym dokumencie, zarówno dla następnego/kolejnego malowania oraz w połączeniu z nakładaniem innych powłok tu opisanych. Używane jest w celu nałożenia ochronnej powłoki po wykonaniu ozdobnych wykończeń (na przykład nałożenie powłoki lakieru po powlekanii mosiądzowaniem) i jako alternatywa lub dodatek do powłok zapobiegającym korozji takich jak zastępowanie powłok konwersyjnych sześciowartościowego chromu lub razem z systemami opartymi na trójwartościowym chromie, omówione w Sekcji 2.5.17 oraz 4.9.10.2. Mogą one również zredukować tarcie oraz z łatwością umożliwić równomierną dystrybucję części bez zniszczenia powierzchni. [124, Germany, 2003].

Powszechne kwestie omawiane w tym dokumencie

- techniki kontrolne płukania i wynoszenia (Sekcje 2.4, 4.6 i 4.7)
- konserwacja roztworu (Sekcja 4.11)

---

loading section – część załadunkowa; free cleaning section – część wolnego czyszczenia; tinning section – sekcja cynowania; silvering section – sekcja posrebrzania; coppering section – sekcja miedziowania; painting section – sekcja malowania; paint stoving section – część suszenia piecowego farby; cooling section – sekcja chłodzenia; final cleaning section – sekcja czyszczenia końcowego; unloading section – sekcja rozładunkowa; main control console – główny pulpit sterowniczy

- zużycie wody (Sekcje 2.12.2i 4.4.5)
- dostarczenie elektryczności do procesu i materiałów do obróbki (Sekcje 2.12.1.1 i 4.2.3)
- oczyszczanie ścieków (Sekcje 2.13.1 i 4.16).

### **2.5.11 Lakierowanie**

Lakiery są stosowane, aby ochronić i wzmocnić powłoki dekoracyjne (takie jak powłoki miedzi na wyrobach drażonych) lub w celu zapewnienia dodatkowej ochrony przed korozją takich systemów jak chromianowe. (zobacz Sekcja 2.5.17). One również redukują tarcie oraz z łatwością umożliwiają równomierną dystrybucję części bez zniszczenia powierzchni. [124, Germany, 2003]. Mogą być one stosowane poprzez zanurzenie w swoistym roztworze na bazie wody lub poprzez malowanie elektroforetyczne. (zobacz Sekcja 2.5.10) [76, BSTSA, ].

Wierzchnie powłoki są nakładane natychmiast po nałożeniu powłok konwersyjnych chromianowych lub powłok trójwartościowego chromu za pomocą zanurzenia w swoistym medium lub poprzez malowanie elektroforetyczne. Zobacz Sekcję 2.5.10.

### **Kwestie środowiskowe**

Eluaty nie mają wpływu na standardową oczyszczalnię ścieków. Wody płuczne mogą potrzebować oddzielnego oczyszczania, aby zredukować poziomy BOD lub TOC w odciągniętym eluacie.

### **2.5.12 Olejowanie**

Zobacz powlekanie w zwojach Sekcja 2.9.5, dla elektrostatycznego smarowania.

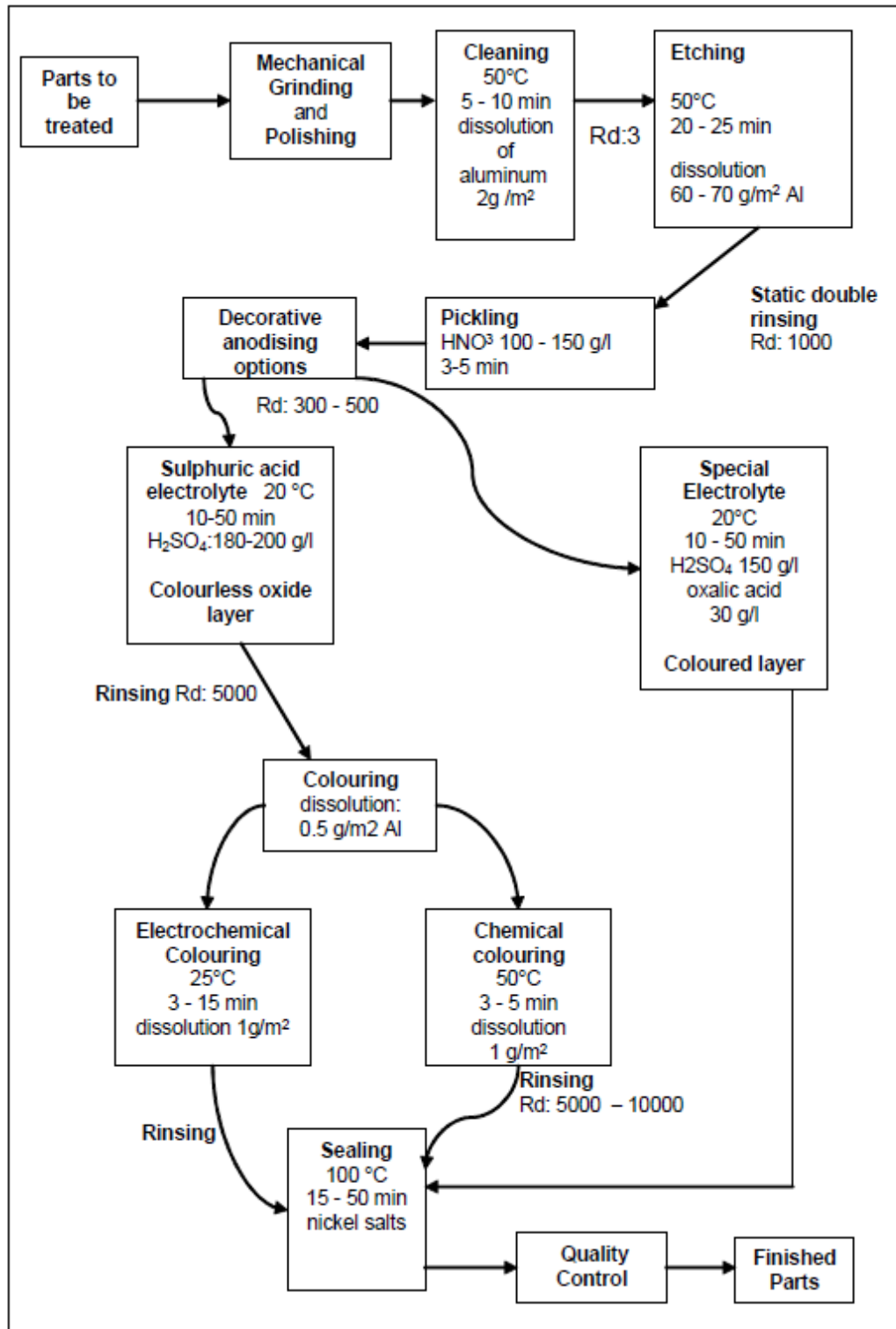
### **2.5.13 Anodowanie**

Anodowanie metali jest elektrolitycznym procesem utleniania powierzchni, który wzmacnia/usprawnia naturalną zdolność utleniania metalu; powłoki mogą być 1000 razy grubsze niż naturalne. Aluminium jest najważniejszym anodowanym materiałem, z gliną (tlenek glinu ( $Al_2O_3$ )): tworzącym się na powierzchni: magnez, tytan, tantal są również anodowane w mniejszych ilościach. [3, CETS, 2002, 45, France, 2003] [118, ESTAL, 2003].

Aluminium jest normalnie (90 % przypadków) anodowane w elektrolicie kwasu siarkowego. W szczególnych zastosowaniach, aluminium może być anodowane w wielu innych roztworach chemicznych: kwasie fosforowym, kwasach siarkowym/szczawiowym oraz elektrolitach kwasu chromowego. [73, BSTSA, ].

Różnorodność form i kształtów fal prądu może być użyta w procesach, zależnie od wybranego roztworu oraz celu warstwy anodowej. Prąd stały (DC), prąd przemienny (AC) oraz DC z nałożonym AC, są wszystkie używane w różnych procesach. Materiał obrabiany lub substrat są uczynione anodycznymi. Podczas anodowania ujemnie naładowany anion migruje do anody, gdzie jest usunięty ze stratą jednego lub więcej elektronów. Metal reaguje z tlenem anionu a powłoka tlenku powstaje na powierzchni.

Rysunek 2.9 przedstawia przykład dekoracyjnego anodowania a Rysunek 10 typową linię anodowania.



**Rysunek 2.9: Przykłady możliwości dekoracyjnych procesu anodyzacji**

[45, France, 2003] Uwaga: Rd oznacza wskaźnik płukania

· Parts to be treated – części, które mają być poddane obróbce; Decorative anodising options: opcje anodowania dekoracyjnego; Mechanical grinding and polishing: mechaniczne szlifowanie i polerowanie; Sulphuric acid electrolyte: elektrolit kwasu siarkowego; Rinsing: płukanie; Colouring dissolution: rozpuszczanie barwione; Cleaning: czyszczenie; Etching: wytrawianie; Electrochemical Colouring: barwienie elektrochemiczne; Chemical Colouring: barwienie chemiczne; Special electrolyte: specjalny elektrolit; Quality controls- kontrole jakości; Finished parts- Części gotowe;

Powłoka glinki jest uszczelniana, aby zwiększyć odporność na korozję oraz utrzymanie barwy powierzchni.

(zobacz Sekcję 2.5.14). Uszczelnianie jest opisane w Sekcji 2.5.15.

### **Wszelkie kwestie środowiskowe dla wszystkich procesów anodowania**

Anodowane aluminium (barwione lub nie) jest bardzo łatwo przetwarzane podczas odzysku metalu, tj. procesy anodowania nie mają znaczącego wpływu na odzysk aluminium i inne metale nie są dodawane

Standardowe poziomy emisji po standardowym oczyszczaniu ścieków podano w Sekcji 3.3.1

### **2.5.13.1 Anodowanie aluminium w kwasie siarkowym**

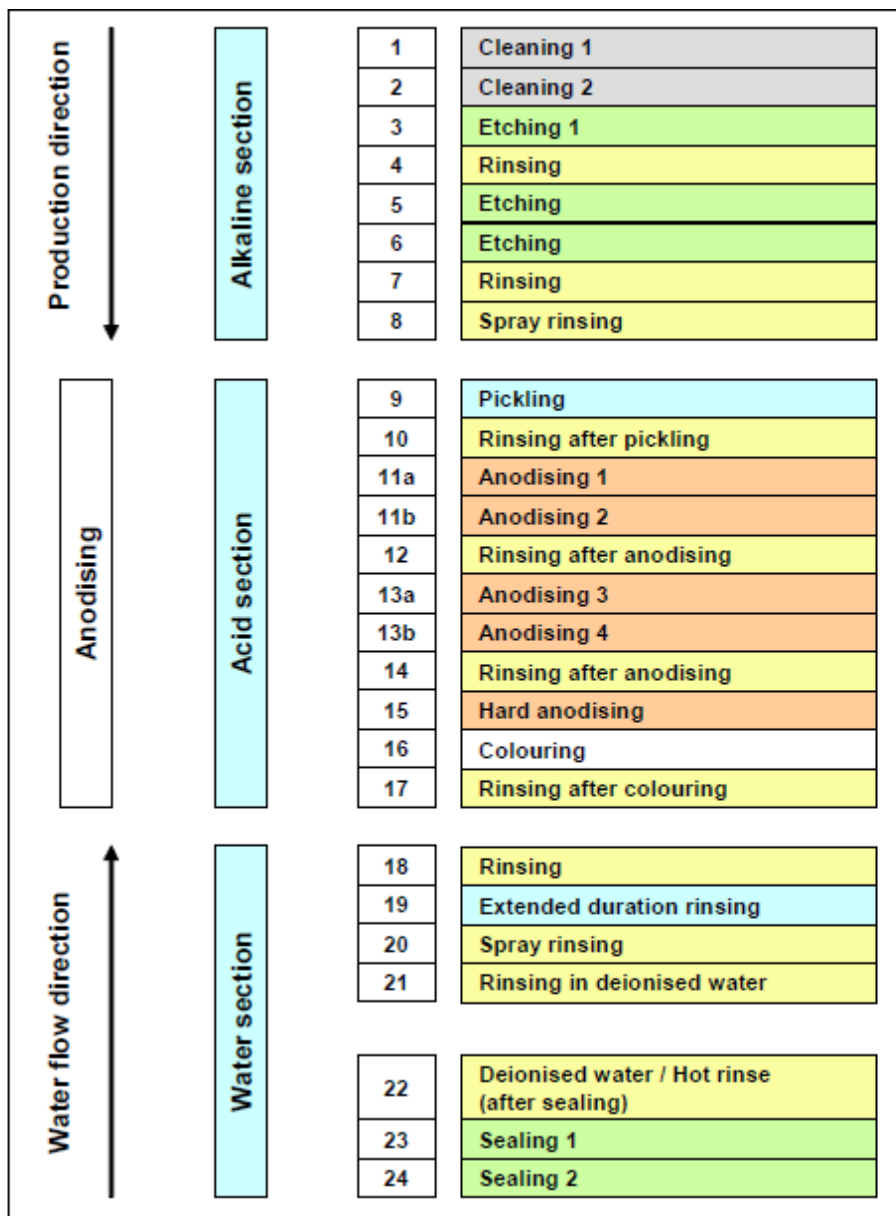
Na większości stopów aluminium powstaje bezbarwna, przezroczysta warstwa tlenku glinu, ale stopy zawierające duże ilości takich elementów jak żelazo, magnez, krzem i inne [118, ESTAL, 2003] mają skłonność do zostawiania szarawych lub brązowych powłok. Napięcie anodowania wynosi między 17 – 22 V i temperaturą elektrolitu wynosi z reguły  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a koncentracja elektrolitu wynosi standardowo  $190\text{ g/l} \pm 40\text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ . Grubość warstwy stanowiąca od 5 - 30  $\mu\text{m}$  używana jest dla celów dekoracyjnych i ochronnych anodowania w kwasie siarkowym. Parametry dla tej reakcji mogą różnić się w zależności od zastosowania, szczególnie w anodowaniu w celach architektonicznych. Powłoki anodowane w kwasie siarkowym często są barwione w specjalnych procesach barwienia. (Patrz Rysunek 2.10). Powłoka tlenku jest uszczelniana, aby zwiększyć odporność na korozję (zobacz Sekcję 2.5.15).

W anodowaniu twardym, uzyskiwana jest grubość warstwy wynosząca od 25 do 250  $\mu\text{m}$ . Elektrolit obsługiwany jest poniżej  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  [73, BSTSA, ]. Procesy z udziałem kwasu szczawowego i siarkowego z organicznymi dodatkami mogą również być używane w twardym anodowaniu. Twarda powłoka anodowa jest standardowo nieuszczelniana. W takim stanie może być nasycona środkami nawilżającymi.

### **Kwestie środowiskowe**

Stężenie kwasu i temperatura pracy są niskie. W razie konieczności aerozole mogą być zminimalizowane przez warstwę piany. [118, ESTAL, 2003]. Jednakże, środki supresujące mogą być na bazie PFOS, który jest toksyczny i trwały, zobacz, Załącznik 8.2, [109, DEFRA, 2004], chociaż istnieją związki alternatywne do PFOS i są one z powodzeniem stosowane. [159, TWG, 2004].

Eluaty mogą być oczyszczane w standardowej oczyszczalni ścieków.



Rysunek 2.10: Standardowy rozkład zakładu anodowania

### 2.5.13.2 Anodowanie aluminium w kwasie chromowym

Proces ten prowadzi do powstania warstwy tlenku glinu na większości stopów aluminium o barwie od jasnej do ciemnoszarej. Proces jest głównie użyty w przemyśle lotniczym i w zastosowaniu militarnym. Niektóre części mogą obrabiane po połączeniu ponieważ pozostały kwas chromowy na połączeniach nie powoduje korozji i proces daje bardzo ograniczoną degradację właściwości zmęczeniowych materiałów. [73, BSTSA, ].

Elektrolit zawiera od 30 – 100 g kwasu chromowego na litr. Temperatura jest utrzymywana w przedziale od 38 - 42 °C dla większości stopów aluminium. Cykl napięcia używany jest w zależności od stopów poddawanych obróbce i musi być dokładnie przeprowadzany, aby uniknąć trawienia.

· Cleaning- czyszczenie; Etching- trawienie; Pickling- wytrawianie; Anodising- anodowanie; Rinsing after anodising- płukanie po anodowaniu; Deionised water/ hot rinse – dejonizowana woda/ gorące płukanie; Sealing- uszczelnianie; Water flow direction- kierunek przepływu wody; Production direction- kierunek produkcji; Water section- sekcja wody; Acid section- sekcja kwasu

Powłoka jest cienka ( od 2 - 5  $\mu\text{m}$ ) i względnie miękka. Odporność na korozję jest dobra i powłoka nie jest zazwyczaj uszczelniana.

Regeneracja kąpeli do anodowania z użyciem opóźnienia procesu przedłuża żywotność elektrolitu poprzez redukcję zawartości aluminium.

Eluaty mogą być oczyszczane w standardowych oczyszczalniach ścieków.

Sekcja 1.4.4.1 zawiera omówienie wpływu na zdrowie chromu a Sekcja 2.5.3 omawia kwestie środowiskowe dla roztworów zawierających sześciowartościowy chrom. [118, ESTAL, 2003],.

[116, Czechy, 2003]

### **2.5.13.3 Anodowanie magnezu, tytanu, tantalu i niobu**

[73, BSTSA, ] Anodowanie magnezu zapewnia najlepszą ochronę przed ścieraniem. Powłoki są względnie porowate oraz zawierają drobnokrystaliczne fazy, takie jak  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i  $\text{MgO}$ . Warstwa tlenku może wynosić 25  $\mu\text{m}$  lub więcej. Anodowanie typu DOW-17 ciemnoszare lub zielone i charakteryzuje się bardzo dobrym przyleganiem. Preferowany jest prąd przemienny. Powłoka ma atrakcyjny wygląd i jest przystosowana do nakładania na przykład przezroczystą farbę. Powłoka tlenku jest rozpuszczalna w elektrolicie kwasu, co oznacza, że wskaźnik osadzania spada aż do osiągnięcia stanu ustalonego. Wymagane jest dokładne płukanie i jeśli części nie mają być malowane, można przeprowadzić uszczelnianie w 50 g/l  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  w temperaturze 93 - 100 °C przez 15 minut. Anodowanie typu HAE prowadzi do powstania najtwardszego tlenku i świetnie nadaje się do ochrony przeciwko ścieraniu. Charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami przylegania. Powłoka ma barwę od jasnej do ciemnobrązowej, zależnie od stopu i grubości a najlepsze właściwości osiągane są przy użyciu prądu przemiennego. Zanurzenie w roztworze  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{NH}_4\text{HF}_2$  w temperaturze 20 - 30 °C przez 40 - 60 sekund może uszczelnić powłokę.

#### **Kwestie środowiskowe**

Wysoka temperatura, toksyczny i agresywny elektrolit ( DOW-17) dla dobrej wentylacji.

### **2.5.13.4 Anodowanie aluminium w kwasie fosforowym**

Anodowanie aluminium w kwasie fosforowym jest coraz częściej stosowane w przygotowawczej obróbce dla późniejszych zastosowań organicznych lub platerowanych powłok. Anodowanie aluminium w kwasie fosforowym wytwarza relatywnie cienką i porowatą warstwę tlenku stosowaną w połączeniach klejonych, malowaniu, platerowaniu oraz w aplikacjach drukarskich. [132, Sheasby i Pinner, 2002].

Proces ten rozwijał się początkowo w przemyśle lotniczym, a obecnie jest głównie stosowany we wstępnej obróbce przed ściśle sklejonymi strukturami aluminiowymi w przemyśle lotniczym oraz w malowaniu aluminium w architekturze oraz w drukarstwie.

Anodowanie aluminium w kwasie fosforowym wytwarza porowaty, odporny na hydratację tlenek oraz zwiększa odporność na kruche pęknięcie. Powłoki anodowe powstałe z anodowania aluminium w kwasie fosforowym cechują się wysoką porowatością w porównaniu z produktami powstałymi w innych procesach.

### **2.5.14 Barwne anodowanie aluminium**

[118, ESTAL, 2003]

Aluminium może być barwione w wielu odcieniach i kolorach jednocześnie lub po anodowaniu w kwasie siarkowym i jest nazywane barwieniem anodowym. Zazwyczaj metody barwienia są różnicowane jako barwienie przez zanurzenie, barwienie elektrolityczne lub dwustopniowe barwienie anodowe, proces samo barwienia lub wewnętrzny proces barwienia.

[118, ESTAL, 2003]. Wyróżniamy cztery metody [3, CETS, 2002, 45, France, 2003].

#### **2.5.14.1 Barwienie zanurzeniowe**

Jest to najbardziej rozpowszechniony sposób barwienia z szerokim wachlarzem barwników o dobrej odpornością świetlną. Anodowane aluminiowe materiały do obróbki lub substraty są zanurzone w opartym na wodzie organicznym lub nieorganicznym roztworze barwnika przed uszczelnianiem. Pory w powłoce tlenku adsorbują barwnik i następnie przeprowadza się uszczelnianie, aby zapewnić trwałość. Podczas barwienia tlenku, grubość zależy od rodzaju produktu i od wymaganego koloru. Dla dobrej ochrony przed korozją oraz pogodą, przynajmniej potrzebne jest minimum 15  $\mu\text{m}$ . [118, ESTAL, 2003, Sheasby, 2002 #132].

#### **Kwestie środowiskowe**

Niektóre organiczne barwniki mogą wymagać dodatkowej obróbki ścieków.

#### **2.5.14.2 Barwienie elektrolityczne**

Anodowane aluminium jest umieszczone w roztworze kwasowym zawierającym sole metalu i stosowany jest prąd przemienny (AC). Powoduje to osadzanie tlenku, który przenika w 1 - 5  $\mu\text{m}$  w głąb pory tlenku glinu, z pozostałościami powłoki tlenku na wierzchu. Warstwa uzyskuje charakterystyczny kolor użytych soli metalu. Siarczan cyny nadaje odcień od jasnobrązowego do czarnego w zależności od czasu trwania procesu w przedziale od 0.5 do 15 minut. Głównie używa się go do paneli architektonicznych. Barwienie elektrolityczne i zanurzeniowe może być połączone z powstawaniem nowych odcieni. [73, BSTSA, ] [118, ESTAL, 2003]

#### **Kwestie środowiskowe**

Inne stosowane metale mogą wymagać obróbki w oczyszczalni ścieków przed wydalaniem.

#### **2.5.14.3 Barwienie interferencyjne**

Barwienie interferencyjne jest szczególną techniką opartą na zasadzie elektrolitycznego barwienia. Wygląd tworzony jest przez efekty interferencyjne pomiędzy dwiema powłokami rozpraszającymi światło: elektrochemicznie osadzana powłoka metaliczna na spodzie porów oraz znajdujący się pod spodem tlenek glinu/ powierzchnia międzyfazowa aluminium.

#### **2.5.14.4 Barwienie integralne**

W czasie barwienia integralnego, warstwa tlenku aluminium jest samoistnie barwiona podczas procesu anodowania. Barwienie ma miejsce podczas anodowania lub w roztworze szczególnych kwasów organicznych lub w standardowym anodowaniu w kwasie siarkowym szczególnych stopów aluminium z substancjami, które nie utleniają się tak jak Al-Si lub Al-Fe-Mn. Powłoka tlenku pojawia się w przedziale kolorów od jasnego brązu do czarnego w zależności od grubości powłok. Technika ta została prawie całkowicie zastąpiona przez barwienie elektrolityczne. [73, BSTSA, ]

### **2.5.15 Uszczelnianie warstw anodowych**

Po anodowaniu w kwasie siarkowym następuje zazwyczaj proces uszczelniania. Ulepsza ono odporność tlenków na korozję i plamy. Zapobiega ono również ługowaniu barwników organicznych i ulepsza odporność na światło. Uszczelnianie może być przeprowadzane w procesach gorących lub zimnych. (Dla zastosowań architektonicznych patrz ref [138, QUALANOD, 1999, ESTAL, 2003 #118])

#### **2.5.15.1 Uszczelnianie na gorąco**

Przy uszczelnianiu na gorąco, pory w warstwie tlenków są zamknięte przez nawodnienie tlenku glinu do bemitu, pory są zamknięte przez zwiększoną objętość struktury bemitu. Proces uszczelniania jest przeprowadzany przez anodowanych części w gorącej lub gotującej (minimum 95-96 °C) dejonizowanej wodzie przez trzy minuty na  $\mu\text{m}$  grubości. Uszczelnianie parą pozwala uzyskać taki



sam efekt.[118, ESTAL, 2003, CETS, 2003 #115]

### **2.5.15.2 Uszczelnianie na zimno**

Metody uszczelniania na niższych temperaturach są rozwijane. Tak zwane procesy uszczelniające w średniej temperaturze są również dostępne w temperaturze ok. 60 °C. Nie są one oparte na hydrotermicznej konwersji tlenku aluminium dla zamykających porów, ale poprzez użycie soli niklu, takich jak fluorki czy krzemiany. W przeszłości, na rynku europejskim, obawiano się długoterminowych właściwości takich jak światłoodporność czy odporność na korozję. Jednakże, takie procesy zostały poświadczone i akredytowane do użycia zewnętrznego. (zobacz Qualanod [138, QUALANOD, 1999,ESTAL, 2003 #118])

Istnieją również procesy o temperaturze pracy wynoszącej między 25 a 35 °C. Korzyści z zimnych procesów niższa konsumpcja energii i krótszy czas trwania procesu.

[73, BSTSA, ].

### **Kwestie środowiskowe**

Gorące uszczelnianie może również wymagać wentylacji i zużywać duże ilości energii. Jednakże, może to zostać ograniczone przez zakrycie zbiorników lub przez odpowiednią izolację. [159, TWG, 2004]. Przy zimnym uszczelnianiu następuje mniejsze zużycie energii. [73, BSTSA, ].

### **2.5.16 Fosforanowe warstwy konwersyjne**

[38, Ullmann, 2002/3, 71, BSTSA, ] Powłoki fosforanowe są najczęściej używanymi powłokami konwersyjnymi i prawdopodobnie najczęściej używaną obróbką powierzchni. Używane są do obróbki stali, aluminium oraz cynku:

- formowanie na zimno: związane jest z wysokim napięciem powierzchni oraz używa się fosforanowania we wszystkich rodzajach formowania na zimno, tj. ciągnięcie drutu, rury, profilu; głębokie tłoczenie, spęczanie na zimno, zimne wyciskanie, kucie na zimno. Zastosowania te są opisane w referencji [86, EIPPCB, ]
- powlekanie w zwojach: stalowy pasek powlekany cynkiem jest fosforylowany na linii procesowej aby ulepszyć tłoczność na kolejnych etapach wyciągania, takich jak formowanie pojemników stalowych jak również dla zapewnienie odporności na korozję i następną możliwość pokrycia powłoką lakierniczą

Zobacz Sekcję 2.9.6 i 2.9.8.9. Stal ocynkowana ogniowo jest omówiona w [86, EIPPCB, ]

- ochrona przed rdzą : powłoki z ciężkiego cynku oraz fosforanu magnezu zostawiają ochronny film smarny oraz i zapewniają ochronę przed korozją, np. dla zakrętek, śrubek, śrub oraz rur
- smarowanie powierzchni łożyskowej: fosforan magnezu ulepsza przechowanie smaru i skraca okresy docierania. Używany jest do, wałków rozrządu, tłoków, przekładni i zaworów, kół zębatych
- baza farby: fosforowanie ulepsza przyleganie i ochronę przed korozją, zobacz [90, EIPPCB, ]
- izolacja elektryczna: powłoki fosforanu można stosować do powlekania blach ze stali krzemowej tworząc rdzenie dla silników elektrycznych, generatorów czy transformatorów. Powłoka fosforowa wynosząca 1 - 6 µm grubości jest wystarczającą izolacją przed prądami wirowymi

Istnieje wiele różnych procesów fosforyzacji, ale najważniejszą jest zasadowa (żelazo) i cynkowa fosforyzacja. Waga powierzchni powłok wynosi 05 – 5 g/m<sup>2</sup>.

### **Metody aplikacji**

Roztwory fosforyzacji są zazwyczaj aplikowane za pomocą spryskiwania lub poprzez zanurzenie w zależności od liczby, rozmiaru i kształtu części poddawanych obróbce. Sposób zaaplikowania może prowadzić do różnic w składzie i morfologii powłok fosforanowych.

Zwój taśmy też jest powlekany w procesie roll-on, dry-in-place, w którym roztwór do fosforanowania jest stosowany na pasek kontrolny i bez splukiwania wysuszany aż do utworzenia powłoki fosforanowej, zobacz Sekcję 2.9.6.

Fosforanowanie wymaga odtłuszczenia i trawienia materiałów obrabianych lub substratów zobacz Sekcję 2.3. [116, Czech-Republic, 2003] Aktywacja przed fosforanowaniem może być przeprowadzona w gorącej wodzie lub w swoistych dyspersjach fosforanu tytanu lub magnezu aby wywołać powstanie drobnoziarnistych fosforanowych powłok w kolejnym etapie. Ostateczne płukanie może nastąpić przy udziale dejonizowanej wody lub chemicznych środków pasywujących takich jak Cr(VI) i Cr(III). Płukanie w wodzie jest konieczne między etapami procesów, co opisano w Sekcji 2.4.

### **Ogólne kwestie środowiskowe dla wszystkich procesów fosforyzowania**

Eluaty mogą wymagać kontroli pH i mogą [124, Germany, 2003] zawierać nikiel, magnez jak również cynk (zgodnie z zawartością roztworu). Mogą być one oczyszczane w standardowej oczyszczalni ścieków. Aniony mogące sprawiać trudność, to azotany i fluorki i mogą wymagać dodatkowej obróbki. Osady powstałe w roztworach wymagają usunięcia jako odpady w ramach konserwacji roztworów.

Osady powstałe z roztworów procesowych wymagają usunięcia jako odpady w ramach konserwacji roztworów

Kwestie zdrowotne i środowiskowe zapoczątkowały rozwój:

- bez azotanowych procesów przy użyciu hydroksylaminy, nitroguanidyny lub nadtlenu wodoru jako katalizatorów.
- procesów bezniklowych
- bezchromowych, opłukanych opartych na związkach tytano-organicznych, nieorganicznym cyrkonie lub związkach polimerycznych
- linie fosforyzowania bez ścieków używające ultrafiltracji do czyszczenia, kanalizacji nadtlaniem wodoru oraz wytrącania razem z wymianą jonów dla bezchromowych popłuczyn, bez uszczerbku dla następnie pomalowanych części

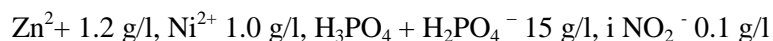
#### **2.5.16.1 Fosforanowanie alkaliczne**

Proces ten używany jest głównie w przypadkach, gdy ochrona przed korozją nie musi przebiegać według ściśle ustalonych wymagań. Dla substratów ze stali, roztwory (pH 4 - 6) składają się z alkalicznych fosforanów, wolnego kwasu fosforowego i małych ilości dodatków, czynników utleniających (np. chloranów, chromianów czy azotanów), skondensowanych fosforanów (np. pirofosforanów czy tripolifosforanów), i specjalnych aktywatorów (np. Fluorków czy molibdenianów) Pierwszą reakcją jest trawienie, które wytwarza  $Fe^{2+}$  jony z substratu (stal). Jony te reagują z jonami fosforanu z roztworu i tworzą oszczędnie rozpuszczalny fosforan żelaza, który wytrąca się i przylega silnie do powierzchni metalu. Ciężar powłoki różni się wraz ze składem kąpieli. Powłoki stworzone na żelazowych powierzchniach zawierają tlenki metali i fosforany. Kąpiele fosforujące zawierają czynniki powierzchniowo czynne do czyszczenia, więc powierzchnie zaoliwione, mogą być obrobione za jednym razem (środki do czyszczenia powłoki, tak zwane 'coat cleaner') Na powierzchniach cynkowych tworzone są w analogowej kolejności reakcji.

#### **2.5.16.2 Fosforanowanie cynkowe**

Fosforanowanie cynkowe jest stosowane głównie przy obróbce powierzchniowej stali i cynku jak również związków tych metali z aluminium. Można do tego celu stosować spryskiwanie lub zanurzenie. Kluczowe składniki to cynk, jony fosforanu i czynnik utleniający, często azotan sodu. Wartość pH wynosi pomiędzy 2 i 3.5. Stężenie różni się znacząco, dodatki takie jak azotan, fluorki, sześćiofluorokrzemian, jony niklu, jony magnezu są powszechne.

Oto przykład procesu fosfatacji blach stalowych jako obróbki wstępnej:

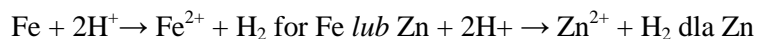


Wartość pH 3.2 można osiągnąć dzięki wodorotlenkowi sodu. Proces jest zazwyczaj przeprowadzany w temperaturze do 95 °C. Dla zimnego formowania stężenie może być 10 razy wyższe.

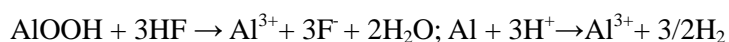
Zazwyczaj fosfatacja rozbita na pięć etapów:

### Trawienie

Część powierzchni metalu jest rozpuszczona w kwasie:



Fosfatacja aluminium wymaga zaatakowania przez jony fluorku powierzchni tlenku, który tylko wolno rozpuszcza się w fosforowym lub azotowym kwasie.



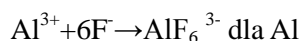
### Katalizacja

Trawienie jest katalizowane przez czynniki utleniające nazywane katalizatorami, które również zapobiegają ewolucji nadmiernych ilości cząsteczek wodoru, tym samym minimalizują kruchość wodorową: [159, TWG, 2004]



### Kompleksowanie

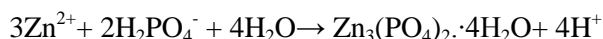
W czasie powlekania aluminium, wystarczająca ilość jonów fluorku musi być dostępna do kompleksacji nadmiaru jonów  $\text{Al}^{3+}$ , tak jak w przypadku niskiego stężenia wynoszącego 3 mg/l, zapobiegają one powstawaniu powłoki fosforowanego cynku. Jeśli różne metale, w tym aluminium mają zostać poddane obróbce, użycie roztworów w procesie fosfatacji stali lub cynku bez powlekania aluminium



### Powstawanie powłok

Rozpuszczanie metalu w reakcji trawienia skutkuje w znacznym wzroście wartości pH blisko powierzchni metalu. Konsekwentnie, stała równowagi dla reakcji strącanie ulega przekroczeniu i fosforan cynku wytrąca się ponieważ powierzchnia metalu posiada sprzyjające miejsca dla nukleacji.

Kiedy cała powierzchnia metalu zostanie przykryta, reakcja dobiega końca:



### Odkładanie się osadów

Rozpuszczone żelazo i jony  $\text{AlF}_6^{3-}$  z reakcji trawienia nie akumulują się w roztworze fosforowania ale wytrącają się tak jak odpowiednio, fosforan żelaza (III) lub heksafluoroglinian trisodu.

Podczas galwanizacji powierzchni i w procesach spryskiwania, względnie małe ilości osadu trzeciorzędowego fosforanu. Azotan żelaza (II) gromadzi się aż do osiągnięcia równowagi między rozpuszczonym żelazem a wynoszonym.



Powstałe osady muszą być sporadycznie lub regularnie usuwane.

### **Barwienie wstępne**

Fosforanowanie cynkowe przeprowadzane przed barwieniem można sklasyfikować jako procesy wysoko lub niskocynkowe.

Te pierwsze, funkcjonują przy 3 - 4 g/l  $\text{Zn}^{2+}$  a te drugie 0.7 - 1.5 g/l  $\text{Zn}^{2+}$ . Niskie stężenie cynku, tj. wysoki wskaźnik zawartości fosforanu względem cynku, ulepsza ochronę przed korozją. Powłoki stosowane na stal powstałe w procesach niskocynkowych. Składają się głównie z fosforytu oraz wykazują lepsze działanie na bazie farby niż procesy wysokocynkowe wraz powłokami hopeitu, takie jak odporność na odpryskiwanie oraz przyleganie cieczy do galwanizowanych substratów. Działanie zostało zwiększone wraz z wprowadzeniem procesów trójwartościowych, zawierających cynk, nikiel oraz magnez zarówno w roztworze jak i powłokach. Procesy mają zastosowanie, na przykład, w przemyśle automatycznym. [38, Ullmann, 2002/3]

Dla powłok proszkowych, fosforan żelaza często przenosi optymalne rezultaty. [90, EIPPCB, ].

### **Procesy w niskiej temperaturze dla formowania na zimno**

Są one katalizowane przez azotany a stężenie żelaza (III) w kąpeli jest ograniczone do 5 - 8 g/l poprzez utlenianie powietrzem, najlepiej w sposób ciągły w oddzielnym zbiorniku reakcyjnym. Temperatura działania została w ten sposób obniżona z około 30 °C do 50 - 60 °C, a zbiornik do fosforanowania pozostaje właściwie wolny od osadu.

### **2.5.16.3 Fosforanowanie manganowe**

Proces ten przeprowadzany wyłącznie przez zanurzenie a azotan żelaza (II) jest często stosowany w celu przyspieszenia reakcji.

### **2.5.17 Chromianowe warstwy konwersyjne**

[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]

Chromowane powłoki konwersyjne są używane w celu ulepszenia ochrony przed protekcją na rozmaitych powierzchniach metali, łącznie z galwanizowanym cynkiem i kadmem, cynkowe odlewane kokilowe, cynę, aluminium, magnez oraz stopy magnezu, miedź, mosiądz oraz brąz, srebro oraz stal nierdzewna. Bez takiej ochrony, cynkowane powierzchnie mają silną tendencję do białej korozji (tlenek cynku). Często nazywane „chromianowaniem” ponieważ proces ten był na początku stosował sześciowartościowy chrom jako jon chromianowy ( $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ), jest on stosowany prawie we wszystkich dziedzinach przetwórstwa stali i stanowi niezbędny etap obróbki wtórnej w cynkowaniu. Szerokie zastosowanie oryginalnego żółtego chromianowania zwiększyło się poprzez rozwój dalszych systemów nakładania powłok niebieskiego i czarnego chromianowania, dającego efekty dekoracyjne oprócz właściwości antykorozyjnych.

Podczas fosfo-chromowania używa się zarówno (Cr(VI)) i trójwartościowego chromu (Cr(III)) oraz używa się w trakcie obróbki aluminium przed malowaniem. [118, ESTAL, 2003].

Gęstość powłok chromianowych wynosi między 0.1 i 2  $\mu\text{m}$ . Są one dobrze dopasowane jako mediatorzy adhezji dla dalszej obróbki z powłokami farby lub powłokami z syntetycznych materiałów. Można zastosować smary (lubrykanty) w celu obniżenia wartości tarcia obrabianych części.

Ochrona przed korozją powłok chromianowych może być ulepszona przez kolejne powłoki

uszczelniające opisane w powłokach wierzchnich, Sekcja 2.5.17.7.

Typowy skład roztworów to kwas chromowy, dwuchromiany, chlorki, fluorki, siarczany, borany, azotany oraz octany, używane w różnych kombinacjach i stężeniach w celu uzyskania rozmaitych kolorów oraz właściwości powłok.

### **Ogólne kwestie środowiskowe i zdrowotne**

Kwestie środowiskowe związane z Cr(VI), patrz Sekcja 1.4.4.1.

Dla aerozoli i ścieków Cr(VI), patrz Sekcja 2.5.3.

### **2.5.17.1 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne**

Wszystkie konwencjonalne procesy są oparte na użyciu kwaśnych utleniających roztworach, w którym utleniaczem jest sześciowartościowy chrom (Cr(VI)). Mechanizm ochronny oparty jest na rozpadzie (rozpuszczeniu)Cr(VI) obecnym na powierzchni warstwy. Miejscowe występowanie chromianów powstrzymuje wszelkie działanie korozyjne na wystawioną powierzchnię metalu.

### **2.5.17.2 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na elektrolitycznych powłokach cynkowych**

Powłoki są nakładane w trakcie chemicznej reakcji w roztworach wodnych. Można przeprowadzać liczne, swoiste procesy konwersyjne, w których powstają dekoracyjne i ochronne warstwy o ogromnej rozpiętości kolorystycznej: od przezroczystej poprzez opalizującą żółć po mosiężną, brązową, szaro oliwkową oraz czarną. Ogólne, im głębszy jest kolor tym lepsza odporność na korozję.

### **2.5.17.3 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na miedzi, mosiądzu i brązie**

Roztwory chromianów stosowane w obróbce miedzi i jej stopów są przygotowywane wraz ze swoistymi materiałami. W trakcie obróbki powierzchnia jest nie tylko wpasowywana, ale również polerowana chemicznie. W rezultacie, chromianowanie miedzi i jej stopów jest stosowane zarówno jako końcowa obróbka i jako całościowy lub częściowy substytut dla mechanicznego buforowania przed niklowaniem lub chromianowaniem. Uzyskana nieaktywność jest efektywna w ograniczaniu korozji oraz śniedzenia pod wpływem siarczanu.

### **Kwestie środowiskowe**

Roztwory zanurzeniowe jasnego roztworu są preferowane ze względu na ich niedymiącą naturę. Wzmocniona obróbka ścieków może być wymagana z uwagi na rozpad miedzi w kąpiel.

### **2.5.17.4 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na aluminium**

Konwersyjne powłoki chromianowe lub fosforochromowe, mogą mieć różne kolory od przezroczystego żółtego dla chromowych powłok i zielonego dla fosforochromowych. [118, ESTAL, 2003] mogą być wytwarzane na aluminium. Kolor powłoki zależy od czasu imersji, pH, stężenia roztworu i, do pewnego stopnia do składu stopu poddawanego obróbce. Główne zastosowanie znajduje w obróbce wstępnej przed malowaniem lub powlekaniami proszkowymi, chociaż stosuje się również w przemyśle kosmicznym, elektronicznym i innych zastosowaniach. [118, ESTAL, 2003, CETS, 2003 #115].

Zdolność obróbki do zapewnienia odporności na korozję bez towarzyszącej temu traty przewodnictwa jest przydatne w szczególności dla elektronicznych zastosowań. Roztwory mające niską zawartość Cr(VI) (Personal communication, ESTAL).

### **Kwestie środowiskowe**

Niskochromowe roztwory Cr(VI) zmniejszają wynoszenie oraz wymagania dla standardowego oczyszczania ścieków.

### **2.5.17.5 Chromianowe (Cr(VI)) warstwy konwersyjne na magnezie i jego stopach.**

Ze względu na swoje korozyjne właściwości chromowanie jest w dalszym ciągu jedną metodą do obróbki magnezu i jego stopów. Obróbka ta jest stosowana na źródło surowca w celu zapewnienia dobrych właściwości przechowywania. Chromowanie ma również zastosowanie w przygotowaniu magnezu i jego stopów do dalszego platerowania, szczególnie powlekania autokatalitycznym niklem.

Istnieją dwa standardowe procesy :

- trawienie jest głównie stosowane do ochrony części podczas przechowania i transporcie
- obróbka dwuchromianowa zapewnia maksymalną ochronę przed korozją i ulepsza właściwości przylegania dla farby

### **2.5.17.6 Chromowe (Cr(III)) warstwy konwersyjne na aluminium i elektrolitycznych powłokach cynkowych**

Nakładanie konwersyjnych powłok trójwartościowy chromu (Cr(III)) rozwinęło się ok. 20 lat temu jako bardziej przyjazne dla środowiska, alternatywne dla procesów z użycie sześciowartościowego chromu, głównie na galwanizowany cynk. Te systemy powłok konwersyjnych i kąpiele do powlekania

Te systemy powłok konwersyjnych oraz kąpiele do obróbki nie zawierają sześciowartościowego chromu, stąd też nie powodują zagrożeń dla środowiska i zdrowia związanych z sześciowartościowym chromem. [118, ESTAL, 2003]

Procesy oparte na powlekanii niebieskim trójwartościowym chromem mogą powodować wygląd tradycyjnie kojarzony z procesami stosującymi sześciowartościowy chrom z kwasem, cyjankiem lub alkalicznym bez cyjankowym cynkowaniem.

Powlekanie konwersyjne trójwartościowym chromem zazwyczaj prowadzi do powstania jedynie przezroczystych lub niebieskich powłok konwersyjnych. Ostatnio stosuje się rozwijające się, trójwartościowe chromowe pasywatory produkujące wyższą gęstość warstwy i większą odporność na korozję, które działają dobrze w porównaniu z pasywacją opalizującego sześciowartościowego chromu.

Przynajmniej jeden proces jest dostępny z powłokami bez Cr(VI). Mają wyjątkowy jasnozielony, opalizujący żółty kolor i nie ulegają do 120 godzin pierwszej białej korozji podczas przetwarzania w bębnach oraz do 240 godzin podczas przetwarzania w koszach. Liczby te mogą się różnić w zależności od przeprowadzanego procesu i jeśli powłoka na wierzchu lub międzywarstwa (szczeliwo) została dodana. Pasywację można przeprowadzić dla wszystkich cynkowych powłok (kwaśnych, alkalicznych, bez cyjankowych i cyjankowych) jak również na stopach cynku (cynk-żelazo, cynk-kobalt oraz cynk-nikiel). Uważa się, że obrabiane części mogą być wypalane w temperaturze 200 °C przez cztery godziny oraz w dalszym ciągu zachowują do 90 % ich właściwości antykorozyjnych.

Rozwinięto również technikę czarnej pasywacji bez użycia Cr(VI), która przy zastosowaniu międzywarstw zapewnia porównywalne wyniki testu na odporność. [124, Germany, 2003].

W porównaniu z nakładaniem powłok konwersyjnych z sześciowartościowym chromem, nakładanie konwersyjnych powłok ma następujące cechy:

- zapewnia taką samą lub większą odporność na korozję dla tego samego koloru wykończenia
- [124, Germany,2003]
- nie wymaga przewodzenia w czasie przewidzianym dla świeżo przygotowanych roztworów do pasywacji
- kolor oraz działanie procesów są bardziej jednolite w czasie żywotności roztworu
- roztwór jest zazwyczaj przynajmniej dwa razy taki jak konwencjonalny sześciowartościowy

chrom i ograniczony bardziej przez zanieczyszczenia niż konsumpcję aktywnych cząstek chromu, wynikiem czego usuwa się mniejszą ilość roztworu

- nie może wytwarzać takiej rangi kolorów i charakteryzować się taką odpornością na jak powłoki sześciowartościowego chromu
- wymaga większej kontroli w czasie procesu
- może wymagać powłoki wierzchniej do wytworzenia podobnego działania antykorozyjnego do ciemniejszej pasywacji Cr(VI).

### **Kwestie środowiskowe**

Nie ma specyficznych kwestii zdrowotnych oraz dotyczących bezpieczeństwa odnoszących się do Cr(III).

Redukcja Cr(VI) do Cr(III) nie jest wymagana podczas oczyszczania ścieków. Procesy, w których stosuje się Cr(III) generalnie zawierają około dziesięciokrotnie wyższe stężenie chromu niż kąpiele Cr(VI). Występuje tu dwukrotnie większe usunięcie cynku podczas cynkowania niż w przypadku Cr(VI). Cr(III) może dzięki temu generować więcej odpadów w oczyszczaniu ścieków.[113, Austria, 2003].

Procesy Cr(III) z podobną odpornością na korozję do procesów Cr(VI) są zazwyczaj kąpiel ogrzewaną z wyższą konsumpcją energii niż w odpowiadających procesach Cr(VI) [73, BSTSA, ].

### **2.5.17.7 Warstwy wierzchnie na chromianowych warstwach konwersyjnych**

Zarówno sześciowartościowe i trójwartościowe chromowane warstwy konwersyjne są porowate i adsorbujące w naturze a ich gęstość jest bardzo ograniczona. Ich działanie ochronne może być wzmocnione poprzez zastosowanie kolejnej warstwy wierzchniej, organicznej (np. met akrylanu, zobacz galwanotechnika, Sekcja 2.5.10 i lakierowanie, Sekcja 2.5.11) lub nieorganiczne (np. metakrzemian) i/lub nieorganiczno-organicznych.

Te powłoki nawierzchnie mają dodatkowe funkcje :efekt samouszczelniający, zapewnianie ochrony przeciwko mechanicznym zarysowaniom z powodu niewłaściwej obsługi podczas przetwarzania; znaczna redukcja ilości Cr (III) uwalniającego się z obrabianej powierzchni oraz redukcja w parametrach tarcia. [124, Germany, 2003]. Ochrona powłok wierzchnich występuje głównie ze względu na barierę fizyczną powłoki.

### **2.5.18 Barwienie metali**

[3, CETS, 2002] Możliwe jest uzyskanie szerokiego zakresu odcieni i kolorów przez obróbkę cieplną, chemiczne zanurzenie lub obróbkę elektrolityczną. Procesy używane są dla mosiądzu, miedzi oraz części stalowych. Najczęściej używanym systemem jest chemiczne zanurzenie. Uzyskane rezultaty będą zależeć bardziej od wykonania reakcji oraz parametrów procesu niż na zastosowanej formule. Oryginalnie, roztwory siarczku i wielosiarczku w medium alkalicznym z zastosowaniem sodu, amonu oraz soli baru w temperaturach od pokojowej do wysokiej. Obecnie częściej stosuje się roztwory zawierające jony metaliczne (miedź, selen, molibden etc.) w kwasowym medium i temperaturze pokojowej. Małe cząstki mogą być barwione hurtowo ,następnie obszary dumnej powierzchni uzyskanej przez potraktowanie materiałami ściernymi, zobacz Sekcja 2.3. Wszystkie siarczanowe materiały do obróbki wymagają mokrego lub suchego szczotkowania chroniącego przed rysowaniem lakieru i muszą być zabezpieczone przez wierzchnią warstwę czystego lakieru.

### **Kwestie środowiskowe**

W zależności od dokładności receptury, ścieki mogą potrzebować oddzielnej obróbki wstępnej przed typowym oczyszczaniem ścieków.

### **2.5.19 Trawienie wyblyszczające**

Dla wszystkich substratów, w tym aluminium termin ten jest synonimem „rozjaśnienia” i „polerowanie chemiczne”, zobacz Sekcję 2.5.21. [118, ESTAL, 2003, 159, TWG, 2004].

### **2.5.20 Czernienie chemiczne (warstwy tlenkowe)**

Chemiczne utlenianie powłok typu zanurzeniowego jest stosowane głównie do celów wyglądu zewnętrznego jako baza farby lub dla ich właściwości retencyjnych oleju. [38, Ullmann, 2002/3]

Kwestie środowiskowe dla chemicznego procesy czernienia

Opary z procesów zawierających zasady oraz chrom wydobycia i ewentualnego szorowania. Ścieki pochodzące z szorowaną wymagać oczyszczenia w oczyszczalni ścieków.

Wody płuczne mogą wymagać obróbki dla pH. Inne związki, np. te, które zawierają azot, inne utleniacze i siarczki mogą wymagać dodatkowej obróbki w typowej oczyszczalni ścieków.

#### **Stal**

Stal może być czerniona w kąpeli o wysokiej temperaturze zawierającej 480 – 840 g/l mieszaniny ok. 75 wt -% wodorotlenku sodu I 25 wt -% azotanu sodu. Roztwór działa w temperaturze gotowania, pomiędzy 121 – 149 °C. Zamiast 25 wt -% azotanu sodu, można użyć mieszaninę 12 wt -% azotanu sodu 13 wt -%

Niższe temperatury wrzenia uzyskiwane są przez wzbogacanie różnymi dodatkami zawierającymi siarczany. Powstała powłoka tlenkowa jest mniej odporna na korozję z powodu inkluzji siarczku żelaza w warstwie. Niektóre materiały modyfikowane siarczkiem mogą być użyte do oczarniania stali nierdzewnej. Po dokładnym wypłukaniu film tlenku jest zazwyczaj powlekany smarem, woskiem lub lakierem.

#### **Stal nierdzewna**

Stal nierdzewna może również zostać poddana czernieniu w stopionym sodzie/ dichromianie

potasu w temperaturze ok. 370 ° C pod warunkiem, że poszczególne części nie są naruszone przez wysoką temperaturę. Powstały tlenek ma dobrą odporność na korozję, a procedura jest objęta specyfikacjami wojskowymi.

Proces „Inox”, zanurzenie w kwasie chromowym w temperaturze 60 - 90 ° C może być stosowany i stal chromu –niklu może być zabarwiona na czarno przez zanurzenie w NaOH/NaNO<sub>2</sub> w temperaturze od 125 – 130 ° C [113, Austria, 2003]

#### **Miedź**

Miedź może ulec czernieniu w kąpeli zawierającej 120 g / l mieszaniny 75wt-% wodorotlenku sodu i 25% chlorku sodu w temperaturze 93 - 100 ° C. Czarny tlenek miedzi (II) ma mętny wygląd. Na jasnych, gotowych częściach, ten mętny nalot znika, gdy nałożony jest lakier przywracający lśniący wygląd lub może być położony (nie usunięty) przez delikatne polerowanie lub bębnowanie w opiłkach/trocinach lub innych miękkich materiałach ściernych (Sekcja 2.3)

#### **Mosiądz**

Mosiądz może ulec czernieniu w tym samym roztworze, ale może nie reagować w zależności od zawartości cynku i tła metalurgicznego. Aktywacja może być przeprowadzona przez zanurzenie w kąpeli zawierające 120 g / l mieszaniny 85 wt-% wodorotlenku sodu i 15wt-% chlorku sodu w temperaturze 93- 100° C przez 5-10 min aby zdezynfekować powierzchnię , po czym kąpiel do czernienia może normalnie funkcjonować.

#### **Aluminium**



Aluminium może otrzymać powłokę tlenkową przez zanurzenie w różnych procesach (np. Alzac lub Juratka). Generalnie preferowane są procesy elektrolityczne (anodowanie).

### **2.5.21 Wybłyszczanie chemiczne**

W wybłyszczaniu stali, stężony kwas azotowy jest używany to tworzeni bardzo czystej powierzchni. Warto zauważyć, że ten proces tworzy gazy azotowe występujące w spalinach. [104, UBA, 2003]

Miedź i mosiądz są wybłyszczane przez utlenianie warstwy wierzchniej. Aluminium i niektóre jego stopy mogą być wybłyszczane przez działanie chemiczne lub elektrochemiczne do specjalnych zastosowań takich jak oświetlenie i wykończenia. [118, ESTAL 2003, 132, Sheasby i Pinner 2002]

Kąpiel piklująca kwasu fosforowego ma specyficzne zastosowanie w takich częściach podwozia i ramach rowerowych. Stosowana jest zazwyczaj w stężeniach 10 - 15%, w temperaturze 40 - 50, a czasem nawet 80° C. Powierzchnie metalowe należy dokładnie odtłuścić. Niezadawalające wyniki, takie jak nierównomierny atak lub poplamione powierzchnie po wybłyszczaniu są często wynikiem niewystarczającym wstępnym odtłuszczeniu.

#### **Kwestie środowiskowe**

Zużyte roztwory wybłyszczające mogą wymagać obróbki dla niskiego pH i możliwie zawartości metalu przed uwolnieniem do oczyszczalni ścieków. Alternatywnie, mogą być one usuwane jako odpady ciekłe.

Opary kwasów, szczególnie zawierające NO<sub>x</sub> mogą wymagać ekstrakcji, ewentualnie obróbki.

### **2.5.22 Trawienie – alkaliczne trawienie aluminium**

Najczęściej stosowaną metodą wytrawiania aluminium są roztwory wodne sody kaustycznej z/lub bez innych dodatków. Może być stosowana do czyszczenia, gdzie tlenek, smar podpowierzchniowego detrytusu mogą być usunięte. W wyniku przedłużonego trawienia, mogą powstawać plamy lub matowe wykończenia na tabliczkach z nazwiskiem, dekoracjach architektonicznych lub do głębokiego grawerowania i chemicznego frezowania. Jest to stosunkowo tani i łatwy sposób trawienia ale szczegóły mogą być bardzo skomplikowane. Roztwory dla trawienia w celach dekoracyjnych mogą zawierać od 4 - 10% lub więcej sody kaustycznej, ewentualnie środek zwilżający, aby rozproszyć tłuszcz i dać lekką warstwę piany. Najbardziej powszechne są procesy trawienia o długotrwałym użytkowaniu działające na zasadzie tzw. „never- dump” (nie pozbywania się). Te procesy zawierają specjalne dodatki, które stabilizują roztwór glinianowy. Wskaźnik trawienia musi być kontrolowany, aby uzyskać stałe wykończenie trawienia. Ważnymi parametrami są: temperatura, wolny wodorotlenek sodu i glinu oraz zawartości dodatków. Trawienie zasadowe ze zwiększonym wskaźnikiem wytrawiania stosuje się do usuwania folii z aluminiowych zawieszek i przed następnym powlekaniami w zawieszkach. [118, ESTAL, 2003, 132, Sheasby i Pinner, 2002, 138, Qualanod, 1999].

#### **Kwestie środowiskowe**

Zużyte zasadowe kąpiele trawiące mogą zostać ponownie użyte w komunalnej oczyszczalni ścieków. [159, TWG, 2004]

### **2.5.23 Frezowanie chemiczne (chemiczna obróbka kształtująca)**

[47, Francj, 2003] Frezowanie chemiczne jest procesem stosowanym do usunięcia metalu z materiału do obróbki poprzez rozpuszczenie w żrącej lub kwaśnej kąpeli bez zewnętrznego źródła energii (mechanicznej lub chemicznej). Metal jest usunięty z całej powierzchni zanurzanej części we frezowanej kąpeli, zakładając, że powierzchnia ta styka się z roztworem. Obszary, które mają pozostać są zakryte. Prędkość rozpuszczania jest niewielka, przetwarza 0.5 do 3mm/h w porównaniu z mechanicznymi procesami. Usunięta gęstość warstwy jest stała prawie na całej powierzchni, ale z

powstałymi nierównościami, które różnią się wraz z używanym procesem.

Najważniejsze zastosowanie znajduje w stopach aluminium dla przemysłu aeronautycznego lub lotniczego. Generalnie, stosuje się na płytach, które wcześniej były wykrzywione i gdzie konieczne jest zachowanie wagi.

Frezowanie chemiczne może być również użyte na stopach tytanu, stali nierdzewnej oraz niektórych specjalnych stopów na bazie niklu, kobaltu czy magnezu.

Użyte rozwiązania chemiczne w procesie:

- aluminium: kaustyczna soda, z dodatkami (glikonian sodu, siarczan sodu)
- tytan: kwas fluorowodorowy (20 – 50 g/l) z kwasem azotowym
- stal nierdzewna: kwas chlorowodorowy z kwasami azotowym i fosforowym

Główne parametry kontrolne dla aluminium i jego stopów :

- stężenie kąpieli: od 100 do 150 g/l wolnego NaOH
- temperatura: 80 °C dla starszych procesów, typów wynosi do 110 °C dla procesów o dużej prędkości
- stężenie rozpuszczonych metali: 70 do 90 g/l Al.
- skład stopu chemicznie frezowanego

Wszystkie te parametry wpływają na prędkość przetwarzania, regularność gęstości oraz chropowatości wykończenia. Generalnie cała powierzchnia nie jest frezowana. W celu zapobiegnięcia frezowania niektórych części, koniecznym jest zakrycie ich zabezpieczając warstwami, takimi jak neopren. Często techniką jest maskowanie całej części i następnie usuwanie maski z obszarów poddawanych frezowaniu. Maski jest przecinana skalpelem lub laserem.

Standardowy proces przebiega w następujący sposób:

- odtłuszczenie w rozpuszczalniku
- zasadowe wytrawianie
- płukanie
- trawienie (np. kwas sulfochromowy lub azotowy)
- suszenie
- maskowanie
- usunięcie maski z obrabianej powierzchni
- atak
- płukanie
- pasywacja powierzchni: (np. kwas sulfochromowy lub azotowy)
- płukanie
- usunięcie maski
- kontrola jakości

**Kwestie środowiskowe**

Głównym problemem tej obróbki jest duża ilość osadu z rozpuszczonych metali. Stężenie chemicznej kąpieli frezującej jest utrzymywane się generalnie poniżej 70 g/l aluminium I jest stosowane roztwory są odrzucone poza stężenie. Standardowe oczyszczanie ścieków może być używane a głównym składnikiem osadu jest  $\text{NaAlO}_2$ .

## 2.6 Operacje po obróbce

### 2.6.1 Operacje przy użyciu gorącej wody

[3, CETS, 2002] Po ukończeniu wszystkich mokrych procesów, materiały obróbkowe lub substraty należy szybko i skutecznie wysuszyć w celu uniknięcia zabrudzenia lub korozji. Najłatwiejszą metodą osuszania jest zanurzanie składników w gorącej wodzie na kilka sekund a następnie pozostawienia ich do wyschnięcia na powietrzu. Wadą wysychającej gorącej wody jest znaczna strata energii z powierzchni zbiornika. Jest to jednakże powszechna praktyka w obróbce powierzchniowej, przy zastosowaniu ręcznie operowanych zawieszek. (stąd niska przepustowość materiału obrabianego).

Temperatura wody musi być pod ścisłą kontrolą. Musi być ona ograniczona do 60 °C dla platerowanych składników z tworzyw sztucznych w celu uniknięcia deformacji. Składniki poddawane cynkowaniu i pasywacji ograniczone są również do 60 °C w celu uniknięcia odwodnienia powłoki i utraty zabezpieczenia przed korozją warstwy pasywacyjnej.

Powierzchnie chromianowane mogą być osuszane w temperaturze do 90 °C.

Dejonizowana woda jest zazwyczaj stosowana aby zapobiec powstawaniu plam przy wysychaniu. Niektóre zakłady używają ciągłego sączenia dejonizowanej wody, a nadmiar przelanej wody jest wówczas użyty w poprzedzającym kaskadowym układzie płukania. Etap z użyciem gorącej wody może być ostatnim etapem przemycania.

#### **Kwestie środowiskowe**

Wydajność energii może być niska.

### 2.6.2 Suszenie przy użyciu gorącego powietrza

Suszenie w automatycznych zawieszkach jest najłatwiej przeprowadzane na automatycznych liniach stosujących gorące powietrze. Zawieszki są umieszczone w suszarkach w kształcie zbiornika na końcu linii procesowej; zbiornik ma takie same rozmiary, jak cysterny, aby pasować do systemu transportowego. Gorące powietrze jest poddawane równomiernej recyrkulacji od góry do dołu zbiornika w temperaturach 60 – 80 °C. Gorące powietrze ulatujące z górnej części suszarek czyni sprzęt termicznie nieefektywnym. W niektórych przypadkach, takich jak pasywacje o nowej gęstości warstwy lub redukcji ilości suszenia, konieczne jest ogrzewanie substratu lub materiału obrabianego do temperatury 80 °C i wyższej. Temperatura cyrkulującego powietrza w suszarkach musi wynosić ponad 100 °C. Powietrze jest zazwyczaj ogrzewane przez cyrkulację lub wymienniki ciepła przy użyciu pary lub gorącego oleju. Bezpośrednie systemy ogrzewania są alternatywnymi palnikami z otwartym płomieniem gazowym w cyrkulującym powietrzu. Palący się gaz ogrzewa bezpośrednio powietrze o wydajności niemal 100 % użytej energii [124, Germany, 2003].

#### **Kwestie środowiskowe**

Może wystąpić niska wydajność energii jeśli powietrze nie jest efektywnie przechowywane i poddawane recyrkulacji.

### 2.6.3 Suszenie przy użyciu noży powietrznych

Coraz częściej używa się zlokalizowanego powietrza osuszanego za pomocą precyzyjnych dyszy lub noży powietrznych, co zapewnia większą wydajność energii niż suszenie gorącym powietrzem w zbiornikach.

## 2.6.4 Obróbka cieplna w celu odwodorowania

Obróbka cieplna w celu uniknięcia kruchości wodorowej, powstającej podczas trawienia, czyszczenia katodowego i elektrodopozycji metalu, gdzie wydajność prądowa wynosi mniej niż 100 %, lub w osadzaniu chemicznym (fosfatacja) Temperatura i czas zmniejszania kruchości zależy od substratu.

[159, TWG, 2004].

### Kwestie środowiskowe

Zużycie energii [124, Germany, 2003].

## 2.7 Techniki powszechnie stosowane do obróbki wody i ścieków, konserwacji kąpieli i odzysku surowców

Istnieje wiele technik używanych w celach uzdatniania wody oraz roztworów na bazie wody i są one szeroko rozpowszechnione w obróbce powierzchniowej w następujących celach:

- uzdatnianie przychodzących dostaw wody
- oczyszczanie ścieków przed wydaleniem lub ponownym użyciem
- konserwacja roztworu procesowego
- odzysk materiałów użytych w procesie. Może to również służyć jako utrzymanie roztworu procesu.

Podstawowe techniki różnią się tylko nieznacznie (np. wybór żywicy w wymianie jonowej) zgodnie z zastosowaniem, są one krótko opisane w tym miejscu, oraz szerzej w Rozdziale 4. Są one dokładnie opisane w innych miejscach, a niektóre są szczególnie przydatne, dotyczące np. zamykanie otworów materiałów używanych w procesie, patrz Sekcję 4.7 [162, USEPA, 2000].

### 2.7.1 Filtracja

Istnieje wiele typów filtracji. Na mniejszą skalę one zaczynają od arkuszy celulozowych (czasami przekładane warstwami węgla aktywnego lub innymi absorbentami) oraz innymi wkładami. Na większą skalę, filtry piasku użyte są do czyszczenia wody surowej (nieoczyszczonej) lub oczyszczania ścieków, oraz filtr taśmowy lub prasa filtracyjna użyte z większym zastosowaniem ciał stałych, jak ścieki, często w połączeniu z koagulantami.]

### Kwestie środowiskowe

Pompy (ze związanym zapotrzebowaniem na energię) zazwyczaj wymagają filtracji, chociaż w niektórych przypadkach (np. w filtrach piaskowych) siła ciężenia jest wystarczająca. Środek filtrujący z filtrem jest oczyszczony z odpadów.

### 2.7.2 Techniki adsorpcji

Węgiel aktywny jest stosowany do adsorpcji niepotrzebnych substancji powstałych z rozpadu produktu w roztworze. Może być dodany do roztworu wsadowo a następnie poddany filtracji lub może zostać użyty w powłokowym systemie filtrowym.

Piłsń z polipropylenu granulowanego lub litofilny filtr można umieścić w obudowie filtra oraz za jego pomocą usunąć tłuszcze przez adsorpcję.

Filtracja polimerowa stosuje chelatujące, rozpuszczalne polimery do selektywnego wiązania docelowych metali w wodnych strumieniach.

### Kwestie środowiskowe

Aktywowany węgiel usuwa również porcję pożytecznych dodatków, takich jak rozjaśniacze i będą one potrzebowały uzupełnienia. Materiał absorbujący, razem z pozostałością i środkiem filtracyjnym jest zazwyczaj usunięty jako odpad, chociaż metale szlachetne mogą być odzyskane.

### **2.7.3 Krystalizacja**

Różne systemy parowania i chłodzenia są stosowane aby uzyskać roztwór przesycony, w którym powstają stałe ciała krystaliczne przywieść roztwory do a super-nasycenia, gdzie powstają krystaliczne ciała stałe i być oddzielone od roztworu.

#### **Kwestie środowiskowe**

Wymagania energii dla ogrzewania i ochładzania

### **2.7.4 .Odparowanie atmosferyczne**

Parowanie atmosferyczne zachodzi, gdy roztwory są podgrzewane,. Jako podstawowa technika redukuje objętość używanych roztworów i pozwala przywrócić wynoszenie („drag out”) lub dodać świeże substancje chemiczne do roztworu. Może być zwiększone poprzez mieszanie powietrza lub/i użycie parownika. Parownik może być wypełniony materiałami opakowaniowymi, aby zwiększyć parowanie powietrze-woda. Parowniki są zazwyczaj stosowane z kondensatorem w celu odzyskania destylowanej wody.

#### **Kwestie środowiskowe**

Parowniki mogą często czerpać korzyści z użycia ciepła z roztworu, podczas gdy proces jest samonagrzewający np. z przepływu prądu elektrycznego. Utracone w ten sposób ciepło wspiera ochładzanie roztworu.

### **2.7.5 Odparowanie próżniowe**

Obniżone ciśnienie i podwyższona temperatura łączą się, aby oddzielić składniki o stosunkowo dużej zmienności od tych o mniejszej zmienności, np. usuwanie wody z roztworu kwasu galwanicznego. Odparowanie roztworu procesowego (np. destylacja kwasu) z faz zanieczyszczenia o dużej zmienności może również oczyścić roztwory procesowe. Wiele etapów może być wykorzystanych w celu zwiększenia czystości separacji, obniżenia zapotrzebowania energetycznego, bądź zakończenia wielu separacji fazowych.

#### **Kwestie środowiskowe**

Zapotrzebowanie energetyczne na ogrzewanie I powrót o warunków próżniowych.

### **2.7.6 Elektroliza - powlekanie**

Metale przejściowe mogą zostać usunięte ze strumieni ścieków przez powlekanie na wysokich powierzchniach elektrod w ogniach odzysku metali. Może ono także zostać wykorzystane w połączeniu z wymianą jonową jako sposób do koncentracji jonów metali, patrz Sekcja 2.7.8.

#### **Kwestie środowiskowe**

Przy koncentracji poniżej ok. 10 mg/l osadzanie metalu staje się bardzo nieefektywne od 10 do 100 razy teoretycznego zapotrzebowania na energię potrzebną do osadzania metalu.

### **2.7.7 Elektroliza – utlenianie**

Istnienie możliwość utleniania zarówno niechciane organiczne produkty uboczne, jak i metale w roztworach, tj. Cr(III) do Cr(VI). Można to wykonać przy zastosowaniu membrany ceramicznej lub bez niej, w zależności od obecnych warunków gęstości.

### **2.7.8 Wymiana jonów- żywice jonitowe**

Jony w roztworze są selektywnie usuwane przez zmianę pozycji w żywicznych grupach funkcyjnych. Bezpośrednie oczyszczanie ścieków za pomocą wymiany jonów zapewnia środek do koncentracji wielowartościowych kationów dla dalszej obróbki w kolumnach regenerujących lub przez osadzanie (patrz Sekcja 2.7.6) [3,CETS, 2002], [159, TWG, 2004].

#### **Kwestie środowiskowe**

Wymiana jonów wymaga energii do pompowania podczas użycia oraz regeneracji, jak również wymaga rozległego dozowania środków chemicznych; chemiczne wymagania dla wychwytywania jonów metali są o trzy, cztery razy większe w praktyce niż teorii.

### **2.7.9 Elektrodejonizacja**

Jony są usuwane przy użyciu konwencjonalne metody wymiany jonów z zastosowaniem jonitów żywicznych. Prąd elektryczny stale regeneruje żywicę, zamiast substancji regenerujących.

### **2.7.10 Sorpcja kwasów na jonitach**

Sorpcja kwasów na jonitach zachodzi w podobny sposób do wymiany jonów. Żywice jonitowe są zaprojektowane do selektywnego adsorbowania kwasy mineralne, wyłączając sole metalu (faza adsorpcji). Oczyszczony kwas jest odzyskiwany do ponownego użycia, podczas gdy jonit żywiczny jest regenerowany w wodzie (faza desorpcyjna)

### **2.7.11 Wymiana jonowa- ciecz/ciecz**

Jonowe substancje zanieczyszczające są usuwane z roztworów procesowych do nie mieszających się pierwotnych płynnych roztworów ekstrakcyjnych. Drugie roztwory płynnej ekstrakcji są używane w celu usunięcia substancji zanieczyszczających oraz w celu zregenerowania pierwotnych roztworów ekstrakcyjnych. Jak dotąd, jedynym zastosowaniem są roztwory amoniakalnego trawienia, regenerowane przez usunięcie i odzysk miedzi, z zamkniętym obiegu.

### **2.7.12 Filtracja membranowa**

Istnieją różne rodzaje błon filtracyjnych i ich użycie zależy od rozmiaru ich porów.

- mikro filtracja (MF) jest technologią błon filtracyjnych, używającą niskie przyłożone ciśnienie z rozmiarami porów między 0.02 do 10 mikronów, aby oddzielić względnie duże cząstki w makro cząstkowych do mikrocząsteczkowych rozmiarów (w przybliżeniu cząstka molekularna waży >100000)
- ultrafiltracja (UF) prowadzi jony i odrzuca makrocząsteczki (0.005 do 0.1 mikron) i usuwa substancje organiczne z roztworu
- Nano filtracja (NF) jest użyta dla większego odrzutu niż odwrócenia osmozy (odzuca cząsteczki większe niż 0.001 do 0.008 mikronów).

#### **Kwestie środowiskowe**

Energia jest użyta w celu zapewnienia ciśnienia w układach.

### **2.7.13 Odwrócona osmoza**

Odwrócona osmoza, efektywna filtracja jonów przez odwróconą osmozę efektywną filtrację jonów przez półprzepuszczalną membranę, dzieje się pod wysokim ciśnieniem, zapewnia alternatywny środek koncentracji zanieczyszczeń metali dla kolejno następującego usunięcia. Takie podejście może być kapitałochłonne inne jakiegokolwiek ciała stałe, łącznie z organicznymi muszą być usunięte przed obróbką. [3, CETS, 2002].

### **Kwestie środowiskowe**

Metoda ta odbywa się pod wysokim ciśnieniem z późniejszym zapotrzebowaniem na energię.

#### **2.7.14 Dializa dyfuzyjna**

Dializa dyfuzyjna jest procesem oddzielenia membrany zazwyczaj wykorzystując membranę wymiany anionów, w celu przetransportowania anionów i protonów kwasu z odpadów roztworów kwasowych do zdejonizowanych strumieni wody (w celu przetworzenia w oczyszczalni ścieków) i oczyszczenia kwasu.

#### **2.7.15 Elektroliza membranowa**

Elektroliza membranowa wykorzystuje jedną lub więcej membran jonoselektywnych aby oddzielić roztwór elektrolitu wśród komórek elektrolizy. Kationowe membrany są przepuszczalne i selektywne. Kationowe membrany przenoszą kationy takie jak Cu i Al, ale odrzucają aniony. Anionowe membrany przenoszą aniony takie jak siarczanowe czy chlorkowe, ale odrzucają kationy.

### **Kwestie środowiskowe**

Elektrolityczne reakcje mogą generować niebezpieczne gazy, zależne od roztworu.

#### **2.7.16 Elektrodializa**

Aniony i kationy są usuwane z roztworów z zastosowanym elektrycznym polem w komórkach z następującymi po sobie przepuszczalnymi membranami anionowymi i kationowymi.

## **2.8 Procesy prowadzone w bębnach**

Użycie bębnowo opisano w Sekcjach od 0 i 2.2 powyżej. Przetwarzanie jest przeprowadzane jak opisaną w Sekcjach 2.4.- 2.6. Następne Sekcje odnoszą się szczególnie do czynności zazwyczaj związanej z obróbką w bębnach.

### **2.8.1 Przygotowanie wyrobów do obróbki.**

Usuwanie zadziorów i bębnowanie jak również odtłuszczanie materiałów do obróbki w bębnach poprzez odwirowywanie opisano w Sekcji 2.3. Usuwanie zadziorów i bębnowanie jak również odtłuszczanie materiałów do obróbki przez wirowanie.

### **2.8.2 Główne procesy**

Główne procesy są takie jak w przypadku linii zawieszkowych czy w koszach, za wyjątkiem chromowania czy anodowania gdzie użycie bębnowo jest niemożliwe. Materiały do obróbki powinny być małe bez płaskich powierzchni aby zapobiec przylegania płaskich powierzchni podczas obróbki. Może to spowodować pozostawienie śladów/plam lub w niektórych przypadkach nawet nierówną obróbkę powierzchnię. [121, France, 2003].

### **2.8.3 Suszenie wyrobów**

Zakłady wykorzystujące bębny stosują odśrodkowe suszenie gorącym powietrzem zależnie od typu komponentu. Odśrodkowe suszenie jest efektywne i wydajnie energetycznie.

## **2.9 Wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach**

[73, BSTSA, , 86, EIPPCB, ]. Obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach jest tradycyjnie związane z

produkcją cewki. Cewki mogą ważyć do 32 ton i mogą wynosić nawet do 2080mm. [119, Eurofer, 2003]. Wykończona stal walcowana na zimno (marynowanie, walcowanie na zimno, wyżarzanie i hartowanie) jest materiałem o właściwościach technicznych, które czynią go odpowiednim do stosowania w wielu aplikacjach przemysłowych. Niestety, główną wadą jest niska odporność na korozję. Użycie obróbki powierzchniowej w celu zwiększenia odporności na korozję substratów stali w zwojach opisano w niniejszym dokumencie.

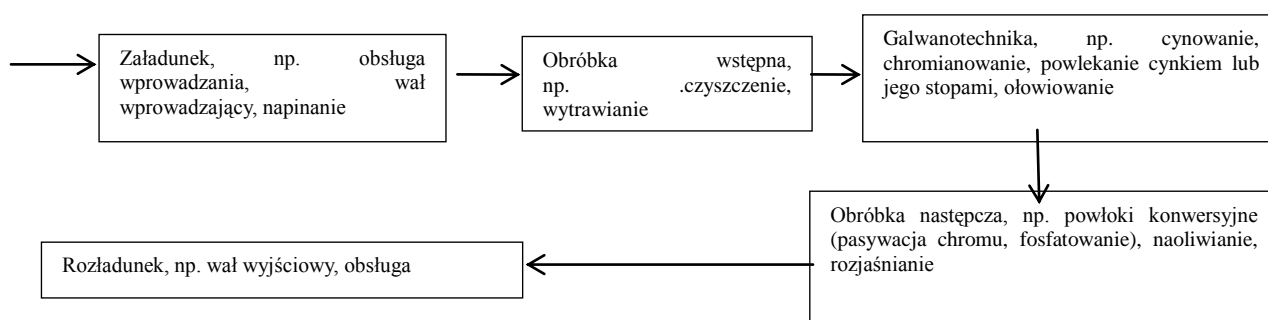
Galwanizacja jest główną metodą obróbki powierzchniowej dla produkowanej na dużą skalę stali w zwojach. Inne możliwości obróbki powierzchniowej, np. drukowania czy malowania omówione są w [90, EIPPCB].

Procedura elektrolitycznego powlekania jest fundamentalnie taka sama jak ta używana w zawieszkach czy bębnoch, nawet użycie tych samych rozwiązań chemicznych. Jest również poprzedzana takimi samymi typami obróbki wstępnej, a następnie przechodzi obróbkę następczą łącznie z nakładaniem powłok konwersyjnych takich jak Chromianowanie, czy fosforanowanie. Specyficzne czynności dla stali w zwojach opisane są poniżej.

Istnieją dwie różnice dla typu dla powlekania blachy w zwojach na dużą skalę.

- Rozmiar i natura zwojów oraz sprzęt użyty do obsługi i przetwarzania ich.  
Wymagania:
  - Sprzęt obsługujący zwoje
  - Systemy ładunku i rozładunku (wejściowe i wyjściowe otwory)
  - Sprzęt do trzymania zwoju w czasie procesu w odpowiednim napięciu i na płasko (w celu uniknięcia zniekształcenia zwoju i połączenia z anodami)
  - Trymowanie krawędzi do odpowiedniego rozmiaru
- Ciągła natura substratu, o małej gęstości i ograniczonymi zmianami szerokości. Umożliwia to zastosowanie niektórych technik, których nie można stosować dla systemów zawieszkowych, czy bębnowych (które ciągle ulegają zmianom kształtów komponentów) takich jak:
  - Szczotki aby wspomóc takie czynności jak odtłuszczenie i rolki wyzymające w celu zmniejszenia zmieszania roztworu
  - Ciągła natura taśmy i typu rozkładu zakładu również umożliwi sobie skorzystanie z innych technik takich jak płukanie natryskowe i elektrostatyczne naoliwianie używane rzadziej w innych systemach transportowych

Rysunek 2.11 przedstawia szkic typowego procesu. Szczegóły dotyczące specyficznych linii opisano w dalszych sekcjach.





## **Rysunek 2.11: Szkic typowego procesu pokrywania zwojów**

### **2.9.1 Urządzenia przyjmujące zwoje**

Odebranie zwojów, rozwinięcie i spawanie zwoju kończy się wraz z rozpoczęciem następnego procesu w zwojach.

Początkowe etapy:

- Transport między magazynem niepowlekannej stali w zwojach do rozwijarek poprzez łańcuch transferowy, podnośnik widłowy lub poduszkowiec
- Rozwijanie taśmy (wraz z rozwijarką, taśmą magnetyczną oraz rolkami naciskającymi)
- Otwór wejściowy gwarantuje, że taśma może przechodzić ze stałą prędkością w sekcji przetwarzania nawet podczas spawania kiedy taśma kończy się trzymana jest sekcji wejściowej. Otwór magazynuje zwój poprzez przepuszczanie go przez serię pionowych i poziomych pętli. Są one następnie używane kiedy zakończenie zwoju jest trzymane do spawania nowego zwoju
- Dzielenie zakończenia zwoju oraz zbieranie skrawek
- Spoina końca zwoju z początkiem nowego zwoju
- Ciągłe pomiary gęstości taśmy
- Regulator napięcia: używany na wejściu lub przed momentem, którym niezbędna jest płaskość materiału, np. przy przepływie między anodami lub krawędzią noży trymujących

#### **Kwestie środowiskowe**

Zużycie mocy może być wsparte utrzymaniem odpowiednich ustawień oraz upewnieniem, że elementy nośne działają swobodnie.

### **2.9.2 Płukanie i wynoszenie**

Te czynności opisane są w Sekcji 2.4. Specyficzne techniki kontroli dla przetwarzania w zwojach są opisane przy poszczególnych procesach.

### **2.9.3 Obróbka wstępna**

#### **2.9.3.1 Oczyszczanie i odfuszczenie**

Zwinięta blacha czarna jest zazwyczaj zanieczyszczona tłustymi resztkami (olej i tłuszcz) oraz kurzem/brudem (węgiel amorficzny oraz szlifowane żelazo ) zostawione po procesach walcowania. Koniecznym jest usunięcie tych zanieczyszczeń z powierzchni taśmy stalowej, aby przygotować całą powierzchnię taśmy stalowej, zapewniając silną przyczepność powłok.

Systemy wodne są teraz standardem a rozpuszczalnik odfuszczający nie jest już używany.

Czyszczenie jest zazwyczaj połączeniem namaczania i czynnościami elektrolitycznymi, zobacz Sekcję 2.3. Roztwory czyszczące są zazwyczaj na bazie wodorotlenku sodu, fosforanu lub polifosforanu oraz środków nawilżających i kompleksujących.

#### **Czyszczenie elektrolityczne**

Zanieczyszczenia takie jak tłuszcz, olej, amorficzny węgiel, zeszlifowane żelazo mogą występować w obniżeniach nierówności powierzchni po obróbce odfuszczenia. Koniecznym jest usunięcie tych zanieczyszczeń w celu zapewnienia mocnej przyczepności powłoki a jest to wykonywane podczas

elektrolitycznego czyszczenia.

Rozwijana taśma jest polaryzowana :

- bezpośrednio – gdzie taśma przechodzi nad rolką przewodzącą, a następnie podąża między dwiema parami elektrod ze stali miękkiej. Prąd przechodzi z rolki przewodzącej przez taśmę i elektrolitu do elektrod lub
- pośrednio –elektrody podłączone do wysokiego napięcia, gdzie taśma stalowa podąża między dwiema parami płytek ze stali miękkiej które tworzą dwie elektrody o przeciwnych biegunach. Prąd przechodzi między parą elektrod przez elektrolit i taśmę do drugiej pary elektrod.

Elektroliza alkalicznego roztworu uwalnia  $H_2$  na katodzie oraz  $O_2$  na anodzie. Biegunowość elektrod jest odwracana po każdym procesie w zwoju lub po pewnym czasie aby uniknąć polaryzacji.

#### **Kwestie środowiskowe**

Zobacz Sekcję 2.3.4 oraz odrębne procesy. Kiedy oleiste odpady są zgromadzone ze wszystkich czynności, są zazwyczaj obrabiane poza zakładem.

#### **2.9.3.2 Piklowanie**

Chociaż taśma nie powinna być zabrudzona od oleju na powierzchni czy brudu, ponieważ jest poddawana płukaniu, tlenki powstałe podczas różnych etapów przetwarzania stali nie są usunięte. Celem trawienia kwasowego jest usunięcie tych tlenków i wytrawić delikatnie każdą z taśm w celu zaprezentowania jej w stanie tak czystym jak powierzchnia stali gotowa do powlekania. Trawienie taśmy można przeprowadzić drogą zanurzenia, natryskiwania lub, częściej przez elektrolizę, z takimi samymi zastosowaniami elektryczności jak np. rolki lub siatki wysokiego napięcia. Zobacz również Sekcję 2.3 i [86, EIPPCB, ].

Anody ołowiane są używane ze względu na stężenie wynoszące 50 g/l (max) elektrolitu kwasu siarkowego.

Elektrolityczne trawienie (dwubiegunowa czynność) w neutralnym elektrolicie ( $Na_2SO_4$ ) również użyte w obrabianiu stali w zwojach. [113, Austria, 2003].

#### **Kwestie środowiskowe**

Zobacz Sekcję 2.3.6.

#### **2.9.4 Powlekanie – galwanizacja**

Materiały zazwyczaj używane e galwanotechnice ze względu na ich wyjątkowe właściwości to: cyna, chrom, cynk, miedź, ołów i niektóre ich stopy. Reakcje elektrolityczne opisane są na początku Rozdziału 2 .

Wyczyszczona i wytrawiona taśma jest doprowadzana do elektrolitycznych komórek. Komórki te są sercem linii elektrolitycznej. Wybór, projekt i rozmiar inny komponentów linii sekcje doprowadzające zależy od wyboru elektrolitycznej komórki i jej składników.

Główne składniki ciągłych elektrolitycznych komórek w zwojach to:

- rolka prowadząca: daje ona stalowej taśmie negatywny elektryczny ładunek. Napięcie jest przetwarzane w prąd poprzez prostownik. Biegun ujemny prostownika jest podłączony do szczotek węglowych rolki przewodzącej
- rolka naciskająca: zapewnia dobry kontakt i wysokie przewodnictwo elektryczne między rolką

przewodzącą a taśmą stalową

- anoda: odpycha jony dodatnie w kierunku taśmy stalowej (katody). Biegun dodatni prostownika jest złączony z anodą
- rolka obniżająca: obraca taśmę stalową o 180°
- rolki wyżymające lub ściskające: Minimalizują przeciąganie (wciąganie) w następną komórkę
- krawędź masek: zapobiega zniszczeniu maski cynku (budowa cynku preferencyjnie na krawędzi zwoju, gdzie gęstość ładunku jest najwyższa)
- środek do czyszczenia rolki przewodzącej: czyści powierzchnię rolki przewodzącej w celu uniknięcia uszkodzenia powierzchni na taśmie stalowej

Wybór elektrolitycznej komórki zależy od zastosowań przemysłowych zamierzonych przez producenta, od gęstości powłoki, która ma zostać osadzona oraz od planowanej pojemności. Komórka elektrolityczna jest funkcją czterech parametrów:

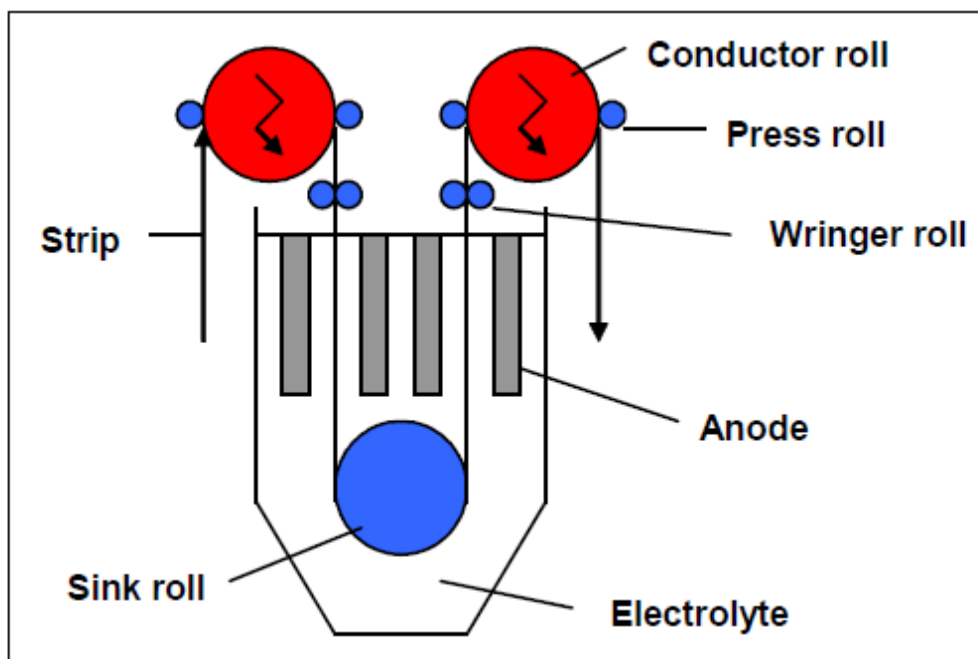
- geometria komórki
- gęstość prądu elektrycznego
- typ roztworu elektrolitu
- typ anody

### **Geometria komórki**

Występują trzy różne typy geometrii komórki:

#### **Komórka pionowa**

Dwustronny pasek może być powlekany jednocześnie w jednym elektrolizerze. Na wejściu do elektrolizera pasek przechodzi od góry do dołu, od rolki przewodzącej przez jedną parę przewodnich rolek i pierwszą parę anod w dół do rolki obciążającej. Stamtąd wychodzi to na zewnątrz, w górę przez drugą parę elektrod oraz rolek wyżymających i na następną rolkę przewodzącą. Konwencjonalne elektrolizatory są wypełnione elektrolitem i rolka obciążająca oraz dwie pary anod są zanurzone w kąpeli elektrolitowej. W ogniwie grawitacyjnym, elektrolit wchodzi przez przelew w wąskiej luce pomiędzy nierozpuszczalną anodą i paskiem, zawierając małą ilość elektrolitu w styczności z paskiem. W tym wypadku ani anody ani rolka obciążająca nie są zanurzone w elektrolicie.



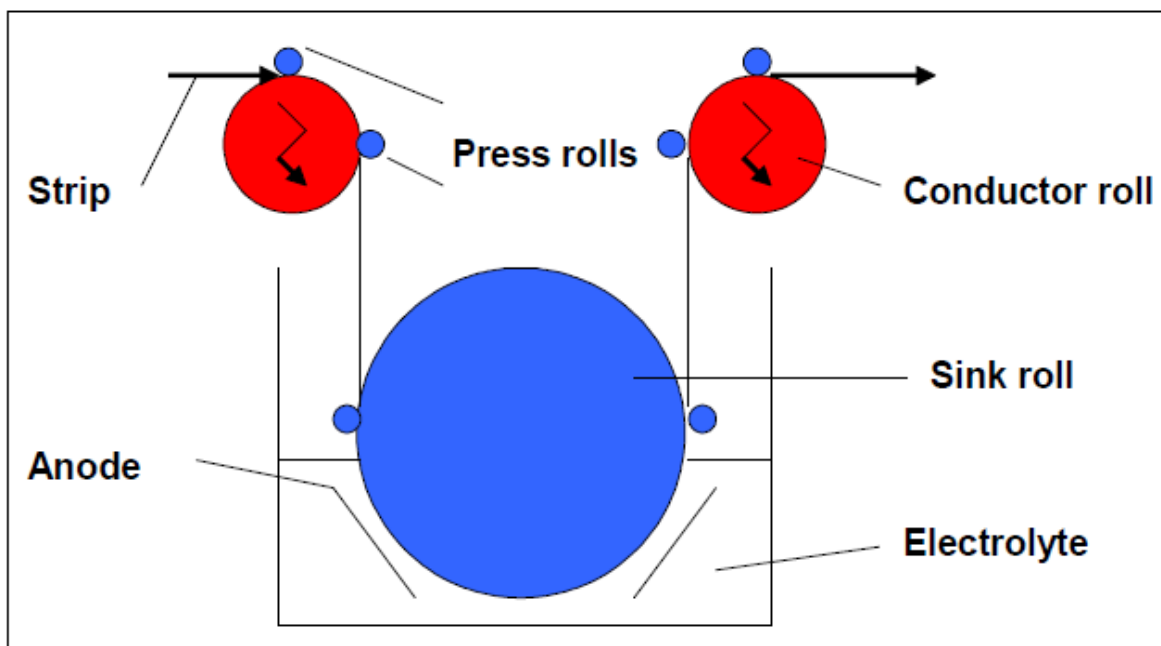
**Rysunek 2.12: Komórka pionowa**

#### **Komórka promieniowa**

Tylko jedna strona paska może być powlekana w tym samym czasie w jednym elektrolizerze. Na wejściu do elektrolizera pasek przechodzi od góry do dołu, od rolki przewodzącej przez jedną parę przewodnich rolek i pierwszą parę anod w dół do rolki obciążającej. Stamtąd wychodzi to na zewnątrz, w górę przez drugą parę elektrod oraz rolek wyzymających i na następną rolkę przewodzącą. Tylko najniższa część rolki obciążającej jest zanurzona w kąpeli elektrolitowej.

Istnieje możliwość, w przypadku pewnej odmiany, nazywającej się komórką karuzelową, górne rolki spełniają funkcję rolki odginającej podczas gdy rolka obciążająca, wyposażona w metaliczne uzwojenie, łączy funkcje rolki odginającej oraz rolki przewodzącej.

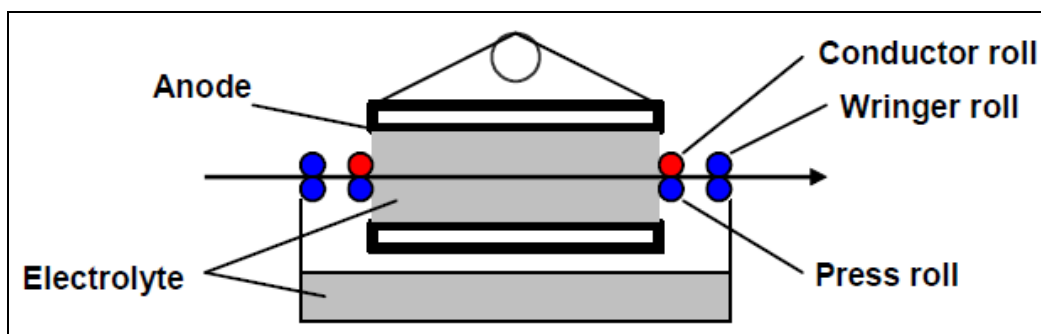
· Strip-taśma; Wringer roll- rolka wyzymająca; Sink roll-rolka obniżająca; Anode- Anoda; Conductor roll- rolka przewodząca; Elyctrolyte-Elektrolit; Press roll- rolka naciskowe;



**Rysunek 2.13 Komórka promienna**

**Komórka pozioma**

Dwustronny pasek może być powlekany jednocześnie w jednym elektrolizerze. Pasek biegnie poziomo przez elektrolizery. Na wejściu do elektrolizera pasek opuszcza rolkę przewodzącą i biegnie przez jedną parę rolek wyzymających, następnie pomiędzy dwiema anodami i stamtąd do wyjścia, do przodu przez inną parę rolek wyzymających do następnej rolki przewodniej. Elektrolyt jest nieustannie wtryskiwany między dwie anodowe pary, utrzymując w ten sposób małą ilość elektrolytu stykającego się z paskiem.



**Rysunek 2.14: Pozioma komórka**

**Gęstość prądu**

Zazwyczaj instalacje wykorzystując niską gęstość prądu odróżniane są od tych, które pracują na wysokiej gęstości prądu. Gęstość prądu będzie zależała od głównego zastosowania, wymaganej gęstości metalu oraz typowej gęstości substratu stali.

Tabela 2.1 ukazuje gęstość dla powłok cynku i jego stopów. Wysoka gęstość prądu umożliwia grubszą powłokę metalową nakładaną na substrat stali z mniejszą długością anody.

· conductor roll-rolka przewodząca; Strip-taśma; anode: anoda; Electrolyte: elektrolyt; Sink roll- rolka obniżająca; Press roll:rolka naciskająca  
 · Anode- anoda; Electrolyte- Elektrolyt; Conductor roll- rolka przewodząca; Wringer roll-rolka wyzymająca; Press roll- rolka naciskająca

**Tabela 2.1: Gęstość powłok cynku i stopów cynku oraz zastosowanie w przemyśle**

Gęstość prądu (A/dm <sup>2</sup> )	Główne zastosowania w przemyśle	Gęstość powłoki cynkowej (μm)	Minimalna gęstość stali (mm)	Względna prędkość elektrolitu
60-20	Samochody	5-12	0.5	1.0-4.0
30-90	Białe tkaniny	2.5-3.5	0.3	<1.0
30-90	Inne	2.5-3.5	0.3	<1.0

Wysoka gęstość prądu elektrycznego, w jaką wyposażone są systemy takie jak środki do wstrzykiwania elektrolitów uświadamiają prędkość elektrolitu (prędkość elektrolitu vs prędkość taśmy). Systemy te zapewniają wystarczającą ilość jonów metali do polaryzacji warstwy na powierzchni taśmy stalowej aby przewodzić prąd.

### Kąpiel elektrolityczna

Opisane są dla każdego procesu oddzielnie. Sekcja 2.9.8, 2.9.9 i 2.9.10.

### Typ anody i luki

Istnieją dwie rodziny anodowe: rozpuszczalne i nierozpuszczalne, zobacz wstęp Rozdziału 2

Elektrolityczne komórki i reakcje. Luka pomiędzy anodą a taśmą stalową różni się zależnie od geometrii komórki i maksymalnej szerokości taśmy.

Komórka elektrolityczna	Minimalna luka (mm)
pionowa	16-26
Pionowa gravitel	7-14,5
promieniowa	7-15
pozioma	10-20

**Tabela 2.2 Luki pomiędzy anodą i taśmą stalową dla różnych typów elektronicznych komórek**

### 2.9.5 Procesy główne- olejowanie

Mokra warstwa oleju jest stosowana na powierzchnię przez natryskiwanie, rolki wyzymające lub za pomocą elektrostatycznej olejarki. Daje to powłoce jeszcze większą ochronę przed białą rdzą (powłoki tlenków na cynkowych powłokach). Może to również działać jako warstwa środka smarnego, aby zminimalizować kolejną szkodę przez abrazję, w celu ulepszenia sortowania oraz zapewnienia pomocy w następującym lakierowaniu i drukowaniu.

### 2.9.6 Nakładanie warstw konwersyjnych

W celu uniknięcia uszkodzenia powierzchni i błędów podczas przechowywania i transportu, takich jak biała rdza (takich jak korozja cynku) spowodowana skraplaniem się przy wodnej, gdzie brak jest wystarczającego dostępu powietrza osadzone warstwy mogą być poddane fosforyzacji (Sekcja 5.2.16.) pasowane z obróbką chromianu (Sekcja 5.2.17) i/lub naoliwiane przed wycofaniem/ odsunięciem (Sekcja 2.9.5). Powłoki te również ulepszają właściwości przetwarzania, podczas tych i późniejszych procesów, takich jak malowanie czy głębokie ciągnięcie.

## 2.9.7 Operacje po obróbce

### 2.9.7.1 Suszenie

Taśma jest suszona za pomocą urządzeń suszących gorącym powietrzem. Temperatura powietrza zależy od etapu procesu. Suszarka jest zazwyczaj usytuowana na końcu operacji po obróbce: ten sam rodzaj urządzenia jest używany podczas chromianowania i fosforyzowania, Sekcja 2.6.2.

#### Kwestie środowiskowe

Wydajność energetyczna zależy od typu suszarki i instalacji.

### 2.9.7.2 Wyładowanie- prowadnica wyjściowa

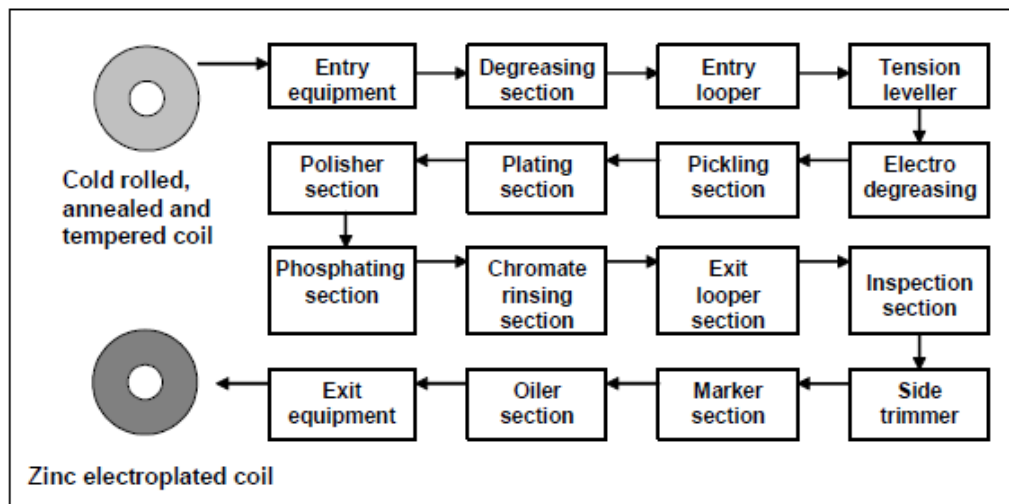
Prowadnica wyjściowa umożliwia pozostanie końca taśmy w stanie spoczynku w sekcji wyjściowej podczas cięcia zwoju. Przechowuje wystarczającą ilość zwojów do taśmy do ciągłej pracy przy stałej prędkości w procesie przetwarzania. Konstrukcja i działanie jest takie same jak przy prowadnicy wejściowej, ze zwojami funkcjonującymi w odwrotnym kierunku.

#### Kwestie środowiskowe

Zużycie mocy, które będzie zminimalizowane poprzez utrzymanie odpowiednich ustawień oraz upewnieniu się, że element nośne funkcjonują swobodnie.

## 2.9.8 Procesy ciągle elektrolitycznego cynkowania i nakładania stopu cynk-nikiel

Jest to elektrolityczne osadzanie cienkiej warstwy czystego cynku lub jego stopów na powierzchni substratu stalowej taśmy. Na liniach ciągłego elektrolitycznego cynkowania, walcowana na zimno wyżarzana i hartowana taśma stalowa jest nieustannie przeprowadzana przez wstępną obróbkę (odtłuszczenie i trawienie), następnie przez serię elektrolitycznych komórek zawierających elektrolit cynku. Następnie poddawana jest jednej lub wielu operacjom po obróbce, albo nakładanie powłok konwersyjnych, np. chromianowanie lub fosfatacja lub przez etap naoliwiania. Linie galwanotechniczne mogą różnić się pod względem zaprojektowania. Na przykład, Rysunek 2.15 ukazuje typowy rozkład linii ciągłego elektrolitycznego cynkowania.



Rysunek 2.15: Schemat układu linii pokrywania elektrolitycznym cynkiem

· cold rolled, annealed and tempered coil – zwoj walcowany na zimno, przepalany i hartowany; entry equipment – sprzęt wejściowy; degreasing section – sekcja odtłuszczenia; entry looper – pętelnica wejściowa; tension leveller – ustawianie napięcia; electro degreasing – electro odtłuszczenie; pickling section – sekcja wytrawiania; plating section – sekcja platerowania; polisher section – sekcja polerowania; phosphating section – sekcja fosfatacji; chromate rinsing section – sekcja płukania chromianu; exit looper section – sekcja pętelnicy wyjściowej; inspection section – sekcja kontroli; side trimmer – przycinacz boczny; marker section – sekcja znacznika; oiler section – sekcja smarownicy; exit equipment – sprzęt wyjściowy; zinc electroplated coil – zwoj galwanizowany cynkiem

### **2.9.8.1 Urządzenia przyjmujące zwoje**

Patrz Sekcja 2.9.1.

### **2.9.8.2 Odtłuszczenie**

Odtłuszczenie taśmy stalowej odbywa się za pomocą zarówno chemicznego działania (środek zasadowy) jak i mechanicznego (spray oraz szczotki)

Procesy czyszczące składają się z następujących etapów:

- zasadowe odtłuszczenie poprzez zanurzenie lub natryskiwanie; może to być połączone ze szczotkowaniem
- płukanie wodą oraz szczotkowanie pomiędzy fazami przejściowymi
- suszenie

Odtłuszczenie i płukanie może być w przeprowadzane w pionowych lub poziomych zbiornikach.

#### **Odtłuszczenie zasadowe**

Typową sekcją horyzontalnego odtłuszczenia alkalicznego dla obróbki naoliwionych zwojów składają się z trzech kolejnych etapów:

- etap 1: dysze rozpylające i szczotki
- etap 2: dysze rozpylające
- etap 3: dysze rozpylające i szczotki

Korzyścią wpływającą z odtłuszczenia w systemie kaskadowym jest uzyskanie wysokiego stopnia czystości przy użyciu małej ilości odtłuszczonego roztworu. Odtłuszczenie jest przeprowadzane w przeciwnym kierunku do ruchu taśmy stalowej, co oznacza, że odtłuszczone roztwór jest używany w trzeciej fazie (końcowej), gdzie staje się delikatnie zanieczyszczony. Ten odtłuszczone roztwór stosuje się w drugim (bardziej zanieczyszczonym) etapie i kolejno, w pierwszym (najbardziej zanieczyszczonym) etapie odtłuszczenia.

Środek odtłuszczone przelewa się między dowolnymi dwoma etapami jest to kontrolowane przez wały pierścieniowe.

Sekcja 2.9.3.1 opisuje typowe chemiczne systemy odtłuszczenia. W powlekanii stali w zwojach, środkiem odtłuszczone jest zazwyczaj zasadowy zawierający fosforan (nie krzemowy roztwór) zawierający głównie wodorotlenki sodu, ortofosforany oraz surfaktant o stężeniu 5 to 40 g/l, temperaturę pomiędzy 60 i 85 °C oraz pH ok. 13. Odtłuszczone roztwór może być użyty najpierw w elektrolitycznej sekcji odtłuszczenia i następnie przeniesiony do etapu odtłuszczenia chemicznego, aby zastąpić zużyty chemiczny środek do odtłuszczenia.

#### **Kwestie środowiskowe**

Użycie kaskady odtłuszczenia minimalizuje ilość zużytych surowców i wody.

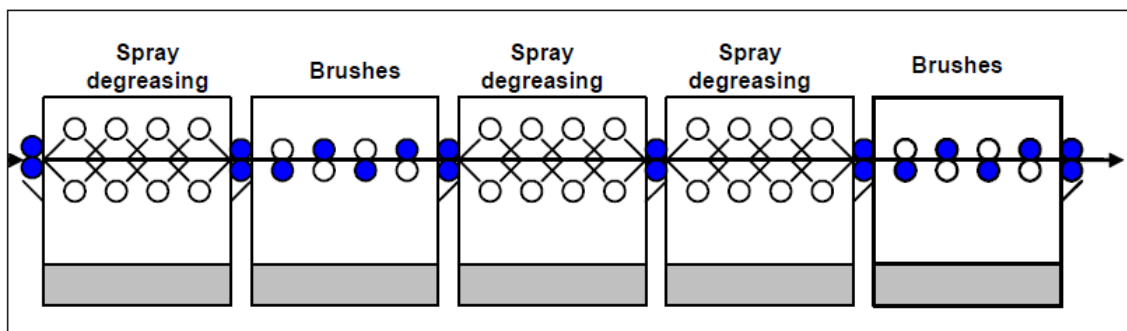
Gdy roztwór o czyszczenie osiągnie maksymalną zawartość oleju jest on regenerowany w wirówkach.

Roztwór może być użyty najpierw sekcjach elektrolitycznego odtłuszczenia.

Generowane spaliny podczas odtłuszczenia są zazwyczaj zbierane, czyszczone oraz poddawane obróbce przed uwolnieniem.



Zużyty środek odtłuszczający jest przesłany do oczyszczalni ścieków zanim zostanie uwolniony.  
Tłuste odpady są przetwarzane poza terenem



**Rysunek 2.16: Odtłuszczanie natryskowe i szczotkowe**

### Plukanie

Sekcja 2.4. Zasadowy środek odtłuszczający jest zupełnie usunięty przez kaskadowe płukanie w trzech etapach. Korzyścią kaskadowego płukania jest osiągnięcie wysokiego wskaźnika czyszczenia używając małą ilość wody do płukania. Płukanie przeprowadzane przeciwwprądowym kierunku do ruchu taśmy stalowej: czysta woda jest użyta w trzecim etapie, gdzie jest zanieczyszczona. Delikatnie zanieczyszczona woda jest następnie użyta w drugim etapie i następnie w poprzednim etapie płukania. Przelewanie się wody między dwoma etapami kontrolowane jest przez wałki pierścieniowe. Skład sprzętu do płukania

składa się z następujących etapów:

- etap 1: dysze natryskowe i szczotki
- etap 2: dysze natryskowe
- etap 3: dysze natryskowe

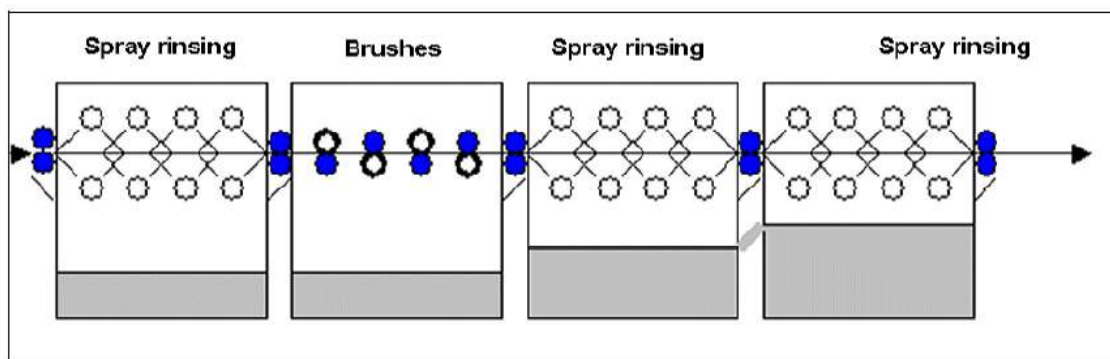
Roztwór w pierwszym etapie jest demineralizowaną wodą w temperaturze od 70 to 85 °C. Techniki kontrolujące jakość są używane do ustalenia zawartości oleju w wodzie, co zapewnia wymagany standard czyszczenia minimalnym zużyciem wody. Podczas przetwarzania, kiedy zawartość oleju w wodzie osiągnie maksymalne dozwolone stężenie, woda jest wysyłana do oczyszczenia przed uwolnieniem.

### Kwestie środowiskowe

Przeciwwprądowe płukanie optymalizuje wydajność procesu i minimalizuje zużycie ogrzewanej demineralizowanej wody. Zużyta woda jest oczyszczona w celu usunięcia oleju przed uwolnieniem.

Para wodna i/lub spaliny generowane podczas płukania i szczotkowania są zbierane i wstrzykiwane do zbiorników do płukania.

· Spray degreasing- odtłuszczanie natryskowe; Brushes- szczotki



**Rysunek 2.17: Nawilżanie natryskowe**

### 2.9.8.3 Suszenie

Odtłuszczone taśmy są suszone za pomocą urządzenia suszącego gorącym powietrzem. Temperatura gorącego powietrza wynosi między 100 i 120 °C.

#### Kwestie środowiskowe

Wydajność energetyczna

### 2.9.8.4 Prowadnica wejściowa i wyrównywacz naciągu taśmy

Sekcja 2.9.1

### 2.9.8.5 Odtłuszczenie elektrolityczne

Końcowe odtłuszczenie powierzchni taśmy stalowej jest przeprowadzane chemicznie (środki zasadowe) i mechaniczne (spryskiwaczami, pęcherzyki H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> generowane podczas elektrolizy na powierzchni taśmy), Sekcja 2.3.8.

Odtłuszczenie elektrolityczne składa się z następujących etapów przeprowadzanych w komórce:

- zasadowe odtłuszczenie poprzez elektrolityczny system
- płukanie wodą, może być połączone ze szczotkowaniem

Odtłuszczenie i płukanie może być przeprowadzane w poziomych lub pionowych zbiornikach.

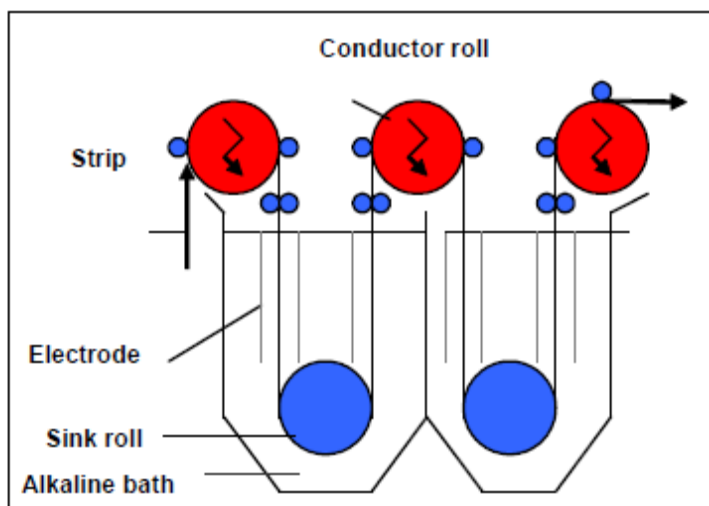
Elektrolityczne odtłuszczenie jest przeprowadzane w procesie elektrolizy zasadowego roztworu wydzielającego H<sub>2</sub> przy katodzie i O<sub>2</sub> przy anodzie. Biegunowość elektrod jest zmieniana po każdym obrabianiu w zwojach lub po pewnym czasie w celu uniknięcia polaryzacji. Wynoszenie roztworu do następnego etapu jest kontrolowane przez rolki wyzymające.

Roztwór odtłuszczeniowy jest zazwyczaj taki sam jak ten użyty w sekcji odtłuszczenia. Kiedy roztwór osiągnie pewien poziom oleju jest on ponownie użyty w sekcji odtłuszczenia (użycie kaskadowe). Temperatura pracy roztworu wynosi między 60 i 85 °C.

#### Kwestie środowiskowe

Możliwe jest ponowne użycie roztworu w bardziej zanieczyszczonej sekcji odtłuszczenia. Zasadowe spaliny w elektrolitycznych komórkach odtłuszczeniowych są zazwyczaj zbierane, szczotkowane i obrabiane przed uwolnieniem w celu utrzymania zdrowego środowiska pracy i w celu zapobiegnięcia korozji sprzętu i substratów.

• Spray degreasing- odtłuszczenie natryskowe; Brushes- szczotki



**Rysunek 2.18: Odtłuszczanie elektrolityczne**

### Plukanie

Plukanie kaskadowe w dwóch etapach zupełnie usuwa zasadowy roztwór. Kaskadowe płukanie jest korzystne ze względu na osiągnięcie wysokiego wskaźnika czyszczenia używając tylko małej ilości wody płucznej. Płukanie jest przeprowadzane w przeciwnym kierunku (np. woda płynie w odwrotnym do zwoju kierunku) Oznacza to, że czysta woda jest użyta w ostatnim etapie, gdzie jest zanieczyszczona. Delikatnie zanieczyszczona woda jest następnie użyta w drugim etapie i następnie w poprzednim etapie płukania. Przelewanie się wody między dwoma etapami kontrolowane jest przez wałki pierścieniowe. Wynoszenie wody pomiędzy dwoma etapami jest kontrolowane przez rolki wyżymające. Skład sprzętu do płukania składa się z następujących etapów:

- etap 1: dysze natryskowe i szczotki
- etap 2: dysze natryskowe

Zdemineralizowana woda o temperaturze od 70 do 85 °C użyta jest w pierwszym etapie.

### Kwestie środowiskowe

Przeciwno kierowane płukanie optymalizuje wydajność procesu i minimalizuje zużycie ogrzewanej demineralizowanej wody.

Para wodna i/lub spaliny generowane podczas płukania i szczotkowania są zbierane i wstrzykiwane do zbiorników do płukania. Kiedy woda osiągnie maksymalny poziom zawartości oleju współmiernego z jakością procesu, wysyłana jest do oczyszczalni ścieków przed uwolnieniem.

### 2.9.8.6 Trawienie

Trawienie usuwa wszelkie tlenki powstałe podczas różnych etapów przetwarzania stali i przygotowuje reaktywną powierzchnię sekcji platerowania.

Więcej informacji, zobacz [86, EIPPCB, ]. Trawienie w zwojach można przeprowadzać przez natryskiwanie lub zanurzanie z lub bez elektrolizy.

Typowe sekcje trawienia składają się z następujących etapów:

- etap 1: trawienie
- etap 2: płukanie

### Trawienie metodą natryskową

---

• **Strip**-taśma; **Alkaline bath**- kąpiel zasadowa; **Conductor roll**- rolka przewodząca; **Electrode**- elektroda; **Sink roll**- rolka obniżająca

Można użyć dwóch typów roztworu trawiącego:

- kwas siarkowy o stężeniu wynoszącym między 10 to 60 g/l o temperaturze od 25 do 60 °C.
- kwas chlorowodorowy o stężeniu wynoszącym między 100 a 150 g/l o temperaturze w przedziale od 20 do 40 °C.

Zarówno temperatura jak i koncentracja kwasu zależy od czasu trawienia

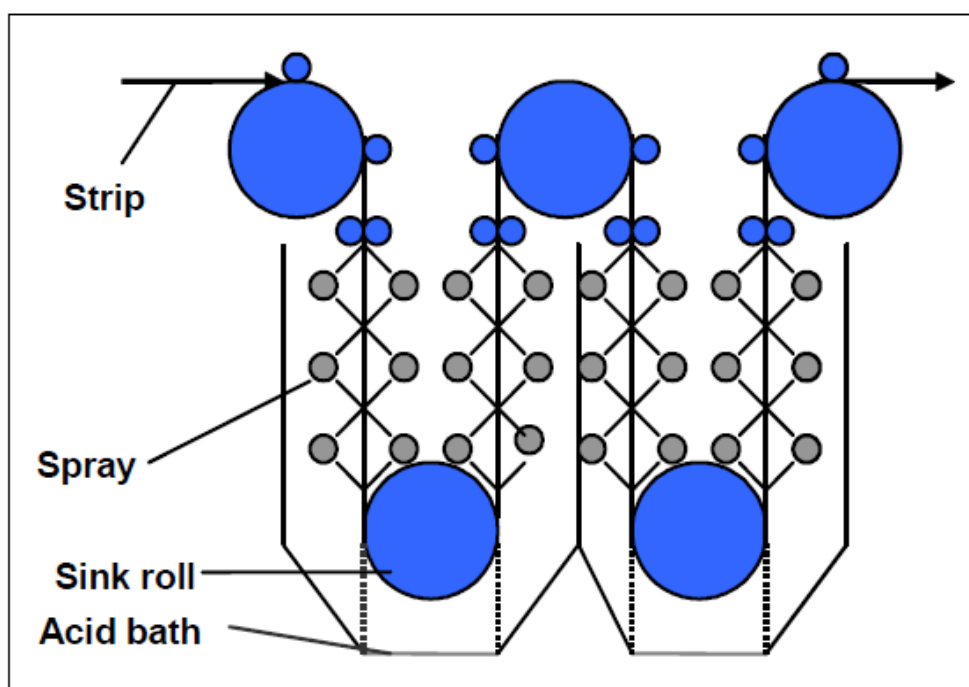
(co jest funkcją kontaktu łączenia i maksymalną prędkością taśmy).

### Kwestie środowiskowe

Spaliny generowane w trakcie trawienia są zazwyczaj zbierane i oczyszczone przed uwolnieniem. W niektórych liniach, zanieczyszczona woda skrubera jest oczyszczana razem ze spalinami pochodzącymi z komórek elektropolerowania w parowniku i zarówno koncentrat jak i odparowana woda wracają do procesu. Zużyty roztwór trawiący kierowany jest do oczyszczalni ścieków przed uwolnieniem.

### Plukanie metodą natryskową

Ten sam system jest użyty dla odtłuszczenia (Seksja 2.9.8.5)



Rysunek 2.19: Sekcja wytrawiania

### 2.9.8.7 Nakładanie powłok galwanicznych

W tej sekcji, cienkie osady czystego cynku lub jego stopów są elektrolitycznie osadzone na powierzchni substratu taśmy stalowej. Typowa sekcja powlekania obejmuje następujące etapy:

- etap 1 :powlekanie przez kilka elektrolitycznych komórek
- etap 2: płukanie

Seksja 2.9.4. omawia proces i opisuje rodzaje elektrolitu komórek elektrolitycznych. Gęstość prądu elektrycznego cynku i jego stopów oraz gałęzie przemysłu, w których znajdują zastosowanie przedstawiono w Tabeli 2.1.

Strip-taśma; Acid bath- kwaśna kąpiel ; Spray- spray; Sink roll- rolka obniżająca

### **Rodzaje kąpeli elektrolitycznych.**

Kąpiele elektrolityczne w ciągłych elektrolitycznych liniach cynkowania przygotowywane są głównie na bazie kwasu. Elektrolity alkaliczne nie są już wykorzystywane. Elektrolity mogą być na bazie siarczanu lub chlorku. Kąpiel na bazie siarczanu stosowana jest w procesach wykorzystujących rozpuszczalne i nierozpuszczalne anody. Z kolei kąpiel na bazie chlorku stosowana jest wyłącznie z rozpuszczalnymi anodami, gdyż z nierozpuszczalnych anod wydzielany jest gaz chlorowy. W przypadku obydwu kąpeli dodaje się jony w celu poprawy przewodnictwa i kąpeli elektrolitycznej (np. siarczan sodu, siarczan glinu, chlorek sodu). Wykorzystuje się dodatki buforowe w celu ustabilizowania pH (np.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

Typowe kompozycje kąpeli elektrolitycznych na bazie siarki:

- Cynk 70 - 120 g/l
- bez  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 - 25 g/l
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0 - 100 g/l
- pH 1.0 - 3.0 jednostek pH.

### **Rodzaje anod**

Kwestia ta opisana jest na początku rozdziału drugiego. Dla tego procesu:

- rozpuszczalne anody: anody cynkowe są mocowane na podtrzymującej szynie, ponieważ są zużywane podczas procesu i wypierane z początku szyny na jej koniec.
  - nierozpuszczalne anody: dwa materiały są wykorzystane do płyty anody: substrat płyty pokryty tytanem z cienką warstwą tlenków tantalu, bądź tlenków irydu, lub płyta ze stopu ołowiu lub srebra i indu.

### **Etap płukania**

Zwój jest następnie opłukiwany aż do całkowitego usunięcia elektrolitu z powierzchni paska. W niektórych przypadkach również, gdzie zwój powlekany jest tylko na jednej stronie, płukanie może być zastosowane do trawienia pozostałości cynku na nieplaterowanej stronie. Płukanie może być przeprowadzone poprzez zanurzenie lub spryskiwanie kaskadowe oraz w poziomych lub pionowych zbiornikach, zależnie od dostępnej powierzchni. Te same zasady kaskadowania opisane w Sekcji dotyczącej odtłuszczenia, mają zastosowanie tutaj, zobacz Sekcję 2.9.3.1.

Używa się zdemineralizowanej lub świeżej wody, o temperaturze pomiędzy 20 – 50 °C oraz wartościach od 0.3 do 3 (pośród innych parametrów kontrolnych)

Kiedy woda osiągnie maksymalne dopuszczalne zanieczyszczenie (elektrolit) ustalone przez kontrolę jakości, wysyłana jest do oczyszczalni ścieków przed usunięciem. W niektórych liniach, zanieczyszczona woda jest uzdatniana w parowniku. Odparowana woda może być ponownie wykorzystana do płukania.

### **Kwestie środowiskowe**

Przeciwprądowe płukanie kaskadowe może zmaksymalizować efektywność płukania a zminimalizować użycie gorącej zdemineralizowanej wody. Stosuje się ponowne wykorzystanie zasobów wody destylowanej z parowników.

### **2.9.8.8 Polerowanie taśmy**

Polerowanie taśmy służy do czyszczenia nadszarpiętej/ utlenionej niepowleczonej stronie paska i do usunięcia wszelkich odstających cząstek powłok, który mogły być osadzone. Podczas powstawania jednostronnie powlekanego materiału, niektóre linie produkcyjne omijają polerowanie.

Standardowa sekcja polerowania składa się z następujących etapów:

- etap 1: polerowanie

- etap 2: płukanie
- etap 3: suszenie

### **Polerowanie**

Szczotki używane są do polerowania zimnej ograniczonej powierzchni na nieplaterowanej stronie. Używa się demineralizowanej wody.

Cząstki metalu są usuwane z wody zużytej.

### **Kwestie środowiskowe**

Używa się demineralizowanej wody. Zużyta woda wysyłana jest do oczyszczalni ścieków przed usunięciem.

### **Płukanie**

Pasek przepuszczany jest przez gorącą wodę płuczącą, aby usunąć jakiegokolwiek zanieczyszczenia przed osuszeniem. Płukanie może być przeprowadzone poprzez zanurzenie lub spryskiwanie kaskadowe oraz w poziomych lub pionowych zbiornikach, zależnie od dostępnej powierzchni. Te same zasady kaskadowania opisane w Sekcji dotyczącej odtłuszczenia, mają zastosowanie tutaj, zobacz Sekcję 2.9.8.2.

### **Kwestie środowiskowe**

Zużyta woda wysyłana jest do oczyszczalni ścieków przed usunięciem.

### **Suszenie**

Polerowany pasek osuszany jest za pomocą suszenia gorącym powietrzem. Temperatura gorącego powietrza waha się między 100 i 120 °C. Urządzenie do suszenia jest zazwyczaj umieszczone pod koniec obróbki wtórnej; taki sam rodzaj urządzenia ma zastosowanie w sekcjach dotyczących fosforowania i chromowania. Zobacz Sekcję 2.6.

### **Kwestie środowiskowe**

Wydajność i straty ciepła

## **2.9.8.9 Fosfatyzacja**

W procesie tym powstaje wysokiej jakości lekka powłoka fosforanu o hopeitowej strukturze chemicznej który jest powszechnie stosowany w przemyśle motoryzacyjnym i AGD. Fosforowanie może poprawić wydajność taśmy ocynkowanej w odniesieniu do ciągliwości, odporności na korozję, jak również późniejszego lakierowania. Patrz Sekcja 2.5.16.

Pasek jest obrabiany po cynkowaniu za pomocą rzędu natryskiwaczy w dwuetapowym procesie:

- etap 1: aktywacja
- etap 2: fosforowanie

### **Aktywacja**

Pierwszy etap składa się z natryskiwacza tytanowego rafinera, który zapewnia aktywację stron dla drugiego procesu fosforowania. Roztwór do aktywacji krąży w obiegu zamkniętym. Wartości pH 8 do 10, a temperatura utrzymywana jest poniżej 40 °C. Zużyty roztwór oczyszczany w sekcji oczyszczania ścieków

### **Fosforowanie**

Powłoki fosforowe opisano w Sekcji 2.5.16. Stosowana jest Powłoka fosforowa o około 1 - 1.8 g/m<sup>2</sup>. Układ fosforowania może być albo pojedynczy albo trój-katonowy, w zależności od wymagań klienta. Kryształ hopeitu Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O zawiera ok. 1 % Ni i 5 % Mn. Rafiner jest dodawany do zapewnienia, że kryształy złożone fosforanu są małe, jednolite i zwarte, co zwiększa wydajność powłoki. Po fosforowanie, taśma jest płukane w aerozolu rozcieńczonego roztworu chromianu do

postaci pieczęć chromu. Znak ten dodatkowo zwiększa odporność na korozję z powłoką fosforanową. Taśma jest następnie suszona. Roztwór fosforanu krąży w obiegu zamkniętym, w temperaturze poniżej 40 ° C.

### **Kwestie Środowiskowe**

Patrz Sekcja 2.5.16.

Zużyty roztwór jest oczyszczany w sekcji oczyszczania ścieków. Ścieki mogą zawierać śladowe ilości niklu i manganu.

### **2.9.8.10 Pełne chromianowanie i płukanie chromianowe**

Zagadnienie zostało opisane w Sekcji 2.5.17. Standardowa sekcja chromianowania wymaga przeprowadzenia następujących czynności:

- etap 1: chromianowanie
- etap 2: płukanie
- etap 3: suszenie

### **Chromianowanie**

Pełne chromianowanie lub płukanie chromianowe paska po cynkowaniu osiąga się poprzez użycie rzędów natrysków. Płukanie chromianowe lub pasywacja jest obróbką polegającą na natryskiwaniu rozpuszczalnikami zawierającymi kwasy chromowe. Nakładana jest warstwa 1-35 mg/m<sup>2</sup> na każdą ze stron. Podczas pasywacji, Cr(VI) jest w dużej mierze zamieniane na Cr(III). Pasek jest obrabiany rozpuszczalnikami od 0,5 – 2 % chromu i w temperaturze poniżej 40°C. Roztwór chromianu krąży w obiegu zamkniętym.

### **Kwestie środowiskowe**

Ogólne kwestie dotyczące zdrowia i środowiska dla chromowej pasywacji opisano w Sekcji

1.4.4.1 i 2.5.17.

Zużyty roztwór może być oczyszczany w standardowej oczyszczalni ścieków lub usunięty jako niebezpieczny odpad.

### **Płukanie**

Płukanie może być przeprowadzone poprzez kaskadowe natryskiwanie w poziomych zbiornikach. Takie same zasady jak opisane w sekcji odtłuszczania. Patrz Sekcja, 2.9.8.2

### **Kwestie środowiskowe**

Zużyta woda wysyłana jest do oczyszczalni ścieków.

### **Suszenie**

Pasek po płukaniu chromianem jest suszony za pomocą gorącego powietrza z urządzenia do suszenia. Temperatura gorącego powietrza wynosi od 100 do 120 °C co jest konieczne do reakcji nadmiaru Cr(VI) z dodatkami roztworu I uzyskania Cr(III).

### **Kwestie środowiskowe**

Wydajność ciepła i straty

### **Punkt znakowania anti-finger**

Zapewnia to powlekanie chromem dla ulepszenia ochrony przed korozją spowodowaną białą rdzą. Pozytywnym czynnikiem tego powlekania jest niezostawianie odcisków palców, co jest niedopuszczalne dla niektórych klientów.

Typowa sekcja chromianowania składa się z następujących etapów.

- Etap 1: powlekanie. Powłoka chromianowa jest stosowana poprzez mechanizm do powlekania

systemie walców podobna do tej używanej w liniach malowania

- etap 2: suszenie. Mokra powłoka jest przeprowadzana przez powietrze pieca w celu wysuszenia.

**Kwestie środowiskowe** Powłoka jest suszona w miejscu bez splukiwania, więc nie powstają żadne ścieki. Wydajność ciepła i strat mogą wymagać zależeć od pieca.

### 2.9.8.11 Naoliwianie

Mokra warstwa oleju jest stosowana na powierzchnię paska, zobacz Sekcję 2.9.5. Olejna powłoka wynosi między 0.25 – 3 g/m<sup>2</sup>/na stronę, stosowaną w elektrostatycznej olejarni, z cyrkulującym olejem w zamkniętym układzie.

### 2.9.8.12 Prowadnica wyjściowa

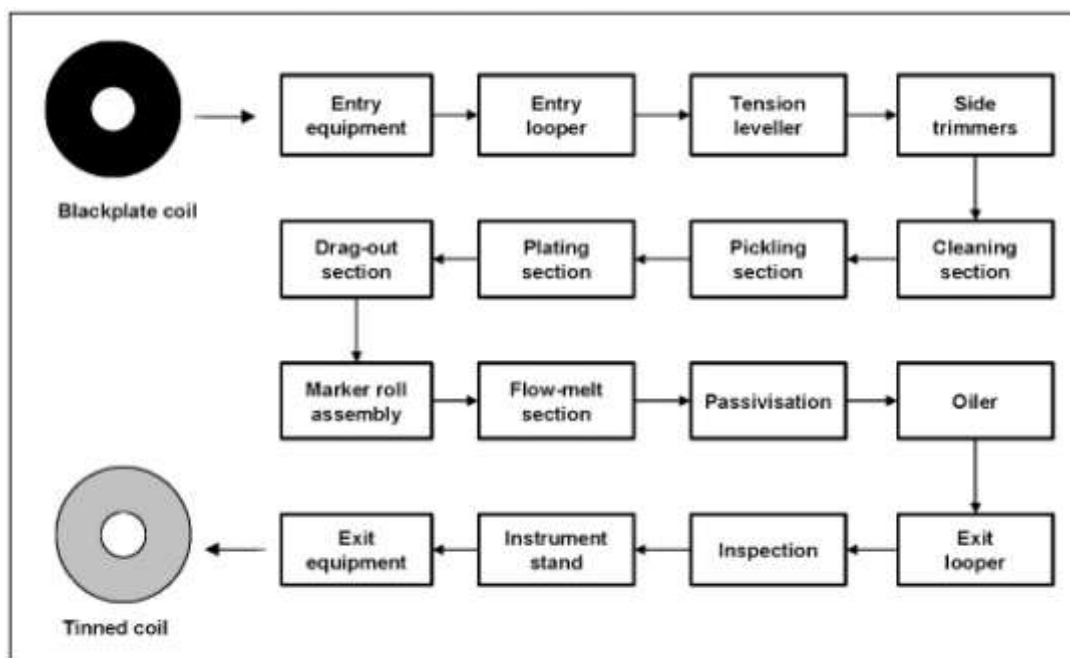
Zobacz Sekcję 2.9.7.2

## 2.9.9 Procesy ciągłe elektrolitycznego cynowania

Miękka stal węglowa może być powlekana cyną o tej samej lub różnej grubości na którejkolwiek ze stron i o różnych grubościach.

W procesach ciągłych elektrolitycznego cynowania pasek o czarnej powierzchni jest przeprowadzany przez procesy wstępnego czyszczenia i trawienia, następnie przez szereg zbiorników zawierających elektrolit cyny. Podczas tego procesu następuje osadzanie się jasnej powłoki czystej cyny na pasku, a następnie ulega przetopieniu, pasywacji smarowaniu przed cofaniem.

Rozkład zakładu może być różny, niektóre nowoczesne linie wcielają miejsce frezowania powierzchniowego przed obróbką wstępną. Rysunek 2.20 pokazuje typowy układ ciągłej linii powlekania cyną.



**Rysunek 2.20: Schemat rozkładu linii powlekania cyną**

blackplate coil – zwój pyty mocujące, tinned coil – zwój cynowany; entry equipment – sprzęt wejściowy; entry looper – pętlownica wejściowa; tension leveler – ustawianie napięcia; electro degreasing – electro odfuszczenie; pickling section – sekcja wytrawiania; plating section – sekcja platerowania; polisher section – sekcja polerowania; phosphating section – sekcja fosfatacji; chromate rinsing section – sekcja płukania chromianu; exit looper section – sekcja pętownicy wyjściowej; inspection section – sekcja kontroli; side trimmer – przycinacz boczny; marker section – sekcja znacznika; oiler section – sekcja smarownicy; exit equipment – sprzęt wyjściowy; zinc electroplated coil – zwój galwanizowany cynkiem



### 2.9.9.1 Odtłuszczenie i czyszczenie

Podobnie jak w przypadku innej obróbki powierzchniowej, cynowanie wymaga odpowiedniego przygotowania substratu, ponieważ zły stan powierzchni może prowadzić do nieodpowiedniego przylegania cyny lub nawet **wysuszenia** podczas procesu przetapiania. Zobacz Sekcje 2.3 i 2.9.3.1.

Roztwory czyszczące są zazwyczaj swoistymi mieszaninami polifosforanów, wodorotlenku sodu i czynników nawilżających. Działanie chemiczne kąpeli jest pobudzone przez obróbkę elektrolityczną. Stężenie wynosi między 7 to 50 g/l i roztwór pracuje zazwyczaj w temperaturze ok. 90 °C utrzymanej przez cyrkulację w roztworze przez ogrzany rezerwuuar w zbiorniku. Dodatki wody i składnika do płukania są zapewnione zgodnie z wymaganiami. Rysunek 2.21 pokazuje standardową sekcję czyszczenia wraz z płukaniem.

Pasek jest polaryzowany przy użyciu dwóch następujących metod:

- bezpośrednio – gdzie pasek przechodzi przez rolkę przewodzącą i podąża między dwiema parami elektrod stali miękkiej. Prąd przechodzi od roli przewodzącej przez pasek i elektrolit do elektrod
- pośrednio – przez sieć elektrod, gdzie stalowy pasek podąża między dwoma parami blaszkami stali miękkiej, które tworzą dwie elektrody o przeciwnej biegunowości

Prąd przechodzi z jednej pary elektrod przez elektrolit do innej pary elektrod.

#### Płukanie

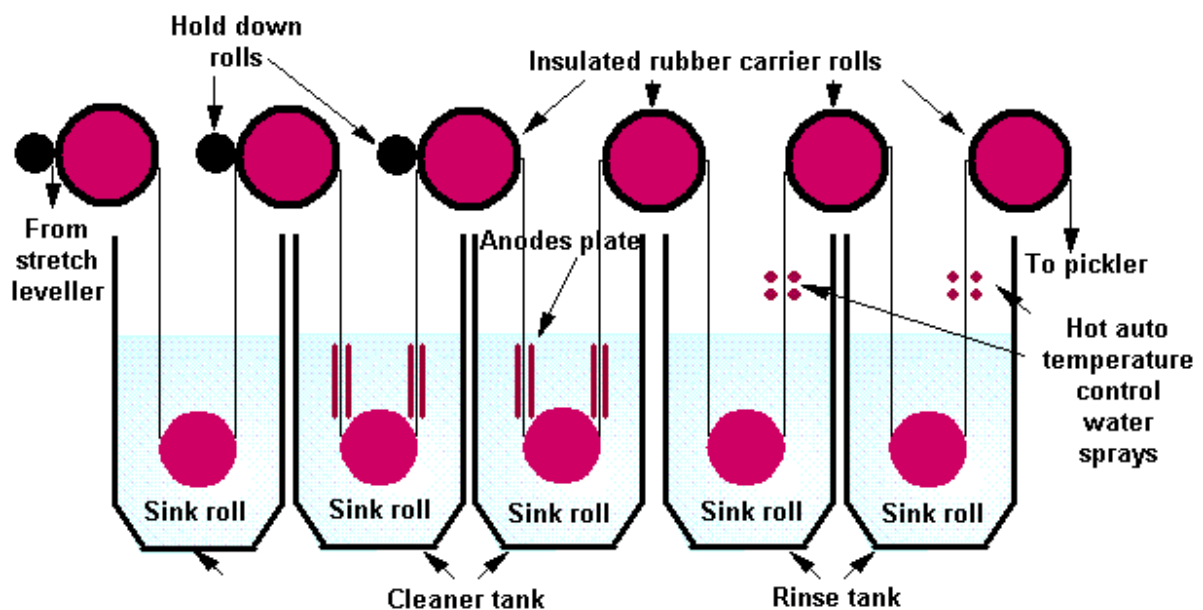
Płukanie jest tak dokładne jak to tylko możliwe, aby uniknąć zanieczyszczenia płynu trawiącego przez roztwór czyszczący. Jest to przeprowadzane przez spryskiwanie gorącej wody, zazwyczaj pomiędzy

150 – 400 l/min.

#### Kwestie środowiskowe

Alkaliczne opary generowane podczas czyszczenia są zazwyczaj zgromadzone i oczyszczone przed wydzieleniem.

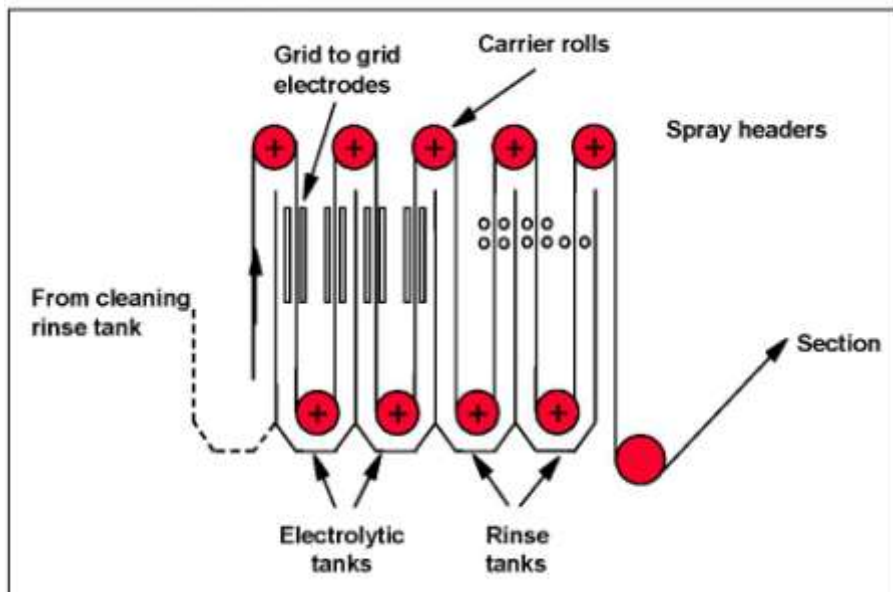
Użyty środek czyszczący i ścieki powstałe podczas płukania mogą być oczyszczone w standardowej oczyszczalni ścieków.



## Rysunek 2.21: Schemat sekcji czyszczenia

### 2.9.9.2 Trawienie

Zobacz Sekcję 2.9.3.2. Anody ołowiane są użyte z powodu 50 g/l (max) stężenia elektrolitu kwasu siarkowego. Kwas jest celowo nieogrzewany, ale przepływający prąd indukuje temperaturę równowagi między 25 a 40 °C, zależnie od warunków pracy.



## Rysunek 2.22: Schemat sekcji Pickler

### Kwestie środowiskowe

Kwaśne opary generowane podczas trawienia są zgromadzone i oczyszczone przed wydzieleniem. Zużyte kwasy i woda stosowana do płukania są wysyłane do oczyszczania w oczyszczalni ścieków.

### 2.9.9.3 Cynowanie elektrolityczne

Istnieją dwa szeroko rozpowszechnione procesy cynowania:

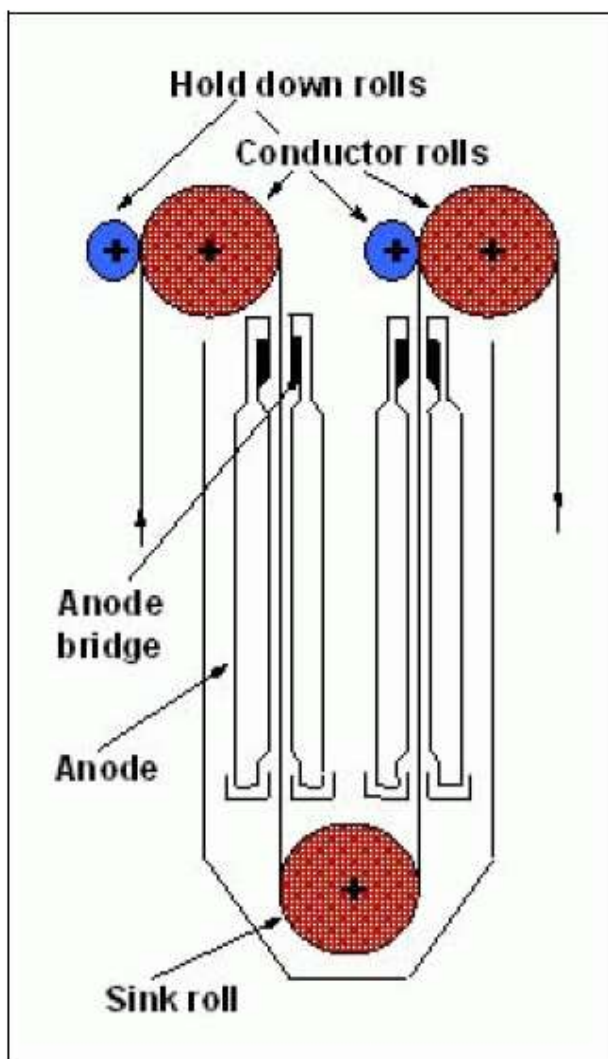
- proces 'Du Pont', który reprezentuje 20 % światowej produkcji powłok cynowych. Posiada zdolność akceptowania wysokich gęstości prądu. Jednakże skład elektrolitu jest złożony, z dużą zawartością chlorków i fluorków, które wpływają na wysoce agresywny charakter materiałów
- proces 'Ferrostan' jest najbardziej rozpowszechniony, pomiędzy 75 i 80 % światowej produkcji powłok cynowych. Wynika to z zastosowania mniej niebezpiecznych i korozyjnych substancji chemicznych. Inne elektrolity są na bazie siarczanu cyny, fluoroboranu cyny lub sulfonian metylu [113, Austria, 2003].

Sekcja platerowania linii cynowania składa się z kilku umieszczonych na gumowych liniach stalowych pionowych zbiorników, położonych jeden za drugim. Każdy zbiornik zawiera gumowe obciążacze na podstawie i dwie chromowane miedziane rolki przewodzące ładunek elektryczny nad powierzchnią katody.

Rozpuszczalne anody cyny są zawieszane z mostków przechodzących przez wanny do elektrolitu. Anody są odlane z elektro rafinowanej cyny, która zazwyczaj w 99.85 % jest czysta.

· from stretch leveler – z platform rozciągającej; hold down Rolls – wałki przytrzymujące; insulated rubber carrier rolls - izolowane wałki nośne gumowe; anodes plate – płyta anody; sink roll – wałek zanurzeniowy; to pickler – do wytrawiacza; hot auto temperature control water sprays – gorące automatyczne spraysy kontroli temperatury; cleaner tank – zbiornik ze środkiem czyszczącym; rinse tank – zbiornik wody pluszczącej

· from cleaning rinse tank – ze zbiornika płukania czyszczącego; grid to grid electrodes – elektrody siatka do siatki; carrier coils - wałki prowadzące; electrolytic tanks – zbiorniki elektrolityczne; rinse tanks – zbiorniki do płukania; spray headers – sekcja przyskiania; section - sekcja



**Rysunek 2.23: Schemat zbiornika galwanicznego – pionowe komórki**

Elektrolit do platerowania stanowi siarczan cyny, kwas fenolosulfoowy, (PSA) oraz organiczny środek wzbogacający. Siarczan cyny zapewnia początkowe źródło jonów cyny w roztworze. PSA czyni roztwór wysoce przewodzącym, a dodatkowy środek, kwas etoksyłowany alfa naftolu sulfonowy (ENSA) pomoże uzyskać jednolite i spójne rozjaśnianie i osadzanie cyny. Jest to niezbędne aby uczynić płytę jasną po późniejszym etapie przepływu topnienia.

Typowy skład i temperatura elektrolitu cyny zapewnienia dobrych warunków poszycia:

- cyn 25 - 45 g / l
- Fenol sulfonowy (PSA) 20 - 27 g / l
- ENSA 1,5 późniejszym 6,0 g / l
- Temperatura 30-55 °C

Elektrolit poszycia krąży przez wymienniki ciepła, szybkość obiegu jest wysoki wystarczy, aby utrzymać stałą temperaturę poszycia dla wszystkich ciężarów powłok.

• hold down rolls – wałki przytrzymujące; conductor rolls – wałki prowadzące; anode bridge – most anodowy; anode – anoda; sink roll - wałek zanurzeniowy

#### 2.9.9.4 Wynoszenie

Po galwanizacji, pasek przechodzi przez serię procesów wynoszenia oraz płukania. W zbiorniku wynoszony elektrolit jest płukany poprzez spryskanie rozcieńczonym roztworem PSA i cynowym składnikiem a następnie umieszczony z powrotem w zbiorniku cyrkulacji elektrolitu. Zbiornik ten połączony jest do parownika i rozcieńczony elektrolit jest stężony przez parowanie a następnie z powrotem skierowany do zbiornika do galwanizacji.

Wychodzące walce wyzymające na drag-out zbiorniku do odzysku zostawiają optymalną ilość elektrolitu na pasku wymaganą do uplastycznienia powłoki cynowej podczas topnienia. Film (warstwa) potrzebuje jedynie wysuszenia przed wprowadzeniem paska do jednostki powodującej topnienie lub rozjaśnianie, co osiąga się przez przeciągnięcie paska przez gorące strumienie powietrza.

Na liniach dużych prędkości, mechanizm odzysku z drugiego wynoszenia ma na celu zwiększenie stopnia rozcieńczenia. Oznacza to uzyskanie ponad 90 % wskaźnika odzysku.

#### Kwestie środowiskowe

Przeciągnięty przez galwanizację roztwór może być stężony i poddany ponownie galwanizacji. Kwaśne gazy generowane podczas galwanizacji i wyciągania mogą być zebrane przez mechanizm do odsysania i są zazwyczaj oczyszczone przed wydalaniem.

#### 2.9.9.5 Znakowanie

Różnicowe powłoki są przedstawione poprzez oznaczenie jednej strony paska najczęściej roztworem dwuchromianu sodu. Drukowane jest to na pasku jako wzór diamentów, kółek lub, najczęściej, linii. Roztwór schnie na pasku i po roztopieniu pozostawi niebłyszczące wykończenia w miejscach kontaktu z drukarką.

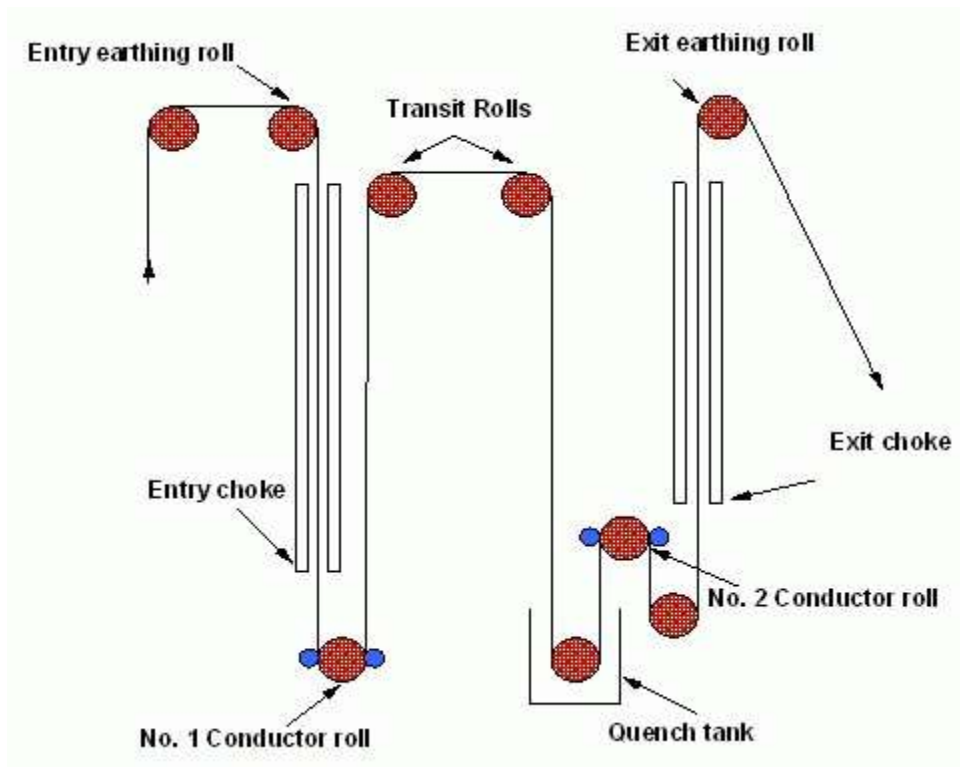
#### Kwestie środowiskowe

Dla powłok chromowanych, patrz Sekcja 2.9.8.10.

#### 2.9.9.6 Stapianie – wybłyszczanie cyny

Powłoki cyny osadzone na pasku mają wygląd głęboko matowy. Rozpływowe lub przepływowe topnienie jest procesem używanym do formowania jasnych, lustrzanych wykończeń. Pasek ogrzewany jest do temperatury powyżej 232 °C (temperatura wrzenia dla cyny) następnie szybko ochładzany w celu krzepnięcia powłoki. Topnienie jest osiągalne poprzez ogrzewanie oporowe (powodując napięcie między dwiema przewodzącymi **walkami** podtrzymującymi pasek) uzupełnione przez ogrzewanie indukcyjne.

(co zapewnia 20 % całkowitej energii).



**Rysunek 2.24: Schemat sekcji flow-melt**

Połączone rezystancyjne i indukcyjne ogrzewanie ułatwia uzyskanie stabilnych warunków rozpuszczania unikając pewnych kosmetycznych defektów powłok.

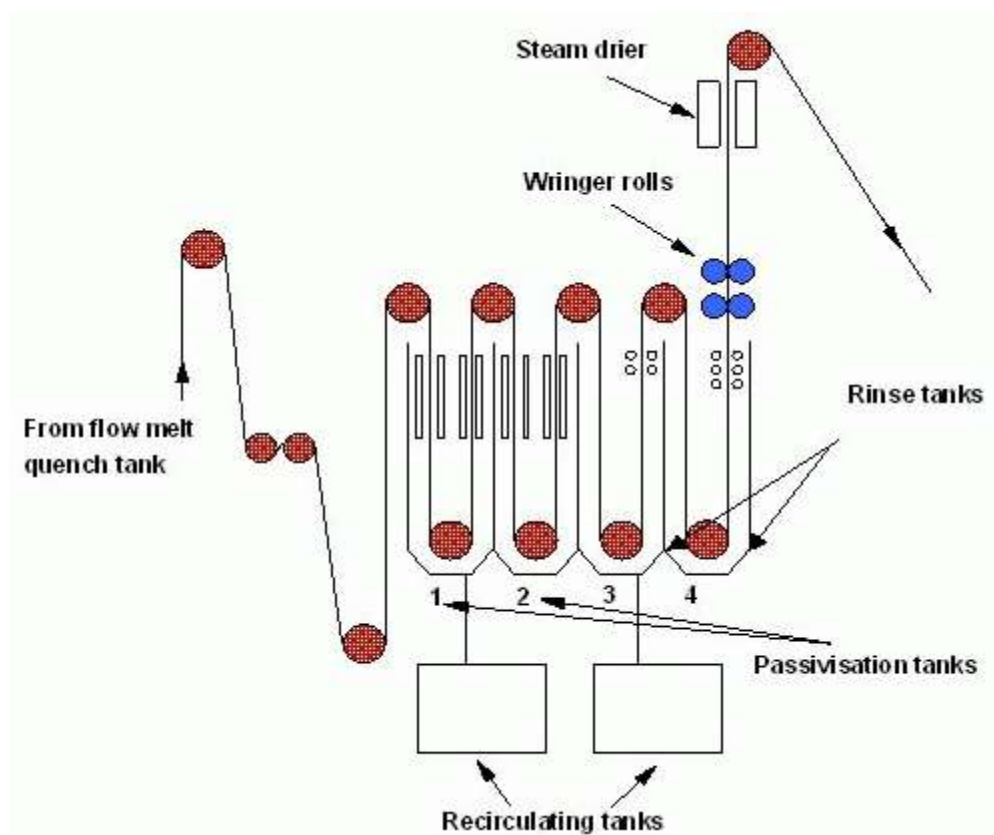
#### **Kwestie środowiskowe**

Wydajność energii i jej straty.

#### **2.9.9.7 Pasywacja**

Pasywacja jest przeprowadzana przez chromowanie, zobacz Sekcję 2.5.17, w celu zredukowania grubości warstw tlenku cyny powstałych w czasie przetopienia. Elektrolityczna obróbka produkuje powłokę zawierającą chrom, który zapobiega dalszemu utlenianiu w powietrzu, jak również ulepsza przyleganie (adhezję) farby.

Reakcja przeprowadzana jest w dwuchromianie sodu.



Rysunek 2.25: Schemat pasywacji

### Kwestie środowiskowe

Ogólne kwestie dotyczące zdrowia i środowiska dla pasywacji chromu są opisane w Sekcjach 1.4.4.1 oraz 2.5.17. Roztwory zużyte (wykorzystane, poza specyfikacją) mogą być uzdatniane w typowych oczyszczalniach ścieków lub usunięte jako odpady niebezpieczne.

### 2.9.9.8 Olejowanie

Przed ponownym skręcaniem obrabianego zwoju, aplikowana jest cienka warstwa smaru na powierzchnię płytki cynowej. Warstwa ta minimalizuje późniejsze uszkodzenia przez ścieranie, ułatwia sortowanie i pomaga w późniejszym lakierowaniu i drukowaniu.

Stosowany jest czysty gatunek dioksyd sebacynianu (DOS) lub acetyltributyłu cytrynianowego (ATBC). Olej może zostać dodany za pomocą dwóch metod:

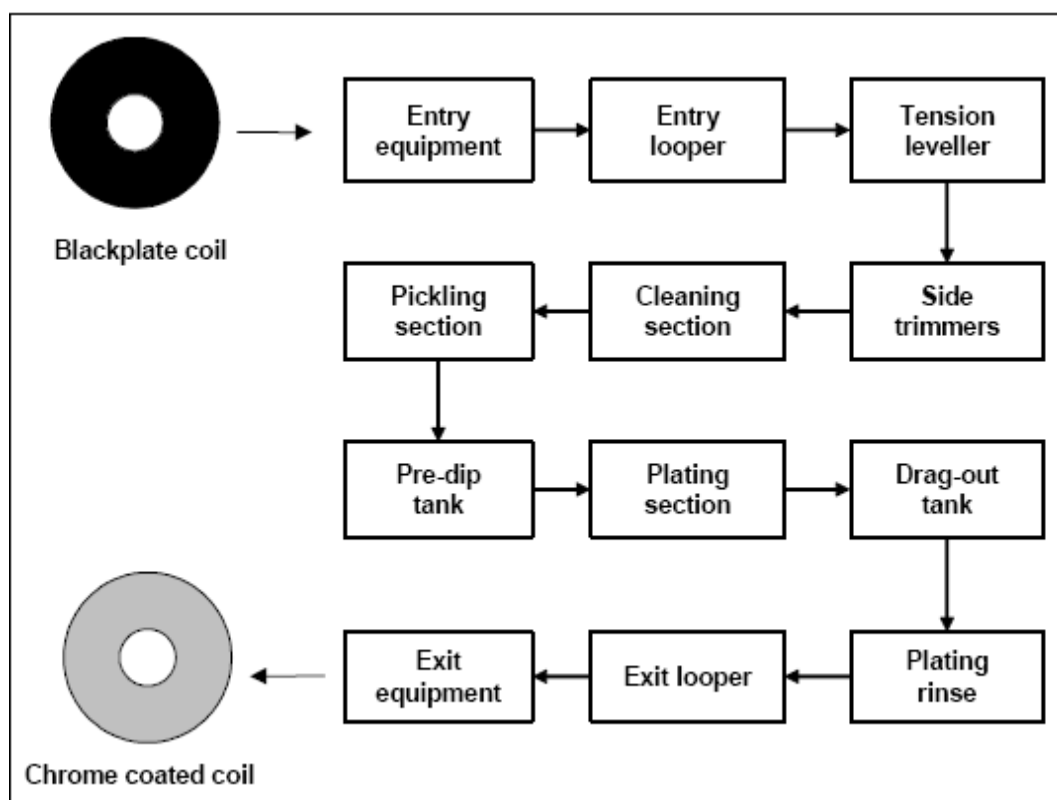
- Elektrostatycznie, gdzie naładowana negatywnie mgła olejowa jest odpychana od podobnie naładowanych płytek odpychających na powierzchnię pasa
- Olejowanie emulsyjne, gdzie cienka, jednolita warstwa oleju jest aplikowana poprzez zatopienie powierzchni płytki cynowej za pomocą emulsji z oleju rozpuszczonego w wodzie.

Całkowity poziom oleju na pasku wynosi zazwyczaj od 6,0 do 12,0 mg/m<sup>2</sup>.

steam drier – suszarka parowa; wringer rolls – wałki wyzymające; from flow-melt quench tank – ze zbiornika hartowania flow-melt; rinse tanks – zbiorniki z wodą płuczącą; passivation tanks – zbiorniki do pasywacji; recirculating tank – zbiornik recykulacyjny

## 2.9.10 Ciągłe chromowanie elektrolityczne stali (ECCS)

Znane jest również jako stal bez cynowa: miękka stal z niską zawartością węgla, powlekana jednakowo po obu stronach złożoną powłoką z metalicznego chromu i jego wodorotlenków. Proces opisano w zarycie w Sekcji 2.5.3 wraz z kwestiami dotyczącymi zdrowia i bezpieczeństwa. Rysunek 2.26 pokazuje typowy układ linii produkcyjnej, a Rysunek 2.27 pokazuje przekrój przez linię. Chromowanie pasa stali wykonywane jest elektrolitycznie w kąpeli z kwasem chromowym. Powłoka z metalicznego chromu i jego wodorotlenków nakładana jest równo po obu stronach. Proces ten przypomina w zarysie proces elektrolitycznego powlekania cyną – pas stalowy przechodzi przez sekcję wejściową linii, poddawany jest oczyszczaniu, trawieniu, a następnie obróbce elektrolitycznej w roztworze zawierającym kwas chromowy, dokładnemu płukaniu, suszeniu, natłuszczeniu, a na końcu opuszcza linię.



Rysunek 2.26: Układ linii chromowania

### 2.9.10.1 Oczyszczanie i odtłuszczenie

Oczyszczanie elektrolityczne odbywa się w kąpeli zasadowej (patrz Sekcja 2.3.8) zwykle z użyciem wodorotlenku sodu w stężeniu od 50 do 90 g/l. Do środka czyszczącego dodawane są również środki nawilżające i chelatujące, aby zwiększyć wydajność oczyszczania.

- wodorotlenek sodu 60 – 65%
- fosforan sodu 30 – 35%
- środek nawilżający 0 – 2%
- środek chelatujący 2 – 5%.

### Elektrody

Elektrody wykonane są z płyt miękkiej stali. Polarność pasa może być anodowa, katodowa lub

połączeniem obu. Pas polaryzowany jest;

- bezpośrednio, gdzie pas przechodzi przez rolkę przewodnika, a następnie pomiędzy dwiema parami elektrod z miękkiej stali. Prąd płynie z rolki przewodnika przez pas i elektrolit do elektrod, lub
- pośrednio, poprzez elektrody sieciowe, gdzie pas stalowy przechodzi przez dwie pary płyt ze stali miękkiej, które tworzą dwie elektrody o różnych biegunach. Prąd płynie z jednej pary elektrod przez elektrolit i pas do drugiej pary elektrod.

Patrz Rysunek 2.18: Odtłuszczenie elektrolityczne

Temperatura roztworu do oczyszczania utrzymywana jest na stałym poziomie, dzięki przepływowi roztworu pomiędzy zbiornikiem do oczyszczania a zbiornikiem do przechowywania z grzałką parową.

### **Płukanie**

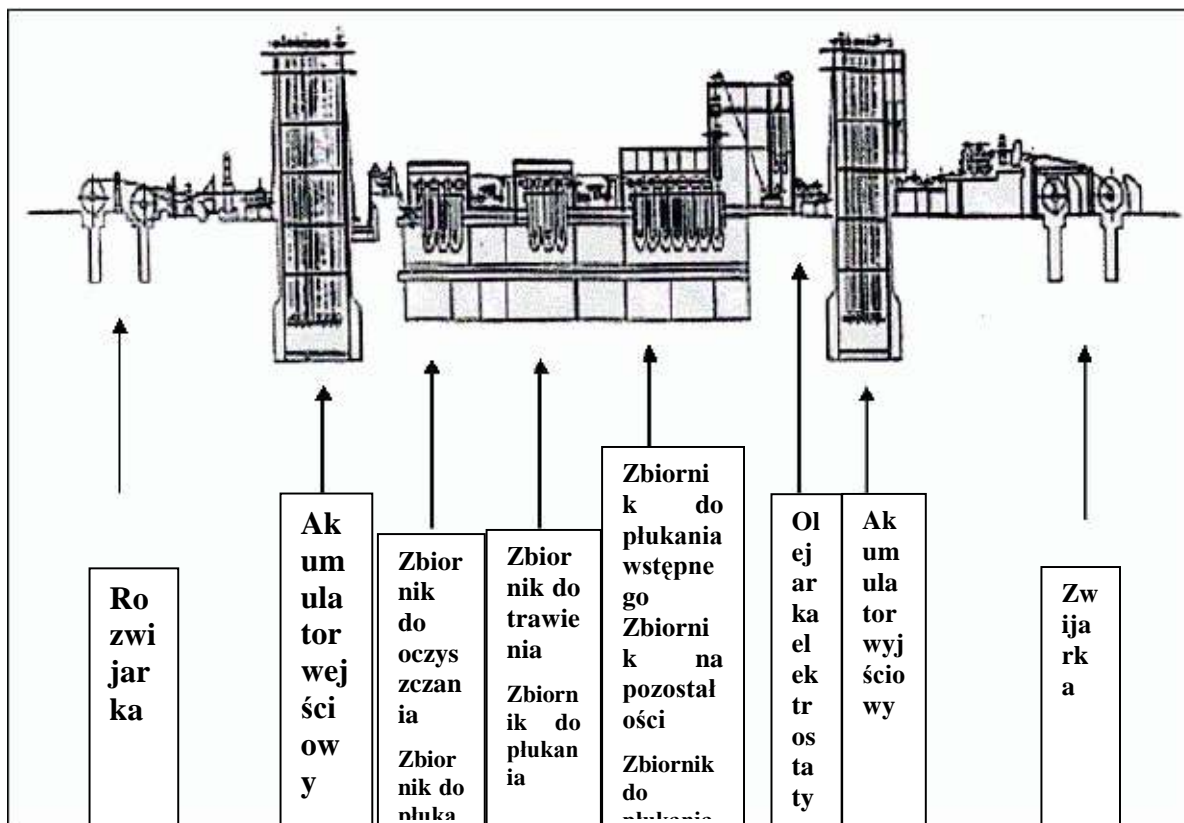
Jest ono dokładne, aby uniknąć zanieczyszczenia płynu do trawienia przez roztwór do oczyszczania. Przeprowadza się je, rozpryskując podgrzaną wodę, zwykle między 150 - 400 l/min.

### **Kwestie związane ze środowiskiem**

Opary zasadowe wytworzone podczas oczyszczania zwykle przed uwolnieniem do powietrza są zbierane i poddawane obróbce skrubierem.

Zużyty środek czyszczący i woda z płukania przed odprowadzeniem poddawane są oczyszczaniu.





Rysunek 2.27: Typowy układ linii ECCS

### 2.9.10.2 Trawienie

Jako roztwór trawiący wykorzystywany jest kwas siarkowy w stężeniu od 60 do 115 g/l w temperaturze pokojowej. Patrz Sekcje 2.3 i 2.9.3.2.

#### Kwestie związane ze środowiskiem

Kwaśne opary wytworzone podczas trawienia zwykle przed uwolnieniem do powietrza są zbierane i poddawane obróbce skruberem.

Zużyte środki do trawienia i woda z płukania zwykle przed odprowadzeniem poddawane są oczyszczaniu.

### 2.9.10.3 Chromowanie

Ogólny opis chromowania i kwestie związane ze zdrowiem i bezpieczeństwem znajdują się w Sekcji 2.5.3.

#### Wstępne płukanie

Przed chromowaniem pas przechodzi przez zbiornik do płukania wstępnego. Jest to konieczne, aby przygotować powierzchnię pasa do galwanizacji oraz aby zapobiec powstawaniu płam i innych wad na powierzchni pasa. Wykorzystuje się w tym celu roztwór kwasu siarkowego w stężeniu 0,3 – 0,5 g/l w temperaturze pokojowej.

#### Galwanizacja

Pas przechodzi przez elektrolit zawierający jony Cr(VI), zredukowane katodowo na powierzchni pasa, aby powstała dwustronna powłoka z uwodnionego tlenku chromu i chromu metalicznego. Natężenie prądu określa się, uwzględniając szerokość pasa, szybkość działania linii, wydajność prądu i docelową

wagę powłoki; prąd płynie przez nierozpuszczalne elektrody do pasa przez elektrolit, a następnie wraca do prostownika poprzez rolki.

Roztwór do powlekania pompowany jest ze zbiornika, przechodzi przez wymiennik ciepła, a następnie na dno zbiorników do powlekania, które zawierają obojętne anody ołowiu-antymonu. Jest on przelewany z górnej części zbiornika, a następnie wraca do zbiornika początkowego.

Typowy elektrolit wykorzystywany do powlekania składa się z:

- kwasu chromowego 110 – 130 g/l
- kwasu hydrofluoroborowego (HBF<sub>4</sub>) 0,30 – 0,44 g/l
- kwasu siarkowego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,60 – 0,80 g/l

Kwasy hydrofluoroborowy i siarkowy działają jak katalizatory: zwiększają wydajność procesu powlekania, ale same nie są w nim zużywane. W USA roztwory częściej zawierają tylko Cr/kwas siarkowy [73, BSTSA]. Temperatura może mieć znaczny wpływ na wydajność elektrolitu; roztwór jest znacznie wydajniejszy w niższych temperaturach. Jednak ponieważ elektrolit podgrzewany jest przez przepływający przez niego prąd elektryczny, temperaturę należy utrzymywać na stałym poziomie przy użyciu wymiennika ciepła, który chłodzi roztwór. W praktyce optymalna temperatura elektrolitu wynosi 58 +/- 2 °C.

#### **Kwestie związane ze środowiskiem**

Kwestie dotyczące zdrowia i środowiska opisano w Sekcji 2.5.3.

Opary kwasu zwykle przed uwolnieniem do powietrza są zbierane i poddawane obróbce skruberem. Roztwory ze skrubera mogą wymagać obróbki przed utylizacją.

#### **2.9.10.4 Wynoszenie i płukanie**

W zbiorniku na pozostałości elektrolit wypłukiwany jest natryskowo, a popłuczyny zwracane są do zbiornika na elektrolit. Jest on połączony z parownikiem, w którym rozcieńczony elektrolit ulega skoncentrowaniu i wraca do zbiornika. Ilość popłuczyn w zbiorniku na pozostałości oraz wydajność parownika określane są na podstawie stężenia kwasu chromowego w ścieku.

Po obróbce kwasem chromowym pas musi zostać dokładnie wypłukany w wodzie przed suszeniem, naolejeniem i ponownym zwinięciem. Przy wejściu i wyjściu ze zbiornika do płukania pas spryskiwany jest gorącą wodą, aby usunąć pozostałości wyniesionego elektrolitu lub rozpuszczalnych w wodzie składników w powłoce tlenkowej. Spryskiwanie wykonywane jest w temperaturze 50 – 60°C i przy wskaźniku przepływu około 5000 – 10000 l/h. Spryskiwanie w wyższej temperaturze i pod większym ciśnieniem może uszkodzić świeżo utworzoną powłokę.

#### **Kwestie związane ze środowiskiem**

Kwestie dotyczące zdrowia i środowiska omówiono w Sekcji 2.5.3.

Chrom i inne składniki elektrolitu można odzyskiwać przy pomocy płukania przeciwpądowego i odparowywania wyniesionych pozostałości.

Opary wytworzone podczas powlekania elektrolitem oraz wyniesione pozostałości zbierane są przy pomocy sprzętu do ekstrakcji i zwykle przed utylizacją poddawane obróbce skruberem.

#### **2.9.10.5 Olejowanie**

Przed ponownym zwinięciem na powierzchnię powleczoną chromem nakładana jest cienka warstwa smaru. Jej celem jest minimalizacja możliwych zarysowań, ułatwienie sortowania oraz lakierowania i

drukowania. Wykorzystany jest czystej klasy sebacynian dioktylu (DOS) lub acetylo cytrynian tri butylu (ATBC). Olej zwykle nakładany jest przy użyciu olejarki elektrostatycznej. Patrz Sekcja 2.9.9.8.

Docelowa waga warstwy oleju na pasie to 3,0 – 7,0 mg/m<sup>3</sup>.

### **2.9.11 Ciągłe ołowiowanie elektrolityczne stali**

Jedyny zakład działający na terenie Europy ma zostać zamknięty w roku 2005 lub 2006. Nie uzyskano dokładnych danych. Dla większości działań można wykorzystać ogólne informacje na temat analogowego przetwarzania zwojów i przyrządów.

## **2.10 Obróbka aluminiowych płyt litograficznych**

[118., ESTAL, 2003], [38, Ullmann, 2002/3] Podłoże płyt litograficznych (patrz Sekcja 1.3.3) musi być łatwe i tanie do przygotowania, chemicznie odporne na roztwory kwasowe i zasadowe oraz na rozpuszczalniki zawarte w farbach i używane do czyszczenia. Muszą być też giętkie, aby można je było przymocować do rolek, solidne i stabilne w użyciu, aby można było wyprodukować tysiące kopii, z dobrze określoną mikrochropowatością i hydrofilowością dla utrzymania i rozprowadzenia środka nawilżającego. Dobrym wyborem jest aluminium, ponieważ można je łatwo przygotować z wykorzystaniem procesów opisanych w Sekcjach 2.10.1, 2.10.2, 2.10.3 i 2.10.4.

### **2.10.1 Ziarnowanie powierzchni**

Choć powierzchnię można przygotować mechanicznie, obecnie częściej wykorzystuje się ziarnowanie elektrochemiczne. Surowa powierzchnia aluminium najpierw poddawana jest odtłuszczeniu (patrz Sekcja 2.3), a następnie jednolitej korozji, poprzez obróbkę AC w rozcieńczonym kwasie azotowym, chlorowodorowym lub ich mieszaninie z innymi kwasami. Ten proces ziarnowania to rodzaj korozji wżerowej, która atakuje całą powierzchnię aluminium, pozostawiając jednolitą, chropowatą powierzchnię. Głębokość chropowatości można kontrolować w szerokim zakresie (2,5 – 9 μm) dzięki różnicowaniu parametrów elektrycznych. Zarówno szybkość procesu, jak i jednolitość powstałych powierzchni zależą od temperatury, wskaźnika przepływu elektrolitu, geometrii zbiornika i innych parametrów. Do ziarnowania wykorzystywano też procesy łączone. W ich przypadku po ziarnowaniu mechanicznym następuje obróbka elektrochemiczna.

Ziarnowanie przy użyciu szerokich pędzli powoduje najmniejsze zwiększenie powierzchni płyty, a ziarnowanie elektrochemiczne, największe. Wpływa to nie tylko na jakość kopii i rozdzielczość optyczną, ale również na właściwości drukarskie (rozprowadzenie wody i długość działania). Im dokładniejsze ziarnowanie powierzchni aluminium, tym mniejsza odporność mechaniczna. W przypadku aluminium szcztokowanego drutem, drugi etap utwardzania nie jest konieczny. Niemniej etap utleniania anodowego jest niezbędny w przypadku aluminium ziarnowanego elektrochemicznie.

### **2.10.2 Utlenianie anodowe (anodowanie)**

Utlenianie anodowe (opisane w Sekcji 2.5.13) obejmuje zmianę zewnętrznej powłoki aluminium na obrabianym elemencie w tlenek glinu, bez większego wpływu na topografię powierzchni. Ogólnie stosuje się dwa procesy: z użyciem elektrolitów kwasu siarkowego i kwasu fosforowego. Ten pierwszy powoduje mniejszą porowatość i grubszą powłokę tlenku niż drugi.

Zwykle wytwarzane jest nie więcej niż 5 g tlenku na metr kwadratowy; zależnie od chropowatości powierzchni, odpowiada to powłoce o grubości około 1 μm. Tlenek powstały w wyniku anodyzacji

jest amorficznym, niezwykle silnym adsorbentem. Właściwości powierzchni znacznie się zwiększają podczas tego etapu, tj. przyleganie do powłoki światłoczułej; odporność powierzchni na substancje chemiczne; hydrofilowość, twardość i odporność na zarysowania, a zarazem potencjalna długość działania. Niemniej zakres zaistnienia wyżej wymienionych aspektów zależy od parametrów procesu i od samego procesu.

### **2.10.3 Obróbka końcowa**

Obróbka końcowa tlenku z użyciem niektórych roztworów hydrofilowych okazała się korzystna przy produkcji płytek sensybilizowanych (PS). Głównym celem tej obróbki jest zwiększenie hydrofilowości powierzchni tlenku glinu. Niemniej jednocześnie wpływa ona na przyleganie, zdolność do wywoływania oraz długość okresu przydatności płytek. W tym celu proponuje się użycie roztworów następujących substancji: krzemianów zasadowych, kwasów fosforanowych, heksafluorometalatów pierwiastków grupy 4 (tytanu, cyrkonu i hafnu), heteropolikwasów, kwasów tlenowych fosforu pięciowartościowego oraz koloidów hydrofilowych. Wszystkie z tych związków pokrywają powierzchnię tlenku aluminium, tworząc polarną powłokę, która zwiększa hydrofilowość powierzchni.

### **2.10.4 Pokrywanie i dalsza obróbka**

Po wstępnej obróbce nośnika następuje powlekanie liniowe płytki w ciągłym procesie. Roztwór składników powłoki światłoczułej w mniej lub bardziej lotnej mieszaninie rozpuszczalnika nakładany jest na nośnik w mokrej warstwie określonej grubości. Powłoki zwykle nakładane są przy pomocy dyszy rybi ogon, wałkiem lub sprejem. Grubość suchej powłoki wynosi 0,3 – 5 mm.

W nowoczesnych zakładach prędkość linii to <1m/s. Długość trwania poszczególnego etapu dostosowywana jest do tej prędkości. Po wyschnięciu sieć poddawana jest automatycznej kontroli w poszukiwaniu defektów. Jest ona rozcinana, a wadliwe płytki usuwane. Rozcinanie płytek wymaga szczególnej uwagi. Sensybilizowane płytki litograficzne dostępne są w wielu rozmiarach, aż do około 3 m<sup>2</sup> (1500 x 2000 mm).

Ukończone płytki bez defektów układane są jedna na drugiej, przeplatane odpowiednim papierem i pakowane w światłoszczelny papier (jeśli to konieczne, po opakowaniu w folię).

Wymagany okres przydatności dla tych sensybilizowanych płytek litograficznych zależy od zakresu ich dystrybucji. Ponadto, im bardziej zróżnicowane są warunki klimatyczne, a jakich płytki będą przechowywane i wykorzystywane, tym bardziej zróżnicowane są wymagania.

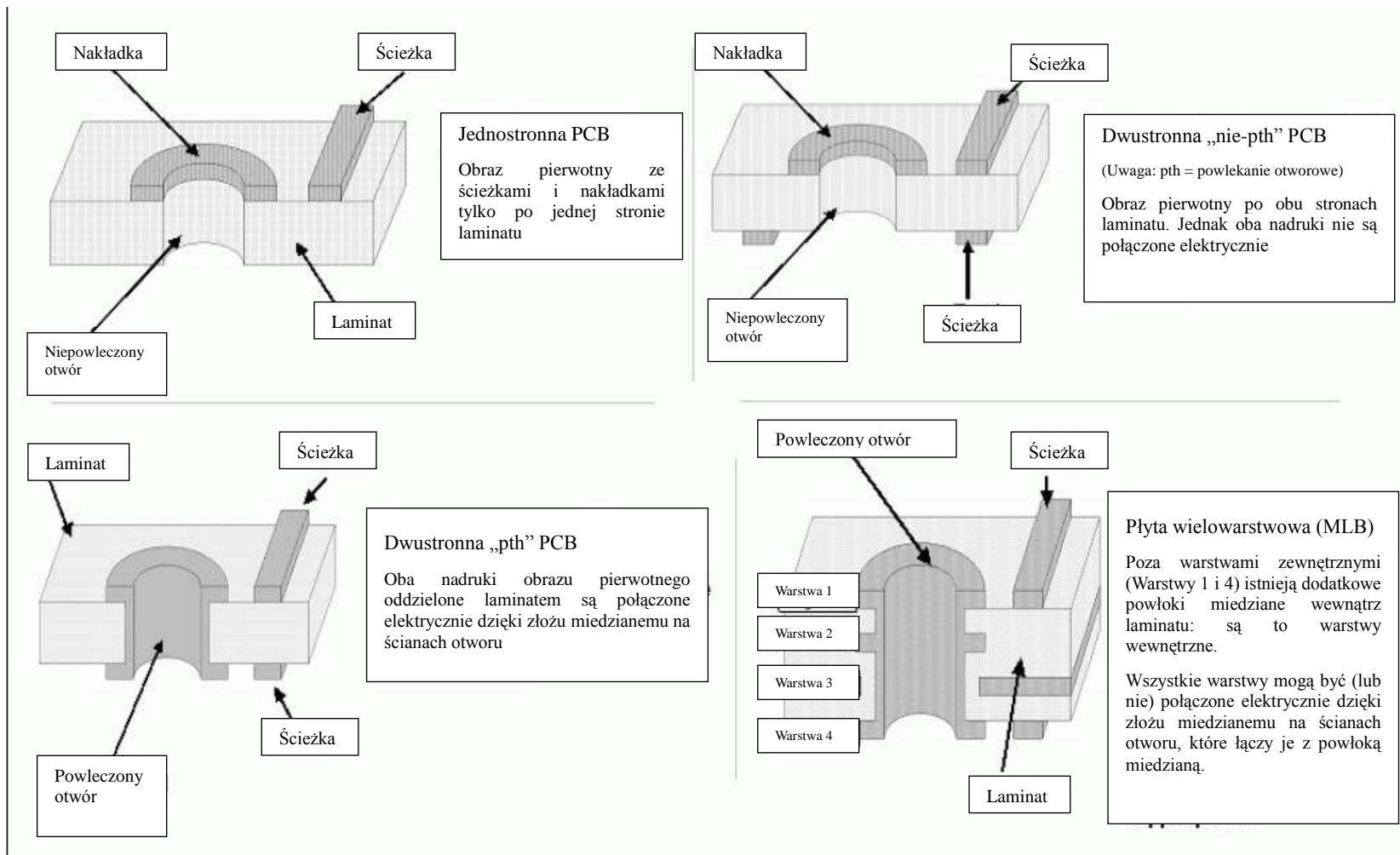
## **2.11 Produkcja obwodów drukowanych**

[73, BSTSA, ] Obwody drukowane są podstawą podzespołów elektronicznych. Są to obwody elektroniczne, często złożone, posiadające cienką warstwę śledzenia nadrukowaną na cienką, nieprzewodzącą powłokę. Składniki takie, jak rezystory, kondensatory, półprzewodniki, uchwyty do układów przetwarzania i układów pamięci itp. dodawane są w kolejnych krokach (nie opisanych w tym dokumencie). Nowoczesny sprzęt elektroniczny wymaga bardzo wysokiej gęstości śledzenia, którą osiąga się w układach wielowarstwowych (MLB), gdzie wielokrotne powłoki przewodzące (rdzenie) oddzielone są powłokami izolującymi, zwanymi preimpregnatami. Dalszym etapem tej technologii jest płytka HDI (wysoka gęstość łączy).

Przetwarzanie to skomplikowany zestaw poszczególnych operacji różny dla produkcji różnych płytek. W produkcji płytek może być wykorzystywane ponad 40 etapów, choć nie wszystkie z nich będą wykorzystywane przy produkcji każdego rodzaju płytek. Wiele z tych etapów ma mały lub żaden wpływ na środowisko i są one opisane w zarysie w poniższych sekcjach.

Zwykle materiałem podstawowym jest papier fenolowy lub epoksydowy, bądź epoksydowe laminaty szklane. Do specjalnych zastosowań wykorzystywane są materiały ceramiczne, elastyczne lub półelastyczne. Materiał podstawowy po jednej lub po obu stronach powlekany jest miedzią o grubości od 5 do 105  $\mu\text{m}$ , zależnie od wymagań projektu. Do specjalnych zastosowań, na przykład w przemyśle lotniczym, czasem wykorzystuje się metale inne niż miedź. Przykłady konstrukcji PCB pokazano na Rysunku 2.27.

Rdzenie laminowane są preimpregnatami, a ich zewnętrzną powłokę stanowi folia miedziana. Rdzenie i folia miedziana są drukowane i przetwarzane w podobny sposób, a niektóre etapy mogą być powtórzone, aby złożona płytka wielowarstwowa była kompletna.



Rysunek 2.28: Przykłady konstrukcji obwodów drukowanych

Ponad 90% produkcji europejskiej odbywa się metodą subtraktywną, gdzie miedź usuwana jest z podstawowej powłoki, aby zostawić ścieżkę przewodzącą, nazywaną połączeniem. Procesy addytywne lub pół-addytywne, w których nakłada się ścieżkę przewodzącą, nie są często wykorzystywane i nie zostały tu opisane.

Poniższy Rysunek 2.28 pokazuje etapy produkcji konieczne do utworzenia typowego obwodu wielowarstwowego, jak pokazano na Rysunku 2.35.

Całkowity proces jest skomplikowany, a wiele etapów jest powtarzanych.

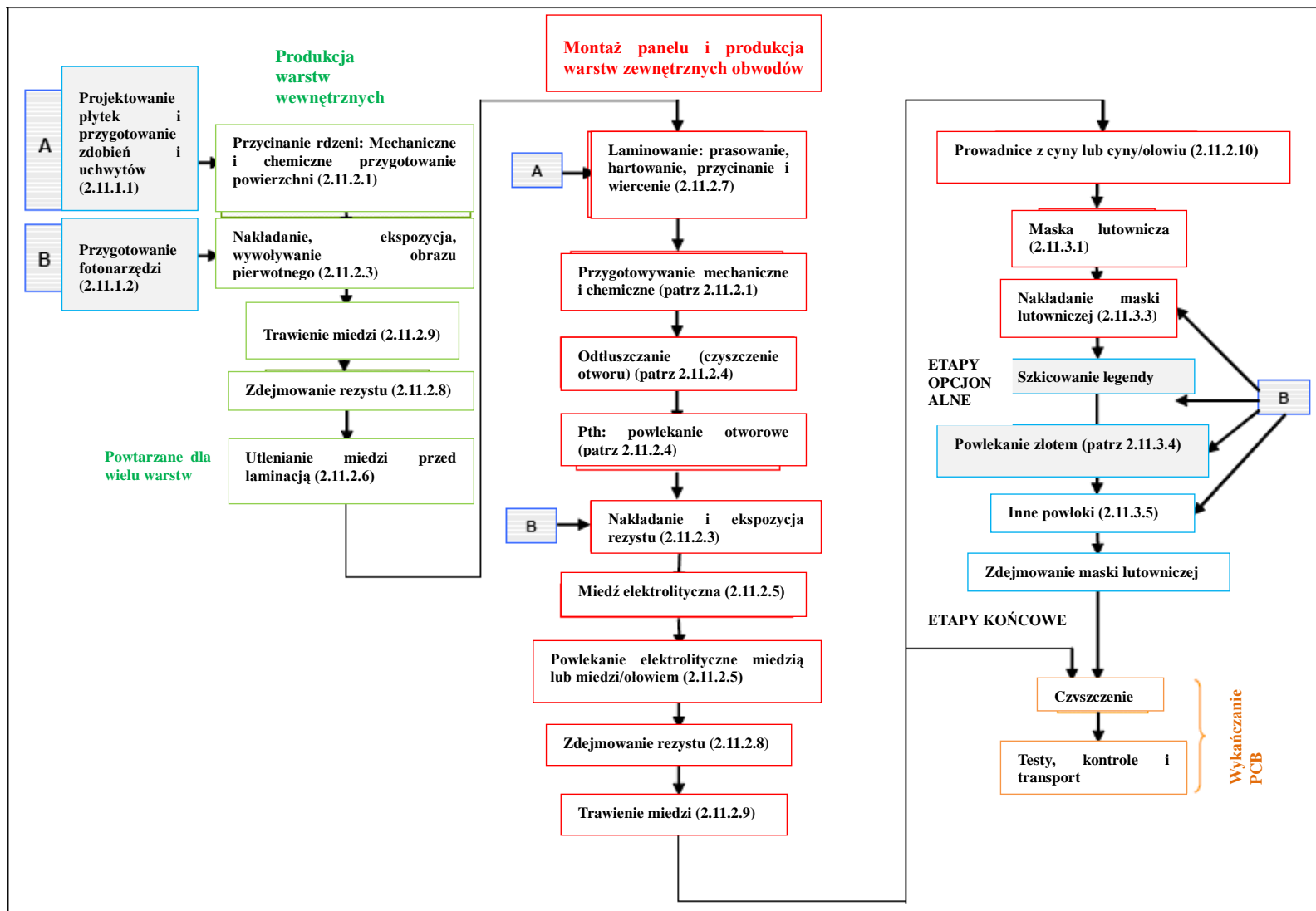
Diagram pokazuje najpierw procesy pomocnicze, konieczne przy produkcji PCB, na przykład projektowanie i przygotowanie fotonarzędzi.

Wewnętrzne warstwy są wytwarzane, łączone, a warstwy zewnętrzne tworzone na ich bazie.

Otwory mogą być:

- ukryte: niewidoczne z zewnątrz i wywiercone w warstwach wewnętrznych
- ślepe: widoczne tylko z jednej strony i wywiercone z zewnątrz
- widoczne i wywiercone na wylot.

Otwory można powlekać od wewnątrz (sposób ten znany jest jako powlekanie otworowe, w skrócie pth), aby zapewnić połączenie między warstwami, patrz Rysunek 2.28. Niepowleczone otwory nazywane są „nie-ptth”.



Rysunek 2.29: Diagram przedstawiający typowe etapy produkcji obwodów drukowanych



## **2.11.1 Operacje przygotowawcze**

### **2.11.1.1 Projektowanie obwodów**

Projekt obwodu drukowanego normalnie jest opracowany na oprogramowaniu CAD, włączając znaki pomiarowe takie jak lokalizowanie otworów na uchwyty do utrzymania płytki podczas różnych procesów takich jak wiercenie. Projekt jest przekazywany do szablonu grafiki o nazwie fotonarzędzia.

#### **Kwestie środowiskowe**

Usuwanie dużych powierzchni miedzi spowalnia produkcję, marnuje roztwór trawiący oraz zwiększa ilość odpadów i stężenia miedzi w ściekach. Ponadto, PCB wytrawia lepiej jeśli wszystkie obszary płytki posiadają taki sam przydział miedzi dla przygotowanego podłoża. Dlatego projekty mogą poszerzyć łącza, zostawić nie podłączoną miedź w miejscu, lub zostawić duże obszary płytki pokryte matrycami małych, elektrycznie odizolowanych diamentów lub kwadratów miedzi [ , Wikipedia, 2004].

### **2.11.1.2 Tworzenie fotoobrazu**

Istnieją dwa sposoby zastosowania projektu do PCB: sitodruk lub druk fotograficzny. Fotonarzędzia są stosowane w obydwóch procesach i są wykonane z poliestru lub, ze względu na bardzo wysoką stabilność wymiarową i dokładność, ze szkła. Obrazy są albo pozytywne (śledzenie jest pokazane jako obraz pozytywowy) lub negatywne (śledzenie jest pokazane jako obraz negatywowy). Fotonarzędzia są pokryte emulsją z halogenkami srebra produkowaną dwoma technikami, choć technika fotograficzna czy plotting fotograficzny w znacznym stopniu zastąpiły technologię sitodruku.

Plotting fotograficzny stosuje plotery laserowe o wysokiej rozdzielczości do śledzenia projektu na filmie z dokładnością do 15  $\mu\text{m}$  dla śledzenia i przestrzeni. Proces rozwoju i stabilizacji następuje w ciągłej poziomej linii.

#### **Kwestie środowiskowe**

Aby korzystać z jak największej ilości surowego laminatu, wiele zestawów małych projektów generowanych jest na phototool przez procesy powtarzania. Skutkiem tego jest wiele obrazów na każdym przetworzonym panelu laminowanym.

Generowanie filmu: ze względu na zawartość srebra, dochody mogą być generowane z odpadów pochodzących z filmów i roztworów wywoływacza. Jednakże diazofilmy są usuwane, ponieważ nie nadają się do recyklingu. Alternatywne procesy, takie jak obrazowanie bezpośrednie, nie są rentowne.

Podczas korzystania z procesu sitodruku, roztwór wodorotlenku sodu, aldehydy, dyspersje alkoholi poliwinylowych, toluen oraz ksylen, mogą być odprowadzane do ścieków.

### **2.11.1.3 Sitodruk**

Sitodruk opiera się a znanej technice druku [90, EIPPCB, ]. Ekran jest rozciągnięty na ramie, odtłuszczony, opłukany i wysuszony. Światłoczuła emulsja oparta na halogenkach srebra i alkoholu poliwinylowym/octanie jest stosowana i suszona. Film jest traktowany dwuchromianem wodoru amonu. Zostaje zastosowany i rozwinięty obraz. Jeśli ekrany są używane ponownie, są czyszczone za pomocą procesu czyszczenia oksydacyjnego przy użyciu roztworów usuwających powłokę galwaniczną takich jak enzymy, podchloryn sodu oraz nadjodan. Pozostałości mogą być usunięte za pomocą toluenu, ksylenu lub octanu butylu.

Ze względu na wymagania wyższej rozdzielczości dla wzoru śledzenia, proces sitodruku coraz bardziej traci swoje znaczenie wobec procesu drukowania zdjęć.

## **Kwestie środowiskowe**

Odpady nie mogą być odzyskane.

Ścieki na bazie wody mogą być w razie potrzeby oczyszczane.

Rozpuszczalniki mogą być używane do czyszczenia ekranów.

## **2.11.2 Etapy produkcji**

### **2.11.2.1 Przygotowanie mechaniczne i chemiczne**

#### **Docięcie laminatów do rozmiaru.**

Przed zastosowaniem fotomaski (zobacz punkt 2.11.2.3), pusty laminat musi być przycięty do odpowiedniego rozmiaru i kształtu, a wstępne otwory wywiercone w celu lokalizowania i pierwszego kontaktu przez płytkę, zobacz projekt płytki, punkt 2.11.1.1.

Laminat jest czyszczony w celu usunięcia skorodowanych powierzchni miedzi. Proces czyszczenia wstępnego zapewnia czystą powierzchnię czołową gotową na kolejne zabiegi (jak w punkcie 2.3.4), ale dla PCB poziom powierzchni jest równie istotny dla wysokiej dokładności obwodów. Procesy czyszczenia zazwyczaj ustawia się kolejno w ciągłych poziomych liniach produkcyjnych.

#### **Czyszczenie**

Powierzchnia miedzi jest wstępnie czyszczona za pomocą NaOH lub mieszaniny tensydów i kwasów ( $H_3PO_4$ ). Po tym następują trzy kolejne procesy [159, TWG, 2004].

- **Szczotkowanie**

Stacje szczotkowania następnie szorstkują powierzchnię płytki za pomocą rolkowych szczotek ze szczeciny lub włókninowych materiałów ściernych, pod strumieniem wody w celu zmycia zeszlifowanej miedzi. Szczecina może być również z nowego srebra lub brązu. Problemy wynikające z nierównego zużycia można rozwiązać za pomocą rolek oscylujących. Chropowatość powierzchni powinna wynosić pomiędzy 1.5 a 2.5  $\mu m$ . Wynikająca z powyższego odporność na przyleganie pyłu lub cieczy zależy od liczby bruzd i porów przypadających na jednostkę powierzchni.

Powierzchnia jest następnie czyszczona (zazwyczaj w systemie przenośnikowym) metodą natryskową w płukaniu kaskadowym (patrz punkt 4.7).

- **Ścieranie**

Obojętna papka pumeksowa ( $SiO_2$  72.0 %,  $Al_2O_3$  13.0 %,  $K_2O$  4.2 %,  $Na_2O$  3.5 % (nieznany 7.3%)) jest rozpylana pod dużym ciśnieniem w celu restrukturyzacji powierzchni miedzi do chropowatości powierzchni wynoszącej  $R_z = 1.6$  to  $1.9 \mu m$ , zamiast usunięcia miedzi. Po tej obróbce powierzchnia jest spłukiwana pod wysokim ciśnieniem (10 bar) a następnie suszona.

- **Szorstkowanie chemiczne lub trawienie w celu ujawnienia mikrostruktury**

Jest to trawienie natryskowe przy użyciu albo chlorku miedzi albo kąpieli trawieniowej z

kwasowym nadsiarczaniem sodu, a dla bardzo cienkich rdzeni wewnętrznych jest preferowaną metodą, gdyż żadne uszkodzenia mechaniczne rdzeni nie powinny się pojawić. Nadsiarczan kwasowy składa się z około 100 ml/l kwasu siarkowego oraz od 70 do 120 g/l nadsiarczanu sodu. Podczas procesu trawienia w celu ujawnienia mikrostruktury, wartość miedzi rośnie w sposób ciągły. Skuteczność trawienia zostaje zredukowana w momencie, gdy stężenie przekracza wartość około 30 g/l a roztwór musi być przygotowany na nowo. Podczas procesu okresowego (wsadowego), koncentrat jest albo wytrącony jako zawiesina wodorotlenku miedzi w roztworze alkalicznym, wyciśnięty i odrzucony jako odpad, lub poddaje się go recyklingowi metodą elektrolityczną.

Powierzchnia jest płukana w układzie kaskadowym po czym następuje proces suszenia.

Nadmiar wody jest usuwany z płytek przez wałki zbieracza wody, a następnie wilgotność resztkowa jest odparowywana przez prawie bezciśnieniowe nagrzane powietrze.

### **Kwestie środowiskowe**

Ścieki z płukania kaskadowego, przed odprowadzeniem, mogą być oczyszczane przez podłużny moduł neutralizacji.

Miedź może być odzyskiwana mechanicznie przez odwirowywanie lub filtrację, co w połączeniu z płukaniem kaskadowym może umożliwić recykling ścieków oraz prawie zamknąć obwód płukania.

W przypadku, gdy ścieki są odprowadzane, mogą być one oczyszczane w typowej oczyszczalni ścieków. Jednakże, ważne jest, żeby usunąć jak najwięcej pyłu miedzi już na samym początku, ponieważ miedź może się łatwo rozpuścić. Jeśli jest rozpuszczona w roztworach kwaśnych, wymaga neutralizacji, flokulacji i wytrącenia; jeśli jest zespolona, może być trudniej ją oczyścić (patrz punkt 2.13.1.1).

Laminat i odpady PCB oraz odcinki mogą być zbierane przez specjalistyczne firmy zajmujące się recyklingiem metali.

### **2.11.2.2 Wiercenie**

W nowoczesnych płytkach o wysokiej gęstości, powinno się wywiercać jak najmniejsze otwory, często poniżej 0.5 mm. Sterowane NC maszyny z pojedynczym wrzecionem są używane, ale coraz częściej zastępuje się je sterowanymi CNC/DNC maszynami wielowrzecionowymi, jak również laserowymi i rentgenowskimi wiertarkami używanymi do generowania bardzo dużej gęstości otworów dla technologii HDI.

Wielowrzecionowa wiertarka CNC posiada konstrukcje stołowe niezwykle odporne na odkształcenia, stosunkowo lekkie, a dodatkowo można je szybko przyspieszyć i ustawić. Wrzeciona wraz z łożyskami powietrznymi mogą osiągnąć ponad 100000 rpm z indywidualnie kontrolowanymi modułami osi kierunkowej.

### **Kwestie środowiskowe**

Sprężarki i napędy powietrza wytwarzają hałas, często o wysokich częstotliwościach. Nowoczesne wiertarki znajdują się zazwyczaj w gablotach w celu zmniejszenia hałasu i utrzymania czystości w miejscu pracy.

Odporne na zużycie wiertła z węgla wolframu są odporne na uszkodzenia i mogą być ostrzone, osiągając wysokie obroty wiertła.

Opilki z wiercenia i routingu są generowane tylko w małych ilościach i nie mogą być poddane recyklingowi, ponieważ zawartość metalu jest zbyt niska.

Płytki wejściowe wykonane z aluminium, które są powszechnie stosowane oraz wiertła (dla których ostrzenie nie jest możliwe) mogą być poddane recyklingowi w 100%. Płytki drill-back są albo usuwane albo zwracane do producenta. Pyły powstałe w czasie wiercenia i routingu zawierające pozostałości metali w zakresie od 10 do 25% są usuwane jako odpady.

### 2.11.2.3 Tworzenie pierwotnego obrazu

Istnieją dwa rodzaje fotomasek (lub warstw ochronnych) wykorzystywanych do produkcji obrazu ścieżki, w tym znaki pomiarowe na laminatach z phototools (patrz rysunek 2.27):

- ciekła warstwa ochronna stosowana przez powlekanie za pomocą walców
- sucha warstwa ochronna stosowana przez laminowanie.

Warstwy wewnętrzne dla MLB mogą być zbudowane albo z sitodruku albo z suchej warstwy ochronnej (sucha powłoka). Wzór warstw zewnętrznych jest generalnie zbudowany z suchej warstwy ochronnej. W pojedynczych przypadkach może być użyty trzeci proces – sitodruk. Dla drukowania zdjęć trzy kroki procesu to powlekanie (cieczą lub na sucho), ekspozycja i wywołanie. Powyższe kroki procesu mogą być zautomatyzowane i realizowane w procesie ciągłym.

#### Powlekanie

W pierwszym kroku, przygotowana powierzchnia jest powlekana warstwą światłoczułą (fotomaska), która jest dostępna w formie ciekłej lub suchej. Do powlekania są dostępne dwa różne ważne procesy: powlekanie za pomocą walców dla warstwy ciekłej oraz laminowanie dla warstwy suchej. Tabela 2.3 przedstawia zalety i wady obu systemów

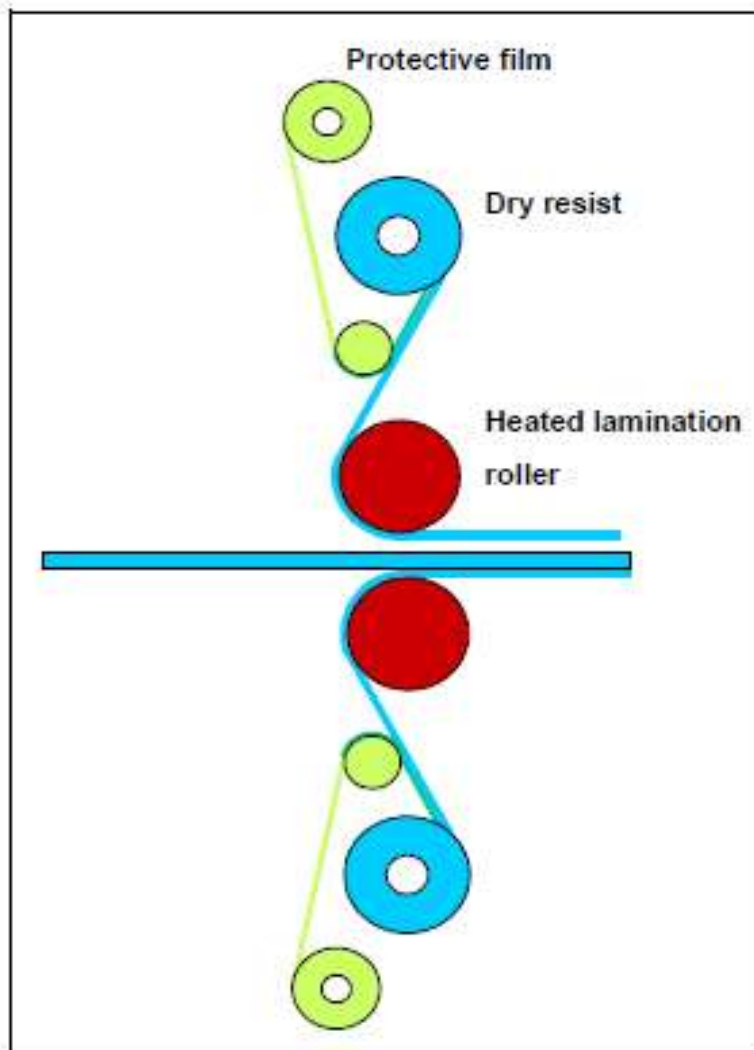
Proces	Zalety	Wady
<b>Powlekanie za pomocą walców (ciekła warstwa ochronna)</b>	Cienka warstwa emulsji (około 2 – 12 $\mu\text{m}$ )	Ryzyko powstania nienaświetlonego punktu w obrazie
	Niższe zanieczyszczenie w ściekach ze względu na niższe zużycie materiału	Zawiera ponad 50% rozpuszczalników na bazie lotnych związków organicznych, co może wymagać ograniczenia emisji w ramach Dyrektywy dotyczącej Emisji z Rozpuszczalników
	Wysoka wydajność z materiału zużytego	Potencjalne problemy podczas ultrafiltracji ścieków z wywoływacza i roztworu do usuwania powłok
	Mniejsze inwestycje	Ryzyko mimowolnego sklejanego warstw wewnętrznych
<b>Laminowanie (sucha warstwa ochronna)</b>	Stałą grubość powlekania dzięki suchej powłoce	Grubość warstwy wynosi zazwyczaj 37.5 $\mu\text{m}$ , więcej warstwy ochronnej eliminuje tworzenie większej ilości ścieków i odpadów z warstwy ochronnej
	Brak punktu nienaświetlonego	Większa inwestycja
	Mniejsze zużycie energii ze względu	

	na brak potrzeby suszenia	
	Brak emisji lotnych związków organicznych	

**Tabela 2.3: Porównanie rodzajów warstw ochronnych dla pierwszego obrazowania [122, UBA, 2003]**

- Powlekanie za pomocą walców (ciekła warstwa ochronna). Ciekła warstwa ochronna składa się z akrylanów, fotoinicjatorów i wypełniaczy oraz jest wydawana przez otwór dozujący i rozpraszana pod ciśnieniem przez gumowy falisty wałek na powierzchnię laminatu. Ze względu na falistość wałka, siłę nacisku oraz zawartość substancji stałych w ciekłej warstwie ochronnej, grubość powlekania jest dostosowywana do grubości od 2 do 12  $\mu\text{m}$ . Warstwa ochronna jest stale filtrowana i monitorowana w ramach lepkości, krążąc w zbiorniku. Stan wałków jest ważny, gdyż uszkodzone wałki są powodem wadliwych powłok. Warstwy wewnętrzne są powlekane z obu stron a następnie suszone za pomocą podłączonych suszarek promiennikowych. Prędkość przenośnika wynosi około 2 – 4 m/min z wysoką wydajnością ciekłej warstwy ochronnej. Straty materialne występują tylko podczas czyszczenia sprzętu lub wymiany warstwy ochronnej.

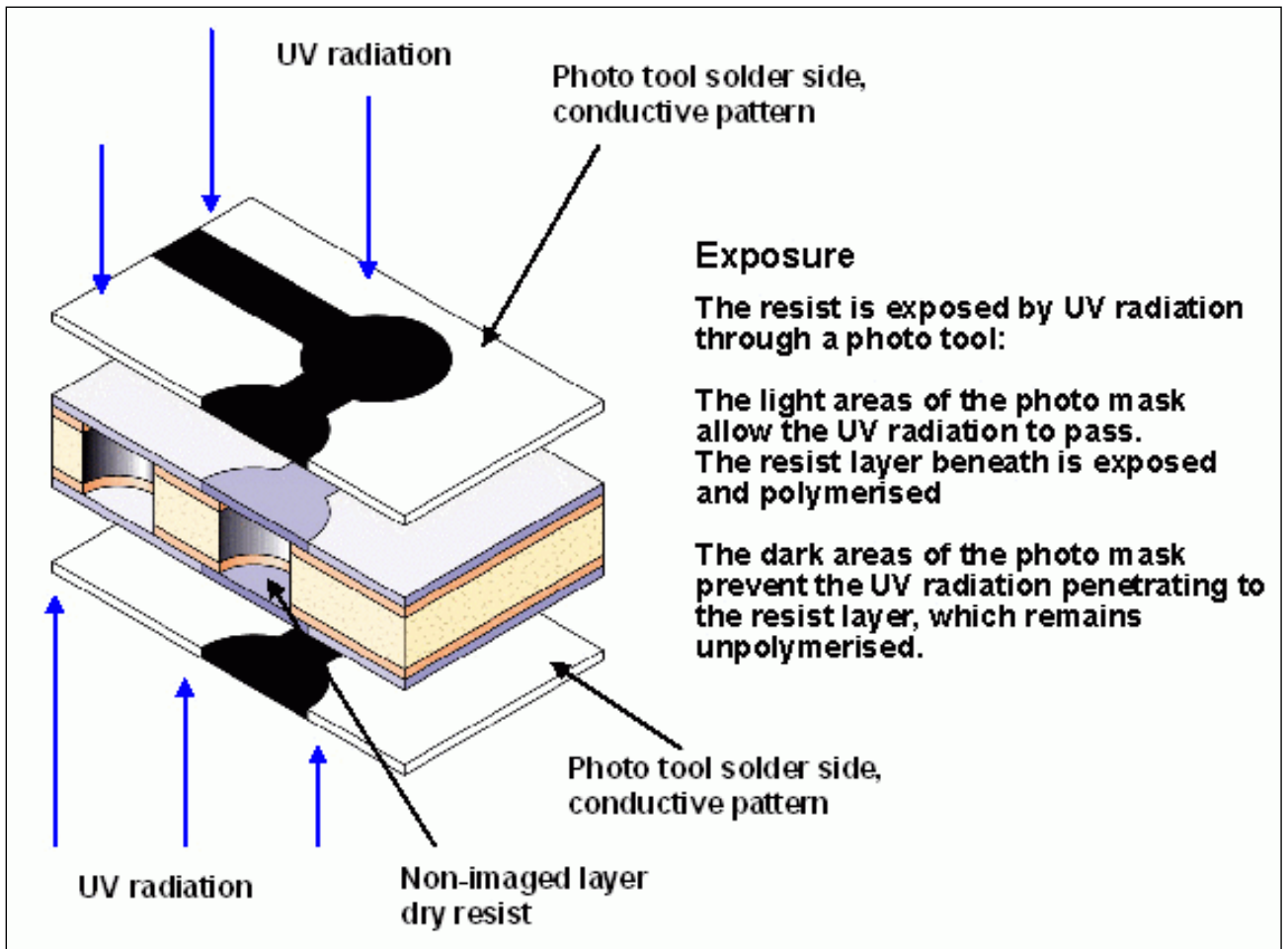
- Laminowanie (sucha warstwa ochronna) (Rysunek 2.30). Suche warstwy ochronne składają się z kilku powłok. W sterylnych warunkach przy tylko żółtym świetle, emulsja światłoczuła jest stosowana przez polewanie poliestrowej folii nośnej o grubości 25  $\mu\text{m}$ , wysuszanej i pokrywanej warstwą ochronną z polietylenu. Taka kanapka może być nałożona na papier lub plastikowy rdzeń wałka, z których jest laminowana na powierzchni warstwy wewnętrznej. Używa się laminatorów ręcznych lub całkowicie zautomatyzowanych, których rdzeniem centralnym jest system wałków. Główne czynniki wpływające na proces to: laminowanie wałków z rdzeniem aluminiowym w celu utrzymania stabilności wymiarów, temperatura, siła nacisku, falistość powierzchni laminatu, prędkość laminowania oraz metoda wstępnej obróbki powierzchni miedzi



**Rysunek 2.30: Zastosowanie suchej warstwy ochronnej**

### **Ekspozycja**

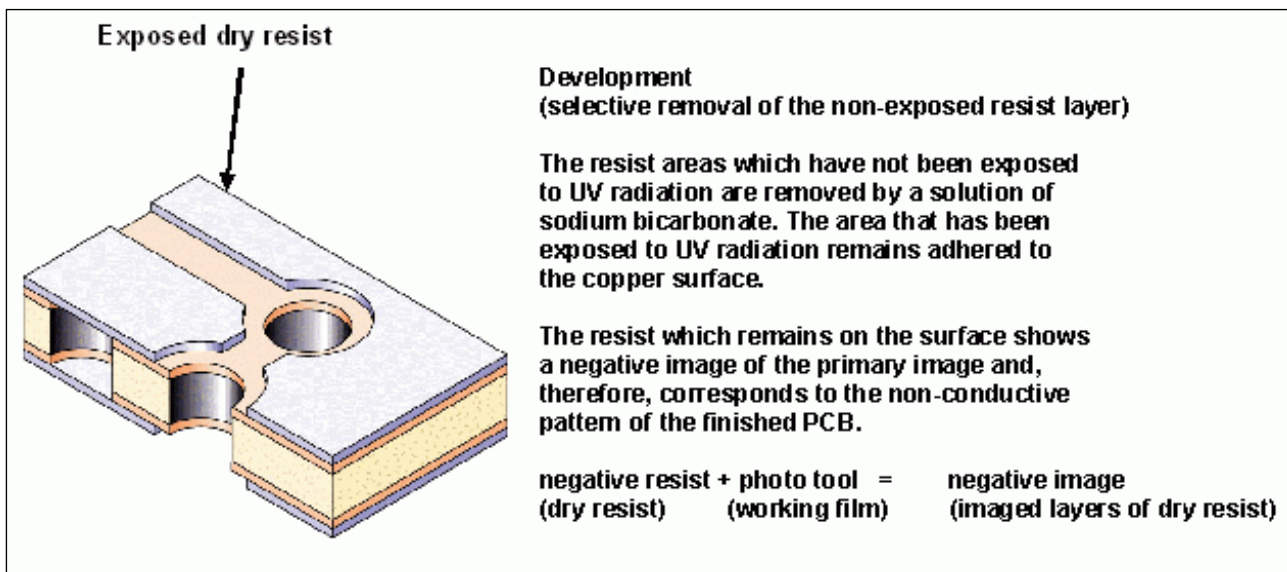
Obraz jest nadrukowywany na oba typy fotomaski – albo ręcznie albo automatycznie – w urządzeniu do przetwarzania obrazu, w sterylnym pomieszczeniu przy żółtym świetle. Na rysunku 2.30, fotonarzędzie (patrz punkt 2.11.2.3) jest wystawione na światło UV, które przechodzi przez przezroczyste obszary fotonarzędzia oraz polimeryzuje części monomeryczne warstwy ochronnej przez sieciowanie. Otrzymany polimer jest odporny na poniższy proces wywoływania.



Rysunek 2.31: Ekspozycja warstwy ochronnej

### Wywoływanie

Laminat (warstwa ochronna) jest tworzony przez rozpylanie roztworu węgla sodu wzdłuż poziomej linii ciągłej. Ten krok wystawia końcowy wzór śledzenia (ścieżki, podkładki z otworami, podkładki na SMD (urządzenie do montażu powierzchniowego) oraz na następujący proces (rysunek 2.32).



**Rysunek 2.32: Wywoływanie warstwy ochronnej**

Typowa linia wywoływania składa się z głównej komory wywoływania, po której jest mniejsza komora(-y) ze świeżym węglanem sodu. Pozwala to na spłukanie powierzchni panelu czystym roztworem do wywoływania, zmniejszając ilość roztworu zanieczyszczonego w kolejnej strefie płukania czystą wodą. Komora wywoływania może być zaopatrzona w pierwszych 60% w dysze stożkowe, a w pozostałej części w dysze wentylacyjne. Kolektory są wyposażone w drgania w celu połączenia mechanicznego działania dyszy rozpylających i lepszej wymiany roztworu. Dysze wentylacyjne mają być zainstalowane pod kątem około 30 – 40° poprzecznie do kierunku procesu. W przypadku multiple nozzle bars, mogą one zostać zainstalowane na przeciwko siebie.

### Proces sitodruku

W pojedynczych przypadkach non-ptb PCB są nadal wytwarzane przy użyciu technologii sitodruku. Powierzchnia miedzi na panelu jest pokryta specjalnym tuszem nakładanym przez sito, co opisano w punkcie 2.11.1.3. Odslonięte powierzchnie miedzi zostaną usunięte podczas następującego procesu trawienia. Wzór jest gotowy; choć może nastąpić dalsze przetwarzanie z maską (patrz 2.11.2.11). Tusze do sitodruku mogą zostać usunięte za pomocą rozpuszczalników lub roztworu wodorotlenku sodu.

### Kwestie środowiskowe

Tabela 2.3 ukazuje zalety i wady dwóch technik powlekania warstwowego.

Ciekle warstwy ochronne zawierają ponad 50% rozpuszczalników, które odparowując powodują emisję lotnych związków organicznych, których redukcji może wymagać Dyrektywa dotycząca Emisji z Rozpuszczalników [97, EC, 1999, TWG, 2004 #159]

Etap ekspozycji nie generuje odpadów ani ścieków. Woda chłodząca może być poddawana recyrkulacji. Etap wywoływania może korzystać z kolejnych statycznych płukań wywoływaczem w celu zredukowania wynoszenia oraz używać świeżej wody do płukania (patrz punkt 4.7).

Usunięta warstwa ochronna może być odfiltrowana z odcieku z etapu wywoływania.



Tusze do sitodruku, które muszą zostać usunięte przez rozpuszczalniki fluorowcowane, mogą być zastąpione przez alternatywne rozwiązania.

Zbiorniki procesowe są zazwyczaj wyposażone w ekstrakcję oparów i wymywanie w celu usunięcia wygenerowanych aerozoli.

Ścieki mogą wymagać oczyszczenia w tym neutralizacji i osadzenia.

Opakowanie i ochrona suchej warstwy ochronnej generuje znaczne ilości odpadów. Używane są różne rodzaje plastiku, co utrudnia segregację i zwrot. Niektóre materiały mogą być oddzielone i zwrócone do recyklingu. Ze względu na skomplikowane wymogi dotyczące pakowania, zwrot do dostawców jest w zasadzie niemożliwy. Możliwe jest zminimalizowanie ponoszenia strat poprzez użycie ciekłych warstw ochronnych dla powłok wewnętrznych.

#### **2.11.2.4 Wskrośne nakładanie warstwy przewodzącej**

Powlekanie poprzez otwory zapewnia elektrycznie przewodzące połączenia pomiędzy powierzchniami przewodzącymi po obu stronach podwójnej płytki lub pomiędzy wieloma powierzchniami przewodzącymi płytki wielowarstwowej. Zazwyczaj występują trzy etapy, wytrawianie zwrotne, aktywacja i powlekanie bezprądowe (autokatalityczne) miedzi. Jednakże, istnieje tendencja do zastępowania autokatalitycznej miedzi przez powlekanie bezpośrednie (patrz Kwestie środowiskowe na końcu niniejszego punktu).

**Uwaga:** nie mylić powyższego procesu z budową przez otwór, która jest rodzajem konstrukcji PCB, gdzie przewody elementów są umieszczane przez otwory wywiercone w płytce. Zostało to już w dużej mierze zastąpione przez elementy do montażu powierzchniowego.

#### **Wytrawianie zwrotne – usuwanie warstwy plazmy**

Wysoka prędkość wiercenia i postępu powoduje nagrzanie się wiertła, powodując rozmazanie pozostałości wywierconego polimeru jak warstwy w cylindrze otworów. Istotne jest usunięcie tych pozostałości, gdyż w przeciwnym razie nastąpi słaba przyczepność warstwy metalu, która ma być założona. Pozostałości mogą również doprowadzić do późniejszych problemów przez odparowywanie podczas procesu lutowania (odgazowywanie).

Proces wytrawiania zwrotnego najlepiej przeprowadzić za pomocą potasu lub nadmanganianu sodu w kilku etapach pracy:

- odtłuszczenie za pomocą kwasu fosforowego
- gratowanie za pomocą wałków ściernych
- pęcznienie za pomocą wodorotlenku sodu, diglikolu butylowego i dodatków
- proces permanganate z nadmanganianem i wodorotlenkiem sodu
- proces czyszczenia z nadtleniem wodoru w celu zapobieżenia niepożądanemu ponownemu utlenieniu

Proces addytywny wykorzystujący stężony kwas siarkowy (96%) jest zastępowany przez proces permanganate.

Proces trawienia plazmowego istnieje, ale jest rzadko używany.

Proces			
	Wytrawianie zwrotne (stosowane często)	Proces addytywny (stosowany mniej często)	Trawienie plazmowe (stosowany rzadko)
Używany sprzęt	Poziomy wbudowany moduł	Poziomy wbudowany moduł	Komora próżniowa
Działanie	Ciągłe	Ciągłe	Proces okresowy
Czynnik pośredniczący	Nadmanganian potasu, alkaliczny	Kwas siarkowy (96%)	O <sub>2</sub> /F <sub>2</sub> /HF/Freon
Typ reakcji	Utlenianie	Rozpuszczalnik żywiczny, sulfonowanie	Reakcja (wolno)rodnikowa
Pozostałości	Nadmanganian potasu	Rozpuszczona żywica (osad)	Powierzchnia fluorowana 'popiół'
Prędkość akcji	Szybka	Szybka	Średnia do wolnej
Ilość kroków procesu	3 - 4	2	2 - 3
Wpływ na przyczepność włókna szklanego/żywicy	Brak	Silny	Średni
Odpowiedni dla	Epoksydowe	Epoksydowy	Poliakrylany, poliester, epoksydowe
Przyczepność niskoprocentowej rudy miedzi	Dobra	Satysfakcjonująca	Odpowiednia
Przyczepność wysokoprocentowej rudy miedzi	Satysfakcjonująca	Nieodpowiednia	Problematyczna

**Tabela 2.4: Porównanie procesów wytrawiania zwrotnego [122, UBA, 2003]**

### Kwestie środowiskowe

Tabela 2.4 porównuje procesy i pozostałości.

### Aktywacja i bezprądowe (autokatalityczne) miedziowanie

Patrz punkt 2.5.8

### Powlekanie bezpośrednie

W powlekanii bezpośrednim stosuje się polimerową warstwę przewodzącą zamiast warstwy miedzi. Zwykle stosowane procesy są oparte na wytrącaniu się polimeru węglowego lub palladu.

Poniższa lista przedstawia kolejność i warunki jednego z możliwych procesów (DMSE, bezpośrednia ocena systemu metalizacji):

- mieszalnik flotacyjny DMSE 60 °C, 3 do 5 ml/l
- płukanie temperatura otoczenia
- kondycjonowanie utleniające (KMnO<sub>4</sub>, NaOH) 90 °C 50 g/l każdego
- katalizowanie (katalizator DMSE) 20 °C 65 %

- utrwalanie ( $H_2SO_4$ ) 20 °C 100 g/l
- suszenie wysoka temperatura

Podczas pierwszych kroków procesu (kondycjonowanie z późniejszym utlenianiem z nadmanganianem potasu) powstaje dwutlenek manganu. Dwutlenek manganu reaguje ze związkiem monomerycznym (pochodna tiofenu) podczas katalizy. W kąpieli utrwalającej kwas siarkowy powoduje reakcję związku monomerycznego z dwutlenkiem manganu tworząc polimerową warstwę przewodzącą. Warstwa ta służy jako warstwa przewodząca podczas późniejszego elektrolitycznego procesu miedziowania.

### **Kwestie środowiskowe**

Autokatalityczne kąpiele miedzi mają ograniczoną trwałość zanim będzie wymagana ich całkowita wymiana. Pozbycie się tych kąpeli jest trudne (patrz punkt 2.5.8). Są trudne w użyciu, z natury niestabilne oraz korzystają z formaldehydu i czynników kompleksotwórczych, w tym EDTA, które zostają przeniesione w ściekach. Podczas, gdy autokatalityczną miedź, zwłaszcza tę z EDTA, była zastępowana przez „powlekanie bezpośrednie”, wysokie standardy techniczne wymagały, aby nowoczesne HDI doprowadziły do odrodzenia w stosowaniu zarówno procesu autokatalitycznego jak i EDTA. Jednakże, stosowanie powlekania bezpośredniego znów wzrasta, a około 60% kąpeli autokatalitycznych miedzi zostało zastąpionych powlekaniami bezpośrednimi [122, UBA, 2003].

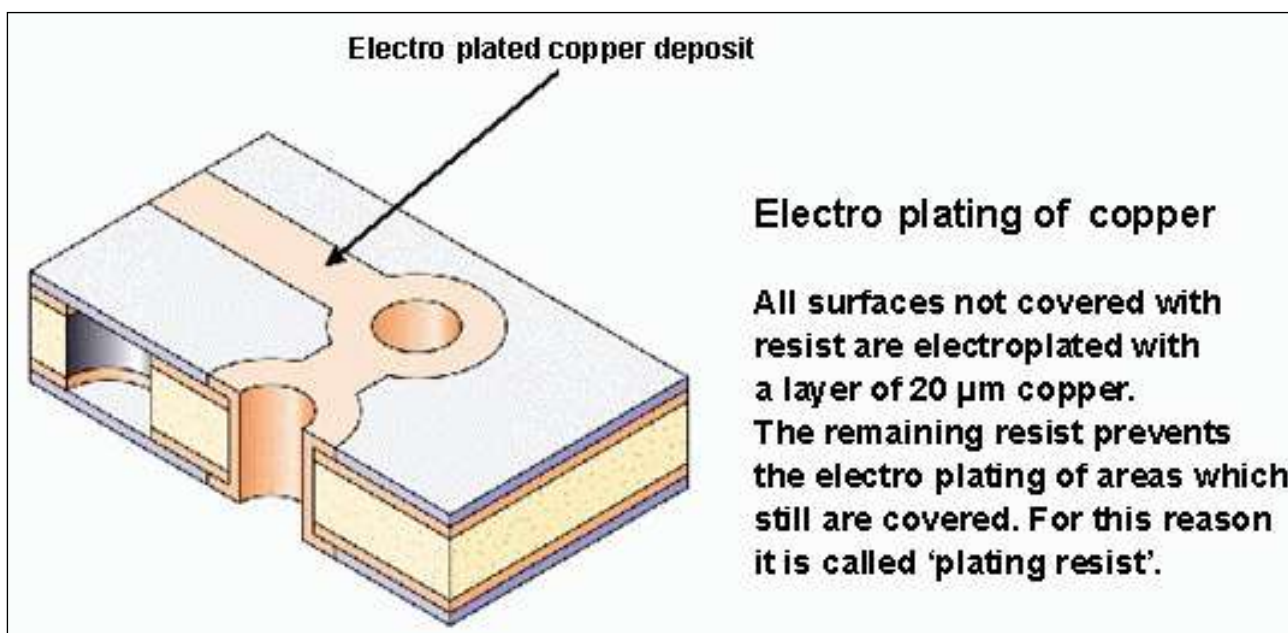
Wytrawianie zwrotne wykorzystywało sole chromu. Jednakże, mogą być one obecnie zastępowane potasem lub nadmanganianem sodu (patrz opis procesu powlekania bezpośredniego w powyższym akapicie).

Kąpiele powlekania bezpośredniego zawierające czynniki kompleksotwórcze muszą być oczyszczane lub segregowane i czyszczone oddzielnie. Wody do płukania zawierające pallad są poddawane obróbce celem wyodrębnienia metalu. Woda do płukania może być kaskadą przeciwprądową (patrz płukanie, punkt 4.7). Po uporaniu się z czynnikami kompleksotwórczymi, ścieki mogą być oczyszczane w typowej oczyszczalni ścieków. Osad wodorotlenku może być poddany recyklingowi, gdyż posiada wysoką zawartość metali (patrz punkt 4.17).

#### **2.11.2.5 Pokrywanie elektrolityczne ścieżki przewodzącej**

Następujące po procesie strukturyzacji pierwotnego obrazu procesy galwaniczne są używane do:

- gromadzenia (zwiększenie grubości warstwy) struktury przewodzącej (obraz pierwotny)
- ochrony powierzchni miedzi przed środkiem trawiącym (odporne na trawienie)
- powlekania prętów stykowych metalami szlachetnymi.



**Rysunek 2.33: Galwanizacja miedzi**

#### **Czyszczenie wstępne, odtlenianie i kwas**

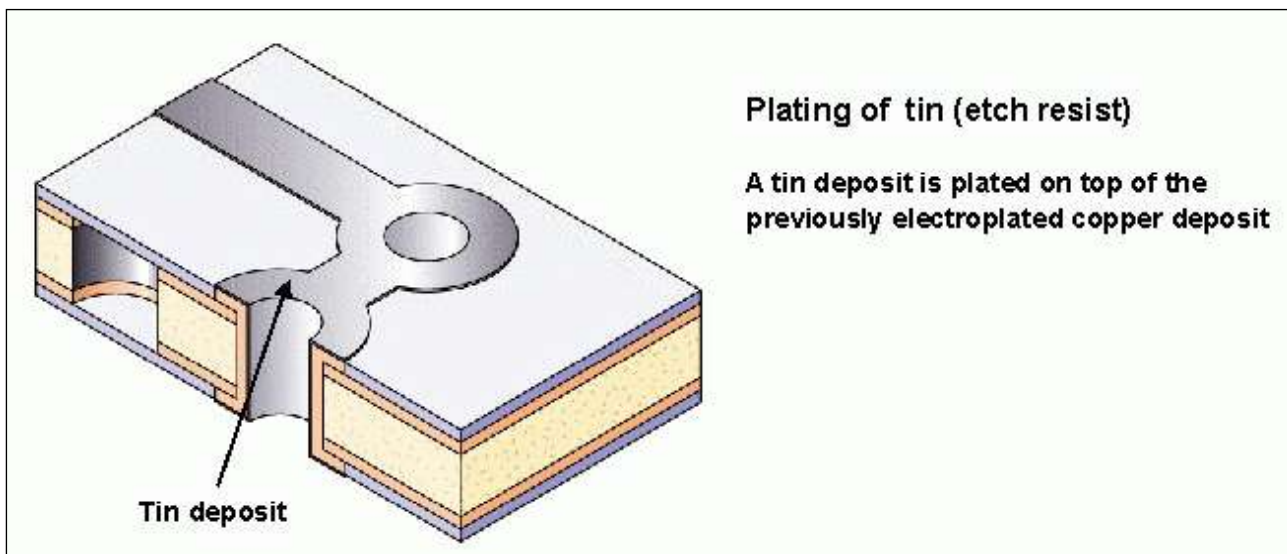
Panele, które do tej pory zostały poddane obróbce sitodruku lub fotodruku są obecnie obrabiane w celu wyeliminowania wszelkich pozostałości smaru, odcisków palców, itp. (patrz punkt 2.3). Są one najpierw wstępnie czyszczone w kwaśnych, zasadowych lub neutralnych roztworach. Otwarta powierzchnia miedzi (wzór przewodzący) jest następnie odtleniania za pomocą roztworów nadsiarczanu sodu lub roztworów kwasu siarkowego/nadtlenku wodoru. Pomiędzy 0.5 a 1 µm miedzi jest usuwane. Powierzchnia miedzi jest w końcu zanurzana w kwasie, aby zapewnić świeżo aktywowaną powierzchnię do powlekania.

#### **Elektrolityczne osadzanie miedzi**

Generalnie, pierwotny obraz zbudowany jest przez minimum 20 µm górnej części głównej powierzchni miedzi, gdzie powierzchnia ta nie jest chroniona przez powłokę ochronną, patrz rysunek 2.33 (proporcjonalnie mniej w cylindrze z otworami). Szczegółowe informacje w punkcie 2.5.1

#### **Odporność na trawienie – galwanizacja cyny**

Dla ochrony zgalwanizowanego obrazu pierwotnego przed atakiem środków trawiących, powierzchnia miedzi jest pokryta warstwą cyny (rysunek 2.34), co opisano w punkcie 2.5.6.



**Rysunek 2.34: Galwanizacja cyny**

### **Galwanizacja ze złotem lub innymi metalami szlachetnymi**

Kontaktowe styki dla złącz wtykowych są często pozłacane. W rzadkich przypadkach, są wykończone rodem, rutenem lub palladem. Patrz punkt 2.5.7.

### **Kwestie środowiskowe**

Elektrolity dla warstw odpornych na trawienie były głównie oparte na roztworach czterofluoroboranu ołowiu i cyny. Kilka Dyrektyw ogranicza użycie ołowiu w produktach, a do dnia 1 lipca 2006 dodatki ołowiu w kąpielach galwanicznych dla produkcji PCB zostaną usunięte na rzecz stosowania osadów cyny. (Wspomniane Dyrektywy to:

- Dyrektywa w sprawie Pojazdów Wycofanych z Eksploatacji (ELV) [99, EC, 2000]
- Dyrektywa dotycząca Utylizacji Odpadów Elektrycznych i Elektronicznych (WEEE) [96, EC, 2003] oraz
- Dyrektywa dotycząca Ograniczenia w Użyciu Ryzykownych Substancji przy Produkcji Elektrycznego i Elektronicznego Sprzętu (Dyrektywa ROHS) [98, EC, 2003]).

W celu spełnienia wymagań klientów na produkty niszowe (płytki rozpliwowa) z 10  $\mu\text{m}$  osadu cyny/ołowiu (60/40%) nadal używane są elektrolity, ale o obniżonej zawartości ołowiu.

Producenci PCB i ich dostawcy chemiczni są w stanie szybko zmienić elektrolity na wolne od ołowiu.

Miedziowanie chemiczne może być zastąpione palladem, grafitem lub przewodzącym kopolimerem, które należą do technik tak zwanej 'czystej technologii'.

Aby zapobiec pogorszeniu atmosfery w miejscu pracy, zbiorniki procesowe mogą być wyposażone w urządzenie do ekstrakcji gazów w celu usunięcia wygenerowanych aerozoli.

Ścieki mogą wymagać zabiegów w oczyszczalni ścieków. Zabiegi te obejmują filtrowanie, neutralizację i osiadanie.

### 2.11.2.6 Wiązanie wewnętrznych warstw

Procesy tlenowe są powszechnie stosowane i zostały opisane poniżej. Jednakże, pojawiają się obecnie inne procesy (czasami określane jako alternatywne metody obróbki tlenków). Jeden rodzaj tworzy na powierzchni skomplikowane azole miedzi. Rozwój tych procesów jest szybki i napędzany przez coraz wyższe wymagania techniczne [159, TWG, 2004].

Powierzchnia miedzi na wewnętrznych warstwach ulega utlenieniu do CU(I) w celu poprawy przyczepności między rdzeniami a prepregrami oraz aby zapobiec kolejnemu rozwarstwieniu (rozdzielenie wielowarstwowych płyt). Warstwa tlenku wynosząca 0.5 – 5 µm powstaje przez jeden z dwóch procesów:

- proces brunatnego tlenku jest stosowany najczęściej i zawiera nadtlenek wodoru, dodatki organiczne (dla pasywacji) i chlorek (tylko w ilości mg), odbywa się w temperaturze 30°C
- proces czarnego tlenku odbywa się w roztworze fosforanu sodu (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), wodorotlenku sodu (NaOH), i chloranu sodu (NaClO<sub>2</sub>) lub podchlorynie (NaOCl) w temperaturze 80°C.

Ścieki mogą być zminimalizowane poprzez zapewnienie, że koncentracja poszczególnych składników jest przeprowadzana przez dodatki o jednakowej szybkości parowania.

Dokładne płukanie jest konieczne po zakończeniu procesu (patrz punkt 2.4).

#### Kwestie środowiskowe

Proces brunatnego tlenku jest coraz częściej używany, gdyż przebiega w niższych temperaturach i nie korzysta z chloranu czy podchlorynu.

Proces ten może wymagać wentylacji.

Ścieki mogą być zminimalizowane (zobacz poniżej) i oczyszczane w typowej oczyszczalni ścieków.

Nowa kąpiel składa się z około 24 miesięcznych przerw i może być odrzucona po obróbce partii przez wytrącenie alkaliczne.

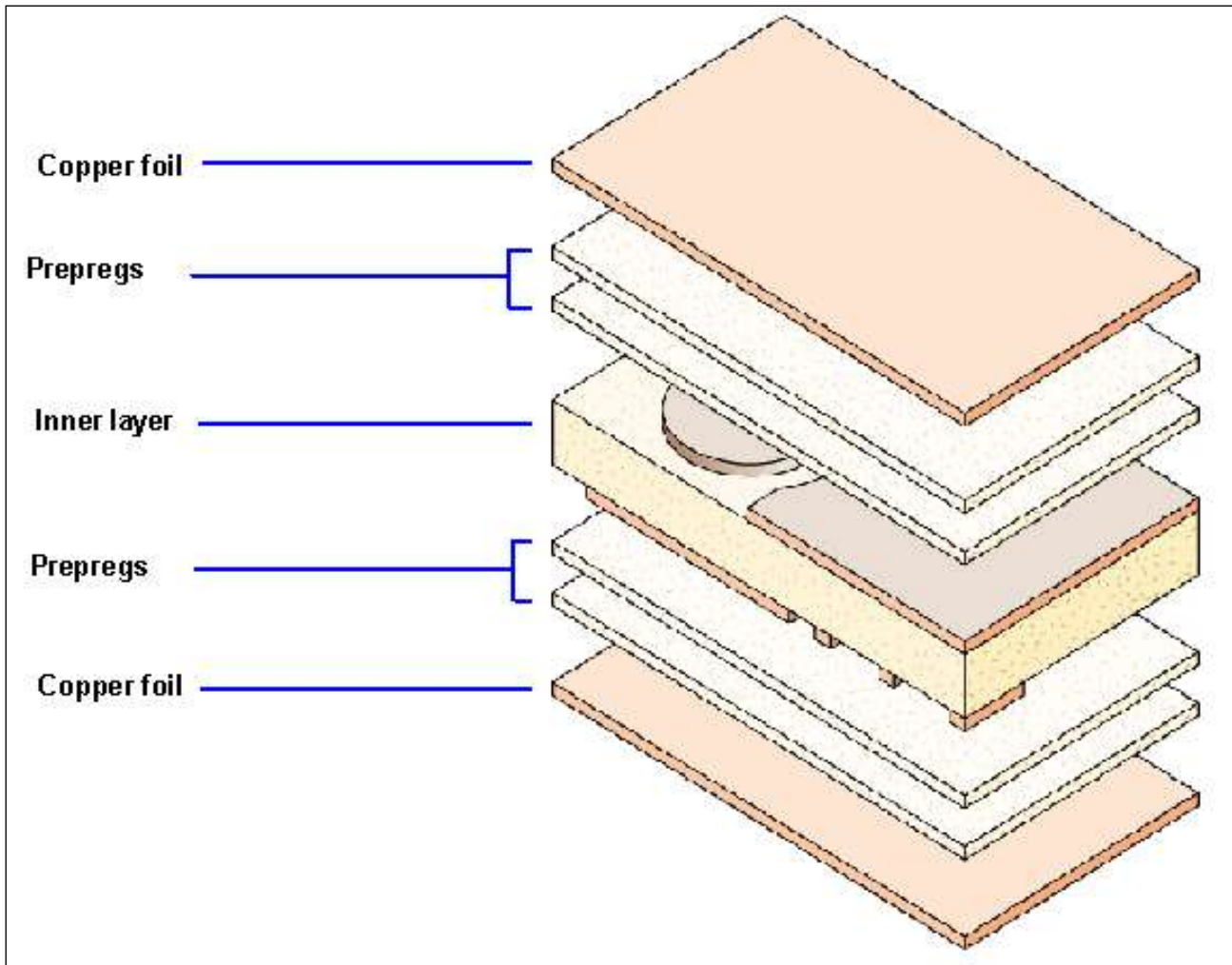
Alternatywne metody obróbki tlenków redukują zużycie chemikaliów i wody oraz wytwarzania odpadów.

### 2.11.2.7 Laminowanie

Zarówno laminaty jak i warstwy izolacyjne (prepregi) muszą być silnie połączone, a stosowanie utlenionych powierzchni miedzi (patrz punkt 2.11.2.6) zapobiega rozwarstwianiu się ostatniej płytki. Wstępnie utlenione rdzenie warstwy wielocząsteczkowej są laminowane z arkuszami łączenia (prepregi) i foliami miedzi (warstwy zewnętrzne), patrz rysunek 2.35.

Prepregi są ukształtowanymi arkuszami przed polimeryzacją żywic epoksydowych wzmocnionych włóknem szklanym. Przechodzą w stan ciekły pod wpływem ciśnienia i temperatury i łączą się z wewnętrznymi rdzeniami.

Prepregi



Rysunek 2.35: Schemat płytki wielowarstwowej

Główne kroki procesu laminowania to:

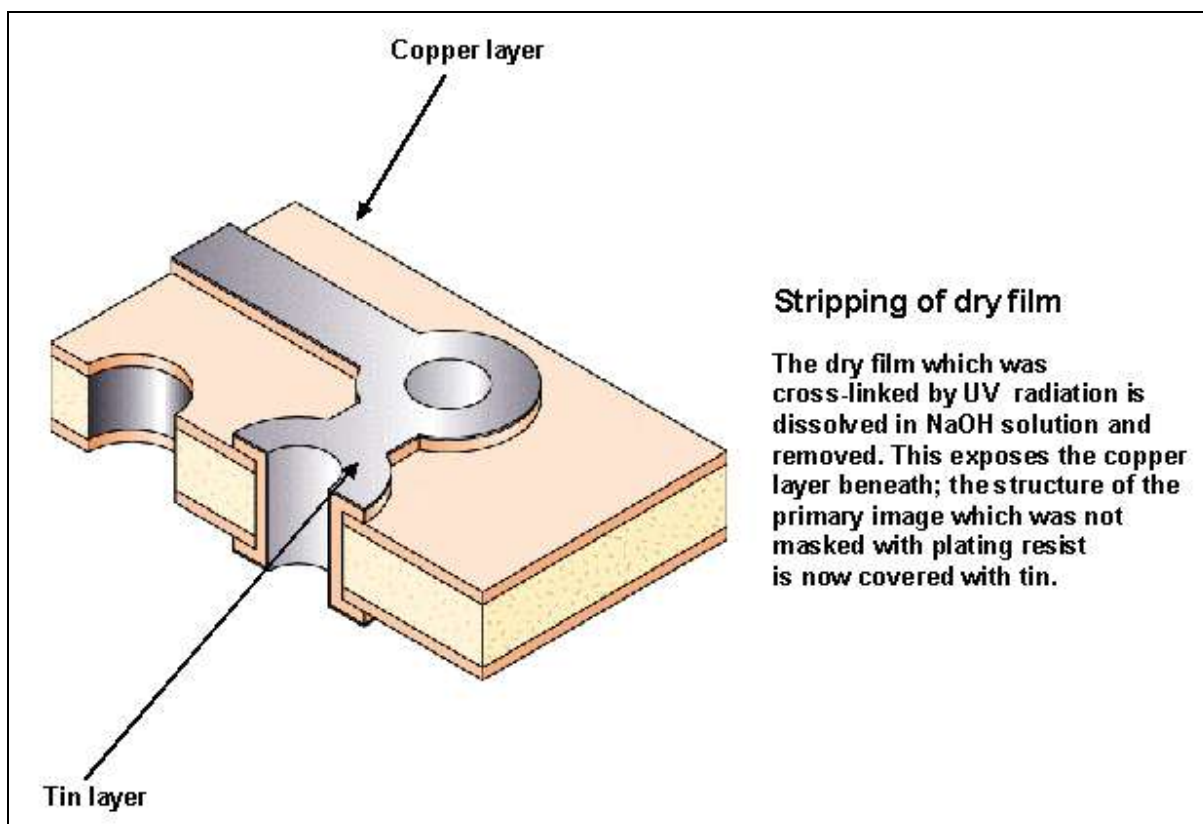
- gromadzenie (rejestracja) w maszynie laminującej
- laminowanie w prasie próżniowej
- desztaplowanie narzędzia do laminowania
- przycięcie na obrzeżu płytki wielowarstwowej.

#### Kwestie środowiskowe

Ścinki z laminowania i przycinania mogą być poddane recyklingowi w celu odzyskania metalu, przez specjalistyczne firmy.

### 2.11.2.8 Zdejmowanie fotorezystu

Po galwanizacji, folia foto odporna służyła definiowaniu obrazu obwodu i jest w związku z tym całkowicie usunięta z powierzchni płytki (rysunek 2.36).



**Rysunek 2.36: Zdejmowanie powłoki suchej**

Roztwory do usuwania maski są zaprojektowane, aby usunąć całkowicie zarówno osadową warstwę suchą jak i ciekłą warstwę emulsji fotograficznej. Roztwory do usuwania maski zostały sformułowane w celu usunięcia maski szybko, bez atakowania miedzi lub cyny/ cyny ołowiowej. Charakterystyka kontrolowanego pęcznienia minimalizuje blokady pomiędzy drobnymi ścieżkami.

- Typowa temperatura pracy 30 °C [159, TWG, 2004]
- Czas oczekiwania około 60 - 120 sekund.
- Roztwór rozcieńczone zasady (NaOH lub KOH 10 - 20 g/l) z dodatkami organicznymi, takimi jak takich jak glikol butylowy lub butyl diglikol, chociaż w Niemczech systemy są często funkcjonują bez dodatków organicznych [159, TWG, 2004]

#### **Kwestie środowiskowe**

Emisja miedzi i ChZT z rozpuszczalnych dodatków organicznych.

Zmywacz rozbija warstwę na duże cząstki, które są łatwo usuwane ze ścieków przez filtrowanie.

Ścieki mogą być skoncentrowane za pomocą filtracji oraz parowania, przy tym, że destylat jest wysyłany do oczyszczalni ścieków (dla ChZT), a koncentrat zarządzany jako odpad niebezpieczny.

Aby zapobiec pogarszaniu się atmosfery w miejscu pracy, zbiorniki procesowe mogą być wyposażone urządzenia ekstrakcji dymu w celu usunięcia generowanych aerozoli.

Ścieki mogą wymagać oczyszczenia w oczyszczalni.

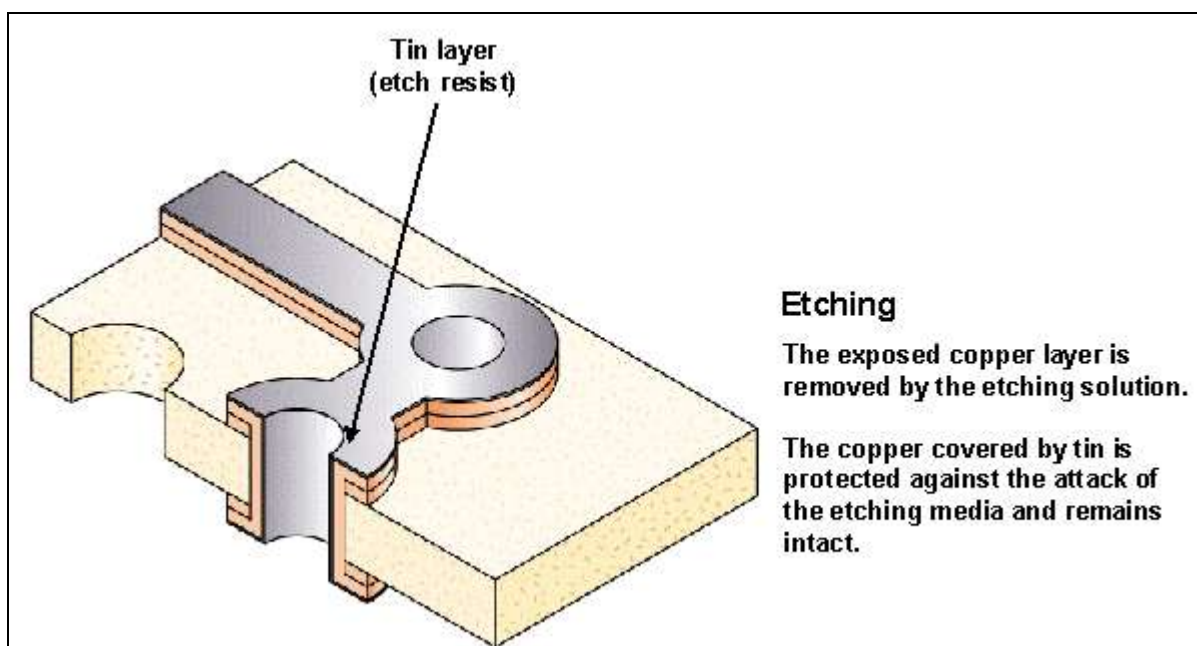


Zabiegi te obejmują filtrowanie, neutralizację i osadzanie.

### 2.11.2.9 Trawienie

Trawienie jest podejmowane, aby całkowicie usunąć miedź bazową, pozostawiając tylko wzór obwodu, który jest chroniony przez warstwę cyny / cyny ołowiowej (maska do wytrawiania), patrz rys. 2.37. Zazwyczaj, nowoczesne odczynniki do wytrawiania usuwają miedź od 5 do 50 mikronów na minutę w 50°C.

Zastosowany typ odczynnika do wytrawiania, sprzęt w którym jest on zastosowany oraz tempo wytrawiania ma duże znaczenie, ponieważ one wszystkie wpływają na ilość podcięć, które ma miejsce. Podcięcie występuje tam, gdzie miedź jest rozpuszczona spod metalowej maski do wytrawiania, tworząc zwis metalowej maski.



Rysunek 2.37: Wytrawianie

Stosowane są następujące odczynniki do wytrawiania:

- Wytrawiacze amoniakalne: sole amonowe (chlorek, siarczan, węglan): PCB, które zostały uodpornione przez osadzone metale, tj. cynę (technologia maski metalowej) są stosowane niemal wyłącznie w tym procesie i są stosowane często. Tlen atmosferyczny działa jako utleniacz
- Wytrawiacze kwaśne: roztwór chlorku miedzi (II) stosowany jako roztwór startowy (około 30 g/l Cu), działa na miedź metaliczną w obecności HCl i formuje chlorek miedzi (I) (CuCl). W obecności kwasu solnego (200 - 240 mg / l) i nadtlenku wodoru, nieaktywna miedź (I) ulega utlenieniu do miedzi (II). Jest ona stosowana do wytrawiania wewnętrznej warstwy, jednostronnych, dwustronnych oraz wielowarstwowych płyt nie-pt
- Nadtlenek wodoru / kwas siarkowy są używane do mikro-trawienia i jako zamiennik nadsiarczany kwasu siarkowego
- Kwaśny, chlorek żelaza (FeCl<sub>3</sub>) jest teraz rzadko używany.

Trawienie odbywa się głównie w instalacjach poziomych in-line. Te PCB, które zostały uodpornione przez osadzone metale, tj. cynę (technologia maski metalowej) są niemal wyłącznie przetwarzane w amonowym odczynniku do wytrawiania. Podstawa są związki amoniaku, takie jak chlorek amonu, siarczan amonu i węglan amonu. Tlen atmosferyczny działa jako utleniacz. Roztwór wytrawienny ma następujące parametry [159, TWG, 2004]:

- pH: 8,0 – 9,5
- temperatura: 20 - 45 °C.
- miedź: 145 - 170 g/l
- halogenek: 235 - 265 g/l; zawartość chlorku 4 – 4,5 mol/l
- potencjał utleniająco-redukcyjny: około 600 mV.

Wentylacja może być wymagana do usunięcia amoniaku i osiągnięcia komfortowego środowiska pracy, jak również wymogów odnośnie zdrowia i bezpieczeństwa. Kontrolowana równowaga jest konieczna. Nadmierna wentylacja spowoduje zmniejszenie pH oraz poziomu amoniaku; niedostateczna wentylacja pozwoli na dostawanie się nadmiernych oparów oraz wzrost pH i amoniaku. W najlepszym wypadku, wentylacja powinna być poświęcona jedynie dla linii wytrawieniowej.

### **Kwestie środowiskowe**

Dostępne są procesy odzyskiwania znaczących ilości miedzi i zminimalizowania uzupełniania wytrawiacza, jak również magazynowania i transportu niebezpiecznych roztworów. Gdzie stosowany jest wytrawiacz amonowy, zbiorniki procesowe mogą być wyposażone w urządzenia ekstrakcji oparów, aby usunąć wygenerowane aerozole i opary w celu utrzymania atmosfery pracy na poziomie zdrowym i bezpiecznym. Urządzenie ekstrakcji oparów może wymagać czyszczenia co zwiększy poziom amoniaku w ściekach.

Ścieki mogą wymagać odrębnego uzdatniania, zanim trafią do typowej oczyszczalni ścieków, zależnie od chemii wytrawiacza.

Roztwory wytrawiające są ogólnie zwracane dostawcy lub do zewnętrznych firm w celu przetworzenia. Obejmuje to wymianę roztworów kąpieli na nowe, wraz z przeładunkiem i magazynowaniem. Wewnętrzne przetwarzanie jest możliwe z dodatkowymi modułami recyklingowymi.

Kwaśne roztwory trawiące: koncentraty wygenerowane w procesach wytrawiania kwaśnego (kwas solny, chlorek miedzi i nadtlenek wodoru) są przetwarzane przez zewnętrznych dostawców i wykonawców.

Poprzez optymalne zarządzanie wszystkimi parametrami i wzbogacając miedź, odpady te mogą być sprzedawane. Odnowiony kwas solny może być ponownie zastosowany w procesie. Inne metody recyklingu nie okazały się skuteczne.

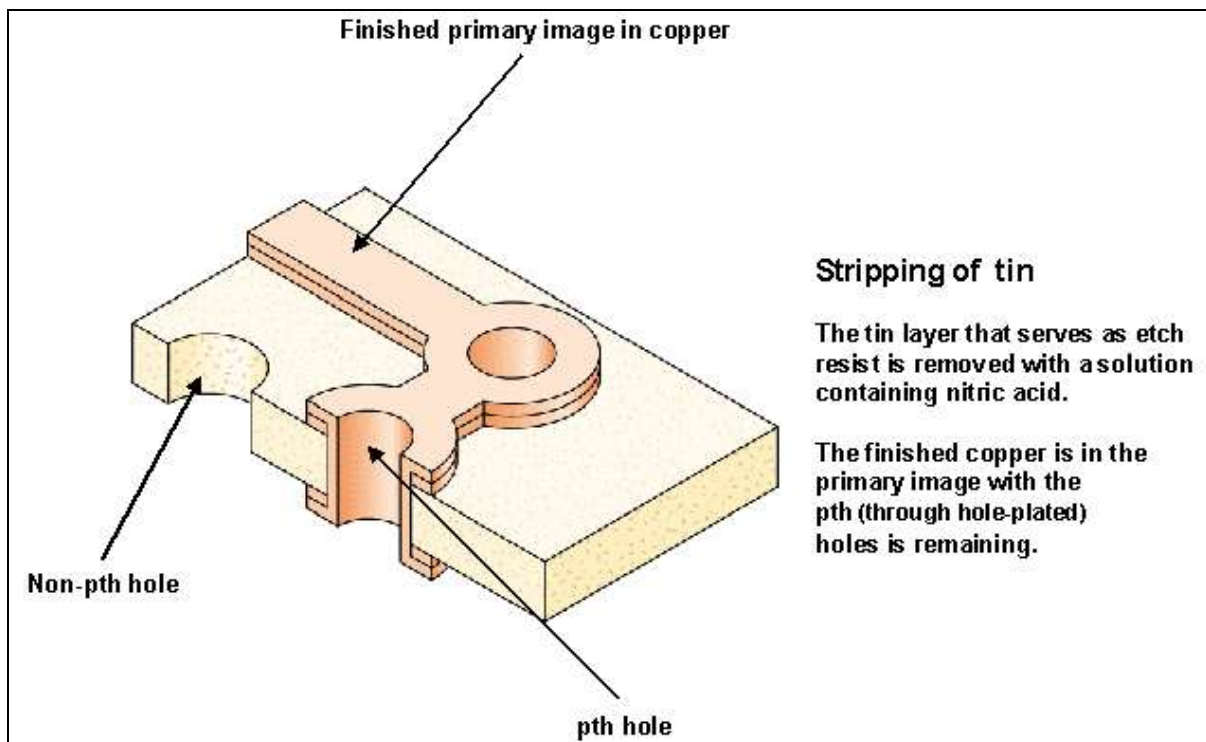
Roztwory wytrawiające amoniaku: dostępne są procesy odzyskiwania znaczących ilości miedzi i zminimalizowania uzupełniania wytrawiacza, jak również magazynowania i transportu niebezpiecznych roztworów, patrz Sekcja 4.15.7.

#### **2.11.2.10 Usuwanie cyny**

Proces ten jest w dzisiejszych czasach zazwyczaj podejmowany w technice trybu poziomego jako dwu etapowe usuwanie cyny ołowiowej. Pierwszy etap to usuwanie powłoki intermetalicznej, a następnie w drugim etapie usuwana jest powłoka intermetaliczna, co pozostawia powierzchnię miedzi wolną od skaz. Stosowane są roztwory wodoru tetrafluoroboranu, cyny fluoroboranu lub roztwory kwasu azotowego:

- etap 1: temperatura i czas zanurzenia 25 – 35 °C dla 20 – 60 sekund

- etap 2: temperatura i czas zanurzenia 25 – 35 °C dla 10 – 30 sekund



**Rysunek 2.38: Usuwanie maski cynowej**

### **Kwestie środowiskowe**

Aby zapobiec pogorszeniu atmosfery w miejscu pracy, zbiorniki procesowe mogą być wyposażone w urządzenie do ekstrakcji gazów w celu usunięcia wygenerowanych aerozoli.

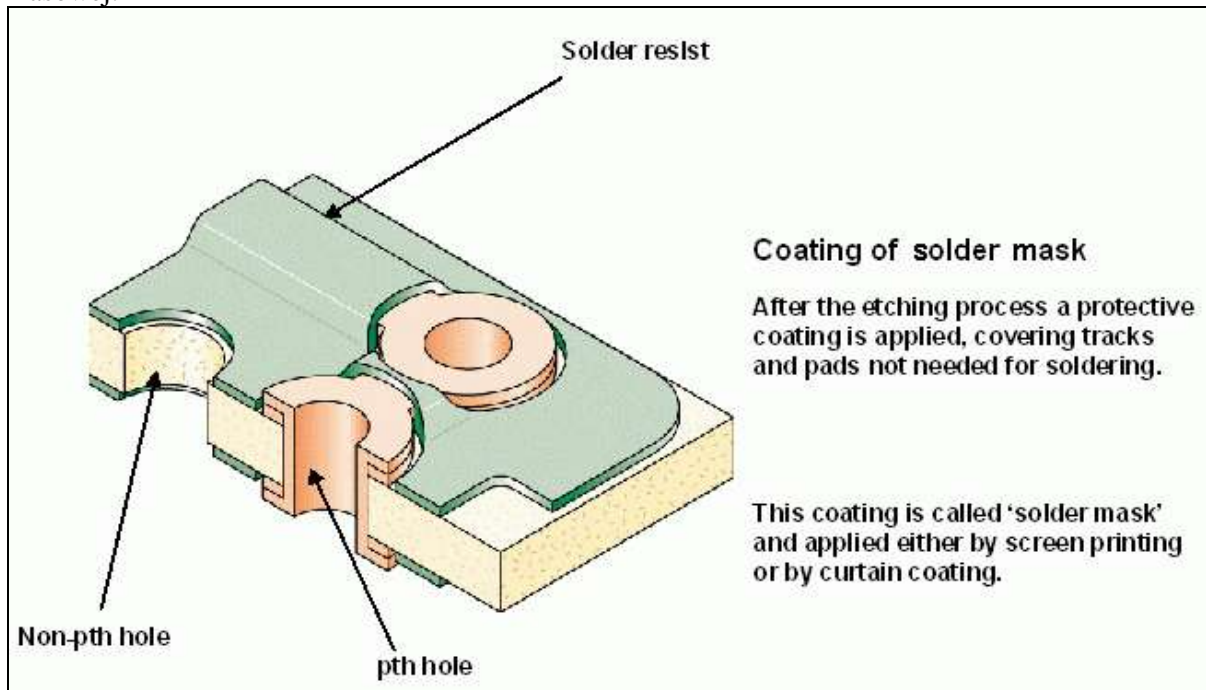
Ścieki mogą wymagać zabiegów w oczyszczalni ścieków. Zabiegi te obejmują filtrowanie, neutralizację i osiadanie. Wewnętrzne przetwarzanie nie okazało się skuteczne w odniesieniu do ilości metalu odzyskanego.

### **2.11.2.11 Aplikacja soldermaski**

Po usunięciu maski do wytrawiania, niechroniona powierzchnia miedzi na PCB wymaga ochrony przed korozją oraz przed mostkiem lutowniczym (cyna lutownicza tworzy niechciane połączenie pomiędzy torami) podczas procesu lutowania, kiedy składniki są dodawane do płytki. Wszystkie części miedzi, które nie są niezbędne w procesie montażu pokrywane są formą izolacyjnej żywicy (patrz rys. 2.39 i rysunek 2.40). Dostępnych jest kilka metod, najważniejsze z nich to sitodruk i polewanie kurtynowe.

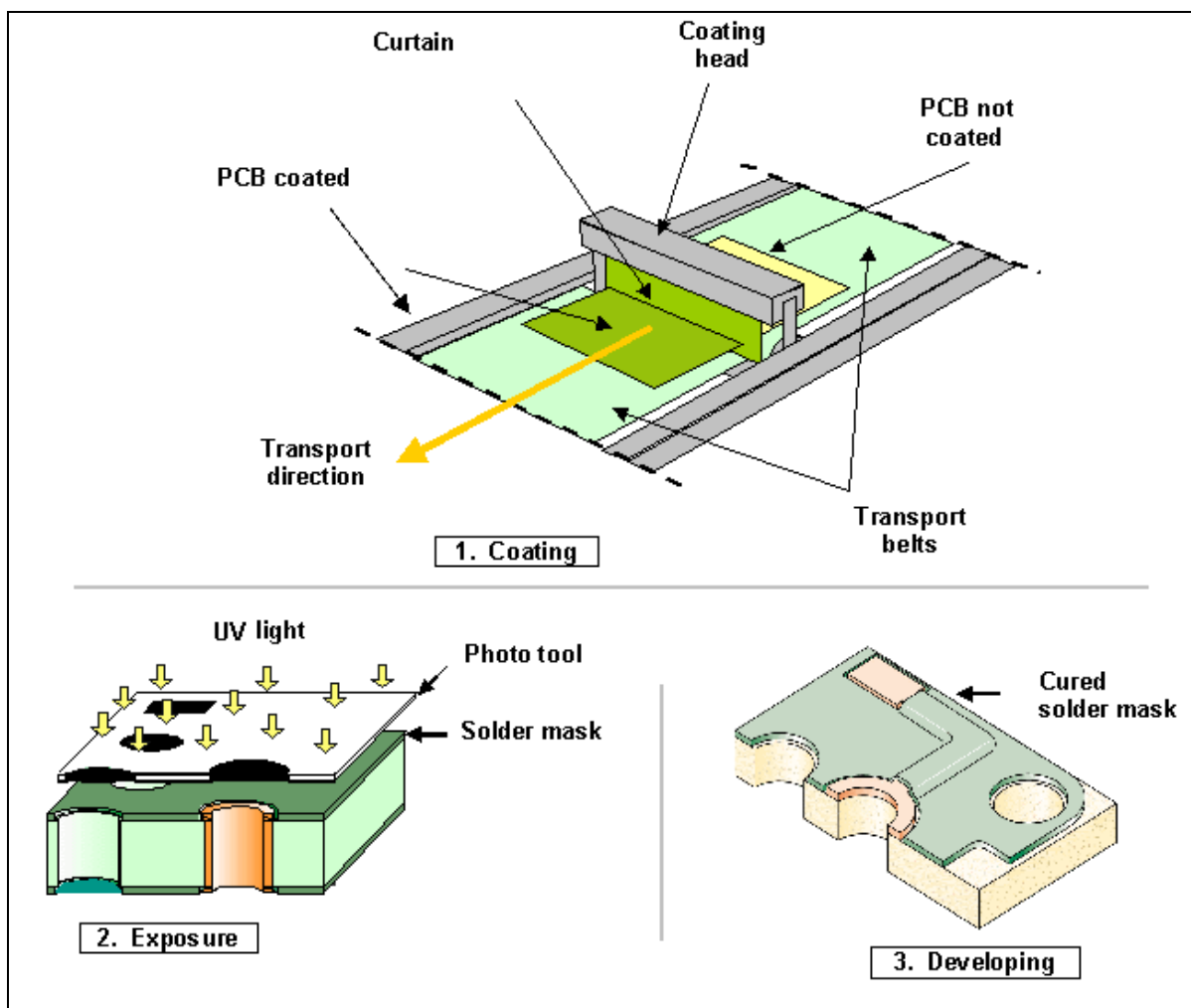
Sitodruk jest opisany w sekcji 2.11.1.3. Różnica jest taka, że stosowana jest soldermaska. Jednakże ta technika nie jest zazwyczaj stosowana do produkcji

masowej.



**Rysunek 2.39: Powlekanie soldermaską**

Polewanie kurtynowe jest bardziej efektywne i stosowane przy dużych ilościach produkcyjnych. Panele są przepuszczane po poziomej taśmie (około 20 m/min) przez kurtynę soldermaski. Po tym jak są utwardzone laminatem, są przykrywane szablonem fotograficznym i naświetlane (podobnym do maski do wytrawiania, patrz Sekcja 2.11.2.5). Podobnie jak przy tworzeniu maski do wytrawiania, powierzchnie nienaświetlone są selektywnie usuwane w roztworze wywoływacza węgla sodu lub glikolu etylowego: wodne alkaliczne maski są coraz częściej wykorzystywane. Panele są następnie płukane, suszone i utwardzane na linii, patrz rys. 2.39.



Rysunek 2.40: Aplikacja kurtyny za pomocą soldermaski i jej laminowanie

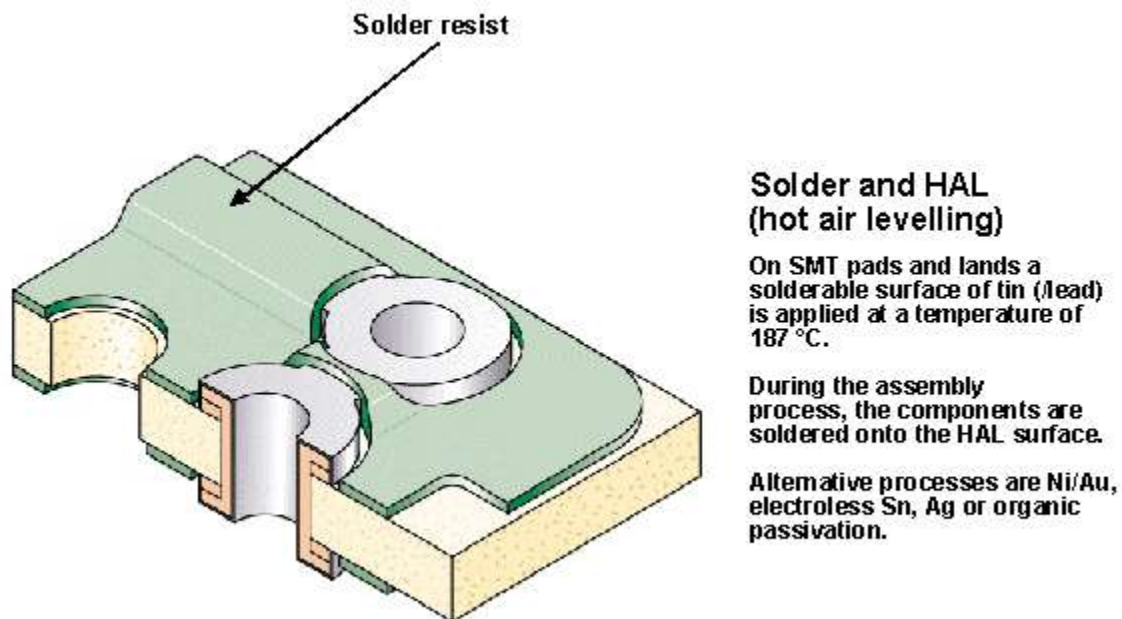
### Kwestie środowiskowe

Pozostałości pochodzące z fotoczułych, wywołujących tuszy są usuwane. Zbiorniki w których zostały dostarczone lakiery mogą nadal posiadać pozostałości ich zawartości po opróżnieniu. Zbiorniki te mogą być zbierane do recyklingu.

### 2.11.3 Dodatkowe czynności wykańczania powierzchni

Istnieje kilka wykończeń powierzchni: Selektywne Nanoszenie Powłoki, Powłoki Organiczne, Pokrycie Niklowane z Wierzchnią Warstwą Złocenia, Srebrzenie Immersyjne, Cynowanie Immersyjne, Rozpływana Cyna/Ołów, Pokrycie Elektrolityczny Nikiel Złoto oraz Palladowanie Bezprądowe. Niektóre z nich są opisane poniżej oraz w Sekcjach 2.5.7 oraz 2.5.9. Wybór, jakie kroki są stosowane są uzależnione od specyfikacji i kolejnych wymogów technologicznych. Ponieważ sektor rozwija się szybko, dalsze informacje znajdują się na stronach branżowych. [159, TWG, 2004].

Zastosowanie soldermaski wyrównuje powierzchnie (zwane blokami i gruntem) w celu montażu elementów na powierzchni. Te powierzchnie wymagają ochrony, zazwyczaj Ni/Au, jeśli lutowanie elementów nie odbywa się natychmiast.



**Rysunek 2.41 Nanoszenie na gorąco**

### 2.11.3.1 Aplikowanie stopu lutowniczego

Jest to również zwane nakładaniem na Gorąco (HAL) lub Selektownym Nanoszeniem Powłoki (HASL). Po czyszczeniu wstępnym (odtłuszczenie, odtlenianie oraz osuszanie), płyty są znużone w kąpeli topnikowej (kalafonia), a następnie zanurzone w eutektycznej kąpeli cynowo ołowiowej w temperaturze około 240°C. Stopiona cyna ołowiowa jest wydmuchiwana z otworów pod wysokim ciśnieniem. Ten nóż powietrzny wyrównuje osad cynowo ołowiowy, o grubości o około 1-25 µm., jak na rys. 2.41. Płyty są płukane i suszone.

#### Kwestie środowiskowe

Płukanie wytwarza ścieki zawierające termicznie skruszone topniki, a zatem istnieje konieczność stosowania chemicznego tlenu.

Może być wymagana ekstrakcja oparów.

Zastąpienie stopu lutowniczego cynowo- ołowianego w procesie HAL zostanie zakończone 1 lipca 2006r., spełniając wymagania dyrektywy ELV [99, EC, 2000] oraz dyrektywy ROHS [98, EC, 2003]. Alternatywą są stopy lutownicze bezołowiowe lub bezprądowe platerowanie cyny, niklu/złota lub substancji organicznych, co zabezpieczy metaliczne ścieżki lub otwory z miedzi przed zanieczyszczeniami oraz utlenianiem i utrzyma ich zdolność do lutowania miękkiego.

Powstające odpady i stopy lutownicze mają wartość handlową i są zwracane do dostawców w celu zewnętrznego przetwarzania.

### 2.11.3.2 Nikiel połączony oraz/ lub cyna

Po przygotowaniu powierzchni, aplikowana jest bezprądowa powłoka niklu (patrz Sekcja 2.5.8), po czym następuje złączenie chemiczne (patrz Sekcja 2.5.9) [159, TWG, 2004].

#### Kwestie środowiskowe

Metale szlachetne mogą być odzyskane.

### **2.11.3.3 Pasywacja organiczna**

Pasywacje organiczne są coraz częściej stosowane na liniach ruchomych horyzontalnych. Osadzana jest powłoka ochronna o grubości 0,2 -0,3  $\mu\text{m}$  z roztworu kwasu octowego, pochodnych imidazolu i związków amonowych. Powłoka ta jest usuwana za pomocą topnika przed procesem spawania.

### **Kwestie środowiskowe**

Wody płuczne i koncentraty mogą być uzdatniane w oczyszczalni ścieków. Wcześniej, może być konieczny rozdział i/lub uzdatnianie, aby zapobiec formowaniu się zespółów z metalami.

### **2.11.3.4 Inne działania – Zdejmowanie metalu (demetalizacja) zawieszek i bębnow galwanicznych**

Zawieszki galwaniczne oraz bębny galwaniczne muszą być regularnie oczyszczane z nagromadzonego metalu (patrz Sekcja 2.3.9). Przenośniki stosowane w miedziowaniu bezprądowym są zazwyczaj oczyszczane w roztworze nadsiarczanu sodowego. Przenośniki metalu, które zostały poddane miedziowaniu i cynowaniu są oczyszczane chemicznie, bardzo często przy pomocy kwasu azotowego lub w procesie anodowym.

## **2.12 Zastosowanie mediów**

Narzędzia zastosowane podczas obróbki powierzchni obejmują gaz ziemny, gaz propan i/lub gaz płynny LPG, olej opałowy, węgiel, prąd, woda [128, Portugalia, 2003].

### **2.12.1 Energia**

Zastosowania energii są opisane w Sekcji 1.4.3. Energia elektryczna jest używana w postaci prądu stałego dla procesów elektrochemicznych. Gaz, ropa, węgiel i / lub energia elektryczna mogą być używane do procesu ogrzewania, w zależności od dostępności i kosztów.

Energia elektryczna jest również stosowana do procesów chłodzenia i ekstrakcji oparów. Gaz oraz/lub elektryczność są stosowane do osuszania powierzchni obrabianych przedmiotów.

Zakres typowych proporcji zużycia energii przypadający na zastosowanie w zakładzie platerowania kwasem cynkowym działającym w charakterze podwykonawcy są:

- prąd do wstępnej obróbki i cynkowania 20 - 40%
- ogrzewanie procesowe do wstępnej obróbki oraz cynkowania 20 – 40%
- chłodzenie procesowe do cynkowania 0 – 17 %
- ekstrakcja oparów 5 – 13%
- silniki napędowe, suszenie, ogrzewanie pomieszczeń, oświetlenie 13 - 40%.

### **2.12.1.1 Elektryczność**

Energia może być pobierana z trójfazowych dostaw oraz/lub z dostaw wysokiego napięcia. Te dostawy AC są korygowane do zasilania DC dla reakcji elektrochemicznych wewnątrz instalacji poprzez system mostów szynowych (zazwyczaj z aluminium lub miedzi) pomiędzy prostownikami i anodami. Mogą zaistnieć istotne straty energii związane z tymi działaniami, które są wyszczególnione w Sekcji 1.4.3.

Pobór mocy w reakcji elektrochemicznej na m<sup>2</sup> obrabianej powierzchni w procesie może ulegać zmianom zgodnie z chemią proceduralną. Niektóre procesy, takie jak w przypadku cynku kwaśnego są bardziej energooszczędne niż inne (takiej jak cyjanek cynku), gdzie energia jest tracona w reakcjach elektrochemicznych pobocznych (w tym przypadku, utleniania cyjanków).

### **2.12.1.2 Paliwa kopalne oraz proces ogrzewania**

Wiele z kadzi procesowych musi być podgrzanych powyżej temperatury otoczenia, aby działać efektywnie. Ropa i gaz (i ewentualnie w niektórych przypadkach, węgiel) są stosowane jako główne źródło ogrzewania dla roztworów procesowych. Kadzie są często niebezpośrednio podgrzewane za pomocą gorącej cieczy, która krąży w zwojach grzewczych. Systemy gorącej wody pod wysokim ciśnieniem (gdzie woda może krążyć pod ciśnieniem oraz w temperaturach powyżej 100 °C) i termiki płynów (oleje, które mogą być stosowane w temperaturze powyżej 100 °C) mogą dostarczyć większego wkładu energii do wykorzystywanej przestrzeni i mogą być wymagane tam, gdzie temperatury operacyjne procesu są zbliżone do 100 °C. Gorąca woda niebędąca pod ciśnieniem może być stosowana tam, gdzie temperatury procesowe są poniżej 85 °C.

Przecieki z systemów wodnych zwykle nie uszkadzają roztworów procesowych, ale mogą rozcieńczyć roztwór przekraczając poziom opłacalnego odzysku. Przecieki termiczne mogą wymagać całkowitej wymiany roztworów procesowych, ale są łatwiejsze do przestrzegania.

Mogą być zainstalowane palniki, aby bezpośrednio podgrzewać zbiorniki [128, Portugal, 2003]. Indywidualne elektryczne podgrzewacze (zanurzeniowe) zbiorników są szeroko stosowane do linii procesowych odnośnie zbiorników o małych objętościach (takich jak metale szlachetne i szpulowe) i mogą być stosowane na liniach ręcznie obsługiwanych ze zbiornikami o większej objętości, ale niskiej przepustowości lub, aby wspierać inne systemy w uzyskaniu temperatur operacyjnych.

Zużycie energii zależy od temperatury operacyjnej wymaganej do procesu, aby działać wydajnie oraz od strat energii z systemu.

W procesach elektrochemicznych, ciepło również pochodzi od przepływu prądu przez roztwór, a niektóre procesy chemiczne mogą być egzotermiczne.

### **2.12.1.3 Chłodzenie roztworów procesowych**

Wiele procesów musi być utrzymywanych w zakresie temperatury dla optymalnej efektywności jakości obsługi oraz zminimalizowania rozkładu procesów chemicznych. Mogą one wymagać wkładu ciepła zanim rozpocznie się proces (jak na przykład po okresie zamknięcia na noc), ale prąd przeprowadzony podczas reakcji elektrochemicznych lub niektóre reakcje chemiczne mogą podgrzać roztwór poza wymagany zakres. Więcej informacji znajduje się w [85, EIPPCB, ]. Przy obróbce powierzchni stosowane są trzy powszechne systemy:

- najprostszy system chłodzący obejmuje jeden cykl za pomocą płynącej wody i poprzez spirale chłodzące w kadziach oraz zrzut wody do kolektora sanitarnego lub wód powierzchniowych; woda może pochodzić z zasilania miasta, pobliskiej rzeki lub odwiertu do



wydobywania wód gruntowych. Woda może być również przetworzona z innych zastosowań w instalacji (takich jak zużyte wody płuczne lub uzdatnione ścieki) zanim zostanie spuszczone. Woda zużyta może wymagać uzdatnienia zanim zostanie zastosowana, jak na przykład filtracja rzeki lub wody gruntowej. Systemy te mają najwyższe zużycie i będą w największym stopniu wykorzystywać wodę w instalacji

- w recykulacyjnych systemach chłodni kominowej, woda chłodząca jest stale przetwarzana przez chłodnię kominową. Jednakże, prowadzenie wody przez chłodnię kominową utrzymuje wysoki poziom tlenu rozpuszczonego, który może powodować korozję w systemie, a odparowanie wody w wieży może powodować tworzenie się zawiesin. A zatem, woda recykulacyjna może wymagać uzdatnienia, aby zapobiec korozji, a część wody musi być odprowadzana okresowo, aby zapobiec gromadzeniu się nadmiaru substancji rozpuszczonych
- w systemach zamkniętych, gdzie płyn chłodzący nie jest w kontakcie z powietrzem z zewnątrz. Minimalizuje to korozję i nie istnieje nagromadzenie substancji rozpuszczonych. System chłodzenia może być przechowywany w lodówce lub przeprowadzony przez chłodziarki ochładzane wentylatorami.

Elektryczność jest również zużywana w systemach chłodzących na pompowanie i chłodzenie w systemach schładzających.

#### **2.12.1.4 Inne wymagania energetyczne w instalacji**

Energia elektryczna wykorzystywana jest także do urządzeń pomocniczych, patrz punkt 1.4.3 Zużycie energii w instalacjach grzewczych, chłodniczych i wentylacyjnych pomieszczeń roboczych i magazynowych będzie zależne od budowy instalacji, lokalizacji (np. północnej lub południowej Europy) oraz strat ciepła i pary wodnej, a także oparów z linii technologicznych.

#### **2.12.2 Woda**

Zaopatrzenie w wodę i jakość ma decydujące znaczenie w tej branży. Może być ona stosowana w chłodzeniu (patrz Sekcję 2.12.1.3), ale jej inne znaczące użycie to płukanie pomiędzy etapami procesu w celu zapobiegania zanieczyszczeniom następnego procesu, nadmierną reakcją na przedmiot lub podłoże, lub jego barwieniem, (patrz Sekcja 2.4).

Zastosowanie wody decyduje o wymaganej jakości i źródle (-łach), które mogą być używane, a instalacja może mieć więcej niż jedno źródło wody dla różnych celów. Źródłami wody są:

- odwierty
- rzeki
- woda miejska (magistrala)
- recycling z innego zastosowania w instalacji, takiego jak płukanie lub uzdatnione ścieki.

### **2.13 Łagodzenie potencjalnych uwolnień do środowiska**

Sekcja ta podsumowuje opcje działania łagodzącego dla potencjalnych uwolnień. Główne uwolnienia są opisane w Sekcji 1.4.4. Potencjalne uwalnianie do środowiska naturalnego są uznawane za kluczowe aspekty odnoszące się do środowiska naturalnego dla każdego rodzaju działalności opisanej w poprzednich częściach rozdziału 2.

Są to:

- emisje zanieczyszczeń w ściekach
- wytwarzanie odpadów niebezpiecznych
- emisje do powietrza.

Emisje do powietrza są najmniej istotne z nich. [104,UBA, 2003] Jakiegokolwiek uwolnienie może wymagać uzdatnienia, aby spełnić wymagania środowiskowe (IPPCD, art. 9 i art. 10 [1, EC, 1996]), łącznie z wymogami lokalnymi (standardów jakości środowiska lub przepisy) [121, France, 2003].

### 2.13.1 Ścieki

Instalacje do powierzchniowej obróbki przez działanie chemiczne i elektrolityczne są głównie na bazie wody i generują znaczne ilości ścieków zawierających zarówno zanieczyszczenia nieorganiczne, jak i organiczne. Szeroki zakres procesów i surowców oznacza, że ścieki są złożone i różnią się składem w zależności od czasu, procesu i zakładu.

Najskuteczniejszą metodą zapobiegania dostawaniu się zanieczyszczeń do środowiska wodnego jest minimalizacja strat materiałów. Procesy oparte na wodzie tracą swoje materiały przez drag out do wód płucznych, a minimalizacja tych strat materiału podczas płukania jest omówione w sekcjach opisujących metody płukania i kontroli drag-out'u, Sekcje 2.4, 4.6 oraz 4.7. Minimalizacja zużycia wody jest omówiona w tych sekcjach.

Następujące zagadnienia stanowią podstawę wyboru najodpowiedniejszych sposobów oczyszczania ścieków oraz ustalenie dopuszczalnych wartości emisji [111 ACEA, 2003] [3, CETS, 2002]:

- rodzaj procesów, które powodują powstawanie ścieków
- ilość i skład ścieków
- przeznaczenie lub wykorzystanie urządzeń do odprowadzania ścieków (tj. wewnętrzne lub zewnętrzne ponowne wykorzystanie, zrzut do komunalnej oczyszczalni ścieków lub bezpośrednio zrzuty do wód powierzchniowych) i związanych z nimi norm jakości lub wymagań (w zakresie ochrony środowiska: norm odbierania wody i / lub osadów ściekowych i wymogów produkcyjnych) [111 ACEA, 2003]
- wymogi regulacyjne wyładowcze
- Skład innych strumieni odprowadzających do tego samego cieku wodnego lub kolektora sanitarnego (może to być do rozpatrzenia regulatora)
- Szersze wpływy środowiskowe zaadoptowania wszelkich określonych procesów (na przykład, wysokie zużycie energii na niewielką korzyścią dla środowiska).

Oczyszczanie ścieków jest dokładnie opisane gdzie indziej, tak jak ogólnikowo w [87, EIPPCB,] i specjalnie dla tego sektora [6 IHOBE, 1997, 13, UNEP, et al., 2002, 21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]. Poniższe sekcje (sekcja 2.13.1.2 do 2.13.1.15) są zatem krótkim opisem typowych zanieczyszczeń oraz działań stosowanych w uzdatnianiu ich.

Ścieki są zanieczyszczane przez stosowanie odczynników i produktów rozkładu z procesu. Głównymi składnikami problematycznymi są jony metali (kationy), które są zachowawcze, patrz Sekcję 1.4.4.1 oraz toksyczne aniony, takie jak cyjanek lub chromian. Niektóre sposoby uzdatniania mogą wytwarzać zanieczyszczenia, które wymagają dalszego uzdatniania, a więc jakiegokolwiek lub wszystkie z

poniższych kategorii składników mogą być obecne i są omawiane w rozdziale [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002 ] i patrz punkt 1.4.4:

- Materiały organiczne (Sekcja 2.13.1.2)
  - niemieszające się - niechlorowcowane oleje, smary, rozpuszczalniki
  - niemieszające się – chlorowcowane oleje, rozpuszczalniki odtłuszczające, rozpuszczalniki farb
  - rozpuszczalne - środki zwilżające, wybielacze, organiczne jony i ligandy, np. octan, EDTA (sekcja 2.13.1.8), materiały organiczne wyrażone jako ChZT
  - AOX - potencjalnie utworzona w oczyszczalni ścieków
- Pyły zawieszonych ciał stałych - wodorotlenki metali, węglany, proszki i pyły, pozostałości powłoki, cząsteczki metaliczne, itp. (Sekcja 2.13.1.4)
- Kwasy i zasady (sekcja 2.13.1.3)
- Metale - rozpuszczalne aniony z działalności procesowych (sekcja 2.13.1.5, 2.13.1.6 i 2.13.1.7)
- Materiały azotowe -  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  (Sekcja 3.13.1.9) ze smarowania, czyszczenia, nakładania powłoki, nakładania powłoki fosforanowej, obróbki cieplnej, chemicznego niklowania, itp.
- cyjanki -  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , od odtłuszczania, powlekania, itp. (sekcja 2.13.1.10)
- fluorki - od szorowania, pasywacji, polerowania, powlekania, itp. (Sekcja 2.13.1.12)
- związki fosforanowe – z odtłuszczania, powlekania fosforanowego, rozjaśniania, chemicznego niklowania, itp. (Sekcja 2.13.1.13)
- siarczki (sekcja 2.13.1.11)
- inne sole -  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ . (Sekcja 2.13.1.14).

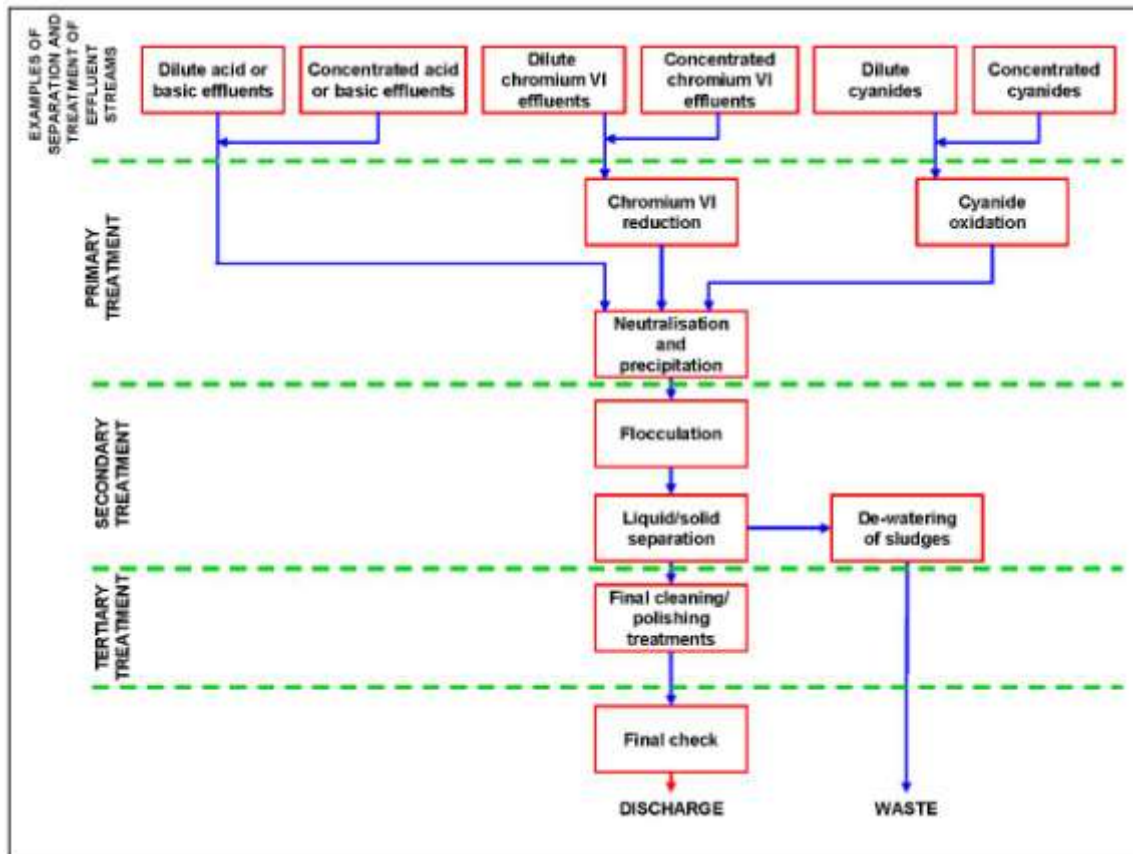
Wszystkie zanieczyszczenia wymagają jednego lub obu:

- obróbki chemicznej, aby je zniszczyć lub zmienić tak, aby ich właściwości chemiczne były mniej szkodliwe lub łatwiej można nimi zarządzać lub usunąć związki chemiczne
- separacji od wody z określonych wcześniej poziomów. Usuwanie zanieczyszczeń z wody może być dokonane za pomocą filtracji oraz/ lub technik osadzania, a następnie flokulacji w odpowiednim pH i wyrównaniu.

W niektórych przypadkach, cała oczyszczalnia ścieków może pracować z mieszanymi strumieniami odpadów. W przypadku niektórych substancji, zaleca się segregować strumienie ścieków do indywidualnego uzdatniania, zanim nastąpi oddzielny zrzut lub późniejsze uzdatnianie mieszane.

Uzdatnianie może być partiami lub ciągle dla całości lub części przepływu [3, CETS, 2002]. Uzdatnianie partiami może być prostsze do kontroli i nadzoru, ale wymaga większej przepustowości zakładu, aby hamować przepływ, który ma być uzdatniony i który może wymagać więcej bardziej bezpośredniego nadzoru. Stałe uzdatnianie wymaga bardziej zaawansowanych systemów kontroli i ich dalszego utrzymania.

Rysunek 2.42 przedstawia układ typowej oczyszczalni ścieków.



**Rysunek 2.42: Schemat typowej oczyszczalni ścieków**

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]

Separacja jest zazwyczaj dokonywana poprzez usuwanie zanieczyszczeń z wody, ale może być też dokonana poprzez usuwanie wody z zanieczyszczeń, przez:

- parowanie, z lub bez kondensacji pary wodnej, z pozostałym osadem
- odwróconą osmozę, dostarczając oczyszczoną, ale nie czystą, wodę oraz ze ściekami, które zawierają skoncentrowane zanieczyszczenia.

Koncentraty pozostałe mogą z kolei być zredukowane do osadów stałych poprzez dodanie innych materiałów lub odparowanie pozostałej wody [3, CETS, 2002].

### 2.13.1.1 Techniki uzdatniania

Różne techniki uzdatniania są wymienione w następujących rozdziałach. Niektóre z nich są również używane do konserwacji roztworów procesowych, oczyszczania doprowadzanej wody i oczyszczania ścieków przed recyklingiem, patrz Sekcja 2.7.

· examples of separation and treatment of effluent streams – przykłady oddzielania i uzdatniania strumieni ścieków; primary treatment – uzdatnianie pierwotne; dilute acid or basic effluents – rozcieńczony kwas lub podstawowe ścieki; concentrated acid or basic effluents – skoncentrowany kwas lub podstawowe ścieki; dilute chromium effluents – rozcieńczone ścieki chromu; concentrated chromium effluents – skoncentrowane ścieki chromu; dilute cyanide – rozcieńczony cyjanek; concentrated cyanide – skoncentrowany cyjanek; chromium VI reaction – reakcja chromu VI; cyanide oxidation – utlenianie cyjanu; neutralization and precipitation – neutralizacja i precipitacja; flocculation – floktuacja; liquid/ solid separation – oddzielenie cieczy/ ciał stałych; dewatering of sludges – odwadnianie osadów; waste – odpady; final cleaning/ polishing treatments – czyszczenie końcowe/ polerowanie; final check – sprawdzanie końcowe; discharge - odprowadzenie

### 2.13.1.2 Materiały organiczne

#### Substancje organiczne niemieszające się

Są one podzielone na dwie grupy:

- nie fluorowcowane- oleje, smary, rozpuszczalniki
- fluorowcowane – oleje, rozpuszczalniki odtłuszczające, rozpuszczalniki do farb.

Mogą one być najpierw zredukowane do ich granicy rozpuszczalności fizycznego rozdzielania, np. wyporności (takich jak dla olejów, galwanizacji ciał stałych) lub dla substancji lotnych, przez rozdział fazy ciecz / ciecz. Dla substancji organicznych lotnych, gdy poziomy poniżej granicy rozpuszczalności są wymagane, istnieją dwie opcje [3, CETTS, 2002]:

- desorpcja gazowa, z usuwaniem z powietrza, np. za pomocą aktywnego węgla, do około 1 mg / l i końcowe polerowanie przez przepuszczenie ścieków przez węgiel aktywny
- utlenianie do dwutlenku węgla (i kwasu fluorowcowego w przypadku substancji organicznych fluorowcowanych) przy użyciu promieniowania UV i dodania nadtlenu wodoru.

#### Rozpuszczalne substancje organiczne

Środki zwilżające, wybielacze, organiczne jony i ligandy, np. octan, EDTA, itp.

Środki maskujące jony zwiększają trudność usuwania metali za pomocą flokulacji i osadzania poprzez tworzenie z nich kompleksów, jeśli są w nadwyżce, mogą rozpuścić metale w środowisku zewnętrznym [22, Fraunhofer, 2002]. Stężenie substancji organicznych mieszających się może być zredukowane za pomocą utleniania (np. przez podchloryn) poprzez napromieniowanie UV i dodanie nadtlenu wodoru (zwykle 30 minut), lub ich szkodliwe skutki zredukowane poprzez dodanie łagodnej soli metalu, np.: chlorek wapnia / wodorotlenek [3, CETTS, 2002].

#### Redukcja ChZT

Rozpuszczone substancje organiczne w ściekach podnoszą zapotrzebowanie na tlen chemiczny (ChZT). Obecne rodzaje związków mają wysoce zmienne proporcje rozpadu, zarówno chemicznego jak i biologicznego. Oddolne zapobieganie jest zazwyczaj najprostszą opcją zmniejszania obciążenia ChZT.

Gdzie ChZT wymaga uzdatnienia, biologiczne uzdatnianie poprzez zrzut do komunalnej oczyszczalni ścieków jest zazwyczaj najłatwiejszą opcją. Należy jednak pamiętać, że niektóre związki w ściekach mogą być odporne na biologiczne utlenianie i mogą zaistnieć konieczność testowania biodegradacji ścieków [121, Francja, 2003]. W pewnych okolicznościach, zabiegi chemiczne mogą być konieczne i obejmują one [21, Agences de l'Eau de France i wsp., 2002 r.]:

- obróbka fizyczno-chemiczna
- chemiczne rozdzielanie emulsji
- adsorpcja na węglu aktywnym lub innych podobnych materiałach
- techniki membranowe
- koncentracja przez odparowanie

- techniki utleniania z zastosowaniem podchlorynu, nadtlenu itp.

## **AOX**

Organiczne związki chloru mogą potencjalnie być tworzone w oczyszczalni ścieków, kiedy podchloryn lub chlor są używane jako utleniaczy.

### **2.13.1.3 Kwasy i zasady**

Zrzuty kwasów i zasad zazwyczaj wymagają dostosowania pH do zakresu zależnego od wody odbierającej lub kanalizacji przed zrzutem. Stałe strumienie przepływu o pH przeciwnym mogą być częściowo zneutralizowane poprzez zmieszanie razem. Zrzuty okresowe, takie jak roztwory procesowe nienadające się do użytku, mogą być przechowywane i mieszane z roztworami o przeciwnym pH.

Właściwości chemiczne obróbki ścieków przed uzdatnianiem, takiej jak redukcja sześciowartościowego chromu lub utlenianie cyjanków, wymaga pH zbliżonego do tego, co ma roztwór pochodzący z procesu i są zazwyczaj przeprowadzane przed neutralizacją.

Zazwyczaj kontrola pH odbywa się w sposób ciągły za pomocą kontroli automatycznej, mimo, że niektóre zrzuty są traktowane na zasadzie serii.

### **2.13.1.4 Materiał cząsteczkowy**

Wodorotlenki metali, węglany, proszki i pyły, pozostałości powłok, cząstek metalicznych, itp. mogą być usuwane przez osadzanie lub filtrację, patrz punkt 2.13.2.1.

### **2.13.1.5 Metale – aniony rozpuszczalne**

Stężenie metali ponownego wykorzystania lub do recyklingu, bezpośrednio lub po dalszym uzdatnieniu, może być opłacalne, w zależności od składu chemicznego roztworu i zastosowanych rozwiązań technicznych. Techniki są opisane w rozdziale 2.7. Wychwytywanie metali szlachetnych, np. platyny, złota, srebra, rodu i rutenu może być uzyskane ze ścieków za pomocą metody elektrochemicznego odzysku lub wymiany jonowej (patrz punkt 2.7.6 i 2.7.8) z późniejszą sprzedażą obciążonej żywicy lub skoncentrowanego odzyskanego strumienia do recyklerów specjalistycznych. Odzyskanie innych kationów ze strumieni ściekowych może być dokonane indywidualnie lub jako konpozyt kilku metali. Rysunek 2.43 pokazuje przykład oczyszczalni ścieków z wykorzystaniem wymiany jonowej.

Tam, gdzie dokonuje się wielu procesów oraz gdzie dokonuje się recyklingu metali, zaleca się skoncentrowanie lub wytrącanie metali powstających na różnych liniach galwanizacji w oddzielnych strumieniach. Może to poprawić ekonomikę i / lub praktyczne aspekty odzyskiwania metali.

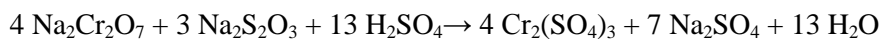


**Rysunek 2.43: Przykład oczyszczalni ścieków za pomocą wymiany jonowej**

**(Productmetal S.A. and Agence de l'eau Seine-Normandie)**

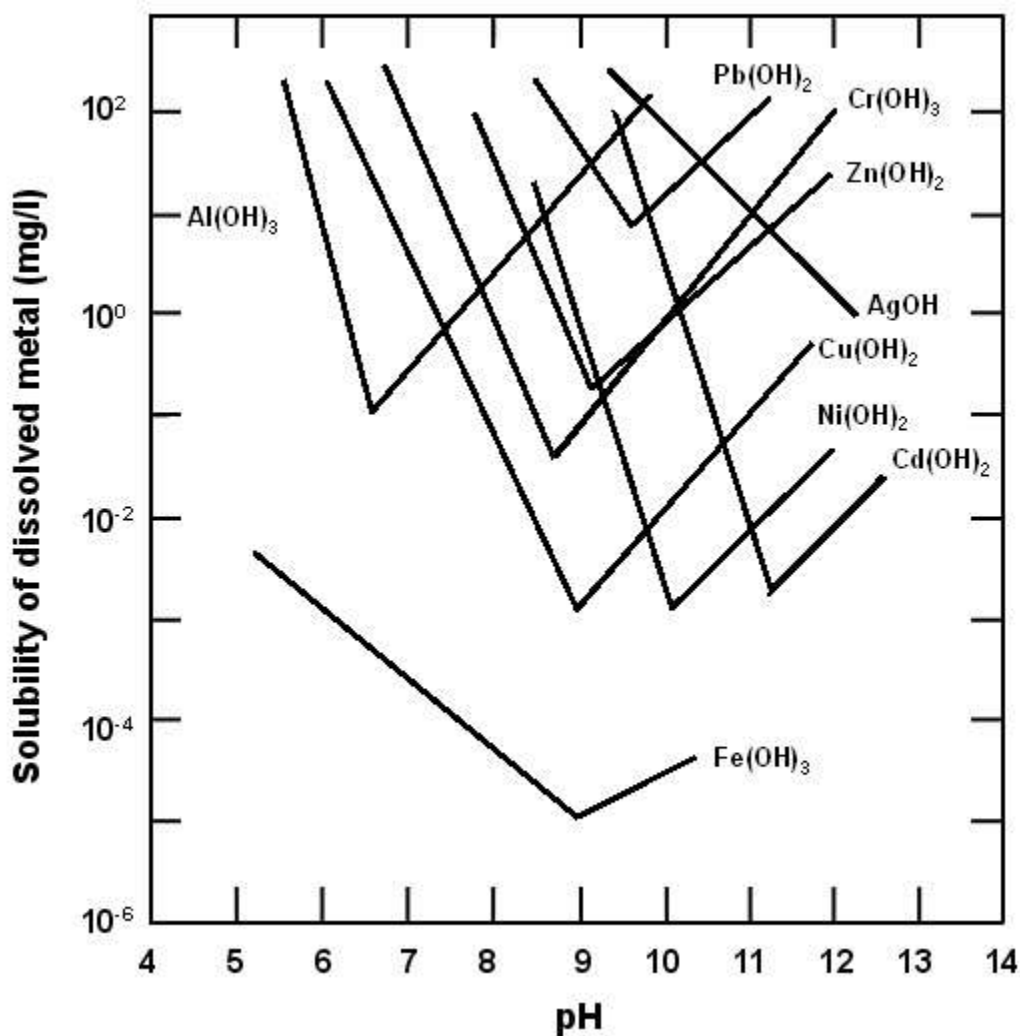
#### **2.13.1.6 Zmniejszenie stanu utlenienia jonów metali**

W niektórych przypadkach konieczne jest zmniejszenie stopnia utlenienia metalu, ponieważ wyższy stopień utlenienia nie może być łatwo poddany flokulacji i wytrącony przez zmianę pH [3, CETS, 2002]. Na przykład, redukcja Cr (VI) przez podsiarczyn sodu:



#### **2.13.1.7 Opady nagromadzenia metalicznego**

Wielowartościowe jony metali są najwygodniej usuwane przez wytrącanie się wodorotlenku, a stężenia poszczególnych metali w ściekach poosadowych znacznie poniżej 1 mg / l są w teorii osiągalne. Ponieważ metale przejściowe są atmosferyczne, istnieje minimalna rozpuszczalność wymagająca dokładnej selekcji pH oraz kontroli (Rysunek 2.44):



**Rysunek 2.44: Zmiana rozpuszczalności rozpuszczonego metalu z pH**

Jednoczesne usuwanie kilku jonów metalu do bardzo niskiego poziomu może wymagać określenia innych wartości pH i sekwencyjności osadzania.

Uzdatnianie określonych strumieni może być preferowane w stosunku do sekwencyjnego dostosowywania pH przerywanego etapami usuwania ciał stałych. pH może wymagać dalszego dostosowania przed odprowadzeniem.

Wytrącone metale mogą być oddzielone przez osadzanie. Istnieją różne rodzaje zbiorników separacyjnych lub osadzających np. [21, Agences de l'Eau de France, et al, 2002, 87, EIPPCB,.]:

- podłużne
- o przepływie radialnym w górę
- laminarne.

solubility of dissolved metal - rozpuszczalność rozpuszczonego metalu



Wykorzystanie anionowego osadzającego środka pomocniczego (koagulant o wysokiej gęstości ładunku jonów, np. jonów żelaza chlorohydrat aluminiowych) lub polielektrolitów może być korzystne przy koagulacji stabilnego nagromadzenia oraz optymalizacji osadzania. Są one również pomocne w kolejnych odwadnianych osadów, patrz punkt 2.13.2.1.

Na niskich poziomów wyładowczych (np. poniżej około 3 mg / l dla cynku), ścieki wymagają polerowania (trzeci stopień oczyszczania) przez filtrację z zastosowaniem piasku, technika mieszana, kartridża lub filtrów ciśnieniowych. Dla zrzutów małych, bezpośrednia filtracja zawiesiny zamiast osadzania może być bardziej efektywna kosztowo.

Odłożony osad lub filtrat będzie zawierać około 5% ciał stałych i jest zazwyczaj dalej koncentrowane poprzez odwadnianie (patrz Sekcja 2.13.2.1).

Dla pozostałych stężeń jonów metali poniżej uzyskanego przez dodanie samego wodorotlenku, nierozpuszczalne sole na bazie siarczków mogą być stosowane w połączeniu z dodatkiem pod wodorotlenku. Ditiokarbaminian (DDC) jest jednym z wielu odpowiednich materiałów, które są zdolne do zmniejszenia stężenia rozpuszczalnych metali przejściowych do poziomu poniżej 0,1 mg / l.

### **2.13.1.8 Środki kompleksujące (maskujące jony, chelatujące)**

Środki maskujące jony, w szczególności EDTA, są ponownie stosowane w coraz większych ilościach w przemyśle wytwarzającym płytki drukowane, aby osiągnąć wysokie specyfikacje, które są wymagane w nowoczesnej technologii obwodów drukowanych [22, Fraunhofer, 2002].

Sukces procesów precypitacji jest zależny od reakcji pomiędzy jonami metali rozpuszczalnych i wodorotlenku. Kompleksy metali przedstawiają problemy, ponieważ wodorotlenki są trudne do uformowania, a obecność środków kompleksujących może być przyczyną awarii w oczyszczalniach ścieków (tj. naruszenie ograniczeń operacyjnych dla metali w ściekach). Strumienie ścieków zawierające cyjanek (który jest środkiem kompleksującym) mogą być łatwo uzdatniane (patrz pkt 2.13.1.10). Inne środki maskujące obecne w wielu detergentach i zastrzeżonych elektrolitach są trudniejsze do zwalczania. Tam, gdzie środki kompleksujące są problemem, precipitacja metalu może być możliwa z zastosowaniem wodorotlenku wapnia w miejsce wodorotlenku sodu lub przez dodanie wapnia lub chlorków magnezu, które preferencyjnie łączą się ze środkiem. Rozległe przed trawienie (> 30 minut) silnymi utleniaczami okazało się być korzystne w zmniejszeniu efektu środków maskujących, ale także utleniło chrom i mangan, które następnie wymagają dalszej redukcji przed precipitacją, gdzie metale te są obecne. Alternatywne organiczne zabiegi usuwania, np. przez aktywny węgiel i niejonowe żywice, przed precipitacją mogą być przyjazne dla środowiska. Mikrobiologiczne utlenianie związków organicznych pozostaje teoretyczną możliwością.

### **2.13.1.9 Materiały azotowe**

Związki zawierające azot, takie jak  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  pochodzą z odtłuszczenia, czyszczenia, powlekania, fosforowania, obróbki cieplnej, niklowania chemicznego, itp. [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002].

#### **Amoniak**

Jeśli odzyskiwanie za pomocą usuwania parą nie jest ekonomiczne, wtedy amoniak może być utleniony za pomocą podchlorynu sodu do azotu i wody. Każdy nadmiar podchlorynu można zmniejszyć za pomocą siarczynu sodu. Amoniak może być również utleniany biologicznie, zwykle w komunalnej oczyszczalni ścieków.

#### **Utlenianie azotynów**

Azotyny mogą być utleniane podchlorynem sodu przy pH 6 z kontrolą wilgotności względnej, zazwyczaj automatyczną. Może być również utleniane nadtlenkiem wodoru do azotanu [113, Austria, 2003]. Azotyny mogą być zredukowane do N<sub>2</sub> za pomocą wodorosiarczyny sodu przy pH 2; w tym przypadku kontrola wilgotności względnej, nie jest możliwa [121, Francja, 2003]. W roztworze kwasowym, azotyn może być łatwo zredukowany do gazu azotowego za pomocą kwasu amidosulfonowego [113, Austria, 2003].

#### **Kwestie środowiskowe**

AOX może być tworzone przy użyciu roztworu podchlorynu [113, Austria, 2003].

#### **2.13.1.10 Cyjanki**

Cyjank (CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) z odtłuszczania metali i powlekania może być utleniony. Najtańszym i najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest podchloryn lub chlor przy wysokim pH, które najpierw utlenia cyjanek do cyjanianu sodu, a po drugie amonu i węglanu po neutralizacji pH (około pH 8,5). Każdy nadmiar podchlorynu można zmniejszyć za pomocą siarczyny sodu. Roztwór podchlorynu sodu lub chlor mogą być stosowane do generowania jonów podchlorynu *in situ* na większych obiektach. Mogą być stosowane inne środki utleniające, takie jak nadtlenek wodoru, z pH zmieniającym się zgodnie ze środkiem utleniającym [113, Austria, 2003] [159, TWG, 2004].

#### **Kwestie środowiskowe**

AOX może być tworzone przy użyciu roztworu podchlorynu lub gazu chloru.

Podczas stosowania roztworu podchlorynu lub gazu chloru, pH pierwszego etapu musi być utrzymywane na wysokim poziomie, aby zapewnić szybkie tempo reakcji oraz aby zapobiec tworzeniu się i uwolnieniu się lotnego chromianu, chlorocyjanu.

#### **2.13.1.11 Siarczek**

Siarczek jest zazwyczaj kontrolowany za pomocą nadwyżki kationów wielowartościowych obecnych w strumieniach ścieków, bez konieczności dalszego uzdatniania. Gdzie występuje w nadmiarze, może być wytrącany jako siarka pierwiastkowa przy utlenianiu nadtlenkiem wodoru lub solą żelaza III.

#### **2.13.1.12 Fluorki**

Fluor powstaje po czyszczeniu, pasywacji, polerowaniu, nakładaniu powłoki, itp., oraz wytrąca się łatwo przy pH powyżej 7. Najniższa rozpuszczalność fluorku wapnia to 15 mg / l przy pH 11,2.

#### **2.13.1.13 Związki fosforanowe**

Związki fosforanowe są wykorzystywane w procesach odtłuszczania, fosforanowania, obróbki cieplnej, rozjaśniania, niklowania chemicznego itp. Choć nie są one zwykle problemem, w razie potrzeby mogą one wymagać kontroli z powodu lokalnych warunków środowiskowych: uwolnienie kilku kilogramów fosforu dziennie może mieć wpływ na rzekę odbierającą, i jej eutrofizacji [121, Francja, 2003], fosforan najdogodniej wytrąca się w postaci fosforanu wodorotlenku wapnia. Rozpuszczalność jest mniejsza niż 5 mg / l przy pH większym niż 10.

#### **2.13.1.14 Inne sole**

Pozostałe jony np. Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> oraz Ca<sup>+</sup> zazwyczaj nie są problemem, ale lokalne warunki środowiskowe mogą wymagać ich usunięcia.

Siarczan można łatwo wytrąca się z siarczanu wapnia; iloczyn rozpuszczalności wynosi 2 g / l, w zależności od stężenia innych jonów.

Stężenie innych jonów może być pożądane, a wymiana jonowa, odwrócona osmoza lub parowanie może być stosowane zarówno przed jedną z innych metod uzdatniania (powyżej) jak i do produkcji koncentratu do usunięcia jako odpad.

### **2.13.1.15 Końcowe oczyszczanie ścieków (polerowanie)**

Jakiegokolwiek technologie uzdatniania ścieków są stosowane, uzdatniana woda będzie zawierać niewielkie ilości obrabianych składników oraz znacznie większą koncentrację bardziej łagodnych materiałów powstających z zastosowanych odczynników uzdatniania. Ścieki mogą być dalej uzdatniane, a przykładami tego są [3, CETS, 2002]:

- drobny (piaskowy) filtr (ok. 5  $\mu\text{m}$ ) w celu usunięcia pozostałych cząsteczek materiału
- podłoże z aktywnego węgla w celu usunięcia materiału organicznego
- chelatujące, głowicowe lub tiolowe podłoże żywiczne wymiany kationowej w celu selektywnego usuwania wielowartościowych jonów.

## **2.13.2 Odpady**

### **2.13.2.1 Odwadnianie osadów**

Ciała stałe usunięte z głównych ścieków poprzez wytrącanie lub filtrację mogą być dalej stężane przez zastosowanie prasy filtracyjnej, prasy pasowej lub centryfugę, aby wytworzyć ciasto dające się zarządzać jako ciało stałe. Obróbka osadu wodorotlenku metalu prasą filtracyjną pod ciśnieniem powyżej 15 barów może zapewnić ostateczne ciasto z 15- 35 % ciał stałych. Ostateczne ciała stałe z anodowania rzadko uzyskują powyżej 25% [118, ESTAL, 2003, Sheasby, 2002 #132].

### **2.13.2.2 Suszenie osadu**

Ciasto filtrowe może być dalej osuszane, aby zmniejszyć zawartość wody.

#### **Kwestie środowiskowe**

Suszenie wymaga 450 kWh energii cieplnej na tonę. Może być stosowane ciepło odpadowe z innych procesów.

Suszenie może wytworzyć odpady pyliste przy zawartości wody mniejszej niż 40%. Obsługa pyłów może spowodować więcej problemów niż ciasto z ciał stałych.

Odnutowano, że suszone osady zawierające pozostałości składników utleniających, takich jak  $\text{H}_2\text{O}_2$ , NaOCl lub nadsiarczan, ulegają podgrzewaniu dzięki reakcjom egzotermicznym przez przechowywanie w dużych workach (worki tonowe) i mogą w końcu ulec spontanicznemu zapłonowi [3, CETS, 2002].

W niektórych przypadkach, suszeniu osadów może być wspomagane przez dalsze przetwarzanie, np. krzepnięcie.

### **2.13.2.3 Odpady płynne**

Niektóre roztwory procesowe będące odpadami mogą być składowane i utylizowane jako odpady w postaci ciekłej, wysłane do recyklingu specjalistycznego lub do odzysku lub unieszkodliwienia jako

odpady niebezpieczne. Przykładami są autokatalityczne roztwory galwaniczne, zużyte substancje wytrawiające i szlamy z anodowania.

#### **2.13.2.4 Inne odpady stałe**

Powierzchniowa obróbka metali i plastików generuje inne odpady przemysłowe. Te zazwyczaj składają się ze zużytych opakowań po surowcach (chemikalia) oraz przybywające mechanizmy i substancje, jak również uszkodzone przyrządy i beczki.

#### **2.13.2.5 Stabilizacja osadów**

W niektórych przypadkach, np., tam gdzie wymagają tego przepisy gospodarki odpadami, osady mogą być stabilizowane [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002], chociaż jest to zazwyczaj wykonywane poza terenem zakładu przez specjalistycznych wykonawców zarządzania odpadami, [89, EIPPCB, ]. Przy krzepnięciu, stosowane są dwa główne rodzaje lepiszcza:

- hydrauliczne, takie jak cementy, popioły lotne z pieców cementowych lub węgla w produkcji energii
- węglowodorowe, takie jak smoły lub bitum (proces wywodzi się z przemysłu jądrowego).

Suszenie osadów może być wymagane przed stabilizacją.

#### **Kwestie środowiskowe**

Ilość odpadów zestalonych spoiwami hydraulicznymi zwiększa objętość 1,5 do 2 razy.

Odpady traktowane spoiwami hydraulicznymi (takimi jak wapno) mogą mieć działanie pucolanowe i wytwarzać właściwości mechaniczne, które z czasem zwiększą stabilność. Jednakże, środki aktywne na powierzchni mogą zakłócić tę reakcję.

#### **2.13.2.6 Waloryzacja odpadów**

Istnieją techniki ponownego zewnętrznego zastosowania lub recyklingu odpadów. Obejmuje to stosowanie osadów jako surowców w rafineriach metali kolorowych oraz regenerację kwasów odpadowych. Są one opisane w Rozdziale 4.17.

#### **2.13.3 Spaliny i inne emisje gazów**

Istnieją dwa powody do zarządzania emisjami gazów w instalacjach do obróbki powierzchniowej [111 ACEA, 2003]:

- gdzie przepisy dotyczące zdrowia i bezpieczeństwa mają zastosowanie do atmosfery pracy w celu ochrony pracowników przed niebezpiecznymi substancjami w miejscu pracy
- atmosfera pracy, która jest wilgotna, kwaśna, zasadowa lub, która zawiera inne chemikalia oraz / lub cząsteczki może powodować korozję materiałów, elementów i substancji, sprzętu oraz struktury budynku. Może to prowadzić do problemów, takich jak pogorszenie surowców, wyrobów gotowych, które stają się skorodowane i są odrzucone, sprzęt uszkodzony, a budynki pogarszają się w szybkim tempie. Wiele instalacji wydziela parę wodną, jak również kwasy, zasady oraz inne zanieczyszczenia gazowe lub aerozole, aby zapobiec tym problemom.

Dodatkowe oczyszczanie spalin może być wymagane do spełnienia wymagań dotyczących wartości emisji.

### 2.13.3.1 Źródła i rodzaje emisji

Emisje przenoszone powietrzem obejmują gazy, opary, mgły oraz cząsteczki [111, ACEA, 2003]. Główne źródła są wyróżnione w całym rozdziale 2 i zawierają usuwanie warstwy (takie jak kąpiele trawiące i usuwające), kąpiele odtłuszczania elektrolitycznego, indywidualne procesy oczyszczania, jak również niektóre procesy drag-out i płukania (szczególnie tam, gdzie płukanie jest podgrzewane oraz/ lub rozpylane). Cząsteczki mogą pochodzić z procesów mechanicznych, takich jak szlifowanie taśmowe oraz polerowanie lub tworzą się z niektórych mgieł zawierających chemikalia, gdzie woda paruje z kropli pozostawiając cząsteczki chemikaliów przenoszone w powietrzu.

Szkodliwe substancje mogą być emitowane do powietrza jako gazy z odpowiednich procesów (np.: NO<sub>x</sub>, HF, HCl), jak również jako aerozole naładowane chemikaliami żrącymi, kwaśnymi lub innymi (np.: roztwór sody kaustycznej, kwas siarkowy, związki chromu (VI), cyjanki), patrz tabela 1.4.

Emisje rozpuszczalników z odtłuszczania lub suszenia powłok organicznych (takich jak galwanizacja lub lakierowanie) są omówione w [90, EIPPCB, ].

### 2.13.3.2 Środki redukcji emisji

Środki mogą zostać podjęte w celu zmniejszenia emisji zanieczyszczeń ze źródeł. Na przykład:

- poruszenie powietrza roztworów procesowych może być zastąpione innymi metodami, takimi jak:
  - rozprowadzania roztworu procesowego za pomocą pompowania
  - mechanizmów poruszających przyrządy technologiczne
- kąpiele nie będące w ciągłym użyciu mogą być przykryte
- dodatki mogą być stosowane, aby zredukować formowanie się aerozoli, takie jak chromowanie. Patrz Sekcje 1.4.4.1 oraz 2.5.3.

### 2.13.3.3 Systemy ekstrakcji

Systemy ekstrakcji mogą być zainstalowane do wychwytywania emisji. Mimo, że niektóre zakłady posiadają urządzenia ekstrakcji ogólnej, umieszczanie krawędziowych lub wargowych urządzeń ekstrakcji przy emitującej kadzi jest powszechną procedurą. Linie mogą być całkowicie zamknięte systemami do ekstrakcji. Systemy transportowe mogą zawierać integralną pokrywę, która jest umieszczona na miejscu za pomocą trawersy.

Ilość spalin złapanych przez odpowietrzanie krawędziowe oraz jakość hamowanych zanieczyszczeń zależy od kilku parametrów:

- wielkości kąpielii
- ciągłego lub przerywanego działania kąpielii
- temperatury kąpielii

- fizyko-chemicznych właściwości określonych chemikaliów
- klasyfikacji i dopuszczalnych wartości stężeń w miejscu pracy
- zastosowanie dodatków do odfuszczenia i / lub unikania emisji do HF, NO<sub>x</sub> oraz Cr (VI)
- inne procedury kontroli emisji
- w pełni zamknięte linie obróbki.

### 2.13.3.4 Uzdatnianie odpadów gazowych

Stosowane są następujące systemy:

- Separatory kropli, które wykorzystują materiał wypełniający, aby zagęszczać aerozole i kropelki. Kondensat jest zazwyczaj uzdatniany w oczyszczalni ścieków.
- Mokre płuczki powietrza wydechowego. Mogą to być:
  - Płuczki opakowania włóknistego z matami z opakowań włóknistych
  - Płuczki podłoża ruchomego ze strefą pakowania mobilnego, zazwyczaj plastikowe kule o niskiej gęstości, które przemieszczają się swobodnie pomiędzy rusztowaniem wspierającym
  - Pakowane płuczki podłoża, zawierające podłoże stałe z materiału pakowniczego o różnych kształtach
  - Płuczka płyty przeciwuderzeniowej
  - Wierze natryskowe.

Woda lub specyficzne roztwory chemiczne są rozpylane na płuczkach mokrych zwykle (ale nie zawsze) w przeciwnym kierunku do przepływu gazu.

Redukcja NO<sub>x</sub> może być osiągnięta przez selektywną redukcję za pomocą związków NH<sub>2</sub>-X (gdzie x = H, CN lub CONH<sub>2</sub>) wstrzykniętych do strumienia gazu. Najczęstszym środkiem redukującym jest amoniak. Istnieją zarówno techniki niekatalityczne (SNCR) jak i katalityczne (SCR).

Techniki te oraz urządzenia są opisane bardziej szczegółowo w dokumencie referencyjnym dotyczącym BAT w systemach uzdatniania/ zarządzania ściekami i spalinami w sektorze chemicznym [87, EIPPCB]

### 2.13.4 Hałas

Załadunek i rozładunek luźnych elementów podczas dostawy na paletach oraz ładowanie do przetwarzania w beczkach może zapewnić nieciagle szczyty. Szlifowanie taśmowe oraz polerowanie generuje stałe poziomy. Oba mogą być powiązane z wewnątrzzakładowymi skutkami dla zdrowia.

Dla bezpieczeństwa i higieny pracy często jest konieczne, aby zainstalować wyciągi powietrza w połączeniu z płuczkami powietrza wywiewanego. Silniki i wentylatory ekstraktorów pracujące na

wysokich obrotach mogą mieć szkodliwy wpływ na budynki znajdujące się poza terenem zakładu.[121, France, 2003].

Inne źródła hałasu obejmują systemy chłodnicze, systemy grzewcze, pojazdy dostawcze, itp. [158, Portugal, 2004]

### **3. AKTUALNE ZUŻYCIĘ ENERGII I MATERIAŁÓW ORAZ POZIOMY EMISJI DLA OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ METALI I TWORZYW SZTUCZNYCH**

#### **3.1 Wprowadzenie – czynniki energetyczne i materiały wejściowe**

Najważniejszymi czynnikami środowiskowymi dla obróbki powierzchniowej jest zużycie energii i wody, efektywne zużycie surowców, emisje substancji zanieczyszczających wodę oraz produkcja odpadów niebezpiecznych. Emisja substancji zanieczyszczających powietrze, ma mniejsze szkodliwe działanie.

Wiele czynników determinuje zużycie surowców jak również emisję zanieczyszczeń do powietrza. Istnieje następująca trudność w produkowaniu porównywalnych statystyk dla obu typów zużycia i emisji w tych instalacjach: prawdopodobnie żadne dwa z 18000 instalacji funkcjonujących w 15 UE Krajów Członkowskich nie są podobne wystarczająco w swoim projekcie i klienci, którzy mogliby być bezpośrednio porównywalni ze sobą na sadzie analogii. Zróżnicowanie możliwości projektu zakładu wynikają z wielu parametrów, zobacz Sekcja 1.2. oraz ogólny wstęp do Rozdziału 2.

Najważniejsze z nich [104, UBA, 2003]:

- materiały wejściowe (np. stal, nieżelazne metale, tworzywa sztuczne, etc.)
- struktura materiału do obróbki (np. małe komponenty, przewody, blachy, małe i duże zwoje, rury, złożone układy)
- technologia transport w obróbce (zawieszki, bębny, zwoje)
- technologia czyszcząca (na bazie wody, zasad, kwasów, czyszczenie elektrochemiczne itp.)
- technologia produkcji metalicznej, jasnej powierzchni (wytrawianie z kwasem chlorowodorowym, kwasem siarkowym, mieszaninami kwasów, etc.)
- nakładanie powłok (np. miedzi, niklu, chromu, cynku, cyny, stopów, kombinacje poszczególnych powłok takich jak platerowanie po malowaniu elektroforetycznym)
- selekcja poszczególnych powłok (chemiczne, elektrolityczne i procesy chemiczne)
- obróbka wtórna (typ chromianowy, inne systemy)
- technologia płukania
- ścieki i technologia oczyszczania spalin

Najlepiej dokonać porównania poziomu zużycia oraz emisji na podstawie miary przepustowości jak "jednostka używana na metr kwadratowy przeprowadzanej obróbki. Umożliwiłoby to dokonanie porównań między poszczególnymi zakładami oraz monitorowania wydajności indywidualnych



zakładów rozważając i wprowadzając w życie zmiany w zakresie samego zakładu. W przypadku obróbki powierzchniowej jako podstawę porównawczą traktuje się obszar, na którym obróbka ma miejsce. Jednakże z uwagi na różniące się rozmiary, kształty i złożoność obrabianego materiału i/lub substratu dokładne wykonanie obliczeń sprawia pewne trudności, poza bardzo typowymi, prostymi przykładami.

W przypadku określania emisji sprawa wydaje się prostsza, ponieważ istnieją określone normy i pomiary. W dużej mierze mamy tu do czynienia z rozwiązaniami „końca rury”. Ustalenie ilości substancji wydzielanych w stosunku do czynników wpływających na przepustowość byłoby najkorzystniejsze, ale również jest trudne.

Żaden z powyższych problemów nie powinien jednak przeszkodzić w ustaleniu punktów odniesienia. Dane dotyczące zużycia np. energii mogą być użyte wewnątrz zakładu do monitorowania poszczególnych instalacji. [112, Assogalvanica, 2003]. Inne kryteria mogą być uzyskane, na podstawie porównań między poszczególnymi zakładami, które mogą być używane na podstawie wewnątrzzakładowej. Wskaźniki wydajności materiałowej są mniej skomplikowane w stosowaniu niż te związane z powierzchnią i dotyczą efektywności ekonomicznej procesu ( zob. Tabela 3.7 i przykłady w Załączniku 8.5.) Mogą one być uzyskane poprzez odjęcie wartości z materiałów emitowanych w odpadów i ścieków z ogólnej ilości danych metalu [127, Oekopol, 2003, UBA, 2004 # 123]. Należy jednak upewnić się czy istnieje analogia w konkretnym porównaniu: mogą istnieć różne źródła materiału w tej samej instalacji, np. rozpuszczanie substratu takiego jak cynk z odlewów kokilowych w wannach procesowych.

Niektóre podstawowe dane zawarte są w niniejszym rozdziale.

Zestaw badań na temat zużycia i emisji metali w dziesięciu zakładach w Niemczech zawarto w Załączniku 8.5.

Dane na temat kluczowych kwestii środowiskowych, takich jak emitowane substancje podane są w opisach procesów w rozdziale 2. Załącznik 8.3.1 zawiera przykłady ograniczeń ustawowych dla różnych procesów i krajów.

## **3.2 Zużycie i emisje - media**

### **3.2.1 Energia**

Źródła energii i zastosowanie opisano w Sekcji 2.12.1

#### **Straty energii pochodzące z obrabianej powierzchni, gdzie zastosowano podgrzewanie roztworów**

Straty energii z powierzchni ogrzewanych roztworów procesowych w odniesieniu do temperatury procesu, są przedstawione w Tabeli 3.1 poniżej. Wynika z niej, że najwyższe straty energii występują na powierzchni roztworu przy ekstrakcji powietrza i mieszanii cieczy.

Ekstrakcja powietrza zwiększa parowanie a tym samym straty energii [3, CETTS, 2002].

Temperatura procesu (°C)	Bez pobudzania cieczy, bez ekstrakcji powietrza (W/m <sup>2</sup> powierzchni zbiornika)	Bez pobudzania cieczy, z ekstrakcją powietrza (W/m <sup>2</sup> powierzchni zbiornika)	Z pobudzeniem cieczy z ekstrakcją powietrza (W/m <sup>2</sup> powierzchni zbiornika)
30	352	559	839
35	530	837	1209
40	757	1196	1677
45	1048	1635	2268
50	1426	2198	3012
55	1922	2910	3949
60	2587	3815	5129
65	3505	4973	6621
70	4824	6469	8521
75	6844	8436	10974
80	10279	11096	14212
85	17386	17386	21188
90	41412	41412	46023

**Tabela 3.1: Straty energii na powierzchni gorących roztworów technologicznych w watach / m<sup>2</sup>**

### 3.2.2 Woda

Woda jest wykorzystywana bezpośrednio do celów płukania lub jako uzupełnienie w recyrkulacyjnych systemach płukania. W znacznie mniejszym stopniu, wymagana jest dla uzupełniania strat wynikających z parowania ze zbiorników procesowych oraz do czyszczenia sprzętu filtracyjnego czy wymiany ciepła. Może być również stosowana w układach chłodzenia. Warto zauważyć, że o ile woda nie zostanie odzyskana i ponownie wykorzystana indziej innym miejscu, to zużyta ilość będzie odprowadzona do oczyszczalni ścieków.

Typowe wykorzystanie wody płuczającej na przykładzie zakładu automatycznego powlekania cynkiem w będnach. [3, CETS,2002]

- Zdolność produkcyjna : 6 beczek / h
- Długość bębna: 1200 mm
- Przepustowość: c. 500 kg / h w zależności od składników
- Elektrolit: cynkowanie w kąpeli kwaśnej 33 g / l cynku
- Etapy powlekania: 5
- zużycie anody cynku 20 - 25 ton / rok
- czas galwanizacji 45 min
- płukanie kaskadowe:
  - po pierwszym etapie czyszczenia: 4 etapy (z powrotnym drag-out (wynoszeniem))
  - po ściekach potrawiennych: 3 etapy

- po odtłuszczeniu elektrolityczne 3 etapy [125, Irlandia, 2003]
- po nakładaniu powłok (wynoszeniem)) 5 etapów (z parowaniem i z powrotnym drag-out)
- po pasywacji 2 etapy
- całkowite zużycie wody płucznej: 600 - 1000 l / h.

Wskaźniki zużycia wody:

- wydzielanie oczyszczonych ścieków 50 l/m<sup>2</sup> obrabianej powierzchni, w tym ścieki o zawartości metalu mniejszej niż 0,1% [8, Nordic-Council, 2002]
- wskaźnik przemysłowy 40 l/m<sup>2</sup> (osobisty kontakt Surface Engineering Association, UK)
- maksymalnie 8 l/m<sup>2</sup> na każdym etapie płukania [121, Francja, 2003] [58, Francja, 2003]. Równie jest to 40 l/m<sup>2</sup> z pięciu etapów płukania . Około 80% francuskich zakładów odpowiada tym danym przy objętości wanień procesowych przekraczającej 10m<sup>3</sup>.

Szczegóły dotyczące obliczeń oraz definicja etapów płukania zawarte są w Sekcji 4.1.3.1. Wytwarzanie PCB stanowi obszerną dziedzinę, w której powyższe dane mogą nie mieć zastosowania. ( zob. Sekcję 3.4.3.1)

### 3.2.3 Zużycie i emisje – materiały

#### 3.2.3.1 Obróbka wstępna – odtłuszczenie

[104, UBA, 2003]

Główne emisje z procesów odtłuszczenia wodne stanowią wody płuczne, oddzielony tłuszcz i odtłuszczające kąpiele. Generowanie ich, jak również środków odtłuszczających zależy od kilku czynników, na które operator ma tylko częściowy wpływ. Trzy czynniki są ważne dla zużycia chemikaliów i odpowiedniej generacji ścieków:

- Stopień zanieczyszczenia przedmiotów
- Trwałość kąpeli odtłuszczającej
- Recykling koncentratów wody płucznej do zbiornika odtłuszczenia

Tabela 3.2 pokazuje duże różnice, które występują w praktyce. Wszystkie przedsiębiorstwa mają podobne metody galwanizacji i stanowią przykłady zakładów stosujących się do obowiązujących zasad.

Przedsiębiorstwo	Wydajność oczyszczenia powierzchni (m <sup>2</sup> /rok)	Zużycie środka czyszczącego (t/rok)	Jednostkowe zużycie (t/100000 m <sup>2</sup> )
1	158000	1.24	0.78
2	200000	12.8	6.4
3	63000	0.13	0.2
4	468000	12.4	2.6
5	66000	7	9.0

**Tabela 3.2. Zużycie chemikaliów odtłuszczenia**

Zasadnicze różnice pokazują, że trudno jest ustawić ogólne wartości zużycia dla tego etapu produkcji.

Wytwarzane są zarówno roztwory nasycone i te, z których oddzielony został tłuszcz. Ilość oddzielonego tłuszczu równa jest ilości tłuszczu wprowadzonego z materiałem do obróbki. Wody płuczne i kąpiele odtłuszczające są usunięte razem poprzez system oczyszczania ścieków. Zakłada się, że wszystkie materiały użyte w roztworach czyszczących trafiają do oczyszczalni ścieków.

### 3.2.3.2 Proces trawienia

Istnieją znaczne różnice w danych dotyczących zużycia kwasów w procesie trawienia., patrz Tabela 3.3. [104, UBA, 2003]

Przedsiębiorstwo	Wydajność powlekania powierzchni (m <sup>2</sup> /rok)	Zużycie kwasu (typ i moc kwasu nie jest znana) (t / rok)	Zużycie kwasu t/100000 m <sup>2</sup>
1	158000	24	15
2	200000	202	101
3	63000	21	33
4	468000	150	32
5	6000	1.3	2

**Tabela 3.3. Zużycie środka do wytrawiania**

W Danii, standardowe zużycie wynosi 5000 kg (96%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100000 m<sup>2</sup>. [73,BSTSA,] (5t/100000 m<sup>2</sup>, w porównaniu z tabelą 3.3).

Dane w tabeli 3.4 pokazują metal rozpuszczony z substratu w wyniku trawienia i odprowadzany (procent podzielić przez ilość obrabianego metalu)

Proces	Poziom emisji (%)
Wytrawianie miedzi (miedzi i stopów)	0.013
Wytrawianie Cynku (cynku i stopów)	0.045
Wytrawianie stali nierdzewnej (18% Cr i 10% Ni)	0.12
Wytrawianie miedziowanej płytki drukowanej	10
Odmywanie cynowo-ołowiowe	15
Wytrawianie aluminium	2

**Tabela 3.4. Straty metalu z trawienia i procesów z nim związanych**

[51, France, 2003]

### 3.2.3.3 Płukanie

Patrz Sekcję 3.2.2, powyżej, oraz Sekcje 4.7.9 oraz 4.7.10.

### 3.2.3.4 Podstawowe zabiegi powierzchniowe

Obejmują one nie tylko materiały zużyte, ale również chemikalia procesowe (np. kwas nieorganiczny, zasady i sole) i dodatki własne (np. rozjaśniacze, metale anodowe oraz chemikalia do uzdatniania ścieków). Straty materiałów są głównie spowodowane drag-out'em, ale wycieki i przecieki z

czyszczenia i konserwacji (szczególnie urządzeń filtrujących), choć małe, są istotnymi współczynnikami.

### Procesy powlekania (osadzanie)

Francuska spółki wodne określiły emisje zanieczyszczeń dla zastosowań głównych w obróbce powierzchniowej. Wartości te są szacowane bez brania pod uwagę jakichkolwiek technik redukcji lub recyklingu zanieczyszczeń. Niektóre z nich mogą być przecenione, zwłaszcza w odniesieniu do przemysłu płytek obwodów drukowanych [51, France, 2003].

Dane wykazują uwalniany metal, jako procent metali wykorzystywanych w procesie (anody, sole, itp.).

Proces	Poziom emisji (%)
Nikiel (elektrolityczny)	19
Nikiel (autokatalityczny / chemiczny)	45
Nikiel (fosforanowanie)	55
Miedź (elektrolityczna)	9
Miedź (autokatalityczna / chemiczna)	16
Cynkowanie zanurzeniowe na gorąco (nie uwzględnione w niniejszym dokumencie BREF)	6
Cynku (fosforanowanie)	32
Kadm (galwanizacja)	8
Chrom (twardy)	40
Chrom (dekoracyjny)	52

**Tabela 3.5: Straty metalu z procesów powlekania**

[51, France, 2003]

Istnieją podobne różnice w wartościach zużycia elektrolitu przy cynkowaniu elektrolitycznym. [104, UBA, 2003] (ważne jest, aby określić rodzaj kąpieli cynkowej. [73, BSTSA,])

Przedsiębiorstwo	Wydajność powlekania powierzchni (m <sup>2</sup> /rok)	Zużycie elektrolitu (t/rok)	Jednostkowe zużycie elektrolitu (t/100000 m <sup>2</sup> )
1	158000	38	24
2	200000	160	80
3	63000	6	9.5
4	468000	90	19.2
5	66000	15.3	23

**Tabela 3.6: Szczegółowej zużycie elektrolitu**

W Danii, zużycie metalu dla gorącej kąpieli w kwasie cynkowym jest oszacowane na 1500 kg Zn/100000 m<sup>2</sup>, jeśli stosowane jest odzyskanie drag-out (1.5t Zn/100000m<sup>2</sup>).

Instalacja	Metal	Nakład metalu	Metal w odpadach	Metal w ściekach	Wydajność metalu
I	Zn kg/yr	4520	770	15	82.63
	Zn %	100	17.04	0.33	

II	Zn kg/yr	10000	1830	0.75	81.69
	Zn %	100	18.30	0.01	
III	Zn kg/yr	12500	2630	3.9	78.93
	Zn %	100	21.04	0.03	
IV	Zn kg/yr	25200	4620	32	81.54
	Zn %	100	18.33	0.13	

**Tabela 3.7 Kryteria wydajności dla różnych instalacji cynkowania Oekopol: wyciąg z bazy danych instalacji 2003r. [127, Oekopol, 2003]**

### Nikiel autokatalityczny

Istnieje wiele procesów autokatalitycznego niklowania z różnymi zawartościami fosforu, a każdy z inną żywotnością w kategoriach celów średniookresowych. Ilość niklu w litrze wynosi około 6 g. Przy 8 MTO, pokrycie do 5 g/l skutkuje zużyciem niklu rzędu 49 g oraz powstaniem 5 g osadu w zużytym roztworze. Odpady niklu mogą być zmniejszone przez elektrolizę membranową, a reszta zużytego roztworu może być zmniejszona do około 3 g / l przy użyciu katod stalowych. Obecne procesy są testowane przy MTO 15 – 20. MTO wynoszące 4 nie jest niczym niezwykłym i ma znacznie mniejszą wydajność. To sprawia, że obliczanie % efektywności uniwersalnej jest bardzo trudne (kontakt osobisty, CETS VOM).

### Chromowanie sześciowartościowe

Załącznik 8.6 przedstawia szczegóły typowej małej linii chromu dekoracyjnego, z płukaniem eko ( patrz Sekcja 4.7.4) oraz dwiema płukankami o przepływie wstecznym (bez możliwości powrotu do eko-płukania). Efektywność materiału została określona na poziomie 52%. Bez płukania eko, spadłoby to do poziomu 20 – 30 % (Collini, GmbH).

### Fosforowanie

Tabela 3.8 przedstawia efektywność wychwytywania metali w zastosowanej warstwie fosforanu oraz straty z typowego nowoczesnego systemu tri-metal dla zapobiegania korozji, takich jak te stosowane w przemyśle motoryzacyjnym. Efektywność niklu może znajdować się w zakresie od 8 – 16%.

	Zn %	Ni %	Mn %
Warunki procesu			
pH Procesu	1.3 to 1.7		
Rozpuszczalność fosforanu metalu	95	98	96
Dystrybucja metali w typowym systemie fosforowania			
Efektywność absorpcji metalu w fosforanowej warstwie korozyjnej	40	8	21
Metal w ściekach	7	55	25
Metal w osadzie fosforanowym	53	37	54

**Tabela 3.8 Efektywności fosforowania i straty w przemyśle motoryzacyjnym [163, Gock and Schlmroszyk, 2004]**

Produkcja osadów jest nieunikniona z substratami o tym pH, przy punkcie widzenia w przemyśle, że więcej roztopionego Fe oznacza lepsze pokrycie. Fosforanowanie na cynku nie daje prawie żadnego osadu, a na aluminium daje ogromne ilości kriolitu ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

Współczesne standardowe linie lakiernicze (przez ostatnie 10 – 15 lat) wykorzystują płukanie przeciwprądowe, zazwyczaj z 2 lub 3 etapami. Technika ta jest odpowiedzialna za masowe oszczędności wody w wielu firmach. Płukanki mogą być podane z powrotem, ale kiedy wliczy się środki chemiczne generalnie jest zbyt dużo płynu.

Były próby skoncentrowania wody płucznej z wykorzystaniem technik membranowych, takich jak odwrócona osmoza lub elektrodializa. Jednakże, powodują one powstawanie problemu z kontrolą pH oraz wytrącaniem fosforanów, mimo że może być dodane  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Elektrodializa była testowana na dużych liniach, ale okazała się niepowodzeniem, ponieważ proces kontroli rozwiązania jest szybko tracony z powodu skomplikowanej kinetyki rozwiązania. [164, Wittel, 2004]

## Wnioski

Dane w Tabeli 3.9 dotyczące przemysłu przedstawiają niską wydajność materiału, za wyjątkiem gdzie czynniki finansowe (takie jak na złoto, srebro) lub środowiskowe naciski regulacyjne (takie jak w przypadku kadmu) są najważniejsze. [3, CETS, 2002].

W tych przypadkach, większa efektywność może być osiągnięta poprzez zredukowanie przeróbek i zastosowanie technik dla drag out'u oraz odzysku materiałów, a wiele z tych technik może zostać zastosowana w innych procesach (ogólnie, patrz Sekcje 4.1.2., 4.6, 4.7 oraz 4.12).

Dane wydajności materiałowej dla nowoczesnych instalacji cynkowania różnią się głównie postacią przedmiotów oraz stosowaną technologią transportu.

Proces	Wydajność % [29, EA, 2001-3]	Wydajność % [3, CETS, 2002]	Komentarze do danych
Cynkowanie (wszystkie procesy)	90 95 dla powlekania spiralnego [119, Eurofer, 2003]	70 - 80	70% jest prawdopodobne z pasywacją (gdy Zn jest rozpuszczony w kwasie chromianowym), 80% bez pasywacji
Niklowanie (zamknięta pętla)	95	(bez recykulacji) 80 - 85 (z recykulacją) 95	
Automatyczne niklowanie	95 (wyluczając straty zużytych roztworów)	95(wyluczając zużyte kąpiele)	Jest to bardzo zróżnicowane w zależności od rodzaju procesu, specyfikacji i MTO do spełnienia oraz jest bardzo trudne do zdefiniowania (patrz punkt 2.5.8 i komentarze w tej sekcji)
Miedziowanie (proces cyjankowy)	95	80	
Cyna i stopy cyny	95	95	
Chromowanie (zamknięta pętla)	95	96 15 (bez recykulacji)	Niska sprawność (25 - 30%) bez potwierdzonego odzysku (załącznik 8.6))
Powlekanie metali szlachetnych	98	98	
Kadm	99	99	

Fosforanowanie	90		Zn 40 %, Ni 8 -16 %, Mn 21 % to typowe osiągane wartości i brak jest danych opisujących techniki odpowiadające za szeroki zakres między kolumną 2 i Tabelą 3,8
Anodowanie	90		
Pigment galwaniczny (tzn. elektropowlekanie)		98	

**Tabela 3.9: Efektywność procesu w odniesieniu do materiałów nakładowych**

### 3.3 Ogólne emisje

#### 3.3.1 Ścieki

##### Ogólnie

Przeanalizowano informacje na temat utylizacji ścieków z kilku źródeł.

Źródło	Typ danych	Typ próbki
ACEA	Odpady z fosforanowania z trzech instalacji z zakładów samochodowych	Zgodnie z miejscowym prawem, tj. niemieckim lub brytyjskim
CETS Holandia	Jedna instalacja: przegląd danych z trzech lat	Codzienne odpady
Finlandia	Dwie instalacje badane pod kątem fosforanu	
Francja	Przegląd niezapowiedzianych badań próbek z lat 2002-2003 dla więcej niż dziesięciu instalacji powierzchniowych przedstawiający zakres działań BREF.	Codzienne odpady
Niemcy	Pobrano 419 próbek	Zgodnie z przepisami niemieckimi dotyczącymi pobierania próbek
Holandia	Jedna instalacja	Próbki miejscowo w przeciągu jednego roku
Rada Nordycka	Podsumowanie danych z badań szacunkowych BAT	
Szwecja	Doroczne raporty analityczne dla dziesięciu instalacji, zarówno kontraktowych, jak i własnych	Codzienne i comiesięczne odpady, proporcjonalnie do przepływu
Wielka Brytania	Przegląd 30 aplikacji IPPC	Głównie próbki miejscowe

**Tabela 3.10: Źródła danych i rodzaje utylizacji ścieków**

Poniżej omówiono dokładniej poszczególne źródła. Podsumowanie danych znajduje się na końcu podsekcji, a także w Tabeli 3.20. Obejmuje to pochodzenie zakresów emisji powiązanych z potencjalnymi BAT.



Dane obejmują głównie wartość emisji danej substancji oraz wykryte zakresy. Istnieje wiele przykładów znacznego przekroczenia norm. Niemniej przy badaniu instalacji istotne jest również zbadanie całkowitej produkcji odpadów w ciągu dnia (lub przez inny okres, np. rok). W niektórych przypadkach można ustalić powiązanie nienaturalnie dużych emisji z względnie niewielkim obciążeniem. Można też ustalić, że obciążenie nie zmienia się znacząco, nawet w przypadku dużych odchyień od normalnej wartości emisji.

Jak wskazują źródła (powyżej) istnieje duże zróżnicowanie jeśli chodzi o źródło i rodzaj danych, rodzaj próbki oraz typ badania. Analiza danych (poniżej) wykazuje:

- niektóre dane zostały już podsumowane, niektóre nie. Nie można wyciągnąć ogólnych wniosków na temat rzetelności, powtarzalności i dokładności danych, jak również przerw
- bardzo mało informacji odnośnie możliwości błędów w udostępnionych danych
- nie podano różnic dla każdej instalacji (łącznie z potencjalnymi wykorzystanymi BAT) dla:
  - rozmiaru i przepustowości
  - układu linii produkcyjnych
  - zanurzania i innych technik kontrolowania procesów
  - chemikaliów
  - utylizacji ścieków
- nie ma danych odnośnie:
  - wieku instalacji lub istotnych procesów
  - procenta pełnej wydajności każdego procesu produkcji
  - wydajności i względnego wkładu dla miejsc z więcej niż jednym procesem produkcji
  - lokalizacji i miejscowych warunków środowiska (poza poniższymi informacjami ACEA na temat utylizacji do ścieku publicznego oraz utylizacji odpadów zawierających fosforan i aluminium do ścieku publicznego w Szwecji).

## ACEA

ACEA przedstawiła dane z trzech fabryk wykorzystujących fosforan (przed lakierowaniem), uwzględnione w Tabeli 3.11. Próbki pobrano zgodnie z miejscowymi przepisami (niemieckimi i brytyjskimi). Odpady z działań na powierzchni w tych dużych fabrykach połączone są ze ściekami z innych źródeł: zwrócono uwagę na podane rozcieńczenie. ACEA podaje, że odpady z tych fabryk utylizowane są do ścieku publicznego (PS), a dane wartości uwzględniają miejscowe warunki środowiska, łącznie z obróbką w miejskiej oczyszczalni ścieków. Ponadto, podaje ona też, że dla produkowanych ścieków istotne są zawiesiny, nie osady. Osady wykorzystywane są wewnętrznie do kontroli procesów operatora.

<b>Nikiel</b>	<b>PS mg/l 0,99</b>	<b>Rodzaj próbki (np. miejscowa lub co 2 godziny lub codzienne odpady), rozcieńczenie oraz rodzaje ścieków niezawierające PO<sub>4</sub> znajdujące się w próbce</b> Proces seryjny WWT więc próbki seryjne. Rozcieńczenie minimalne, około 5% to ścieki nie-STM.
<b>COD</b>	<b>600-1400 (fabryka 1) lub 200 (fabryka 4)</b>	Próbki złożone, pobrane po obróbce w oczyszczalni ścieków, więc rozcieńczone w wyniku procesów nie-STM, powstały zakres to 600-1400mg/l (fabryka 1). Próbki pobrane miejscowo w 2002 (dla fabryki 3) to aż 1100mg/l. Pobrano próbki z procesu seryjnego WWT w fabryce 4, z wynikiem 2000mg/l.
<b>HC całość</b>	Szacunkowy skład: <b>2,7-20; średnio 8 (fabryka 3)</b>	Dane to olej/smar przedstawiony jako materia nie-lotna wyodrębniona z benzyny lakierniczej 40/60. Próbki miejscowe średnio 24mg/l (zakres 8-61)

	<b>22,5 (fabryka 4)</b>	Podobnie, dane dotyczące oleju i smaru dla fabryki 4 = 22,5mg/l (określone poprzez zakwaszenie i wyodrębnienie tetra chloroetylenem. Próbki przechodzą przez kolumny zawierające florisil i siarczan magnezu, a powstałe ekstrakty liczone są dzięki zastosowaniu Spektroskopii fourierowskiej).
<b>VOX</b>	<b>0,3</b>	Średnie wartości roczne obliczone na podstawie badań losowych. Próbki pobrane przy ujściu odpadów do rzeki, więc stężenie zmniejszone w wyniku rozcieńczenia z innych źródeł. Władze dokonują obliczeń na podstawie czynnika rozcieńczenia 10, który po zastosowaniu dał wynik 0,3mg/l (fabryka 5).
<b>Osady</b>	<b>30-100</b>	Złożone próbki po obróbce w oczyszczalni ścieków, więc rozcieńczone w wyniku procesów nie-STM (1).

**Tabela 3.11: Wartości emisji wg ACEA dla fabryk stosujących fosforan**

### **CETS Holandia**

CETS Holandia (VOM) dysponuje danymi odpowiednimi dla dużej instalacji galwanicznej razem z elektroplaterowaniem i bezprądowym. Zakres wartości emisyjnych podano w Tabeli 3.11. Dane dotyczą całkowitej ilości metali jak również obejmują okres kilku lat. Przepływ procesu został podzielony na pół (w przybliżeniu), z wprowadzeniem dodatkowego płukania kaskadowego i zmianę jednej linii powlekania w bębnach na bezprądowy nikiel.

Poniżej dane z Niemiec.

	<b>Roczny przepływ w m<sup>3</sup></b>	<b>Roczny ładunek metalu k/rok*</b>	<b>Średni dzienny ładunek</b>	<b>Komentarz</b>
1997-1999	9032	20	0,084	
1998	9244	12,5	0,053	
2000	10233	26	0,109	Zmiany w procesie płukania i innych wdrożonych procesach
2002	5607	14,5	0,052	Wyjątkowo niski wkład z powodu ekonomicznej sytuacji sektora
2003	5881	10,5	0,042	
Metale: Cr, Cu, Ni, Zn, Sn, Pb, 238 pracujących dni w roku				

### **3.12. CETS Holandia (VOM) Dane dotyczące przepływu i ładunku dla galwanizatora umownego**

#### **Finlandia**

Podano zakresy emisji fosforanów dla dwóch fińskich zakładów referencyjnych w oparciu o przeciętne dzienne próby kompozytowe dla instalacji wykorzystujących potencjał BAT do uzdatniania fosforatu (patrz Sekcja 4.16. 8.2)

	Zakład referencyjny 1	Zakład referencyjny 2
Proces	Pierwszy etap: Oddzielne opady z Ca (OH) <sub>2</sub> dla ścieków pochodzących z fosforanowania (10 m <sup>3</sup> / h). Drugi etap: Oczyszczanie pozostałości z pierwszego etapu wraz z innymi wodami ściekowymi (5 m <sup>3</sup> / h) z instalacji obróbki powierzchniowej. Obejmuje to opady wodorotlenku i filtrowania przez piasek i po obu zabiegów ścieki są odprowadzane do kanalizacji publicznej	Ścieki pochodzące z zakładów anodowania uzdatniane są przez wytrącanie
Odprowadzane do:	Połączone przepływy odprowadzane do sieci kanalizacyjnej (PS)	Odprowadzone do wód powierzchniowych (SW)
Zakresy	0.4 - 2.5 mg/l całkowitego fosforu	0.03 - 0.41 mg/l całkowitego fosforu
Proponowany zakres		0.5 - 4.0 mg/l całkowitego fosforu

**Tabela 3.13: Wartości fińskich wartości emisji**

### Francja

We Francji, od wielu lat polityką narodową było odprowadzanie ścieków z instalacji uzdatniania powierzchniowego do wody powierzchniowej po całkowitym uzdatnianiu na miejscu. Odprowadzanie do komunalnej oczyszczalni ścieków jest jedynie brane pod uwagę po dokładnej analizie obejmującej badania biodegradacji oraz musi osiągnąć dodatkową redukcję zanieczyszczeń [121, France, 2003].

Francja oceniała dzienne próbki kompozytowe z niezapowiedzianego (niespodziewanego) pobierania próbek podczas lat 2002 do 2003. Dokonano ich dla ponad dziesięciu instalacji uzdatniania powierzchniowego, aby zaprezentować zakres działań w tym BREF'ie. Podsumowane dane są przedstawione w Tabeli 3.20.

### Niemcy

Obecnie w Niemczech około 94% przemysłów zajmujących się obróbką powierzchniową ścieków odprowadza swoje ścieki do lokalnych systemów kanalizacyjnych. [104, UBA, 2003] Wymagane jest podczyszczanie w instalacji przed odprowadzeniem. W przypadku fizyko-chemicznej obróbki wstępnej toksyczne aniony (takiej jak cyjanek) w ściekach są niszczone, a metale ciężkie są usuwane zgodnie z wymaganymi normami. Dalsze uzdatnianie następuje w lokalnej biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych. Używając najnowocześniejszych technik płukania oszczędzających wodę oraz wieloetapowych oczyszczalni ścieków, zarówno ilość ścieków jak i stężenie zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach może być zminimalizowana. Ładunek zanieczyszczeń pochodzących z obróbki powierzchni do wód jest niewielki, jak wskazuje tabela 3.14 i plany referencyjne w Załączniku 8.5:

Zakład	Powleczona powierzchnia m <sup>2</sup> /rok	Zużycie cynku Kg/rok	Zużycie chromu kg/rok	Jednostkowe Zużycie cynku kg/100000 m <sup>2</sup>	Jednostkowe zużycie chromu kg/100000 m <sup>2</sup>
I	63000	3036	0.910	4600	1370
II	15000	3900	1120	2470	0.709

Tabela 3.14: Ładunki metali ciężkich z instalacji galwanizacyjnych do miejskich sieci kanalizacyjnych [104, UBA, 2003]

Niemcy przekazały dane na temat dziewięciu zakładów referencyjnych (patrz Załącznik 8.5). Tabela 3.15 przedstawia odsetek metalu wejściowego, który jest zrzucany z każdego zakładu referencyjnego po procesie oczyszczania ścieków (zestawy danych nie jest kompletny dla wszystkich zakładów).

Zakład referencyjny	Chrom %	Miedź %	Nikiel %	Cynk %	Ogół odprowadzanych metali jako % nakładu
A		0.05	0.05		0.05
C	0.032	0.14	0.00S		0.02
D	Niewystarczające dane				
E				0.007	0.007
F	0.05 (szacowane)			0.00S	0.01
G				0.037	0.037
H				0.015	0.015
K	Brak emisji				
L				0.002	0.002
Zakresy	0.32 - 0.4S	0.05 - 0.14	0.00S - 0.05	0.002 - 0.037	0.002 - 0.037

**Tabela 3.15: Niemieckie zakłady referencyjne w Załączniku 8.5: Odsetek metali wejściowych odprowadzanych w ściekach**

Dane te szeroko pokazują wydzielanie metalu do ścieków jako procent wkładu metalu od 0,002 do 0,037 %. Poziomy te są znacznie niższe niż wartość norweska (patrz poniżej). Dokładne szczegóły nie są znane, ale oczyszczalnie ścieków mogą być zoptymalizowane dla jednego z metali, jak cynk czy nikiel, podobnie jak w dwóch przypadkach, gdy więcej niż jeden metal jest stosowany, najrzadziej używany metal jest najmniej efektywny do odzysku lub usunięcia (patrz także CETS Holandia).

Niemcy dostarczyły 429 szczegółów dotyczących próbek pobranych z zrzutów ścieków. Próbkę zostały pobrane zgodnie z niemieckimi przepisami dotyczącymi pobierania próbek. Dane te zestawiono w tabeli 3.16.

	Cr całkowity mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l	CN wolny mg/l
Ilość zgłoszonych próbek dla metalu	398	419	399	419	116
Maksimum mg/l	0.5	0.6	0.7	1.9	0.11
Minimum mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.05
Mediana mg/l	0.125	0.2	0.2	0.8	0.04
Średnio mg/l	0.181	0.207	0.215	0.972	0.046
Odchylenie standardowe (SD)	0.109	0.123	0.116	0.368	0.024
95 % przedziału ufności (1.96SD)	0.214	0.241	0.227	0.721	0.047
Maksymalna wartość dla 95 % ufności	0.395	0.448	0.442	1.693	0.093
99 % przedziału ufności (3.29SD)	0.359	0.405	0.382	1.211	0.079

Maksymalna wartość dla 99 % ufności	0.54	0.612	0.597	2.183	0.125
Uwaga: obliczone za pomocą programu Excel i przy założeniu, że wartości przeciętne równają się wartości średniej.					

**Tabela 3.16: Podsumowanie danych z niemieckich próbek ścieków uzdatniania powierzchniowego UBA**

Z tych danych można stwierdzić, że średnie wartości znajdują się na ogół znacznie poniżej połowy podanej przez uśrednienie dwóch skrajnych zakresów: wyjątkiem jest cynk. To sugeruje, że jest nierówny rozkład. Ważne jest, aby pamiętać, że rzeczywista średnia i mediana odprowadzania, jako wartości chwilowej lub obciążenia, w większości przypadków leży znacznie poniżej teoretycznego punktu średniego pomiędzy wartościami zakresu. 95% i 99% wartości ufności wykazuje wartość ustanowioną tak, aby pokrywać odpowiednio 95% i 99% wartości zakresu. Na przykład, dla cynku, wartość 2,183 mg / l obejmuje pełny przewidywany zakres wartości z 99% zaufaniem, a dla chromu wynosi ona 0,54 mg / l.

### Holandia

Dane przedstawione w tabeli 3.17 odnoszą się do 312 próbek punktowych z jednej fabryki na rok 2003. Firma specjalizuje się w twardym anodowaniu, chemicznym niklowaniu, posrebrzaniu, cynkowaniu, jak również innych wykończeniach. Wartości średnie są bardzo niskie, a wartości mediany często wynoszą zero. Standardowe odstępstwa są znacząco większe od średnich. Co ciekawe, maksymalny zakres dla niklu oraz 99% poziom zaufania są takie same jak wartość dopuszczalna. Maksimum oraz 99 % wartość zaufania dla aluminium są również zbliżone do wartości dopuszczalnej. Wartości dla chromu nie są aż tak zbliżone, ale w tym zestawie, dane pokazują, że średnio 0,127 mg / l (co jest znowu niskie) oraz zgodność 99% mogą być osiągnięte przy 1,059 mg / l.

	Al	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Dzienna objętość
Graniczne wartości Jednostek	20 mg/l	mg/l	0.7 mg/l	1.5 mg/l	1.5 mg/l	1.5 mg/l	15 m <sup>3</sup>
Próbek na znaczniki (maksymalnie 312)	303	302	302	302	302	303	312
Max	19.500	0.070	0.358	0.245	1.500	1.500	81
Min	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
Median	1.958	0.000	0.000	0.000	0.020	0.174	26.5
Średnio	3.165	0.003	0.004	0.011	0.127	0.323	26
Standardowe odchylenie	3.553	0.011	0.026	0.035	0.238	0.386	19.64
95 % poziom ufności	10.264	0.022	0.025	0.067	0.585	1.274	55.45
99 % poziom ufności	19.122	0.067	0.069	0.181	1.059	1.500	72

**Tabela 3.17: Dane zbiorcze dla próbek ścieków zakładu w Holandii**

**Uwaga: oblicza się przy zastosowaniu programu Excel i zakładając, że wartość przeciętna równa się średniej.**

### Rada Nordycka

W krajach skandynawskich, badanie instalacji stosujących dobre praktyki uzyskało liczbę wzorcową zrzutu uzdatnianych ścieków wynoszących 50 l /m<sup>2</sup> powierzchni obrabianej przy ściekach zawierających mniej niż 0,1 % zastosowanego metalu [8, Nordic-Council, 2002].

## Szwecja

Polityka Szwecji jest podobna jak we Francji: instalacje oczyszczania powierzchniowego uzdatniają swoje ścieki dla odprowadzania do wody powierzchniowej. Wyjątkami są ścieki bogate w aluminium i fosforany, które są zazwyczaj wymagane dla odprowadzenia do miejskiej oczyszczalni ścieków. Kontrola regulacyjna jest oparta na obciążeniu rocznym, przy wartościach orientacyjnych dla dopuszczalnych wartości emisji. Są one oparte na dziennych i miesięcznych przepływach - kompozyty proporcjonalne.

Surowe dane zostały dostarczone dla dziewięciu instalacji. Są one zakresem instalacji kontraktowych i wewnątrzzakładowych oraz o typowym rozmiarze dla sektora: zazwyczaj dwie lub trzy linie produkcyjne i od 25 do 100 m<sup>3</sup> zrzutów dziennie. Próbkę odnosiły się do dziennych lub miesięcznych średnich, zgodnie z priorytetem dla kontroli: codzienne próbki dla substancji takich jak cyjanki, gdzie wpływ jest natychmiastowy, a miesięczny, gdzie obciążenie było bardziej istotne. Dane są podsumowane w Tabeli 3.18. Badając dane, których maksima zostały znalezione, można obliczyć dzienną porcję na podstawie średnich przepływów (poszczególne codzienne przepływy nie były dostępne). Dla aluminium, kolejna najwyższa wartość została również podana, aby pokazać oddalony charakter najwyższych wartości. Wszystkie one oznaczają, że codzienne obciążenie jest stosunkowo niewielkie, oraz że wysokiej wartości od czasu do czasu nie mają ogromnego wpływu na roczną liczbę obciążenia (lub średnie codzienne obciążenie). Sugeruje to, że średnia (przeciętna) oraz mediana odnoszące się do tych danych znajdowałyby się znacznie poniżej wartości będącej w połowie drogi pomiędzy zakresem maksimum i zakresem minimum, jak w przypadku danych z Niemiec i Holandii.

Zakresy dla próbek dziennych i miesięcznych są zazwyczaj podobne i w większości przypadków zostały połączone w jeden zakres. Zakresy dla zrzutów wód powierzchniowych i zrzutów ścieków kanalizacji publicznej do oczyszczalni ścieków zostały również połączone tam, gdzie różnica jest mało praktyczna: zostały one oddzielone tam, gdzie istnieje znaczna różnica oraz aluminium, jeżeli istnieją podstawy do rozważenia zakresów oddzielnie.

Znacznik(i) szwedzkie zalecane wartości graniczne)	Woda powierzchniowa (SW)		Kanalizacja Miejska		Połączony zakres	Nakład (kg) dziennie związany z najwyższą wartością emisji
	Codzienna próbka złożona	Miesięczna próbka złożona	Codzienna próbka złożona	Miesięczna próbka złożona		
Ag mg/l (0.1)	3.013-0.019	-	-	-	0.013 - 0.019	-
Al mg/l	-	<0.2 - 75	17 - 120	<0.002 - 230	SW <0.2 - 75 (następna najwyższa 0.67) PS <0.002 - 230	SW 0.291 ( następna najwyższa 0.001) PS 0.341
CN wolny mg/l (0.1)	<0.01 - 0.17	-	-	-	<0.01 - 0.17	
CN całkowity mg/l (1.0)	<0.01 - 0.26	-	-	-	<0.01 - 0.26	
Cr VI mg/l (0.1)	<0.01 - 0.18	-	<0.02 - 0.11	<0.02 - 0.02	<0.1 - 0.18	0.0005
Cr całkowity mg/l (0.05)	-	<0.01 - 1.5	-	<0.01 - 0.28	<0.01 - 1.5	0.008
Cu mg/l (0.05)	-	<0.01 - 0.8	-	-	<0.01 - 0.8	0.063
Fe mg/l	-	0.06 - 1.2	0.08 - 1.5	-	0.06 - 1.5	0.071
Ni mg/l (0.05)	-	<0.03 - 2.1	-	<0.04 - 0.31	<0.03 - 2.1	0.046
Fosforany jak P <sub>04</sub> mg/l	0.11 - 2.6	1.1 - 20	-	0.02 - 5.1	0.11 - 20	0.017
Pb mg/l (0.05)	-	<0.05 - <0.1	-	-	<0.05 - <0.1	
Sn mg/l (1.0)	-	0.2 - 30	-	-	0.2 - 30 ( następna najwyższa 2.4)	0.002

Zn mg/l (0.05 - 2.0)	-	0.01 - 1.3	-	<0.01 - 0.62	0.01 - 1.3	0.025
COD mg/l	110 - 240	-	-	-	110 - 240	
Całkowity ekstrahowany materiał alifatyczny mg/l	<1 - 15	-	-	-	<1 - 15 <1 - 32	
Całkowity ekstrahowany materiał alifatyczny mg/l	<1 - 32	-	-	-	Zakres dla całkowitych ekstrahowanych materiałów alifatycznych <1 - 32	
Zawiesiny mg/l (10 dla SW)	<5 - 17	<5 - 25	<5 - 710	5 - 10	SW <5 - 25 PS <5 - 710	

**Tabela 3.18: Podsumowanie szwedzkich danych dotyczących ścieków z dziewięciu instalacji Wielka Brytania**

Dane opracowano z 37 wniosków o pozwolenia IPPC. Z tych miejsc: 4 tylko odprowadza aluminium do publicznej kanalizacji, jedno odprowadza na bardzo niskim poziomie do wód powierzchniowych, dwa były tak małe, że wyciek był przetransportowany dalej. Pozostałe 30 miejsc odprowadzało do kanalizacji publicznej po uzdatnianiu ścieków. Rozporządzenie w Wielkiej Brytanii odnosi się zwykle do chwilowych wartości emisji, chociaż obciążenie na dzień jest brane pod uwagę. Dane oparte są na mieszance próbek punktowych, średniej z próbek punktowych w danym okresie czasu oraz kilku próbkach kompozytowych. Dane zostały zebrane w tabeli 3.19. Nie wiadomo, czy szczytowe wartości odnoszą się do próbek punktowych, ale zakres pochodzący z próbek punktowych prawdopodobnie wykazuje wyższe wartości niż z próbek kompozytowych (patrz dane z Niemiec). Nowa wartość wzorcowa jest wliczona w cenę.

Metal	Liczba miejsc odprowadzających metal w próbce 30 zakładów	Minimum mg/l	Maksimum mg/l	przeciętnie mg/l	wartość benchmark u IPPC (Paź 04)
Chrom (całkowity)	17	0.1	5	1 do 3	1
Miedź	6	0.25	3	0.25 do 1	1
Ołów	7	<0.01	0.2	0.05 do 0.15	1
Nikiel	10	0.1	5	0.2 do 1	1
Srebro	1	0.1	-	-	0.1
Cyna	1	2	-	-	2
Cynk	16	0.01	8	0.2 do 6	2

**Tabela 3.19: Dane z Wielkiej Brytanii odnoszące się do wartości emisji do ścieków z 30 wniosków o pozwolenia IPPC**

### 3.3.1.1 Wnioski dla dotyczące emisji ścieków

#### Uwagi ogólne

Zakresy emisji opisanych powyżej przedstawiono w tabeli 3.20. Wartości emisji wzorcowych (referencyjnych) zostały uzyskane z tych danych, jako reprezentujących obecną wydajność instalacji omówionych powyżej, przez zastosowanie wybranych technik, takich jak te opisane w rozdziale 4 przedstawionych dla:

- Minimalizacji wody i materiału usuniętego z procesów (patrz punkty 4.5, 4.6, 4.7)
- Uzdatniania ścieków (patrz Sekcję 4.16).

Jednakże, należy zauważyć, że utrzymanie stabilnej wartości pH w wąskim marginesie wymaganym dla zminimalizowania rozpuszczalności poszczególnych metali podczas obchodzenia się z mieszaną



staje się trudne do utrzymania. Zmniejszenie objętości wody może również zwiększać stężenie rozpuszczonych soli i metali o różnym charakterze. Oba te czynniki mogą zwiększyć rozpuszczalność metali w procesie oczyszczania ścieków. To pokazuje, że przy zastosowaniu liczby potencjalnych BAT w procesie i obróbce końca rury, optymalizacja dla każdego parametru nie jest możliwa, tj. aby zminimalizować wszystkie odprowadzane metale, zmaksymalizować ich zachowanie w procesie i ograniczyć zużycie wody (patrz punkt 4.16).

Ilość metali odprowadzanych jako procent metali wejściowych waha się między 0,002 i 0,1%. Ograniczone dane wskazują, że będzie to zależne od wewnętrznego procesu i technik oczyszczania ścieków, jak również kombinacji technik procesowych i stosowanych metali. Zachowanie i / lub skuteczność usuwania jest niezależna od proporcji metalu stosowanego tam, gdzie istnieje więcej niż jeden proces, pokazując, że optymalizacja systemu w celu zmniejszenia wszystkich odprowadzonych elementów równomiernie może nie być możliwa (patrz kadm i rtęć, poniżej).

Przykłady zastosowania mieszaniny zarówno minimalizacji i technik oczyszczania są opisane w załączniku 8.5 dotyczącym zakładów referencyjnych [123, UBA, 2004], w raportach na temat miejsc, które zostały odwiedzone [Tempany, 2002 # 18].

Wartości emisji związane z potencjalnym BAT uzyskane tutaj odzwierciedlają obecną wydajność niektórych instalacji w sektorze (w którym dane zostały dostarczone). Jednak nie są to wartości dopuszczalne (patrz Wstęp i wprowadzenie do rozdziału 5). Niektóre wartości dopuszczalne są zwarte w omówieniu powyżej. Niektóre typowe limity emisji dla niektórych krajów europejskich podano w tabeli 8.2 i tabeli 8.3, załącznik 8.3. Podane są również wartości dla zaleceń PARCOM 92/4 oraz HELCOM 23/7 oraz dla limitów metalu w dyrektywie 98/83/WE dotyczącej wody pitnej. Zakresy wzorcowe w tabeli 3.20 w dużym stopniu niszczą się w wartościach dopuszczalnych.

Wartości emisji związane z potencjalnym BAT są przewidywane dla próbek, które stanowią dzienny kompozyt:

- podjęte po obróbce i przed jakimkolwiek rozcieńczeniem przed zrzutem
- niefiltrowane przed analizą.

Podczas brania pod uwagę wartości, dzienny kompozyt został poddany ważeniu, a wszystkie wartości oddalone zostały odrzucone. Jak omówiono w poszczególnych zbiorach danych, czego nie można zobaczyć z wartości zakresu to to, że w wielu przypadkach średnie wartości stosowane do obliczeń obciążenia skłaniają się w stronę niższego końca zakresu.

### **Kadm i rtęć**

Oba są kontrolowane przez inne przepisy. Kadm jest stosowany w tym sektorze, ale w ograniczonej ilości instalacji i pod presją kontroli. Jest on także obecny jako zanieczyszczenie, szczególnie we wszystkich anodach cynkowych (patrz punkt 2.5.4). Niskie poziomy mogą czasami być wykryte i to potwierdza tezę, że metale nie są zachowywane lub usuwane proporcjonalnie do ich wykorzystania w zakładzie. Rtęć nie jest używana w procesach tego sektora, ale może być obecna ze względu na zanieczyszczenie sody kaustycznej produkowanej za pomocą rtęciowych procesów chloro-alkalicznych.

### **Inne metale**

Zakłada się że srebro znajduje się w dole ograniczonych danych dostępnej gamy, z powodu kosztów (patrz punkt 4.11). Stężenie aluminium jest ważne tylko dla zrzutów wód powierzchniowych (patrz 4.17.3), więc zakres został ustalony na tej podstawie. Dla chromu, miedzi, niklu i cynku dane wykazują, że instalacje brane pod uwagę działają w tych zakresach (z wyłączeniem niektórych wyników wartości oddalonych), mimo, że dla konkretnych miejsc, przeciętne dane mogą skłaniać się ku dołowi zakresu. Zakres żelaza ma zastosowanie tylko do zrzutów wód powierzchniowych.

### **Fluorek**

Zakres dla wód powierzchniowych został określony na podstawie danych francuskich.

### **ChZT**

Zakres dla wód powierzchniowych został określony na podstawie danych francuskich.

### **Fosforany**

Tutaj zakres jest określony jedynie dla ścieków odprowadzanych do wody powierzchniowej (patrz Sekcja 4.18.8.2).

### **Węglowodory**

Dla tych substancji, definicje i metody analityczne różnią się między źródłami. Zakres dla wód powierzchniowych pochodzi z danych francuskich.

### **VOX**

Istnieją dane dla wód powierzchniowych z Francji oraz dla sieci kanalizacji z ACEA.

### **Ciała stałe**

Niektóre państwa członkowskie stosują zawiesiny ciał stałych (takie jak Szwecja), a inne stosują zawiesiny opadające (takie jak Francja). Nie istnieją dane dotyczące wszelkich związków pomiędzy tymi wartościami. Zakres dla wód powierzchniowych został określony na podstawie danych z Francji i Szwecji: oba te zakresy są zbliżone, ale górna granica zakresu została nieznacznie podniesiona, aby uzasadnić wszelkie różnice.

Wszystkie wartości mg/l	Francja	Finlandia	Wielka Brytania	Niemcy	Szwecja	NL	CETS VOM	ACEA	Poziomy emisji związane z BAT	
Uwaga: PS = Kanalizacja publiczna SW = woda powierzchniowa	>10 zakładów	2 zakłady	Normalny zakres 30 zakładów	1 zakład	9 zakładów	1 zakład	1 zakład	Uwolnienia do zakładów PS 3	PS lub SW	Dodatkowe uwarunkowania mają zastosowanie (SW) tylko dla wód powierzchniowych
Ag	0.1-0.5				0.01-0.02		LoD - 2.0		0.1-0.5	
Al	1-5.0				<0.02 - 6.7 (SW) <0.02 - 230 (FS)	<0.1 - 19.5				1 - 10
Cd	0.1-0.2								0.1-0.2	
CN wolny	0.1-0.2			<0.02 - <0.28	<0.01-0.17				0.01-0.2	
Cr(VI)	0.1-0.2				<0.01-0.18				0.1-0.2	
Cr całkowite	0.5-2.0		1-3	<0.1 -0.5	<0.01 - 1.5	<0.1 -1.5	0.02-0.1		0.1-2.0	
Cu	0.5-2		0.25-3.0	<0.1 -0.5	<0.01 -0.8	<0.1 -1.5	LoD - 2.8		0.2-2.0	
F	10-20									10-20
Fe	1-5				0.06 - 1.2 (SW) 0.06 - 1.2 (FS)					0.1 to 5
Hg	<0.05								0.01-0.05	
Ni	0.5-2		0.2-1.0	<0.1 -0.3	<0.03 -2.1	<0.1 -1.5	0.02-2.7	0.99	0.2-2.0	
Fosforany jak P	5-10	0.03-2.5			0.11-0.62					0.5-10
Pb	0.2-1		0.05-0.15		<0.05 -<0.1		All <LoD		0.05-0.5	

Sn	1-2				0.2-2.4		0.3 -2		0.2-2	
Zn	0.5-2.0		0.2-6.0	<0.5 - 1.5	0.01 - 1.3	<0.1 -0.4	0.5 - 1.4		0.2-2.0	
COD	150-500				110-240			600 - 2000		100 - 500
HC Całkowite	1 - 5 (PS lub SW)							2.7 - 20 (średnio 8)		1-5
VOX	0.1-0.5							0.3		0.1-0.5
Ciała stałe	5-20				<5 - 25 (SW) <5 - 710 (FS)			30 -100		5-30 ( zrzuty do wód powierzchniow ych )

**Tabela 3.20: Dane zbiorcze dla zakresów emisji do wody, w tym wartości związanych z potencjalnym BAT**

### 3.3.2 Odpady

Istnieje kilka rodzajów odpadów (patrz punkt 1.4.4.10). Przegląd zużycia materiałów do procesów i emisji, w szczególności do odpadów i ścieków jest podany w sekcji 3.1. Dla większości zakładów obróbki powierzchniowej najważniejszym odpadem są ciała stałe (osady) produkowane w oczyszczalni ścieków, a wyprodukowana ilość jest bezpośrednio połączona ze zużyciem materiału i efektywnością procesu; więcej szczegółów znajduje się w punkcie 3.2.3.

Ciasto osadowe lub filtrowe jest zazwyczaj koncentrowane przez filtr ciśnieniowy wsadowy i zawiera 60 - 80% wody, w zależności od maksymalnego ciśnienia filtracyjnego i składu osadu [104, UBA, 2003].

Osady wodorotlenku glinu z anodowania na ogół nie schodzą poniżej 75% zawartości wody [118, ESTAL, 2003]. Dodanie środków flokujących może pomóc w ekstrakcji wody (patrz Sekcja 4.16.7.3). Przy tej zawartości wody, ciasto filtrowe wydaje się być suche i jest łatwe do skruszenia. Osad zawiera brud, niewielkie ilości nierozpuszczalnych soli nieorganicznych, związków organicznych i metali usuniętych (rozpuszczonych) z powierzchni detali lub substratu i chemikalia, w tym rozpuszczone metale, przeniesione z procesów uzdatniania. Rozpuszczone metale są zwykle wytrącane w postaci wodorotlenków, w tym wodorotlenków i tlenków Fe (II) i Fe (III) rozpuszczonych z podłoża stalowych lub aluminium rozpuszczonego z podłoża podczas anodowania i wytrącone jako tlenek glinu. Odpadami procesu fosforanowania są głównie mangan żelaza lub fosforan cynku. Mogą one tworzyć znaczne ilości osadu. Osad jest zazwyczaj uważany za odpad niebezpieczny, a przemysł produkuje około 300000 ton odpadów niebezpiecznych rocznie w Europie<sup>4</sup> (około 16 ton rocznie na instalacji) [92, EC, 1991, 100, EC, 2000] i wymaga zarządzania zgodnie z odpowiednimi przepisami [93, EC, 2000, 103, EC, 1991].

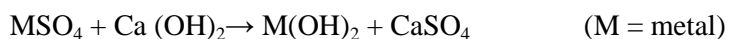
Ciasto filtrowe może być osuszone do mniejszej zawartości wody, aby zredukować koszty transportu i utylizacja. Jednakże, jeśli zawartość wody spadnie poniżej 40 % staje ono pyliste. Patrz Sekcja 2.13.2.2.

Ilość osadów wytwarzanych zależy z jednej strony od stanu przedmiotu obrabianego, a z drugiej strony od szczegółowych czynników technologicznych podczas procesu galwanicznego.

Znaczące czynniki to:

- wkład zanieczyszczeń
- erozja tlenków metali z powierzchni mechanizmów
- drag-out roztworów procesowych z elementów
- konwersja z warstw metalu, na przykład z chromianowania
- żywotność usługowa roztworów procesowych.

Od ilości metali stosowanych w zakładach galwanicznych w Niemczech i występującego drag-out'u, może oszacować ilość osadów galwanicznych ze wszystkich zakładów. Biorąc roczne zużycie metalu 20000 t / rok jako podstawę, przy drag-out wysokości 20% / t / rok, może zostać obliczona utrata metalu 4000 t. Zakładając, że metale występują jako siarczany i wytrącają się za pomocą klasycznej precypitacji wapna:



I przyjmując, że osad ma zawartość wody 70%, wówczas stosunek metalu do osadów jest czynnikiem około 1:10. Oznacza to, że około 10 ton osadu galwanicznego przekłada się na tonę utraconego metalu. W konsekwencji, w Niemczech 40000 t osadu galwanicznego jest generowane przez straty metali kolorowych.

---

<sup>4</sup> To określa się na podstawie oszacowania dla przemysłu <1% odpadów niebezpiecznych w Europie i danych Eurostatu dotyczących odpadów niebezpiecznymi w UE-15.

Badanie zużycia i emisji na lata 1998 - 2000 zostało przeprowadzone w 13 zakładach niklowania w północnych Włoszech. Wszystkie zakłady wytwarzają osady z filtrów ciśnieniowych wsadowych. Zwykle zawartość wody wynosi około 70% wagi; zawartość niklu w szlamie waha się pomiędzy 1800 a 42000 mg / kg; czynnik emisji (nikiel emitowany do osadu/ całkowity zastosowany nikiel) waha się pomiędzy 40 i 80 g/ kg (4 do 8 %) [112, Assogalvanica, 2003]. Jest to nieco mniej niż współczynnik niemiecki.

Oprócz oceny niemieckiej, koniecznym jest, aby wziąć pod uwagę metale powstające z procesów metalu przed galwanizacją, w szczególności trawienie. Tu jednak oszacowanie jest trudne, ponieważ stan dostarczonych elementów, co jest ważnym czynnikiem, jest nieznanym. W świetle tych niepewności, ilość osadów galwanicznych może być jedynie szacunkowa. Dla ogólnej liczby zakładów galwanicznych w Niemczech, 70000 do 80000 t / rok wydaje się realistyczne.

W 2003 roku w Niemczech, około 30% osadu galwanicznego zostało wykorzystane jako surowiec wtórny w branży metali kolorowych. Pozostałości zostały usunięte do składowisk odpadów niebezpiecznych. Efektywność metali kolorowych w wykorzystaniu osadu nie jest brana pod uwagę: to nie jest to 100% i może być nawet na poziomie 70% [165, Tempny, 2004].

Niektóre roztwory serwisowe, osiągając koniec żywotności są bezpośrednio usuwane jako odpady ciekłe. Mogą one być zwrócone do producentów w celu recyklingu (na przykład, wytrawiacze miedzi w produkcji płytek obwodu drukowanego) lub obrobione poza zakładem jako niebezpieczne odpady ciekłe, np.: zużyte roztwory procesowe zawierające kadm, cyjanki, autokatalityczne roztwory niklu, oraz/ lub środki kompleksujące, itp. [121, France, 2003].

### 3.3.3 Emisje do powietrza

#### Ogólne

Obróbka powierzchni metali i tworzyw sztucznych nie jest głównym źródłem emisji do powietrza [104, UBA, 2003] i emisje te nie mają znacznego wkładu w transgraniczne problemy, takie jak kwaśne deszcze. Jednakże, w przypadku niektórych instalacji, lokalna jakość powietrza może być zagrożona (na przykład NO<sub>x</sub> na terenach miejskich). Techniki i przyczyny kontrolowania emisji do powietrza są omawiane w punkcie 4.15.

Niektóre materiały wykorzystywane w procesach mają negatywne skutki dla zdrowia, a ich stężenie w atmosferze w miejscu pracy jest zwykle kontrolowane przez przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy. Tam gdzie warunki i regulacje dotyczące miejsca pracy tego wymagają, substancje te będą potrzebować kontroli, również za pomocą technik omówionych w Sekcji 4.15, takich jak ekstrakcja powietrza. Niektóre substancje mogą powodować korozję budynków, wyposażenia i detali lub podłogi w magazynach i wymagają kontroli w celu uniknięcia niepotrzebnych korozji, uszkodzenia i zmian (patrz punkt 4.3.1.2).

Tabela 3.21 wymienia niektóre substancje i / lub działania, których emisje lotne mogą mieć wpływ na środowisko lokalne w niektórych sytuacjach i są wyszczególnione w poszczególnych sekcjach działów 2 i 4.

Typ roztworu lub działalności	Roztwory wymagające ekstrakcji powietrznej
We wszystkich przypadkach :	
Cyjank	
Kadm	
sześciowartościowy chrom	Roztwory, które są wykorzystywane do powlekania elektrolitycznego i / lub są ogrzewane i / lub pobudzane powietrzem
Roztwory niklu	Roztwory pobudzane powietrzem

Amoniak	Roztwory emitujące amoniak, obojętnie czy jest on składnikiem czy produktem rozpadu	
Działania produkujące pył, takie jak polerowanie i wykańczanie		
Korzystanie z nierozpuszczalnych anod	We wszystkich roztworach produkowany jest wodór i / lub tlen i istnieje ryzyko deflagracji, patrz poszczególne procesy i techniki w rozdziałach 2 i 4.	
Roztwory kwaśne		
	Roztwory nie wymagające ekstrakcji	Roztwory wymagające ekstrakcji
Procesy zawierające kwas azotowy produkujące emisje NO <sub>x</sub>		Procesy do powierzchniowej obróbki metali, które mogą prowadzić do uwalniania do atmosfery kwasotwórczego tlenku azotu to: <ul style="list-style-type: none"> <li>• chemiczne rozjaśnianie aluminium</li> <li>• jasne zanurzanie lub chemiczne polerowanie stopów miedzi</li> <li>• wytrawianie za pomocą kwasu azotowego, który może także zawierać kwas fluorowodorowy</li> <li>• oczyszczanie in situ za pomocą kwasu azotowego</li> <li>• chemiczne zdejmowanie izolacji za pomocą kwasu azotowego</li> </ul>
Trawienie i zdejmowanie izolacji za pomocą kwasu solnego	Kwas solny wykorzystywany w temperaturze otoczenia i stężeniach poniżej 50% objętości klasy technicznej z wodą nie generuje gazowego HCl ani oparów, które wymagałyby ekstrakcji ze względu na zdrowie i bezpieczeństwo	Kwas solny wykorzystywany przy wyższych stężeniach i / lub w podwyższonej temperaturze powoduje znaczne uwalnianie gazowego HCl lub oparów, co wymaga ekstrakcji ze względów zdrowia i bezpieczeństwa oraz w celu zapobieżenia korozji w miejscu pracy
Trawienie i zdejmowanie izolacji za pomocą kwasu siarkowego	Kwas siarkowy wykorzystywany w temperaturze poniżej 60 ° C na ogół nie generuje kwaśnej mgły, która wymagała by ekstrakcji ze względu na zdrowie i bezpieczeństwo	Kwas siarkowy wykorzystywany w temperaturze powyżej 60 ° C uwalnia drobny aerozol kwasu, co wymaga ekstrakcji ze względów zdrowia i bezpieczeństwa oraz w celu zapobieżenia korozji w miejscu pracy
Wytrawianie za pomocą kwasu fluorowodorowego		We wszystkich przypadkach
Roztwory zasadowe		
Wodne oczyszczanie alkaliczne	Alkaliczne środki czyszczące są nielotne i nie wymagają ekstrakcji oparów ze względu na zdrowie i ze względów bezpieczeństwa, ani lokalnej ochrony środowiska	Mycie alkaliczne zbiorników użytkowanych powyżej 60 ° C może generować znaczne ilości pary wodnej, które mogą być wyekstrahowane ze względu na komfort pracy operatora i aby zapobiec korozji

**Tabela 3.21: Roztwory i działania, które mogą wymagać zapobiegania emisji niezorganizowanej**

Informacje dotyczące danych o emisji do powietrza zostały poddane przeglądowi z kilku źródeł i są podsumowane w tabeli 3.22:

Źródło	Typ danych	Rodzaj próbki
Austriacki przemysł	Dwie duże linie bębnowe	Pomiary na zgodność z prawem przeprowadzone kontrolnie metodami standardowymi
CETS Holandia	Jedna instalacja (tak samo jak w sekcji 3.3.1)	Pomiary na zgodność z prawem przeprowadzone kontrolnie metodami standardowymi

CETS Wielka Brytania	Jeden główny wykonawca chromowania galwanicznego	Jeden pomiar na zgodność z prawem wykonany metodami standardowymi
Niemcy	Dziesięć instalacji	
Szwecja	Sześć instalacji, 14 przykładowych punktów	Pomiary na zgodność z prawem przeprowadzone kontrolnie metodami standardowymi

**Tabela 3.22: Źródła danych i typy emisji do powietrza**

### Przemysł austriacki

Przykłady emisji do powietrza z dwóch dużych linii produkcyjnych z trzema procesami są podane w tabeli 3.23.

Procesy i emisje	Alkaliczna linia cynkowania bębnowego	Linia Miedziowania / niklowania bębnowego	
Rodzaj procesu i rozmiar	16 kąpeli w linii technologicznej 26 m <sup>3</sup> alkalicznej kąpeli cynkowej wraz z nierozpuszczalnymi anodami	9 kąpeli 28 m <sup>3</sup> cyjanku miedzi	18 kąpeli 58 m <sup>3</sup> Niklu typu Watts'a
Oczyszczanie powietrza wylotowego	Płuczka wodna	Strumień powietrza cyjanku myte w alkalicznej płuczce powietrza wylotowego	Wydobycie kropi wody, do wymiennika ciepła. Kondensatu do oczyszczalni ścieków.
Objętość emitowanego powietrza wylotowego Nm <sup>3</sup> /h	37700	27800	12200
Emitowany cynk mg/Nm <sup>3</sup>	0.048 - 0.071		
Zużycie cynku emitowanego g/h	2.2		
Emitowana miedź mg/Nm <sup>3</sup>		<0.01	
Zużycie miedzi emitowanej g/h		<2.78	
Cyjank emitowany mg/Nm <sup>3</sup>		0.11 - 0.16	
Zużycie emitowanego cyjanku g/h		3.75	
Nikiel w emitowanym powietrzu mg/Nm <sup>3</sup>			<0.01 - 0.011
Emitowane obciążenie niklu g/h			0.134
Emitowany pył mg/Nm <sup>3</sup>	<1 - 4.0	<1	<1

**Tabela 3.23: Emisje do powietrza z beczek cynku alkalicznego oraz linii bębnowych miedzi – niklu, Austria Collini GmbH, Austria**

### CETS Holandia

Pomiary emisji dokonane podczas 2001r. dla regulacji na wielkokontraktowej instalacji obróbki powierzchniowej w Holandii są podane w tabeli 3.24. Taka sama instalacja dostarczyła danych na temat emisji do ścieków, które są podane w Sekcji 3.3.1.

Substancja	Szczegóły procesu i uwagi	Zmierzona wartość (mg/m <sup>3</sup> )	Zakres (mg/m <sup>3</sup> )	Przepływ m <sup>3</sup> /h
Nikiel	Nikiel z płuczką na mokro		0.014 - 0.039	2450
Miedź	Kąpiel pobudzana powietrzem 1.7m <sup>3</sup> ,	0.001		3320



	brak płuczki			
Amoniak	Nikiel z płuczką na mokro. Dodawania 1kg/h do roztworu procesowego		<LoD - 9.2	
Cyjanek	Zdejmowanie wierzchniej warstwy niklu	<LoD		Brak danych
Cyjanek	Cyjanek srebra, niska temperatura, Pobudzenie wstrząsowe, brak płuczki		<LoD - 2.7	1847
HCl		1		
Chrom w tym Cr(VI)	Głównie twarde chromowanie, z wykorzystaniem PFOS (2 kg/rok)	Cr(VI): pięć pomiarów przy 0.0001	0.006 do 0.019 całkowitego Cr	2000
Ag		<LoD		
NOx	Ze zdejmowania wierzchniej warstwy niklu z tworzyw sztucznych (PDVF): Przed instalacją płuczki  Po instalacji		9033 do 35450  <500	
Uwaga: LOD jest granicą wykrywalności				

**Tabela 3.24: Emisje do powietrza CETS Holandia CETS VOM**

### CETS Wielka Brytania

Emisje do powietrza z wielkokontraktowych instalacji powlekania w Wielkiej Brytanii podano w tabeli 3.25. Próbkę zostały pobierane zgodnie z metodami określonymi w załączniku 8.4.1.2. Dane odnoszą się do instalacji chromowani trójwartościowego przy 8 godzinnych zmianach pracy.

Źródło	Zbiornik kwasu solnego 801 3x 0.9x0.9m <sup>3</sup>	Zbiornik kwasu solnego 225 3x 0.9x 0.9m <sup>3</sup>	Zbiornik kwasu solnego 100 3x 0.9x 0.9m <sup>3</sup>	Kwas solny z jasnym chrome trójwartościowym 2.5x0.8x1.2 m <sup>3</sup>	Czarny chrom trójwartościowy 2.5x0.8x1.2 m <sup>3</sup>
Sprzęt zmniejszający emisje	ekstrakcja 2 wargowa Brak obróbki	ekstrakcja 2 wargowa Brak obróbki	ekstrakcja 2 wargowa Brak obróbki	ekstrakcja 2 wargowa Brak obróbki	ekstrakcja 2 wargowa Brak obróbki
Przepływ (znormalizowany) Nm <sup>3</sup> /h	4418	1907	6031	5600	7189
Ogół cząstek stałych mg/m <sup>3</sup>	-			0.4	0.2
Chrom					

(całkowity) mg/m <sup>3</sup>	-			<0.01	<0.01
HCl mg/m <sup>3</sup>	0.6	4.2	0.6	1.3	

**Tabela 3.25: Emisje do powietrza z chromowania trójwartościowego**

### **CETS Wielka Brytania (SEA)**

Emisje z brytyjskich instalacji rozjaśniania aluminium są opisane w Załączniku 8.12. Obiekt posiada automatyczne / półautomatyczne rozjaśnianie aluminium przed anodowaniem. Linie produkcyjne są zasadowymi kąpielami namokowymi czyszczącymi/ odtłuszczającymi; usuwanie brudu na gorąco; anodowanie płukaniem pomiędzy, przy zastosowaniu:

- roztwór rozjaśniający 6 - 7 % 70% - owego kwasu azotowego (jak w zestawie)
- 15% kwas siarkowy (dostarczany jako 96%)
- 78 – 79% kwas fosforowy (dostarczony jako 50%).

Powietrze jest pobierane w ilości 30000 m<sup>3</sup> / h przez płuczki. Większość NO<sub>2</sub> jest wchłaniane, pozostawiając głównie NO, co jest trudniejsze. Typowe ilości dla NO<sub>x</sub> emitowanego po płukaniu wodnym wynoszą 60 – 70 mg/m<sup>3</sup>

### **Niemcy**

Tabela 3.26 przedstawia wartość emisji dla zakładów wytrawiania i linii chromowania sześciowartościowego w Niemczech [104, UBA, 2003], [NRW UBA]. Podane są dodatkowe parametry, takie jak stężenie spalin, skład kąpeli piklującej, itp., tam gdzie taka informacja jest znana.

Zastosowane zostały proste procedury kontroli emisji, takie jak płuczki spalin z materiałami wypełniającymi oraz szorowanie przeciwprądowe lub separatory kropel. Należy zauważyć, że wszystkie zakłady wytrawiania różnią się chemia procesową.

Dla NO<sub>x</sub> zazwyczaj wystarczy płuczka wodna (np. zakład 5, tabela 3.26). Aby osiągnąć wartość emisji niemieckiej TA Luft dla HF (3 mg/ m<sup>3</sup>) zazwyczaj konieczna jest płuczka alkaliczna. W konsekwencji, tam gdzie uwalniany jest NO<sub>x</sub>, wówczas osiągnięta jest również bardzo niska wartość dla NO<sub>x</sub> (patrz zakłady 1,2 oraz 10, tabela 3.26). Zakład 8 stosował HF oraz HNO<sub>3</sub> do kąpeli piklujących; zanim został wybudowany nowy zakład oraz zmieniona kompozycja kąpeli, zakład miał problemy z redukcją poziomów do <3 mg/m<sup>3</sup> HF przy zastosowaniu płuczki wodnej bez zasady. Osiągają obecnie niską wartość HF i wyeliminowali NO<sub>x</sub>, ponieważ roztwór nie stosuje już kwasu azotowego.

Wartości emisji HCl w zakresie od 30 do 10 mg/m<sup>3</sup> mogą ogólnie być osiągnięte przez zastosowanie płuczki wodnej. Wartości poniżej 10 mg/m<sup>3</sup> są osiągalne za pomocą płuczki wodnej, jednakże przy niekorzyści znacznego zwiększenia zużycia wody.

Bardzo niskie wartości emisji dla Cr (VI) (0,001 – 0,011 mg/l) może być osiągnięte na pomocą eliminatora mgły/ aerozolu. Niskie poziomy dla Ni mogą również zostać osiągnięte, ale żadne dane nie zostały dostarczone.

Dane zakładów	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5	Zakład 6	Zakład 7	Zakład 8	Zakład 9	Zakład 10
Rodzaj i wielkość kąpeli	Wytrawianie 8.2 m <sup>3</sup>	Wytrawianie >10 m <sup>3</sup>	Wytrawianie 22 m <sup>3</sup>	Wytrawianie ~50 m <sup>3</sup>	Wytrawianie 11 x 18 m <sup>2</sup>	Wytrawianie ~150 m <sup>3</sup>	Wytrawianie ~90 m <sup>3</sup>	Nowy zakład wytrawiania stali szlachetnej: 22 m <sup>3</sup>	Chromowanie: 25 m <sup>3</sup>	Wytrawianie 9.3 m <sup>3</sup>
Wyciąganie krawędziowe				Nie	Rury wylotowe			Tak	Tak	Tak
Przepływ powietrza Wylotowego w m <sup>3</sup> /h	6500	<10000	12000	3000 - 6000	<8500	~50000	30000	4600 - 7460	2800	7000
Środek zmniejszający emisję zanieczyszczeń i czyszczący	płuczki spalin ; roztwór wodorotlenku sodu	płuczki spalin ; roztwór wodorotlenku sodu	Brak	Wodna komora absorpcyjna	płuczki spalin ; roztwór wodorotlenku sodu	Brak	Wylotowa płuczka wodna	Brak płuczki, tylko eliminator mgły / separator aerozolu	Brak płuczki, tylko eliminator mgły / separator aerozolu	Przeciwprądowa wieża czyszcząca z 3 płytami i odmgłaczem; wartość pH utrzymywana jest na poziomie 9.0 z dodatkiem KOH
Skład roztworu trawiącego										
Kwas azotowy %	20-40	<30	12	-	<40	Nie znane	Nie znane	Brak		15
Kwas fluorowodorowy %	<7	<2	4	5	<7	Nie znane	0	5-6.5		10
Kwas siarkowy %								1.5-2		
Kwas fosforowy %								0.5		
Dodatki wytrawiające	Azotyn		Azotyn, HF							
gCrO3/l									250 - 260	

Zarządzanie kapielami								niska temperatura, brak pobudzenia powietrzem, bez dodatków	Składnik powierzchniowo czynny jako dodatek (nie PFOS)	Temperatura wynosi około 70 °C
Dane zakładów	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5	Zakład 6	Zakład 7	Zakład 8	Zakład 9	Zakład 10
Substancja w mg/Nm <sup>3</sup>										
NO <sub>x</sub>	4-45	<15	21 -29		15-40 (wartość graniczna 200)-	<12	<5			7-11
HF	0.04-0.06	<0.1	2-5	0.01-0.1		0.05-0.07		0.4-1.6		0.1-0.2
HCl						0.07 - 0.27	<0.4			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							<0.6			
NaOH							0			
NH <sub>3</sub>							<0.2			
CN <sup>-</sup>						0.25-0.46				
CrVI (jony)						<0.1	<0.3			
Całość chromu									0.001-0.011 (LoD 0.001)	
Ni	<0.003					<0.1				

Uwaga: LoD= limit wykrywalności

**Tabela 3.26: Wartości emisji do powietrza dla przykładowych zakładów wytrawiania i chromowania w Niemczech**

[104, UBA, 2003],[Germany, NRW]

### Szwecja

Tabela 3.27 pokazuje dane z próbek pobranych dla regulacyjnych sprawozdań na rok 2003 r. z pięciu instalacji. Zakłady 1 do 4 wykonują obróbkę, a zakłady 5 i 6 posiadają linie galwanizacyjne.

Proces	Zakład 1	Zakład 2	Zakład 3	Zakład 4	Zakład 5						Zakład 6			
	Odlewnia Al	Odlewnia	Obróbka		ZnII	CuSO <sub>4</sub>		Wytrawianie	Cynk	Cyjanek	Nikiel	Cynk zawieszony	Cynk bębnowy	Ni/Cr
Nm <sup>3</sup> /h												33100	2100	2400
Emisje w mg/Nm <sup>3</sup>														
Chlorowodór					0.49-0.63			6.899.13	0.490.63		0.177-0.184	0.6-1.0	0.042.3	<0.3- <0.4
SO <sub>2</sub> as SO <sub>2</sub>					0.05-0.96	0.02 to 0.06			0.050.96		0.01 to 0.08	0.2-2.7	1.1 - 7.0	<0.3- <0.4
NaOH												0.030.04	0.21.2	<0.01 - 0.09
Cyjanowodór										<0.01				
Cr(VI) i związki jako Cr														<0.01 - <0.01
Ni i jego związki				0.05-0.08 after filter							<0.040.06			<0.3- <0.4
Pyły	1. After cleaning <5 2. Other emission sources <10	1.7-1.8	23.1-29.7 without cleaning				7.1-8.5							
Cynk					0.06-0.126				0.06 to 0.126			<0.01 to <0.01	0.08 to 0.46	
Miedź						<0.005 to 0.012								

**Tabela 3.27: Wartości emisji do atmosfery z przykładami działań na rzecz powierzchniowej obróbki metali w Szwecji [104,UBA, 2003]**

### 3.3.3.1 Wnioski dla emisji do powietrza

#### Uwagi ogólne

Zakresy emisji omówione powyżej oraz z dużej stalowej powłoki cewki (tabela 3.30 i tabela 3.31) przedstawiono w tabeli 3.28. Zakresy emisji odnoszą się jedynie do tej próbki zakładów obróbki powierzchniowej; każdy zakład jest związany z danymi w rozdziałach i tabelach oraz zakresem BAT (na przykład, patrz sekcja 4.18). Wartości powinny być zinterpretowane biorąc pod uwagę poniższe komentarze oraz wskazówki BREF dotyczące monitorowania [91, EIPPCB, ]. Przy rozpatrywaniu konkretnej instalacji, emisje do powietrza mogą być znaczące jedynie lokalnie. Ważne jest, aby brać pod uwagę ogólne odprowadzanie ładunku, oprócz koncentracji. W wielu przypadkach ekstrakcja jest dla zdrowia i bezpieczeństwa wewnątrz instalacji, a nie do zbierania emisji lotnych. Niektóre z niskich wartości zgłoszone dla niektórych substancji są wynikiem niskich emisji procesowych oraz/ lub pomiarów podczas procesu: niskie wartości nie są zawsze powiązane z korzystaniem z obróbki końca rury.

Dane wykazują niewielkie zróżnicowanie pomiędzy źródłami. Powodem może być to, że emisje z tego sektora są nie duże i łatwo sobie z nimi poradzić przez zastosowanie łatwo dostępnych technik procesowych oraz/ lub końca rury omówionych w Sekcji 4.15. Ponadto, pomiary emisji do powietrza są pobierane przy użyciu standardowych technik, które nie muszą się znacząco różnić pomiędzy krajami i systemami regulacyjnymi (w przeciwieństwie do pomiarów emisji wody, patrz punkt 3.3.1).

Analiza danych wykazuje:

- niektóre dane zostały przekazane w formie skróconej, a niektóre nie. W niektórych przypadkach nie jest jasne, czy przekazane dane pochodzą z jednej próbki, kompozytu czy podsumowane z kilku próbek
- nie jest możliwym wyciągnąć ogólne wnioski o błędach oraz niezawodności, powtarzalności i dokładności danych, a także przedziałach ufności
- w niektórych przypadkach niskie wartości mogły zostać uwzględnione w odniesieniu do substancji, które nie są wykorzystywane w procesie lub instalacji branych pod uwagę. Jednakże, były one złożone jako część określonej grupy (lub miejsca) o parametrach regulacyjnych
- każda instalacja posiada różnice, które nie są w pełni określone dla:
  - potencjału wykorzystanego przez BAT, w szczególności jeśli zastosowane jest pobudzenie powietrza
  - rozmiar oraz przepustowość procesu branego pod uwagę
  - chemikalia zastosowane w procesach oraz ich stężenia
  - substancje uzdatniane
  - odpady powietrzne uzdatniane
- niewiele danych zostało przedstawionych dla:
  - rodzaju i wieku instalacji, istotnych procesów oraz potencjalnego zastosowanego BAT
  - odsetku pełnej zdolności do działalności produkcyjnej i technik kontrolnych w czasie pobierania próbek
  - względnych wkładów gdzie powietrze jest ekstrahowane przez ten sam punkt pobierania próbek z więcej niż jednej działalności produkcyjnej
  - położenia geograficznego i lokalnych warunków środowiskowych.

Zakresy emisji związane z potencjalnym BAT określonym tutaj, odzwierciedlają obecną wydajność niektórych instalacji w sektorze (w których dane zostały dostarczone). Jednak nie są one wartościami dopuszczalnymi (patrz Wstęp i rozdział 5). Niektóre typowe limity emisji dla niektórych krajów europejskich są podane w Załączniku 8.3. Zakresy standardów w tabeli 3.28 w dużym stopniu mieszczą się w wartościach dopuszczalnych.

Zakresy emisji związane z potencjalnym BAT odnoszą się do próbek regulacyjnych, a przedziały czasowe są określone dla stosowanych standardowych metod. Są one często podejmowane w czasie od 30 do 60 minut podczas czasu pracy.

### **Komentarze na temat określania zakresów**

Z powodu powyższych niepewności, szczególnie, że niektóre niskie wartości mogą wynikać z powodu substancji, która nie jest już w użyciu, wartości dolne zakresów zostały zaokrąglone. Wartości górne niektórych zakresów zostały zaokrąglone do odpowiednich liczb, także w celu uwzględnienia niepewności.

### **Tlenki azotu (łącznie formowanie się kwasu jako NO<sub>2</sub>)**

Zbiory danych dla NO<sub>x</sub> mają bardzo różne wartości: z Niemiec <5 do 45 mg/Nm<sup>3</sup> do CETS Holandii <500 mg/Nm<sup>3</sup>. Jedna instalacja zgłoszona w Niemczech kontrolowała NO<sub>x</sub> z wytrawiania poprzez zastąpienie chemii procesowej inną. Zakres NO<sub>x</sub> jest szeroki, ale poziomy poniżej 100 mg/l zostały osiągnięte w Wielkiej Brytanii dzięki zastosowaniu płuczek lub wież absorbujących, (patrz załącznik 8.12).

### **Fluorowodór**

Zakres został zaczerpnięty z niemieckich danych dotyczących zakładu wytrawiania.

### **Chlorowodór**

Tabela 3.25 pokazuje, że niskie wartości mogą nie być związane z uzdatnianiem spalin. Zakres obejmuje dane z CETS Holandii i CETS Wielkiej Brytanii, Niemczech i Szwecji.

### **SO<sub>x</sub> jako SO<sub>2</sub>**

Zakres został zaczerpnięty z danych szwedzkich.

### **NaOH**

Dane podane są dla jednego zakładu w Szwecji. Jednakże, nie została podana żadna metoda określania i ogólnie uważa się, że tam, gdzie NaOH musi być kontrolowany, jest ona objęta w wartości granicznej pyłu. Żaden zakres związany z możliwym BAT nie został określony.

### **Amoniak jako N-NH<sub>3</sub>**

Dane odnoszą się do niklu bezprądowego. Żadne dane nie zostały załączone dla płytek obwodu drikowanego, tam gdzie trawienie amoniakiem jest często stosowane i może być znaczącym źródłem amoniaku w tym sektorze.

### **Cyjanowodór**

Można osiągnąć niskie wartości dla jednego procesu poprzez pomiary wewnątrz procesowe: stosując roztwory w niskich temperaturach z agitacją tłoczną (nie powietrza). Zakres został uzyskany z czterech źródeł i kilku procesów. Niższa część zakresu osiągana jest za pomocą polek alkalicznych.

### **Cynk**

Zakres został ustalony na podstawie danych z Austrii i Szwecji.

### **Miedź**

Zakres bliski limitom wykrywalności został ustalony na podstawie danych z Austrii, CETS Holandii oraz Wielkiej Brytanii oraz Szwecji.

### **Chrom i jego związki**

Zakres został ustalony na podstawie sześciowartościowego chromu o  $<0,1$  do  $0,2 \text{ mg/Nm}^3$ . Wszystkie wartości chromu znajdują się poniżej  $<0,1 \text{ mg/Nm}^3$ . Wartość dla całości chromu powinna być większa niż ta dla sześciowartościowego, jednakże wartości są zbliżone do granic wykrywalności, a to może uzasadniać odejście od normalności.

### **Nikiel i jego związki**

Zakres zbliżony do granic wykrywalności został ustalony na podstawie trzech źródeł.

### **Cząsteczki stałe**

Zakres pochodzi z trzech źródeł, które obejmują procesy mokre i suche. Zakres ten może być spełniony w pewnych okolicznościach bez czyszczenia, choć aby osiągnąć dolny koniec zakresu dla suchych pyłów czyszczenie może być konieczne. Dolny zakres dla wodnych procesów uzyskuje się po mokrym lub alkalicznym oczyszczaniu dla innych emisji.



Emisje w mg/Nm <sup>3</sup>	Czynności zawieszkowe lub bębnowe					Wielkoskalowe działania stalowe wykorzystujące spirale	Niektóre zakresy emisji	Niektóre metody zastosowane w celu spełnienia lokalnych wymogów środowiskowych związanych z zakresami emisji patrz tabela 3.21)
Źródło	Austria Tabela 3.23	CETS NL Tabela 3.24	CETS UK Tabela 3.25	Niemcy Tabela 3.26	Szwecja Tabela 3.27	EUROFER Tabela 3.30 i Tabela 3.31		
Cr (VI), oraz związki jako chrom		Cr(VI) 0.006 - 0.02 Total Cr (5 results) 0.0001	Total Cr <0.01 <0.01	Cr <0.01 0.11	<0.01-<0.01	brak danych	Cr(VI) <0.01-0.2 Total Cr <0.1-0.2 Patrz Uwaga 3	Zastępowanie Cr (VI), przez Cr (III) lub techniki bezchromowe. Płuczki, Separator kropli lub Wieża adsorpcyjna
Ni i jego związki jako nikiel	<0.01-0.01	0.014-0.04			<0.04 - 0.06	brak danych	<0.01-0.1	Ekstrakcja i kondensacja w wymienniku ciepła Płuczka wodna lub alkaliczna Filtr Patrz Uwaga 2
Pyły			0.2-0.4		<5 - 29.7	Cyna lub chrom proces (ECCS) 1-20	<5-30	Mokra płuczka  Cyklon Filtr (Wartości są zawarte, tam gdzie nie ma oczyszczania)
<p>Uwaga 1: ND = brak danych</p> <p>Uwaga 2: w pewnych okolicznościach, niektórzy operatorzy spełniają te zakresy bez EOP</p> <p>Uwaga 3: Całość Cr 0,1 -0,2 pochodzi z zakresu obu pomiarów emisji Cr ( vi) i całkowitych emisji Cr</p>								

**Tabela 3.28: Dane zbiorcze dla zakresów emisji do powietrza z niektórymi instalacjach**

### **3.3.4 Hałas**

Wewnętrzne kwestie dotyczące hałasu są kontrolowane przez przepisy BHP.

Zewnętrzny hałas jest czynnikiem uciążliwym i zależy od okolicznych celów, takich jak mieszkania, inne firmy, społecznie wrażliwych celów, takich jak szpitale, dostępu publicznego, przyrody itd. Hałas jest zazwyczaj mierzony jako poziom stały, a poziomy szczytowe są często porównywane z lokalnymi poziomami otoczenia. Rozporządzenie często bierze pod uwagę maksymalny poziom hałasu oraz poziom dodatkowy dla lokalnej normy. Czasami hałas jest również kontrolowany przez dozwolone godziny pracy lub udzielenie innych limitów hałasu dla różnych pór dnia oraz weekendy, np. wtedy gdy ludzie mieszkający lub pracujący w okolicy będą najbardziej dotknięci.

Działania, które są szczególnie hałaśliwe są określone w Sekcjach 2.13.4 oraz 4.19. Żadne wartości nie zostały podane dla instalacji operacyjnych.

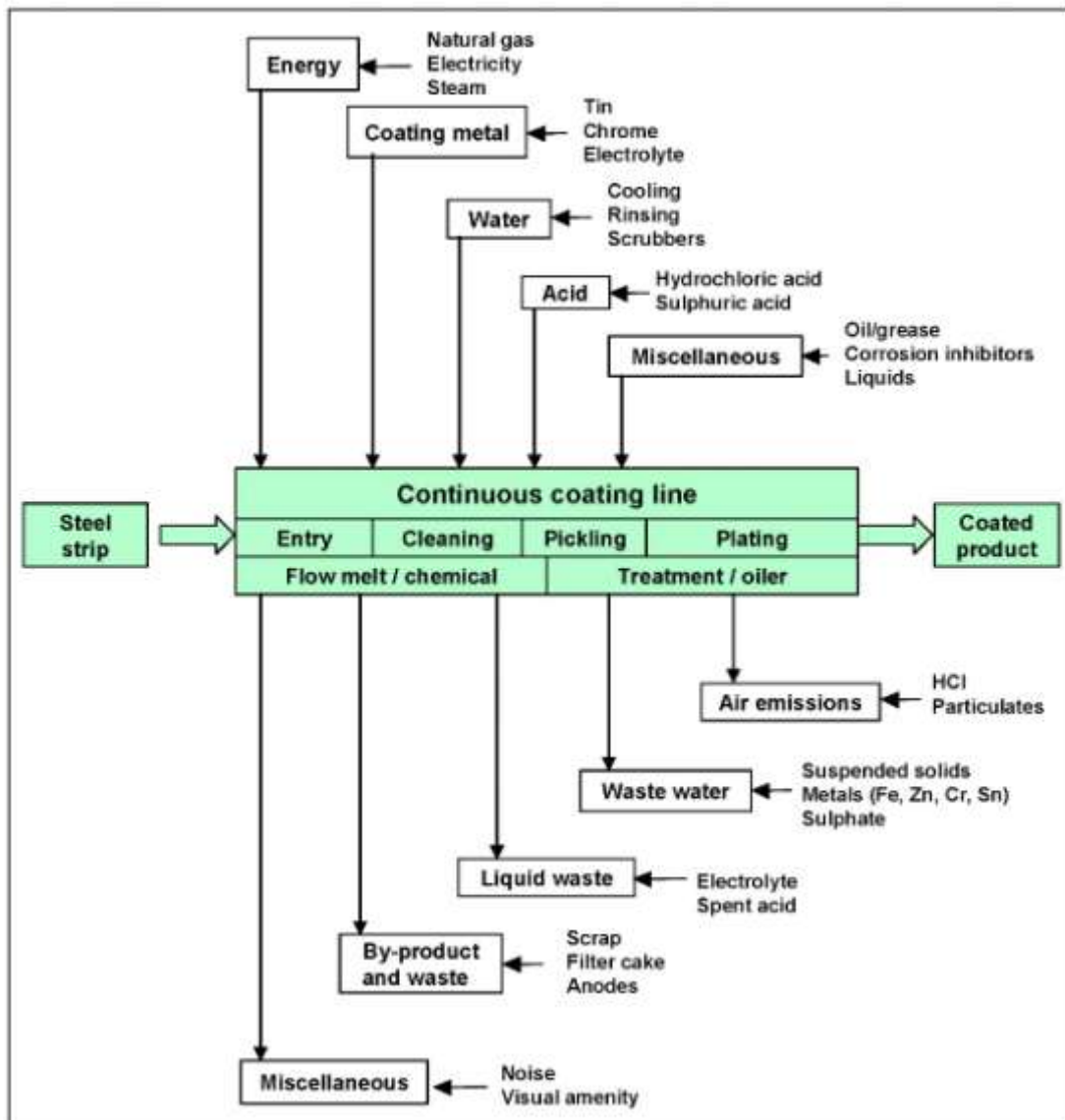
Przykład dodania poziomu regulacyjnego jako dodatku do poziomu otoczenia jest podany w załączniku 8.3 [121, France, 2003].

Wibracje również mogą zostać uznane na równi z hałasem, jako lokalna kwestia uciążliwa. Jest to trudniejsze do określenia.

## **3.4 Zużycie i emisje dla innych procesów**

### **3.4.1 Ciągle elektrolityczne powłoki cynowe i chromowe na stali (ECCS)**

Dane w tej Sekcji są oparte na informacjach zdobytych z siedmiu linii krajów europejskich. Dane powinny być traktowane jako standardowe informacje dla tego typu procesów a nie jako ostateczne.



Rysunek 3.1: Przegląd ciągłego strumienia masy blachy cynowej oraz ECCS

Tabele 3.29 i 3.30 przedstawiają przedziały w zużyciu i poziomów emisji dla linii całkowitego platerowania. Warto zauważyć, że typowe funkcje oczyszczalni ścieków (razem z innymi czynnościami obróbki stali) są często używane dla tych rodzajów procesów i stąd ograniczone dane dostępne są dla ostatecznych uwolnień do otoczenia z poszczególnych (indywidualnych) linii platerowni. Ze względu na stosunkowo niski/niewielki wpływ, dostępne są ograniczone dane.

Materiały	
Płyta cyny - elektrolit	250 - 300 t/rok
cyny	Zużycie 17 - 40 g/l - Sn

energy – energia; natural gas – gaz ziemny; steam – para; coating metal – metal powlekający; tin – cyna; chrome – chrom; electroyte – elektrolit; water – woda; cooling – schładzanie; rinsing – płukanie; scrubbers – płuczka; acid – kwas; hydrochloric acid – kwas solny; sulphuric acid – kwas siarkowy; miscellaneous – różne; oil/grease – olej/ smar; corrosion inhibitors - inhibitory korozji; liquids – ciecze; steel strip – pasek stalowy; continuous coating line – stała linia oplewkania; entry – wejście; cleaning – czyszczenie; pickling- wytrawianie; plating – galwanizacja; flow –melt chemical – flow- melt/ chemiczne; treatment/ oiler – obróbka/ naolejanie; coated product – produkt powleczony; aie emissions – emisje do powietrza; particulates – cząsteczki; waste water – ściewki; suspended solids – zawiesiny ciała stałego; sulphate – siarczany; liquid waste – odpady ciekłe; spent acid – zużyty kwas; by-product and waste – produkty uboczne i odpady; scrap – przedmioty wybrakowane; filter cake – ciasto filtrowe; noise – hałas; visual amenity – udogodnienie wizualne

	10 - 28 g/l - SA
	3 - 5 g/l - ENSA
Chromian - dwuchromian sodu	40 - 50 t/rok
Energia	
Gaz ziemny	26 - 40 MJ/t
Electrolit	360 - 720 MJ/t
Para	124 - 368 Kg/t
Całość wody	6.71 - 42.1 m <sup>3</sup> /t

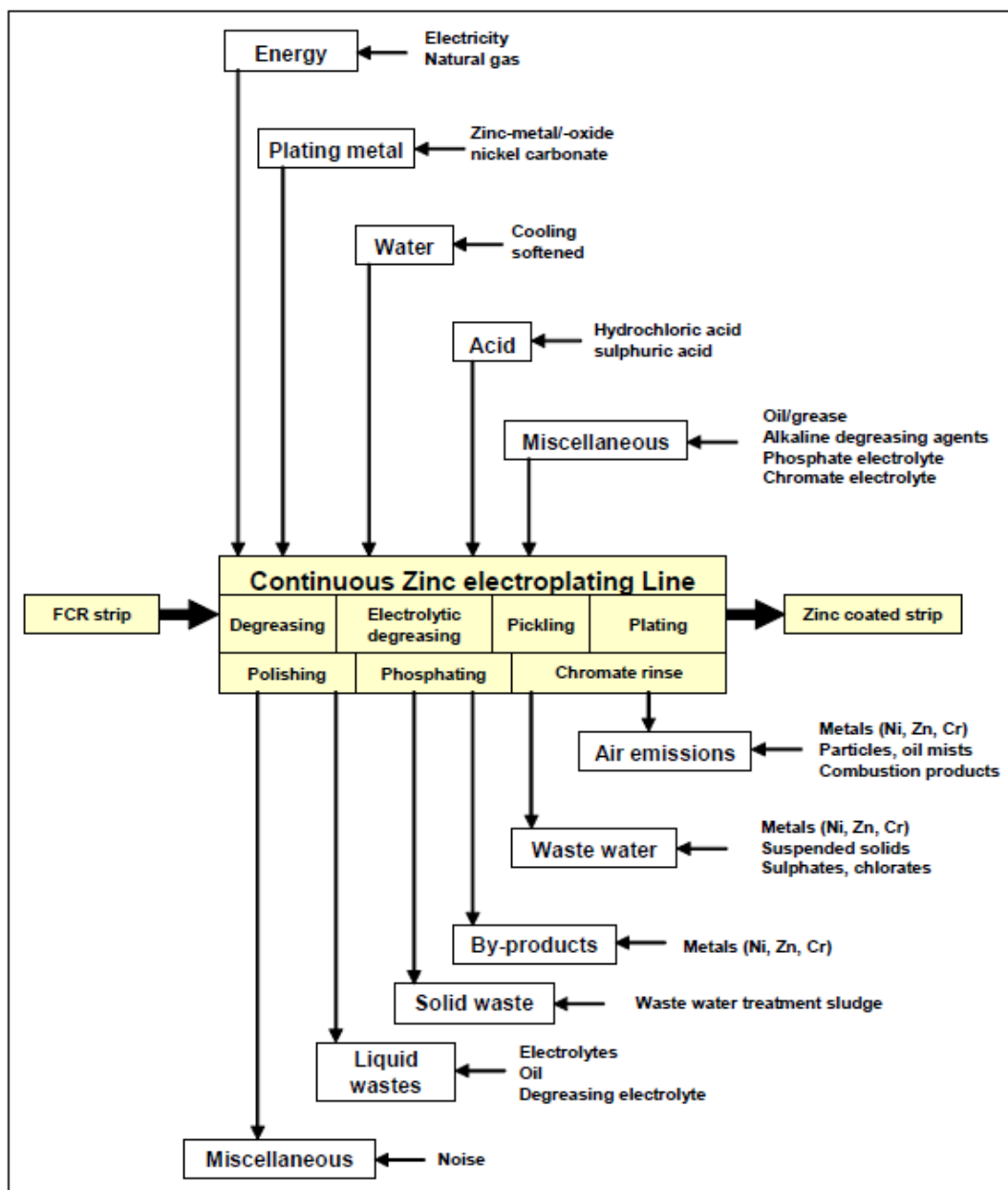
**Tabela 3.29: Typowy wkład i poziomy zużycia dla ciągłego powlekania stali cyną elektrolityczną lub ECCS**

Określone emisje	Typowy zakres
Do powietrza	
HCl	25 - 30 mg/Nm <sup>3</sup>
Cząsteczki (suche)	1 - 20 mg/Nm <sup>3</sup>
Do wody*	
Stałe zawiesiny ogółem	4 - 40 mg/l
COD	120 - 200 mg/l
Żelazo	2 - 10 mg/l
Chrom	0.03 - 1 mg/l
Cynk	0.02 - 0.2 mg/l
Cyna	0.03 - 1 mg/l
Chrom (VI)	0.0001 - 0.01 mg/l
Do odpadów**	
Osady z oczyszczalni ścieków	8000 - 14000 t/rok
* po oczyszczaniu ścieków i dla różnych linii produkcyjnych	
** Mokre w zależności od przepustowości produkcji	

**Tabela 3.30: Typowe wartości emisji dla ciągłego powlekania stali cyną elektrolityczną lub ECCS**

### 3.4.2 Ciągłe elektrolityczne powlekanie stali cynkiem i cynkiem – niklem

Dane w tej Sekcji są oparte na informacjach zdobytych z siedmiu linii krajów europejskich. Dane powinny być traktowane jako standardowe informacje dla tego typu procesów a nie jako ostateczne.



**Rysunek 3.2: Przegląd ciągłego strumienia masy powlekającej dla cynku i cynku - niklu**

Tabela 3.31 przedstawia przedziały w zużyciu i poziomów emisji dla linii całkowitego platerowania. Warto zauważyć, że typowe funkcje oczyszczalni ścieków (razem z innymi czynnościami obróbki stali) są często używane dla tych rodzajów procesów i stąd ograniczone dane dostępne są dla ostatecznych uwolnień do otoczenia z poszczególnych (indywidualnych) linii platerownia. Ze względu na stosunkowo niski/ niewielki wpływ, dostępne są ograniczone dane.

energy – energia; electricity – elektryczność; natural gas – gaz ziemny; plating metal – metal powlekający; zinc metal/ oxide nickel carbonate – metal cynkowy / węglan tlenku niklu; water – woda; cooling softened – zmięczony schładzany; acid – kwas; hydrochloric acid – kwas solny; sulphuric acid – kwas siarkowy; miscellaneous – mieszane; oil/ grease – olej, smar; alkaline degreasing agent – środek odtuszczający alkaliczny; phosphate electrolyte – elektrolit fosforatowy; chromate electrolyte – elektrolit chromatu; continuous plating zinc electroplating line – stała linia cynkowania; FCR strip – pasek FCR; degreasing – odtuszczanie; electrolytic degreasing – odtuszczanie elektrolityczne; pickling – wytrawianie; plating – galwanizacja; zinc coated strip – pasek pokryty cynkiem; polishing – polerowanie; phosphating – fosforatowanie; chromate rinse – płukanka chromatowa; air emissions – emisje do powietrza; metals (Ni, Zn, Cr) – metale; particles, oil mists – cząsteczki, mgła olejowa; combustion products – produkty spalania; waste water – ścieki; suspended solids – zawiesiny ciał stałych; sulphates, chlorates – siarczany, chlorany; by-products – produkty uboczne; solid waste – odpady stałe; waste water treatment sludge – osady z uzdatniania ścieków; liquid waste – ścieki ciekłe; electrolytes – elektrolity, degreasing electrolyte – elektrolit odtuszczający, miscellaneous – mieszane; noise – hałas;

Wkład/ poziom zużycia	
Energia (GJ/t stal galwanizowana)	0.4 do 1.5
Elektryczne	
Gaz ziemny/ para	0.08 do 0.63
Materiały (kg/t stali ocynkowanej)	
Cynk	9.3 do 16.3
Nikiel	0.7 do 1.3
Detergent	<0.45
Określone emisje	
Ścieki uzdatnione (m <sup>3</sup> /t stali ocynkowanej)	0.3 to 4.1
Odprowadzona woda	
Do powietrza (mg/nm <sup>3</sup> )	
Cynk	0.17 to 2.2
Nikiel	-
Do wody* (mg/l)	
Cynk	0.2 to 2.2
Nikiel	-
Chrom	-
COD	-
Odpady stałe ** (kg/t stali ocynkowanej) Tłuste osady Placek filtracyjny	0.18
Poddane recyklingowi/ zwaloryzowane	
Metal	
Złom stalowy Anody cynku	Poddane recyklingowi Poddane recyklingowi (procesy z anodami rozpuszczalnymi)
Elektrolit	
Elektrolit cynku	Poddane recyklingowi (procesy z anodami rozpuszczalnymi)
* Po oczyszczaniu ścieków komunalnych i dla różnych linii produkcyjnych	
** Mokre w zależności od poziomu wydajności produkcyjnej	

**Tabela 3.31 Typowe poziomy zużycia i emisji dla ciągłego powlekania stali cyną i cyną – nikiem**

### 3.4.3 Produkcja płytek obwodu drukowanego

#### 3.4.3.1 Zużycie wody w produkcji PCB

Jednostkowe zużycie wody na m<sup>2</sup> wyprodukowanego PCB zależy od zastosowanych procesów (na przykład, zaistnieje zwiększone zużycie, gdy produkowane będą płyty wielowarstwowe z większą liczbą warstw oraz płyty HDI). Dlatego też, zużycie może znajdować się w zakresie 170 i 600 l/m<sup>2</sup>.

#### 3.4.3.2 Stosowane surowce oraz produkty pomocnicze oraz ich potencjalne odprowadzanie

[122, UBA, 2003] Poniższa tabela zawiera podsumowanie stosowanych substancji w poszczególnych etapach produkcji, jak również wynikające emisje do powietrza i wód, a także odpady wytwarzane.

Ref	Etap procesu		Istotne substancje			
	W ściekach z procesu	W spalinach	Ścieki wynikające z oczyszczania powietrza	W odpadach	Możliwa droga gospodarki odpadami	
		Przycinanie na wymiar i przetwarzanie zarysu				Laminati odpady PCB Recykling
Galwanizacja PCB						
	Galwanizacja w procesie bezprądowej miedzi	Kwas siarkowy, nadsiarczan sodu, związki cyny, pallad, kwas chlorowodorowy, formaldehyd, EDTA/winian/Quadrol, wodorotlenek sodu, związki miedzi		HCl, SO <sub>2</sub>		Siarczan miedzi recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z utylizacją osadów Odzyskiwanie palladu
	Bezpośrednie powlekanie	pochodne tiofenolu, kwas siarkowy, nadmanganian potasu		SO <sub>2</sub>		
	Generowanie obrazu pierwotnego metodą sitodruku lub druku fotograficznego	sucha powłoka, wrażliwe na światło farby do sitodruku	Poliakrylany, węglan sodu	akrylany		Osad z maski lutowniczej Powłoki ochronne (PE, PES), opakowania, suche powłoki, farby Oczyszczanie ścieków z utylizacji osadów farby Recykling tworzyw sztucznych i materiałów opakowaniowych
	Galwanizacja pierwotnego obrazu	kwas siarkowy, nadsiarczan sodu, siarczan cyny, siarczan miedzi, kwas wodorowęglanowy, kwas czterofluoroborowy, kwas azotowy		SO <sub>2</sub> , HCl, NO <sub>x</sub>		Osad wodorotlenku miedzi, osad wodorotlenku cyny Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów
	Zdjęcie maski fotograficznej i tuszu do sitodruku	wodorotlenek sodu, polimeryzowane akrylany	Poliakrylany, wodorotlenek sodu	akrylany		Osad z maski lutowniczej recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z utylizacją osadów
	Wytrawianie					

	Kwaśne, wytrawianie	kwasy chlorowodorowy, związki miedzi, woda utleniona	kwasy chlorowodorowy, związki miedzi, woda utleniona	kwasy chlorowodorowy, związki miedzi, woda utleniona	Recykling koncentratów	
	Alkaliczne wytrawianie	Związki amonowe, związki miedzi	związki amonowe, związki miedzi	Związki amonowe, związki miedzi	Recykling	
	Stripping of metal resist	kwasy azotowy, związki metali(cyny)	NOx	związki metali zwłaszcza wodorotlenek cyny	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów	
Ref	Etap procesu	Istotne substancje				
		W poszczególnych produktach	w ściekach z procesu	w spalinach	Ścieki wynikające z oczyszczania powietrza	W odpadach
	Zastosowanie maski lutowniczej	Wielofunkcyjne akrylany, methoksypropylacetat, ketony i, węglan sodu	Monomeryczne i polimerowe akrylany, węglan sodu	Bezhalogenowy rozpuszczalnik (MPA)	Osad z maski lutowniczej	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów
	Poziomowanie gorącego powietrza	Stop cyna-ołów, bromowodór, glikol polietylenowy	bromek, cyna, ołów	glikol polietylenowy produkty rozkładu	glikol polietylenowy produkty rozpadu żużel cynowo-ołowiany	Spalanie odpadów niebezpiecznych Recykling
	Powierzchnia Nikiel/złoto	Siarczan nadtlenu sodu, kwas siarkowy, kwas solny, sól niklu, fosforyn sodu, kwasy organiczne, sole złota	HCl, SO <sub>2</sub>		Nikiel, złoto, siarczan	Selektywna wymiana jonowa przy kolejnej rafinacji złota, opad w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów
	Pasywacja powierzchni organicznej	kwasy, pochodne imidiazolu, związki amonowe	CO <sub>2</sub> , NOx, NH <sub>4</sub>	kwasy, amon		Oczyszczanie ścieków



Ref	Etap procesu	Istotne substancje					Możliwa droga gospodarki odpadami
		W poszczególnych produktach	W ściekach z procesu	W spalinach	Ścieki wynikające z oczyszczania powietrza	W odpadach	
	Generowanie fotonarzędzi	Utrwalacz: emulsje, tiosiarczan amonu, kwasy, siarczyny sodu, tetraboran sodu, siarczan glinu, kwas siarkowy  Wywoływacz: siarczyny potasu, fosforan potasu, hydrochinon, amina dietanolu n-butylu	Utrwalacz: emulsje, tiosiarczan amonu, kwasy, siarczyny sodu, tetra boran sodu, siarczan glinu, kwas siarkowy  Wywoływacz: potasu siarczyny, fosforan potasu, hydrochinon, amina dietanolu n-butylu, srebro	Kwasy, siarczyny		Srebro	Dobry potencjał do recyklingu, jako że srebro może zostać odzyskane
	Generowanie sit do sitodruku, zdejmowanie powłok	Emulsions, hypochlorite, iodine compound, halogen free solvent	Emulsje, podchloryn, związek jodu	Podchloryn, związek jodu			Utylizacja
	Obróbka powierzchni	Laminat platerowany miedzią, aluminium, drewno	Mechaniczne procesy: ścieranie rolek szczotkowych, miedź  Procesy chemiczne (mikro wytrawianie, wytrawianie wsteczne, odszumianie): nadsiarczan sodu, kwas siarkowy, miedź, nadtlenek wodoru, nadmanganian sodu	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Procesy mechaniczne: pył z wiercenia (składający się z żywicy epoksydowej / włókna szklanego, miedzi, aluminium)  Procesy Chemiczne: wodorotlenek miedzi, siarczan potasu	Mechaniczne procesy: Usuwanie  Chemiczne Procesy: recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów
	Proces brązowego tlenku	Nadtlenek wodoru, kwas siarkowy, związki miedzi		opary SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	wodorotlenek miedzi	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów

	Obróbka mechaniczna	Laminat platerowany miedzią		Pyły (żywicy epoksydowej i włókna szklanego )	Wiercenie i routing pyłu składający się z miedzi, włókna szklanego i żywicy epoksydowej  Tylne płyty wykonane z aluminium i części z wiercenia	Recykling usuwanych odpadów przez wyspecjalizowane firmy  Zwracanie producenta lub unieszkodliwianie
--	---------------------	-----------------------------	--	---	--	--

Ref	Etap procesu	Istotne substancje					Możliwa droga gospodarki odpadami
		W poszczególnych produktach	W ściekach z procesu	W spalinach	Ścieki wynikające z oczyszczania powietrza	W odpadach	
		Cięcie na wymiar i przetwarzanie zarysu				Laminat i odpady PCB	Recykling
	Galwanizacja PCB						
	Galwanizacja w procesie bezprądowej miedzi	Kwas siarkowy, nadsiarczan sodu, związki cyny, pallad, kwas solny, formaldehyd, EDTA / Winian / Quadrol, wodorotlenek sodu, związki miedzi		HCl, SO <sub>2</sub>		Siarczek miedzi	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów  Odzysk palladu
	Bezpośrednie powlekanie	Pochodna tiofenu, kwas siarkowy, nadmanganian potasu		SO <sub>2</sub>			
	Generowanie obrazu pierwotnego metodą sitodruku lub druku fotograficznego	Sucha powłoka, wrażliwe na światło farby do sitodruku	Poliakrylany, węglan sodu	akrylany		Osad z maski lutowniczej  Powłoki ochronne (PE, PES), opakowania, suche powłoki, farby	Oczyszczanie ścieków z utylizacji osadów farby  Recykling tworzyw sztucznych i materiałów opakowaniowych
	Galwanizacja pierwotnego obrazu	Kwas siarkowy, nadsiarczan sodu, siarczan cyny, siarczan miedzi, kwas solny, kwas czterofluoroborowy, kwas azotowy		SO <sub>2</sub> , HCl, NO <sub>x</sub>		Osad wodorotlenku miedzi, osad wodorotlenku cyny	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów

	Zdjęcie maski fotograficznej i tuszu do sitodruku	Wodorotlenek sodu, polimeryzowane akrylany	Poliakrylany, wodorotlenek sodu	akrylany		Osad z maski lutowniczej	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków i unieszkodliwiania osadów
	Wytrawianie						
	Kwaśne wytrawianie	Kwas solny, związki miedzi, nadtlenuk wodoru		Kwas solny, związki miedzi, nadtlenuk wodoru		Kwas solny, związki miedzi, nadtlenuk wodoru	Recykling koncentratów
	Alkaliczne wytrawianie	Związki amonowe, związki miedzi		Ammonium compounds, związki miedzi		Związki amonowe, związki miedzi	Recykling
	Zdejmowanie metalowej warstwy ochronnej	Kwas azotowy, związki metali (cyna)		NO <sub>x</sub>		Związki metali, zwłaszcza wodorotlenek cyny	Recykling w sprzęcie oczyszczania ścieków i unieszkodliwiania osadów

Ref	Etap procesu	Istotne substancje					Możliwa droga gospodarki odpadami
		W poszczególnych produktach	W ściekach z procesu	W spalinach	Ścieki wynikające z oczyszczania powietrza	W odpadach	
	Zastosowanie maski lutowniczej	Wielofunkcyjne akrylany, methoksypropylacetat, ketony i, węglan sodu	Monomeryczne i polimerowe akrylany, węglan sodu	Bezhalogenowy rozpuszczalnik (MPA)		Osad z maski lutowniczej	Recykling w urządzeniu do oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów
	Poziomowanie gorącego powietrza	Stop cyna-ołów, bromek wodoru, glikol polietylenowy	Bromek, cyna, ołów	Glikol polietylenowy (produkty rozkładu)		Glikol polietylenowy (produkty rozkładu), żużel cyna-ołów	Spalanie odpadów niebezpiecznych Recykling
	Powierzchnia Nikiel / złoto	Siarczan nadtlenuku sodu, kwas siarkowy, kwas solny, sól niklu, fosforyn sodu, kwasy organiczne, sole złota		HCl, SO <sub>2</sub>		Nikiel, złoto, siarczan	Selektywna wymiana jonowa przy kolejnej rafinacji złota, opad w sprzęcie oczyszczania ścieków z recyklingiem osadów

	Pasywacja powierzchni organicznej	Kwasy, pochodna imidazolu, związki amonowe	CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NH <sub>4</sub>	Kwasy, amon		Oczyszczanie ścieków
--	-----------------------------------	--	---	-------------	--	----------------------

**Tabela 3.32: Płytki obwodów drukowanych: podsumowanie rodzajów zużycia oraz wytwórczości odpadów**

### 3.4.3.3 Ścieki z produkcji obwodów drukowanych

Ponieważ podobne techniki do kontroli emisji do wody są wykorzystywane do produkcji PCB, zastosowanie mają wnioski omówione w sekcji 3.3.1. Typowe regulacyjne wartości graniczne regulujące wydzielanie z produkcji PCB zarówno publicznej kanalizacji i ścieków wodnych znajdują się w załączniku 8.3.

### 3.4.3.4 Odpady z produkcji obwodów drukowanych

Odpady pochodzące z różnych etapów procesu są opisane w odpowiednich sekcjach w sekcji 2.11. Tabela 3.33 poniżej określa maksymalne ilości najczęściej powstających odpadów w trakcie produkcji PCB (na 1000 m<sup>2</sup> powierzchni produkcji), z możliwych istniejących sposobów zarządzania i danymi liczbowymi wskazującymi na Liście Odpadów Niebezpiecznych. (HWL) liczby [100, EC, 2000]. Ilości dużym stopniu zależą od programu produkcji, typów i wersji z płyty produkowane i oczyszczania odpadów i ścieków.

Odpady powstające z PCB	Numer identyfikacyjny HWL	Możliwe ścieżki zarządzania odpadami	Max. ilość
osady mogące zawierać niebezpieczne substancje z obróbki fizyczno-chemicznej	11 01 09	recykling	2500
Osady z wewnętrznych/ firmowych oczyszczalni ścieków	11 01 09	usunięcie	1000
Kwaśne środki trawiące	11 01 05	recykling	3000
Zasadowe środki trawiące	11 01 07	Recykling, użycie w odnowionym uzupełniaczu(replenisher)	2500
Czyste PCB (bez złota) odpady pochodzące ze wstępnej obróbki	16 03 04	recykling	1500
Czyste PCB (ze złotem)	16 03 04	usunięcie,	100
Materiał z wiercenia	12 01 05	usunięcie/zwrot	1000
Pył z wiercenia i złobienia	12 01 05	usunięcie	600
Materiały wejściowe do wiercenia		recykling	800
Soldermaska (osad) oraz sucha ochrona barwna fotografii	08 01 16 08 01 18	Recykling materiału,	900
Warstwy ochronne PP/PE	150102	recykling	400
Metale szlachetne/metale (Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Sn/Pb)	11 01 99	recykling	<100-500

**Tabela 3.33.** Odpady powstające z produkcji PCB.

### 3.4.3.5 Emisje do powietrza z produkcji obwodów drukowanych

Substancje, których należy się spodziewać w różnych procesach przedstawiono w tabeli poniżej 3.34: Ponieważ podobne techniki do kontroli emisji do wody są wykorzystywane do produkcji PCB, zastosowanie mają wnioski omówione w sekcji 3.3.3.

Proces	Substancje
Platerowanie bezpośrednie	Formaldehyd, mangan, miedź oraz kwas siarkowy jako aerozol
Platerowanie	Kwas siarkowy, kwas azotowy, fluorowodór oraz

	monotlenek azotu
Wytrawianie i przyparnik	Amoniak, aerozol miedzi, chlorek wodoru oraz monotlenek azotu
Sprzęt topnienia powietrzem	C <sub>total</sub> , aldehydy, ołów i cyna
Zanurzeniowe cynowanie	Cyna, kwas siarkowy, metylowy kwas sulfonowy oraz tiokarbamid
Palenie plazmowe w celu wyczyszczenia otworów wierconych	Adsorpcja rodników poprzez skrubler do spalin
Maska do lutowania	C <sub>total</sub> , oraz CO

**Tabela 3.34. Emisje do powietrza z produkcji PCB**

Termiczne lub katalityczne sposoby oczyszczania powietrza mogą być wymagane w celu zapewnienia spełnienia wymagań regulacyjnych poziomów C<sub>total</sub>.

#### 4. TECHNIKI DO UWZGLĘDNIENIA PRZY OKREŚLANIU BAT

Ten rozdział określa techniki uważane za ogólnie mające potencjał do osiągnięcia wysokiego poziomu ochrony środowiska w przemyśle w ramach dokumentu. Dotyczy to systemów zarządzania, technik zintegrowanych z procesem i technologii końca rury, ale poszukując optymalnych wyników te trzy dziedziny pokrywają się. pewną ilość pokrywają istnieje między tymi trzema przy poszukiwaniu optymalnych wyników. Pośród rozważanych kwestii znajduje się zapobieganie, kontrola, minimalizacja i recykling, jak również ponowne wykorzystanie materiałów i energii.

Techniki mogą być przedstawione pojedynczo lub jako kombinacje, aby osiągnąć cele IPPC.

Załącznik IV do dyrektywy wymienia szereg ogólnych kwestii, które należy wziąć pod uwagę przy ustalaniu BAT i technik w tym rozdziale odnoszą się do jednego lub więcej z tych aspektów. W miarę możliwości użyto standardowej struktury do przedstawienia każdej techniki, co pozwala porównać technik i dokonać obiektywnej oceny w stosunku do definicji BAT określonych w dyrektywie.

Treść tego rozdziału nie wyczerpuje listy istniejących technik i możliwe jest, że istnieją lub zostaną rozwinięte takie, które mogą być równie ważne i znajdować się w ramach BAT. Ogólnie zastosowano standardową strukturę do przedstawienia każdej techniki, jak pokazano w tabeli 4.1:

Rodzaj rozważanej informacji	Rodzaj informacji zawartej
Opis	Techniczny opis techniki
Korzyści dla środowiska	Główny wpływ na środowisko wynikający z zastosowania danej techniki łącznie z wartościami emisji i wydajnością. Korzyści dla środowiska w porównaniu z innymi technikami
Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska	Wszelkie skutki uboczne i niekorzystne strony spowodowane wdrożeniem techniki. Szczegóły dotyczące problemów środowiskowych techniki w zestawieniu z innymi
Dane operacyjne	Dane dotyczące emisji/odpadów i zużycia (surowców, surowców, wody i energii) inne pomocne informacje na temat działania, utrzymania i kontroli techniki, ograniczenia operacyjne, itp.
Zastosowanie	Rozważenie czynników związanych z zastosowaniem techniki
Kwestie ekonomiczne	Informacja dotycząca kosztów (inwestycyjnych i operacyjnych) oraz możliwych oszczędności (np. zmniejszone użycie surowców, odpady)
Cel wdrożenia	Powody wdrożenia techniki
Przykładowe zakłady	Odniesienie do zakładu, gdzie zaraportowano użycie techniki
Źródła	Literatura zawierająca więcej szczegółowych informacji

**Tabela 4.1. Rozkład informacji dotyczący każdej techniki opisanej w tym rozdziale.**

Kluczowe kwestie dotyczące wdrażania IPPC w tym sektorze:

- efektywnych systemów zarządzania
- efektywne użycie surowców, energii i wody
- optymalnego wykorzystania substancji chemicznych w procesach i bezpośrednio związanych czynności
- zastąpienie przez mniej szkodliwe substancje
- minimalizacja, odzysk i recykling odpadów
- zapobieganie wypadków środowiskowych i minimalizacji ich skutków.

Poszczególne sekcje mogą dotyczyć więcej niż jednej z tych kwestii. Dobre systemy zarządzania, zarówno produkcji jak i ochrony środowiska znajdują się są kluczowe dla zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i kontroli procesów obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych. Ważnymi zagadnieniami dotyczącymi systemów zarządzania w

w celu osiągnięcia optymalnych efektów:

- konstruktywny samokrytycyzm
- produkcja i ochrona środowiska uzupełniają się wzajemnie
- przeprowadzanie audytów kontrolujących zużycia energii i wody, jak również zużycia surowców
- projektowanie i eksploatacja instalacji do ograniczenia wpływu nieplanowanych wycieków

## 4.1 Techniki zarządzania

### 4.1.1 Narzędzia zarządzania środowiskowego

#### Opis

Najlepsza działalność środowiskowa jest zazwyczaj osiągnięta przez instalację stosującą najlepszą technologię oraz stosowanie jej w sposób efektywny i skuteczny. Zgodnie z definicją Dyrektywy „techniki” zarówno jako technologii zastosowanej jak i sposobu zaprojektowania instalacji, budowy, utrzymania, obsługi i likwidacji.

Dla instalacji IPPC Systemy Zarządzania Środowiskowego (SZŚ, Environmental Management System = EMS) stanowią narzędzie ułatwiające operatorom zastosowanie projektu, konstrukcji, wycofanie z eksploatacji w wyraźny, usystematyzowany sposób. SZŚ zawiera kwestie dotyczące struktury organizacyjnej, obowiązków, procesów i zasobów do rozwinięcia, oraz wdrożenia, utrzymania, przeglądu i kontroli polityki środowiskowej.

Systemy SZŚ najbardziej efektywne i skuteczne, tam gdzie stanowią integralną część ogólnego zarządzania i eksploatacji instalacji. W Unii Europejskiej wiele firm dobrowolnie zdecydowało się na wdrażania systemów zarządzania środowiskowego wg EN ISO 14001:1996 lub Eko-zarządzania UE i audytu EMA. EMA zawiera wymagania dotyczące systemu zarządzania EN ISO 14001, ale kładzie również nacisk na zgodność z prawem, działalność na korzyść ochrony środowiska i zaangażowanie pracowników, ale również wymaga zewnętrznej weryfikacji systemu zarządzania i publicznej dyrektywy. (EN ISO 14001 własne oświadczenie jest alternatywą dla zewnętrznej weryfikacji).

Chociaż zarówno standardowe (EN ISO 14001:1996 i EMAS) i niestandardowych systemy („Dostosowane”) systemy z zasady przyjmują *organizację*, jako podmiot, dokument prezentuje nieco węższe podejście, nie uwzględniając wszystkich działań organizacji w tym nie wszystkie działania organizacji, np. ich produktów i usług, z uwagi na fakt, że podmiotem regulowanym zgodnie z dyrektywą IPPC jest „instalacja” (w rozumieniu art 2).

System zarządzania środowiskowego (SZŚ) dla instalacji IPPC może zawierać następujące elementy:

- (a) definicja polityki środowiskowej
- (b) planowanie i ustalanie celów i zadań
- (c) wdrażanie i określenie procedur operacyjnych
- (d) sprawdzanie i korygowanie
- (e) przegląd kierownictwa
- (f) przygotowanie stałego oświadczenia w zakresie ochrony środowiska
- (g) weryfikacja przez jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ



- (h) zagadnienia dotyczące likwidacji zakładów
- (i) rozwój technologii czyszczących
- (j) benchmarking.

Funkcje te są opisane w trochę bardziej szczegółowo poniżej. W celu uzyskania szczegółowych informacji na temat elementów od (a) do (g), które są zawarte w EMA, czytelnik jest odsyłany do wskazanej poniżej literatury.

#### 1. definicja polityki środowiskowej

Najwyższe kierownictwo jest odpowiedzialne za określenie polityki środowiskowej dla instalacji i zapewnienie, że:

- zgodna jest z charakterem działalności, jej skalą oraz czynnikami wpływającymi na środowisko
- zawiera ona zobowiązanie do zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli
- zawiera ona zobowiązanie do przestrzegania wszystkich odpowiednich obowiązujących przepisów ochrony środowiska i rozporządzeń oraz innych wymagań, do których spełnienia się zobowiązała
- przewiduje ona przeprowadzanie przeglądów środowiskowych celów i priorytetów
- jest udokumentowana i zakomunikowana wszystkim pracownikom
- jest dostępna dla opinii publicznej i wszystkich zainteresowanych stron.

#### 2. Planowanie, tj.

- Procedury identyfikacji aspektów środowiskowych instalacji, w celu określenia tych działań, mających lub mogących mieć znaczący wpływ na środowisko i uaktualniający te informacje
- Procedury identyfikowania i posiadania dostępu do wymagań prawnych i innych, do których organizacja się zobowiązała i które mają zastosowanie do aspektów środowiskowych swoich działalności
- Ustanowienie i przeglądu udokumentowanych celów i zadań środowiskowych, biorąc pod uwagę wymogi prawne i inne oraz opinie zainteresowanych stron,
- Utworzenie i regularne aktualizowanie programu ochrony środowiska zarządzania, w tym określenie odpowiedzialności za realizację celów i zadań na każdej odpowiedniej funkcji i poziomie, jak również środki i ramy czasowe, w których mają być osiągnięte.

#### 3. Wdrożenie i procedury operacyjne

Ważne jest, aby mieć systemy na miejscu w celu zapewnienia, że procedury są znane, rozumiane i spełnione. Dlatego też skuteczne zarządzania środowiskowe obejmuje:

- Strukturę i odpowiedzialność
  - definiowanie, dokumentowanie, komunikacja, obowiązki i uprawnienia, wyznaczenie konkretnego przedstawiciela zarządu
  - Zapewnienie zasobów niezbędnych do wdrożenia i kontrolowania systemu zarządzania środowiskowego, w tym zasobów ludzkich i umiejętności specjalistycznych, technologii i środków finansowych
- Szkolenie, świadomość i kompetencje
  - Identyfikacja potrzeb szkoleniowych, aby zapewnić, że wszystkie osoby, których praca może znacznie wpływać na środowisko działalności przeszły odpowiednie szkolenia.

- Komunikacja
    - Ustanowienie i utrzymywanie procedur komunikacji wewnętrznej na różnych poziomach i funkcje instalacji, jak również procedury, które sprzyjają dialogowi z zewnętrznymi zainteresowanymi stronami i procedury otrzymywania, dokumentowania i gdy jest to uzasadnione, udzielania odpowiedzi komunikowania się z zewnętrznymi zainteresowanymi stronami.
  - Zaangażowanie pracowników
    - Zaangażowanie pracowników w proces mający na celu osiągnięcie wysokiego poziomu ochrony środowiska poprzez zastosowanie odpowiednich form uczestnictwa, takie jak system oparty na „księdze sugestii” ub na projekcie prac grupowych lub komitetów środowiskowych.
  - Dokumentacja
    - Ustanowienie i utrzymanie aktualnych informacji, w formie papierowej lub elektronicznej, opisywanie głównych elementów systemu zarządzania i ich interakcji i odniesienie do powiązanej dokumentacji.
  - Skuteczna kontrola procesu
    - Odpowiednia kontrola procesów we wszystkich trybach pracy, tj. przygotowania, uruchomienia ,działań rutynowych, przerw i nietypowych warunków
    - Identyfikacja kluczowych wskaźników wydajności i metod pomiaru i kontrolowania tych parametrów (np. przepływu, ciśnienia, temperatury, składu i ilości)
    - Dokumentowanie i analizowanie nietypowych warunków pracy w celu identyfikacji przyczyn a następnie reagowanie na nie, aby uniknąć ich powtórzenia (może to być ułatwione przez zastosowanie kultury „nieobwiniania”, w której to określenie przyczyn jest ważniejsze niż orzeczenie co do winy osób fizycznych).
  - Program i jego realizacja
    - Stworzenie zorganizowanego programu konserwacji w oparciu o opisy techniczne urządzeń, itp. jak również wszelkie awarie sprzętu i konsekwencje
    - Wspieranie programu konserwacji przez odpowiedni spis systemów przechowywania i badań diagnostycznych
    - Wyraźnie ustalenie odpowiedzialności za planowanie i wykonywanie konserwacji. Określenie i stosowanie procedur gotowości w przypadku awarii i wypadków
  - Gotowość i reagowanie na wypadek
    - Ustanowienie i utrzymywanie procedur w celu identyfikacji potencjału i reagowania na wypadki i sytuacje awaryjne, oraz zapobiegania i łagodzenia oddziaływania na środowisko, które mogą być z nimi związane.
- 4. Sprawdzenie i działania korygujące, tj.:**
- (i) Monitorowanie i pomiary
- Ustanowienie i utrzymywanie udokumentowanych procedur w celu regularnego monitorowania i pomiaru głównych cech operacji i działań, które mogą mieć znaczący wpływ na środowisko, w tym zapisywania informacji w celu monitorowania ich realizacji,

odpowiednie procedury sterowania operacyjnego oraz zgodność z celami i zadaniami środowiskowych instalacji (*patrz również dokument referencyjny w sprawie monitorowania emisji*)

– Ustanowienie i utrzymanie udokumentowaną procedurę okresowej oceny zgodnie z właściwymi przepisami i regulacjami

(ii) prewencyjne i korekcyjne czynności

– Ustanowienie i utrzymywanie procedur dotyczących określenia odpowiedzialności i uprawnień dla obchodzenia się i badania niezgodności z warunkami pozwolenia, innymi prawnymi wymaganiami, jak również celami i zadaniami, podejmuje działania, aby złagodzić skutki oraz inicjowanie i wypełnienie działań korygujących i zapobiegawczych, które są odpowiednie do skali problemu i współmierne do oddziaływania na środowisko

(iii) zapisy

– Ustanowienie i utrzymywanie procedur identyfikacji, utrzymywania i dyspozycji czytelnych, możliwe do zidentyfikowania i prześledzenia zapisów środowiskowych, w tym rejestrów szkoleń oraz wyniki audytów i przeglądów.

(iv) audyt

– Ustanowienie i utrzymanie (a) program(ów) i procedur dla okresowych audytów zarządzania środowiskowego obejmujące rozmowy z personelem, kontrolę warunków pracy i sprzętu oraz przegląd zapisów, dokumentacji i wyników w formie pisemnego raportu, przeprowadzane w sposób bezstronny i obiektywnie przez pracowników (audyt wewnętrzny) lub stron zewnętrznych (audyt zewnętrzny), dotyczące zakresu audytu, częstotliwości i metodologii, jak również odpowiedzialności i wymagania dotyczące przeprowadzenia audytu i raportowania wyników, w celu określenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z planowanymi przedsięwzięciami, właściwie wdrożony i utrzymywany

– Zakończenie audytu lub cyklu audytu, w stosownych przypadkach, w odstępach nie dłuższych niż trzy lata, w zależności od charakteru, skali i złożoności działalności, znaczenia powiązanych wpływów na środowisko, wagę i znaczenia problemów wykrytych w następstwie wcześniejszych audytów i minionych problemów związanych ze środowiskiem - bardziej złożone działania o bardziej znaczącym wpływie na środowisko są kontrolowane częściej

– dysponując na miejscu odpowiednimi mechanizmami zapewniającymi że wyniki audytu są coraz lepsze

(v) Okresowe oceny dotyczące zgodności z prawem

– Przegląd zgodności z obowiązującymi przepisami ochrony środowiska i warunkami pozwoleń środowiskowych posiadanych przez instalację

– Dokumentacja oceny.

## **5. Przegląd zarządu, tj.:**

– Przegląd, przez najwyższe kierownictwo, w określonych odstępach, systemu zarządzania środowiskiem, celem zapewnienia jego stałej przydatności, adekwatności i skuteczności

- Zapewnienie dotyczące zebrania koniecznych informacji, umożliwiających przeprowadzenie przeglądu i oceny
- dokumentacja dotycząca przeglądu.

## **6. Przygotowanie regularnego oświadczenia w sprawie środowiska**

- Przygotowanie oświadczenia o środowisku, które zwraca szczególną uwagę na wyniki osiągnięte przez instalację nie zgadzające się z celami i zadaniami środowiskowymi przed jej celów i zadań środowiskowych. Jest to przygotowywane regularnie: raz do roku lub rzadziej w zależności od skali emisji zanieczyszczeń, wytwarzania odpadów itp. Rozważa informacje potrzebne odpowiednim stronom i jest dostępna publicznie (np. w publikacjach elektronicznych, bibliotekach itp).

Podczas tworzenia oświadczenia, operator może wykorzystać odpowiednie istniejące wskaźniki działalności środowiska, upewniwszy się, że wybrane wskaźniki:

- i. dają dokładną ocenę wydajności instalacji,
- ii. są zrozumiałe i niedwuznaczne
- iii. pozwalają na coroczne porównanie i wydanie oceny rozwoju środowiska w zakresie instalacji
- iv. pozwalają porównać z sektorem na podstawie wartości wskaźnikowych (benchmarks) krajowych lub regionalnych
- v. pozwalają w razie potrzeby zestawienia z wymogami regulacyjnymi

## **7. Zatwierdzenie przez jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ:**

- Uwzględniając system zarządzania, procedurę audytu oraz zbadaną i zatwierdzoną przez akredytowaną jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ deklarację środowiskową badanych, jeśli przeprowadzona została prawidłowo, można zwiększyć wiarygodności systemu.

## **8. kwestie dotyczące likwidacji zakładów lub wycofania z eksploatacji**

- Rozważenie oddziaływania na środowisko ewentualnego wycofania z eksploatacji w momencie projektowania nowych instalacji wpływa na łatwiejszą, czystsza i tańszą likwidację
- Likwidacja stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego w postaci zanieczyszczenia gruntów (i wód gruntowych) i generuje duże ilości odpadów stałych. Zapobiegawcze techniki dotyczą specyficznych procesów, ale ogólne aspekty mogą obejmować:
  - i. unikanie struktur podziemnych
  - ii. włączenie funkcji, które ułatwiają demontaż
  - iii. wybór wykończenia powierzchni łatwo oczyszczanych

- iv. korzystanie z konfiguracji sprzętu, która minimalizuje uwężzione chemikalia i ułatwia odpływ lub mycie
- v. projektowanie elastycznych, samodzielnych jednostek, które umożliwiają stopniowe zamykanie
- vi. stosowanie materiałów biodegradowalnych i nadających się do przetwarzania, tam gdzie to możliwe

#### 9. **Rozwoju czystszych technologii:**

- Ochrona środowiska powinna być nieodłącznym elementem wszelkich działań procesu projektowania prowadzonych przez operatora, ponieważ techniki włączone w projekt w możliwie najwcześniejszym etapie są bardziej efektywne i tańsze. Rozważenie rozwoju czystszych technologii można przeprowadzić np. poprzez działalność badawczo-rozwojową lub badania. Alternatywą dla wewnętrznych działań, ustaleń mogą być dokonywane na bieżąco z – i w razie potrzeby - pracą komisji przez innych operatorów lub instytuty badawcze działające w danej dziedzinie.

#### 10. **wartości wskaźnikowe, tj.:**

- Przeprowadzanie systematycznych i regularnych porównań z sektorem krajowe lub regionalne wartości wskaźnikowe, w tym efektywności energetycznej i działań oszczędzania energii, wybór surowców, emisji do powietrza i zrzutów do wody (przy użyciu np. Europejskiego Rejestru Emisji Zanieczyszczeń, EPER), zużycie wody i generowania odpadów.

### **Standardowe i niestandardowe SZŚ**

SZŚ może mieć formę standardowego lub niestandardowego ("dostosowany") systemu. Wdrożenie i stosowanie się do przyjętych w skali międzynarodowej, takich jak standardowy system EN ISO 14001:1996 może dać większą wiarygodność SZŚ, szczególnie gdy przedmiotem jest prawidłowo wykonana zewnętrzna weryfikacji. EMAS zapewnia dodatkową wiarygodność ze względu na interakcję z publicznością poprzez oświadczenie o środowisku i mechanizm zapewniający zgodność z obowiązującymi przepisami ochrony środowiska. Jednak niestandardowe systemy mogą być w zasadzie równie skuteczne pod warunkiem, że są odpowiednio zaprojektowane i wdrożone.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wdrożenie i stosowanie się do SZŚ skupia uwagę operatora na środowisku w zakresie instalacji. Warunki pozwolenia instalacji oraz inne cele i zadania środowiska powinny zawsze być spełnione, szczególnie w przypadku konserwacji i zgodności z jasnymi procedurami operacyjnymi dla normalnych i nietypowych sytuacji i związane z nimi linie odpowiedzialności.

Systemy zarządzania środowiskowego zwykle zapewniają ciągłe doskonalenie działalności środowiskowej instalacji. Im gorszy jest początek, tym bardziej i więcej krótkoterminowych ulepszeń można się spodziewać.

Jeśli instalacja ma już na początku dobrze zaprojektowaną działalność środowiskową, system pomaga operatorowi utrzymać wysoki poziom dalszej działalności.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Techniki zarządzania środowiskowego dotyczą całkowitego wpływu na środowisko, który jest zgodny ze zintegrowanym podejściem do Dyrektywy IPPC.

### **Dane operacyjne**

Brak szczegółowych informacji

### **Zastosowanie**

Elementy opisane powyżej mogą być zwykle stosowane do wszystkich instalacji IPPC. **Zakres** (np. poziom szczegółowości) i charakter SZŚ (np. standardowe lub niestandardowe) odnosi się ogólnie do charakteru, skali i złożoności instalacji i możliwy zakres oddziaływania na środowisko.

### **Kwestie ekonomiczne**

Trudno jest dokładnie określić koszty i korzyści ekonomiczne wynikające z wprowadzenia i utrzymania dobrego SZŚ. Liczne badania zostały przedstawione poniżej. Jednak są to tylko przykłady i ich wyniki nie są całkowicie spójne. Mogą one nie być reprezentatywne dla wszystkich sektorów w całej UE i powinny być traktowane z ostrożnością. Szwedzkie badania przeprowadzone w 1999 roku objęły wszystkie 360 zarejestrowanych w EMAS przedsiębiorstw w Szwecji. Dla 50% badanych:

- Wydatki na wprowadzaniu i SZŚ są wysokie, ale nie bezzasadnie; zaoszczędzone w małych firmach. oczekuje się spadku wydatków w przyszłości
- Wyższy stopień koordynacji i integracji z innymi systemami zarządzania (SZŚ), jednym ze sposobów na obniżenie kosztów
- Połowa wszystkich celów ochrony środowiska daje zwrot inwestycji w ciągu roku poprzez oszczędności i / lub wzrost dochodów
- Największe oszczędności powstały poprzez zmniejszenie wydatków na energię, odpady z obróbki i surowców
- Większość firm uważa, że ich pozycja na rynku została wzmocniona poprzez SZŚ. Jedna trzecia firm raportuje zwiększenie przychodów ze względu na SZŚ.

W niektórych państwach członkowskich stosuje się obniżoną opłatę monitorowania jeśli instalacja posiada certyfikację. Liczba badań<sup>5</sup> pokazuje, że istnieje odwrotna zależność między wielkością firmy a kosztami wdrożenia SZŚ. Podobnie odwrotna zależność dla okresu zwrotu z zainwestowanego kapitału. Oba elementy oznaczają mniej korzystną relację kosztów i korzyści dla wdrażania SZŚ w MŚP w porównaniu do większych firm.

Według szwajcarskiego badania, średni koszt budowy i eksploatacji ISO 14001 może się różnić:

---

<sup>5</sup> Na przykład Dyllick i Hamschmidt (2000,73) cytowani w Klemisch H. i R. Hogler *Umwetmanagementsysteme In kleinen Und mittleren Unternehmen- Befunde bisherigen Umsetzung*, KNI Papers 01/02 , Styczeń 2002 , str.15 Clausen J., M.Keil I M. Jungwirth

- dla firmy zatrudniającej od 1 do 49 pracowników: CHF 64.000(44.000 EUR) na budowę SZŚ i CHF 16000 (11000 EUR) rocznie za eksploatację
- na terenach przemysłowych posiadających ponad 250 pracowników: CHF367.000 EUR (252.000) dla budynku SZŚ i CHF 155.000 (106.000 EUR) rocznie za prowadzenie go. Te średnie dane nie muszą odzwierciedlać rzeczywistego kosztu dla danego terenu przemysłowego ponieważ koszt ten bardzo zależy od liczby istotnych czynników (zanieczyszczeń, zużycia energii i na złożoność problemów, które należy badać.

Ostatnie niemieckie badania (Schaltegger Stefan i Wagner, Marcus Umweltmanagement In deutschen Unternehmen – der aktuelle Stand der Praxis, luty 2002, str.106) przedstawia następujące koszty EMAS dla różnych branż. Można zauważyć, że liczby te są znacznie niższe niż w badań przeprowadzonych w Szwajcarii cytowanych powyżej. Jest to potwierdzenie trudności ustalenia kosztów SZŚ.

#### Koszty budowy (EUR):

minimum -	18750
maximum -	75000
średni -	50000

#### Koszty uprawomocnienia (EUR):

minimum -	5000
maximum -	12500
średni-	6000

Badanie Niemieckiego Instytutu Przedsiębiorców ((Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung vonUmweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) udziela więcej informacji na temat średnich rocznych oszczędności dla EMAS oraz średni czas zwrotu inwestycji. Na przykład , wdrożenie kosztów EUR 80000 obliczono średnie oszczędności w wysokości EUR 50000 rocznie odpowiadające okresowi zwrotu inwestycji wynoszącemu półtora roku.

Zewnętrzne koszty dotyczące systemu uprawomocnienia mogą być oszacowane na podstawie przewodnika wydawanego przez Międzynarodowe Forum Akredytacji. (<http://www.iaf.nu>).

### **Główne przyczyny zastosowania**

EMA mogą zapewnić kilka korzyści , np.

- lepszy wgląd w aspekty środowiskowe firmy
- lepsze podstawy do podejmowania decyzji
- poprawa motywacji pracowników
- dodatkowe możliwości redukcji kosztów operacyjnych
- poprawa ekologicznego działania
- poprawa wizerunku firmy
- ograniczenie odpowiedzialności

- wzrost atrakcyjności dla pracowników, klientów i inwestorów
- wzrost zaufania do regulatorów, prowadzących do zmniejszenia nadzoru regulacyjnego
- poprawa relacji grup środowiskowych

#### **Przykładowe zakłady:**

Cechy opisane od (a) do (e) są elementami EN ISO 14001:1996 i Europejskiego Stowarzyszenia Ekozarządzania oraz EMAS, podczas gdy cechy od (f) do (g) odnoszą się do EMAS.

Przykłady zakładów:

- CROPU S.A., Burgos Spain: ISO 14000
- SIKEL N.V, Genk, Belgium: ISO 14001
- Société de Galvanoplastie Industrielle (SGI), Plaisir, France
- Exhall Plating, Ltd., Coventry, UK: EMAS and ISO 14001.

#### **Literatura**

(Regulation (EC) No 761/2001 of the European parliament and of the council allowing voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)). (EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)



#### 4.1.1.1 Specyficzne zagadnienia SZŚ dla obróbki powierzchniowej metali

Specyficzne zagadnienia środowiskowe mające zastosowanie:

- instalacja zaworów i ponumerowanie ich do wszystkich rur; numeracja ta jest następnie używana w instrukcjach dotyczących zamykania systemu ( długo i krótkoterminowych)
- regularne sprawdzanie szczelności wszystkich zbiorników i rurociągów. W tym celu należy zapewnić widoczność dna zbiornika i rury bez występowania brudu, starych przyrządów czy śmieci w pobliżu zbiorników i rur.
- używanie pomp o stałej i tymczasowej wydajności, olejów hydraulicznych i filtrów w ruchomych zbiornikach lub tacach ociekowych o pojemności wystarczającej do powstrzymania wycieku i przeciekania. Zakończenia rur znajdują się nad zbiornikami lub tacami ociekowymi. Umożliwia zebranie resztek płynów oraz oddanie ich ponowne wprowadzenie ich do odpowiednich roztworów lub zaliczenie do odpadów.
- utrzymywanie w czystości wszystkich obszarów oraz pomalowanie w celu szybkiego zidentyfikowania chronicznego wycieku
- użycie alarmów wysokiego poziomu zarówno w zbiornikach procesowych jak i w procesach przetwarzania odpadów, gdzie możliwe jest przelanie [125, Irlandia, 2003]
- zarządzanie chemikaliami oraz wyrobami własnymi w celu ich prawidłowego użytkowania a zwłaszcza identyfikacja ryzyka związanego z przechowywaniem i użyciem nieodpowiednich materiałów [125, Irlandia, 2003]
- identyfikacja wykorzystania najważniejszych zanieczyszczeń w instalacji (używanych obecnie i w przeszłości). Może być to również wymagane w celach zgodności z przepisami dotyczącymi kontroli najważniejszych zanieczyszczeń, zobacz Załącznik 8.1. w Ramowej Dyrektywie Wodnej (2000/60/EG) [113, Austria, 2003] Najważniejsze zanieczyszczenia są również zidentyfikowane przez PARCOM [12, PARCOM, 1992]

Najważniejsze przykłady dla tego sektora:

- polichlorowane bifenyle, np. w kondensatorach i urządzeniach elektrycznych
- kadm
- inne materiały, które rozkładają się powoli lub wcale takie jak inne metale w rozpuszczonej formie (takie jak nikiel, chrom, cynk, miedź, ołów)
- LZO (lotne związki organiczne) stosowane do odtłuszczania (w tym C10 - C13 chlorowcoalkany)
- cyjanki
- kwasy i zasady
- ustanowienie użytkowania gruntów i budynków instalacji przed istniejącymi instalacjami i / lub czynności, jeśli przeprowadzaną czynność można pomylić z czynnością instalacji obróbki powierzchniowej
- samo monitorowanie wskaźników dla działalności środowiskowej, jak również wskaźników mających wpływ na poszczególne procesy. Przykładami są:
  - ścieki wydalone i jakość, patrz Załącznik 8.4.2. [56, Francja, 121, Francja 2003]
  - zużycia surowców ze względu na typ
  - zużycie energii
  - zużycie wody

- produkcja odpadów i ich typy

Liczby te mają największe znaczenie, jeśli wiążą się z innymi istotnymi parametrami produkcji, takimi jak zakres materiału obrabianego przedmiotu lub przepustowości substratu, ilość bębnow lub trawers, waga materiałów lub przetwarzanych substratów.

## 4.1.2 Redukcja przeróbki braków przez specyfikację procesów i kontrolę jakości

### Opis

Niewłaściwa obróbka materiałów lub substratów, zgodnie z niewłaściwą specyfikacją mogą doprowadzić do znacznej ilości czynności zdejmowania metalu i rektyfikacji ( w beczkach czy zawieszkach), jak opisano w Sekcji 2,3, zdejmowanie metalu. Materiał do obróbki i/lub substraty mogą wymagać złomowania, głównie zwoje do wielkoseryjnego pokrywania oraz obwody drukowane choć niektóre mocowania i beczki przetwarzane przedmiotów mogą być uszkodzone bezpowrotnie.

Zmniejszenie ilości poprawek i złomu można osiągnąć na różne sposoby, takie jak wykorzystanie formalnych systemów zarządzania jakością, QMS. Podobnie jak w przypadku narzędzi do zarządzania środowiskowego, opisanych w Sekcji 4.1.1, aby osiągnąć sukces w instalacji, dobrą praktyką jest, aby te systemy były formalnie rejestrowane i rozsyłane do pracowników. Podczas gdy wiele z tych systemów zewnętrznie akredytowanych (i to może być wymóg klienta) może nie być konieczne. Jednakże zazwyczaj system jest zewnętrznie kontrolowany, aby zapewnić bezstronną możliwość sprawdzania poprawności i aktualizacji systemu, jak również budowanie zaufania klientów. Systemy te zazwyczaj obejmują statystycznej kontrolę procesu (SPC).

Ważnym czynnikiem jest również zwrócenie uwagi na odpowiednią specyfikację procesu i kontrolę jego jakości. W obróbce powierzchniowej powszechne jest podejście „zrobić raz a dobrze” i zazwyczaj stanowi część formalnego systemu. Aby to osiągnąć, sprawdza się czy odpowiedni proces został przeprowadzony we właściwy sposób w celu uzyskania pożądanego efektu. Wymaga to odpowiedniego zrozumienia właściwości obróbki powierzchniowej i kolejnych czynności takich jak naciskanie, formowanie, gięcie, zaciskanie, wiercenie, spawanie, lutowanie, itp. Inne techniki, które stanowią część realizacji prawidłowej specyfikacji są omówione w SZŚ (Seksja 4.1.1) oraz w systemach zarządzania produkcją, takich jak ISO 9000. Dopasowanie obróbki do wymaganego celu, ochrony środowiska i / lub zarządzania jakością systemów (wedle wskazań) może wymagać mieć odpowiednich warunków dla dialogu i porozumienia między operatorem i klientem na temat parametrów określonych w specyfikacji procesu, rysunków technicznych projektu i punktów kontroli jakości pomiarów materiałów do obróbki i / lub substratów (patrz Zastosowanie poniżej).

Oto przykłady obszarów zastosowania:

- Obróbka powierzchniowa może zmieniać wymiary materiału obrabianego o grubość warstwy dodawanej (np. zmiana rozmiaru gwintowanych elementów), cechy substratu (np. kruchość wodorową z kwaśnym cynkowaniem ) lub być nieodpowiednią dla dalszych procesów dla (np. niektóre wykończenia mogą być kruche oraz ulec skruszeniu/łuszczeniu podczas zaciskania lub zginania materiału do obróbki)
- W procesach elektrolitycznych, gdzie stosowany materiał przewodzi prąd, osady powstałe najczęściej na krawędziach i narożnikach obrabianego materiału i / lub substratu, w którym gęstość ładunku jest największa. Metoda pomiaru i punkty do pomiaru kontroli jakości wykończenia mogą zostać uzgodnione z uwzględnieniem różnic grubości w różnych częściach przedmiotu obrabianego lub substratu. Niektóre metody pomiarowe wymagają płaskich powierzchni i w celu spełnienia wymagań eksploatacyjnych, należy zwrócić uwagę na konieczność występowania znacznie cieńszej powłoki w płaskich miejscach niż na krawędziach. ( skala grubości ok. 1:3 lub 1:4). Ponadto, ponieważ specyfikacje mogą być spełnione w płaskich, zmierzonych obszarach, powstałe krawędzie mogą ulec skruszeniu jeśli są one naruszane np. podczas ściskania.
- Specyfikacje dotyczące przeprowadzania procesu (np. w celu osiągnięcia określonego poziomu odporności na korozję) dostosowane są przeważnie do obowiązujących specyfikacji. Im prostsze i powszechnie stosowane oraz gotowe do zastosowania pomiary gęstości tym lepsze, w połączeniu ze specyfikacjami dotyczącymi przeprowadzenia procesu, kiedy gęstość w uzgodnionych miejscach zgadza się ze specyfikacjami (zobacz Sekcja 4.9)

- Zmiany w procesie produkcyjnym przed obróbką powierzchni. Na przykład, zmiany w tłoczeniu oleju (do typu, który może wnikać do mikrostruktury substratu i nie reaguje na normalne procesy odłuszczenia), rodzaj substratu tłoczenie/ugniatanie materiałów zamiast obróbki maszynowej, hartowanie przed obróbką powierzchni, itp.
- zmiany do specyfikacji użytku końcowego
- obróbka w bębnach zamiast w zawieszkach (prawdopodobnie z powodu ograniczenia kosztów)
- główne organizacje lub sektory wymagające dużych ilości obróbki powierzchniowej mogą tworzyć swoje własne specyfikacje (takie jak organizacje samochodowe lub lotnicze). Mniejsze organizacje często korzystają z publicznie dostępnych specyfikacji. W celu zastosowania się do specyfikacji należy upewnić się czy działania zgadzają się z najnowszymi aktualizacjami i czy specyfikacje odpowiadają innym produktom im kolejnym etapom przetwarzania oraz użytkowi końcowemu
- niektórzy klienci mogą odwołać się do specyfikacji o najwyższej jakości, takich jak wojskowe oraz lotniczo-techniczne z udziałem kadmu w przypadku innych produktów. Jednakże specyfikacje wojskowe oraz lotnicze są zwolnione od marketingu i stosują przepisy mające zastosowanie do kadmu

Istnieje wiele sposobów, w których procesy mogą być korzystniejsze dla stabilności i spójności i wiele technik opisanych w rozdziale 4, ma tę zaletę, jak również poprawę działalności środowiskowej. W takim przypadku zostanie to zauważone w sekcji „Cele wdrożenia”, np. zastosowanie nierozpuszczalnych anod z zewnętrznymi wypełniaczami (patrz punkt 4.8.2) oraz kontrola stężenia substancji chemicznych (sekcja 4.8.1).

### **Korzyści dla środowiska**

Unikanie przeróbek minimalizuje straty w surowców, energii i nakładach wody, jak również minimalizuje procesy oczyszczania ścieków i wytwarzanie osadów i odpadów płynnych kwasów.

Zdejmowanie metalu mocnymi kwasami przeprowadza się często jako proces wsadowy. Ograniczenie tej czynności może prowadzić do ograniczenia:

- wycieków, które mogą zagrażać betonowym posadzkom i mogą zanieczyszczać wody powierzchniowe i gruntowe
- przekroczenia wydajności oczyszczalni ścieków prowadzących do naruszenia warunków pozwolenia ilości występujących wycieków

Kwaśnych oparów i gazów, co prowadzi do problemów z jakością lokalnego powietrza, zdrowia i bezpieczeństwa, pogorszenie maszyn i urządzeń.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

### **Dane operacyjne**

Jeśli specyfikacja lub przetwarzanie są nieprawidłowe, ma to wpływ na proporcje produkcji. W niektórych przypadkach materiały do obróbki i/lub substraty ulegają zniszczeniu podczas przeróbki lub nie mogą być przerobione

### **Zastosowanie**

Zastosowanie do wszystkich instalacji, jednakże warto zauważyć, że Dyrektywa IPPC ma zastosowanie dla instalacji i systemów zarządzania. Nie odnosi się do łańcuch dostaw i produktów.

### **Kwestie ekonomiczne**

Istnieje ważne ekonomiczne uzasadnienie dla sprawdzenia, czy specyfikacja jest na pewno prawidłowa i spełniona, zapobiegając w ten sposób przeróbkom. Unikanie przeróbek wpływa pozytywnie na produkcję nienaruszającą równowagi środowiska, co z kolei podnosi wydajność i zaufanie klien-

tów. Występują również oszczędności surowców, odpadów niebezpiecznych, energii i wody, a także pracy. Dla podwykonawstwa instalacji, koszt przeróbek i rozbiórki zwykle ponoszone przez podwykonawcę.

Przeciwnie, istnieją koszty związane z wprowadzaniem i utrzymaniem systemów zarządzania procesami i SPC.

### **Cel wdrożenia**

Ekonomia Biznesu i zrównoważony rozwój. Wymagania klientów dotyczące systemów zarządzania jakością.

### **Przykładowe zakłady**

Wszystkie wizytowane lokalizacje mają systemy zarządzania jakością, niektóre akredytowane, ale wszystkie ocenione zewnętrznie. Przykłady: SIKEL N.V., Genk, Belgia; Exhall Plating, Coventry, UK; SGI, Plaisir, Francja; Corus, Llanelli, UK; Cropu SA, Burgos, Hiszpania.

### **Literatura referencyjna**

[11, Tempamy, 2002, 18, Tempamy, 2002]

## **4.1.3 Benchmarking**

### **Opis**

Benchmarking to systematyczne rejestrowanie nakładów (surowce, energia i woda) i produktów (emisje do powietrza, wody oraz w formie odpadów), a także regularne porównania tych z poprzednimi danymi dla instalacji, ze swojego sektora, krajowymi lub regionalnymi wzorcami patrz Sekcja 4.1.1 (j). Odpowiedni benchmarking wymaga porównywalnych danych. W przypadku obróbki powierzchniowej może to być osiągnięte najlepiej na podstawie obrabianej powierzchni lub innej metodzie konsumpcyjnej lub całościowej. Na przykład kg cynku zużyty na 10000 m<sup>2</sup> powierzchni, kg cynku uwolniony na 10000 m<sup>2</sup> powierzchni, kWh na 10000 m<sup>2</sup> powierzchni.

Powierzchnię prasowanych lub tłoczonych części lub części wykonanych z tej samej grubości substratu można obliczyć [145, LeCarre, 2004] w następujący sposób:

Gdzie: S = powierzchnia, e = grubość oraz m = metry

Dyrektywa w sprawie emisji rozpuszczalników [97, EC, 1999] podaje wzór do obliczania pola powierzchni dla przemysłu lakiernictwa pojazdów i innych części powlekanych, wykonanych z blach (zwróć uwagę na czynnik '2 x ' pokrycia obustronnego):

Zmienne mogą utrudnić dokładne pozyskanie takich danych: na przykład, przedmioty mają nieregularne kształty i różną grubość, więc szacunki powierzchni mogą się różnić co do dokładności, a grubość osadzonych powłok może się znacznie różnić [124, Niemcy, 2003]. Jednak trudności te nie uniemożliwiają wykorzystywania gromadzenia danych jak opisano w sekcji 4.1.1 (j) (patrz tabela 3.5). Projekty tworzone elektronicznie przy pomocy CAD może również być źródłem powierzchni pochodnych.

Gdy dane są benchmarkowane w instalacji, to dobrą praktyką jest utrzymywanie systemu w celu implementacji danych, w tym:

- identyfikację osoby lub osób odpowiedzialnych za ocenę i podejmowanie działań na podstawie danych

- informowanie osób odpowiedzialnych za działalność instalacji, w tym ostrzeganie operatorów , szybko i skutecznie o odchyleniach od normalnego działania
- inne badania w celu ustalenia dlaczego działalność wahała się lub jest obecnie niezgodna z zewnętrznymi benchmarkami.

Przykłady metod analizy porównawczej i ich zastosowania są podane poniżej. Gdzie sektorowe, krajowe lub regionalne dane są zbierane, mogą być podane do wiadomości publicznej przy zachowaniu indywidualnych lokalnych tożsamości poufnych:

### **Instalacja**

Jedna z firm galwanizująca lub fosforanująca elementy o złożonym kształcie wykorzystuje linie pięcio beczkowe, ze wszystkimi z beczek tej samej wielkości. Nakłady wody są dozowane w każdym punkcie wejściowym. Ruchy bębna są rejestrowane na trawersie. Wszystkie dane, takie jak zużycie surowca, wody i zużycie energii itd. są więc powiązane z ruchami trawersy , oraz śledzone i porównywane regularnie w celu monitorowania wydajności i kosztów zakładu.

### **Sektor**

W Wielkiej Brytanii, Stowarzyszenie Inżynierii Powierzchni prowadzi krajową ankietę członków w celu benchmarkingu kosztów, itd.

### **Regionalne**

Analiza obwiedni danych (DEA) jest metodą analizy, która została opracowana, aby porównać skuteczność jednostek organizacyjnych kiedy trudno jest uczynić wejścia i wyjścia porównywalnymi z jednoznaczными ilościami. Może być stosowana w sytuacjach, w których są dostępne obserwacje z wielu stosunkowo jednorodnych jednostek produkcyjnych. W tym kontekście, jednorodność odnosi się do wejść i wyjść produkowanych przez jednostki. Nie muszą one być zorganizowane w ten sam sposób ani używać tych samych typów technologii produkcji.

Przykład DEA stosowanej do obróbki powierzchni podano w zmiennych danych z ankiety przeprowadzonej wśród 15 firm galwanizacyjnych przeanalizowanych w czterech grupach:

- ilość obrabianych / substrat wyjść
- praca i kapitał zainwestowany w sprzęt
- zużycie wody i energii
- emisje.

Wyniki DEA obliczono stosując różne kombinacje czynników wejściowych. Ocenę wydajności (produktywna efektywność) obliczono dla wejść w kapitale i roboczogodzinach, wodzie i energii z różnymi wyjściami do środowiska. Jedyny kwantyfikator wyjściowy to roczne przychody uzyskane przez oczyszczanie. Dane były modelowane z wykorzystaniem metod programowania liniowego ze współczynnikami wagowymi.

Przykłady są podane także dla powlekania zwojów stali w sekcji 3.3.4

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wspomaganie poszczególnych instalacji w celu oceny ich działalności środowiskowej z innymi instalacjami. Pomaga w identyfikacji technik stosowanych przez instalacje o najlepszej wydajności.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak.

### **Dane operacyjne**

Zapewnia punkty odniesienia i ocenę operacyjnego oddziaływania na środowisko dla instalacji i technik.

### **Zastosowanie**

Dane muszą być dostępne z kilku instalacji z jednorodnymi wejściami i wyjściami zanim indywidualna instalacja może zostać zbadana. Zakres danych i instalacji musi być wystarczająco szeroki, aby być wyzwaniem, na przykład [8, Nordic-Rada, 2002] zmierzyło zużycie wody na 50 litrów na m<sup>2</sup>. Mediana przemysłu w Wielkiej Brytanii to około 44 litrów na m<sup>2</sup> (ustne informacje od TWG) a francuskie ustawowe maksimum to 8 litrów na m<sup>2</sup> na jedną operację płukania co równa się 40 <T6 /> 1 na m<sup>2</sup> dla 5-procesowej linii (patrz sekcja 3.2.2) [58, Francja, 2003].

Współczynniki wagowe muszą być określone. Znajomość DEA i jej stosowania z programowaniem liniowym jest wymagana. Podejście to może być przydatne dla grupy spółek lub stowarzyszeń

zawodowych. Technika ta z oporem uwzględnia skutki oddziaływania na środowisko.

### **Ekonomika**

DEA może potrzebować pomocy eksperckiej w celu aplikacji.

Optymalizacja sprawności środowiskowej zakładu zazwyczaj osiąga optymalizację gospodarczą.

### **Cel wdrożenia**

Benchmarking jest także współmierny z dobrymi wynikami gospodarczymi. Benchmarking i optymalizacja sprawności środowiskowej (np. surowców, wody i nakładów energii, jak również strat materialnych) osiągnie gospodarczą optymalizację w tym samym czasie.

### **Przykładowe zakłady**

Anonimowe przykłady opisano szczegółowo w [8, Nordic-Rada, 2002] Oekepol i Eurofer. Regionalne / sektoralne programy: Ford-BOS (np. Frost Electroplating Ltd., Birmingham, UK) Instalacje: Exhall Plating Ltd., Coventry, Wielka Brytania np. m<sup>3</sup> na linię beczek na zmianę, Metal Colours Ltd., Slough, Wielka Brytania: np. kWh / kg Zn SIKEL N.V., Genk, Belgia: np. Skuteczność wykorzystania cynku (> 95%).

### **Literatura referencyjna**

Sektor instalacji i krajowy [18, Tempny, 2002], [127, Oekopol, 2003], Regionalny: [8, Nordic-Council, 2002], [19, Eurofer, 2003]

#### **4.1.3.1 Badanie zużycia wody**

##### **Opis**

We Francji zmierzona wartość zużycia wody wynosząca 8 l/m<sup>2</sup>/etap płukania została wprowadzona w 1985 roku w przepisach mających zastosowanie do wszystkich instalacji do obróbki powierzchniowej o łącznej pojemności zbiorników ponad 10m<sup>3</sup>.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Ten benchmark redukuje zużycie wody i wymogi oczyszczania ścieków, zapobiega rozcieńczeniu ścieków i zmniejsza strumień (waga na dzień) materiału utraconego.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zależą od stosowanych technik redukcji wody.

##### **Dane operacyjne**

Po ich określeniu, muszą być tylko sprawdzane okresowo. To nie jest rutynowa wartość graniczna, a niektóre kluczowe działania dla osiągnięcia tej wartości, takie jak ilość płukań w kaskadzie mogą być zmieniane jedynie okresowo, patrz punkt 4.7. Inne środki mogą być wykorzystywane do sterowania zmiennymi, takie jak mierniki przewodności na zbiornikach płukania, jak również przepływomierze i zawory dławnikowe w każdym z punktów poboru wody: są to ważne czynniki w osiągnięciu zakresu i utrzymaniu wartości, patrz punkt 4.4. 5.

Tylko objętość wody opuszczającej zakład jest mierzona więc unika się problemów związanych z obliczaniem parowania, dodanych ciekłych roztworów ilości wody zawracanej, itp. Wielkość emisji odpowiada całości zużytej wody, oprócz użytku typu domowego (toalety, stołówki, itd.).

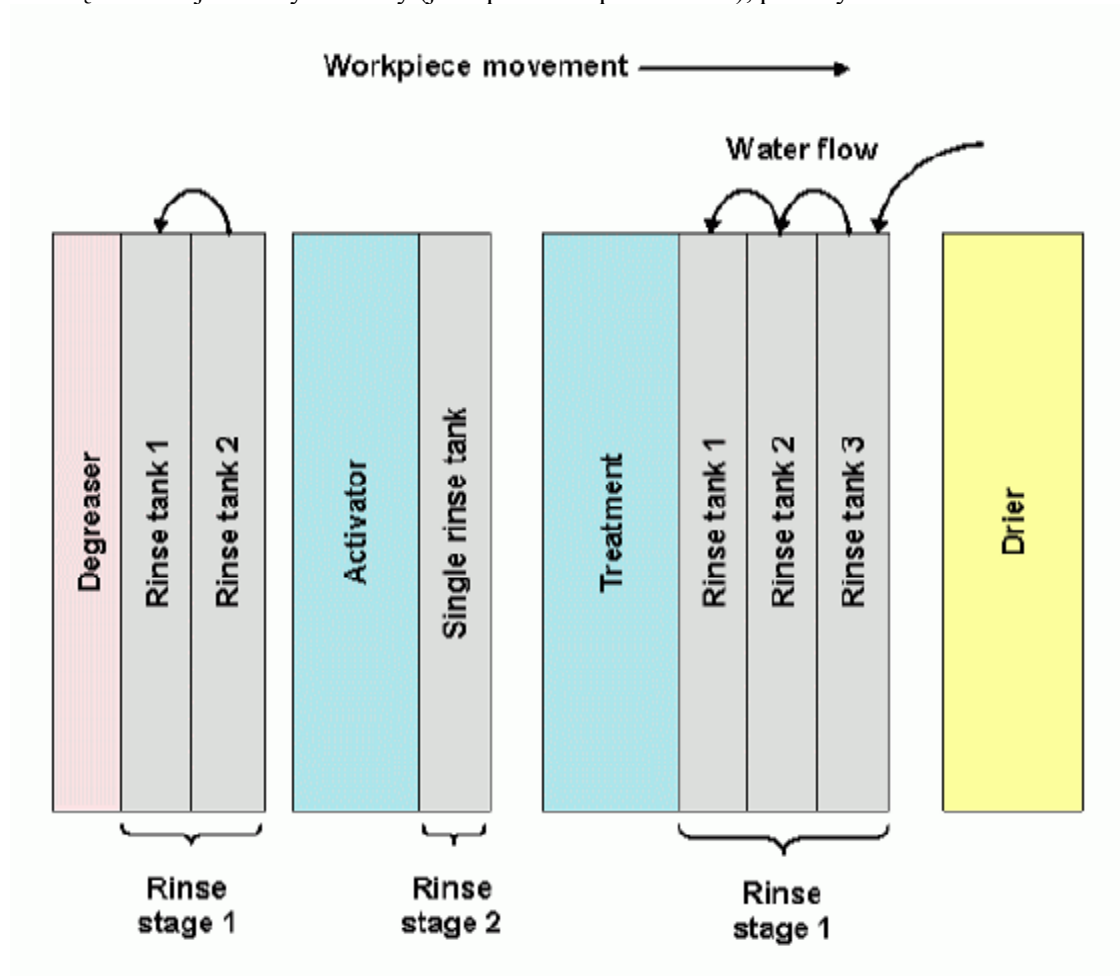
Wartości dla poszczególnych etapów płukania (lub czynności składowych) nie są obliczane, jedynie całkowita objętość w stosunku do ogólnej liczby etapów płukania dla danej instalacji. Pozwala to na zastosowanie większej ilości wody przy niektórych etapach płukania niż innych, w zależności od potrzeb operacyjnych.

Istnieje trudność w obliczaniu powierzchni, patrz sekcja 4.1.3, ale w 80 - 90% przypadków operator wie o tym z powodów handlowych, albo jest w stanie do tego dojść. W niektórych przypadkach, operatorzy mogą określić i używać zastępczego środka, na przykład, uruchamiając proces na pewien okres czasu przy użyciu najbardziej geometrycznie prostych elementów i pomiaru odprowadzanej wody, w tym samym czasie mierząc inny czynnik zużycia lub przepustowości (np. zużycie energii, liczbę przyrządów lub bębnow, masy lub ilości części, substancji chemicznych lub zużycia anody, itd). Ilość wody odprowadzanej następnie jest porównywana z tym wtórnym współczynnikiem przepustowości lub zużycia. Ten drugorzędny czynnik następnie może być użyty do ponownego sprawdzenia wartości benchmarku w porównaniu z geometrycznie bardziej skomplikowanymi elementami.

Powierzchnia to prosta geometryczna zwilżona powierzchnia. Obejmuje ona wszystkie powierzchnie podpór poruszających się przez płukanki, tj. bębnow (powierzchnie wewnętrzne i zewnętrzne) i

przyrządów technologicznych.

Etap to wszystkie zbiorniki w jednej operacji płukania po procesie lub działalności powiązanej. To może być jeden lub kilka zbiorników, a kilka zbiorników w kaskadzie stosowanych w płukaniu znacząco zmniejsza zużycia wody (jak opisano w punkcie 4.7), patrz rys. 4.1.



**Rysunek 4.1: Definicja etapu płukania**

#### **Zastosowanie**

Zostało to z powodzeniem zastosowane w 80% francuskich instalacji od 1985. Zużycie wody może być wyższe w działaniach o bardzo wysokiej specyfikacji takich jak produkcja PCB (patrz sekcja 3.4.3.1).

#### **Ekonomika**

Ten benchmark może obniżyć koszty inwestycyjne (szczególnie w przypadku wody surowej i oczyszczania ścieków) oraz koszty bieżące (dla surowców i wody szczególnie).

#### **Cel wdrożenia**

Zmniejszenie przepływu wody przez cały proces jest niezwykle ważne nie tylko pod względem oszczędzania wody, ale mogą być używane z kontrolą drag-out w celu zmniejszenia wykorzystania surowców i znaczącego zwiększenia efektywności. Zmniejsza to również rozmiar potrzebnej oczyszczalni ścieków i środków chemicznych do uzdatniania i energii stosowanej w obróbce.

#### **Przykładowe zakłady**

80% francuskich instalacji obróbki powierzchniowej.

#### **Literatura referencyjna**

[58, Francja, 2003], [121, Francja, 2003], [165, Tempny, 2004]

· degreaser – odtłuszczacz; rinse tank – zbiornik do płukania; activator – aktywator; single rinse tank – zbiornik płukania pojedynczego; treatment – obróbka; drier – suszarka; rinse stage – etap płukania; workpiece movement – ruch przedniotu; water flow – przepływ wody



#### 4.1.4 Optymalizacja linii procesowej

##### Opis

Obliczanie teoretycznych wejść i wyjść wymaganych dla wybranych opcji, tak jak te podane w sekcjach 4.4.2, 4.4.4.2, 4.6 i 4.7 jest przydatne w celu benchmarku środowiskowej i ekonomicznej wydajności danej instalacji. Może to być wykonywane ręcznie, ale jest to żmudny i czasochłonny proces. Oprogramowanie do modelowania może służyć do optymalizacji wydajności linii technologicznych poprzez łatwiejsze i szybsze obliczenia. Mogą być napisane dla procesów przez zewnętrznych lub wewnętrznych wykonawców, i mogą być ogólne lub na zamówienie dla konkretnej instalacji.

Jedno z narzędzi jest oparte na arkuszu kalkulacyjnym Excel i posiada szereg parametrów dla cynkowania bębnowego i zawieszkowego. Obliczenia stosowane w arkuszu kalkulacyjnym są takie same jak, lub podobne do tych podanych w niniejszym dokumencie BREF i innych podobnych informacjach, w tym standardowych kalkulacjach finansowych. Przykładowe obliczenia są podane w załączniku 8.11. Jeden zestaw danych przyjmuje się za zakład "dobrych praktyk" (modelowy zakład SE2000), a drugi początkowo ustalony dla przeciętnego zakładu przemysłu w Wielkiej Brytanii zwanego "benchmark" (to nie jest "benchmark w sensie użytym w tym dokumencie BREF, ale oznacza aktualny poziom praktyk). Podany przykład pokazuje koszty zmiany od średniej branżowej do zakładu "dobrych praktyk" wykorzystującego kilka opcji doskonalenia opisanych w rozdziale 4 niniejszego dokumentu referencyjnego.

Jako przykład, korzystania z oprogramowania przedstawionego w załączniku 8:11 różnica między typową bębnową linią cynkowania i pasywacji i taką zoptymalizowaną przy użyciu różnych technik BAT to :

- Typowa linia: 11500 m<sup>3</sup> zużytej wody rocznie
- Zoptymalizowana linia: 2951 m<sup>3</sup> zużycia wody rocznie, oszczędność 74 %

Dane wejściowe dla 'przeciętnego zakładu "(benchmark) mogą być dostosowane do rzeczywistego zakładu dw celu wykonania analizy porównawczej, lub wykorzystane do zbadania wpływu różnych opcji, takich jak dodawanie etapów płukania, parowników, lub zmiany procesów, itp.

Choć program jest ustawiony dla cynkowania, wszystkie zmienne, takie jak rodzaj składu chemicznego oraz wszystkie koszty wejścia i wyjścia mogą się zmieniać, więc oprogramowanie może być wykorzystywane dla innych procesów, lub kompletnych linii takich jak do miedziowania, lub do oceny skutków zmian jednego działania.

##### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Umożliwia zoptymalizowane linii technologicznej teoretycznie pod kątem zużycia wody, energii i konserwacji surowców, jak również minimalizacji emisji do wody.

##### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Umożliwia optymalizację nakładów (surowce i narzędzia) i emisji do wody w tym samym czasie.

##### Dane operacyjne

Mogą korzystać z istniejących danych i mogą być wykorzystane do benchmarku wydajności, jak również do planowania udoskonaleń.

##### Zastosowanie

W tym przykładzie "front " (widoczna strona w oprogramowaniu) pokazuje cynkowanie elektrolityczne, ale te same obliczenia mogą być łatwo dostosowane przez użytkownika do innych czynności przetwarzania powierzchniowego poprzez wprowadzenie prostych i odpowiednich danych do modelu. Dlatego można je stosować dla wszystkich kilkietapowych linii technologicznych lub indywidualnych procesów składowych.

Choć dane finansowe są widoczne w GBP jest to czysto symboliczne, wszystkie dane finansowe mogą zostać wprowadzone w innych walutach do obliczeń.

Program nie optymalizuje całej instalacji.

Inne pakiety ręczne lub pakiety oprogramowania mogą być tworzone lub używane czasami dla konkretnego zakładu, patrz przykład poniżej.

##### Ekonomika

Wspomniane oprogramowanie jest darmowe.

Oprogramowanie z opcją okresu próbnego może wspomóc zarządzanie procesem i decyzje inwestycyjne przed decyzją o wydatku.

Jako przykład załącznik 8:11 pokazuje, że czas zwrotu nakładów na optymalizację linii cynkowania i pasywacji bębnowej (bez prac infrastrukturalnych) = 0,6 roku, w oparciu o oszczędności wody, surowców i przeróbek odrzutów.

#### **Cel wdrożenia**

Optymalizacja środowiskowa może zoptymalizować wydajność procesową i ekonomiczną zakładu

#### **Przykładowe zakłady**

W załączniku 8.11 przedstawiony jest ogólny przykład nieoptymalizowanej instalacji oraz instalacji wykorzystującej różne potencjalne techniki BAT uzgodnione z przemysłem brytyjskim, jest wykorzystany w celu porównania w oprogramowaniu.

Dla Optymalizacja przez dostosowane oprogramowanie, Sikel NV Genk, Belgia

#### **Literatura referencyjna**

[26, Envirowise, 2003]

### **4.1.5 Sterowanie procesem w czasie rzeczywistym**

#### **Opis**

Cyfrowe systemy sterowania procesami zbierają dane i reagują na nie w celu utrzymania wcześniej określonych wartości procesu w czasie rzeczywistym.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Lepsza wydajność i jakość produktu zakładu jak również obniżanie emisji.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak.

#### **Zastosowanie**

Wiele ciągłych linii galwanicznych

#### **Ekonomika**

Do powlekania w zwojach początkowa inwestycja wynosi > 0,8 EUR / t przy kosztach operacyjnych i kosztach utrzymania w wysokości > 0,8 EUR / t zainstalowaną.

#### **Cel wdrożenia**

Wydajność procesu i wymagania jakościowe.

#### **Przykładowe zakłady**

CROPU S.A., Burgos, Hiszpania, SIKEL N.V., Genk, Belgia.

#### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003, 73, BSTSA, ]

## **4.2 Projektowanie instalacji, budowa i eksploatacja**

### **4.2.1 Zapobiegania zanieczyszczeniom z nieplanowanych uwolnień - planowanie, projektowanie, budowa i inne systemy**

#### **Opis**

Sekcja 1.4.2 Identyfikuje sektor jako wciąż mający potencjał do wywoływania katastrof ekologicznych, lub nieplanowanych uwolnień. Planowane, zintegrowane podejście może zmniejszyć to zjawisko, począwszy od identyfikacji tych aspektów instalacji, które mogą mieć znaczący wpływ na środowisko. Zidentyfikowane ryzyka są następnie rozwiązywane poprzez staranne projektowanie i budowę, jak również przez systemy zarządzania, które dotyczą zapobiegania, łagodzenia i zarządzanie wypadkami i sytuacjami kryzysowymi i naruszeń warunków pozwolenia.

Systemy regulacyjne i / lub dobrych praktyk zapobiegania zanieczyszczeniom są używane w niektórych krajach, na przykład, patrz literaturę referencyjną, *poniżej*. Wiele instalacji w sektorze skorzystało z wprowadzenia takich technik. Następujące działania są kluczowymi przykładami, gdzie te techniki zmniejszają częstotliwość i skutki ostrego i przewlekłego zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych i ziemi, i czynią te operacje bardziej opłacalnymi:

- rutynowa i nie rutynowa konserwacja, w tym konserwacja roztworów, patrz Sekcja 4.11
- dostawy i magazynowanie surowców, patrz Sekcja 4.2.2
- kontrola procesu, monitoring procesu i środowiska, patrz Sekcja 4.1.

Kluczowe kwestie dotyczące dostawy i przechowywania surowców eksploatacyjnych są określone w sekcji 2.1.2, a zdrowotne i środowiskowe efekty chemikaliów są określone w Sekcji 1.4.4. BREF dotyczący emisji z magazynowania chemikaliów także omawia te zagadnienia [23, EIPPCB, 2002]. Przy działaniach obróbki powierzchni, roztwory technologiczne są zwykle przechowywane w otwartych zbiornikach z podłączeniem rur w sytuacjach podobnych do przechowywania substancji chemicznych i może być stosowane wiele z tych samych technik, takich jak dwuwarstwowe zbiorniki lub obszary zabezpieczone.

Niektóre kluczowe aspekty zapobiegania zanieczyszczeniom podanych w literaturze referencyjnej to:

- identyfikacja zagrożeń i ścieżek
- prosty ranking potencjalnych zagrożeń
- trzyetapowa realizacja działań na rzecz zapobiegania zanieczyszczeniom:
  - podstawowe środki (strukturalne)
    - wystarczające wymiary zakładu
    - Wybór materiałów uszczelniających, gdzie chemikalia są przechowywane lub przetwarzane, np. do podłóg, zabezpieczonych obszarów
    - Stabilność linii technologicznej i komponentów (w tym tymczasowy i rzadko używany sprzęt, taki jak pompy i zbiorniki stosowane do sporadycznych prac konserwacyjnych))
  - środki wtórne (zakład lub urządzenie)
    - ograniczanie rozprzestrzeniania (lub wtórne odizolowanie) odnosi się do dodatkowej ochrony przed wyciekami ze zbiorników, przekraczające nieodłączną ochronę zapewnianą przez sam zbiornik (w tym sektorze, zbiorniki mogą służyć do przechowywania lub produkcji). Istnieją dwa główne typy wtórnego odizolowania wycieków, a mianowicie te, które są częścią konstrukcji zbiornika, takie jak podwójne dno zbiornika (tylko dla zbiorników naziemnych) dwupłaszczyznowych i dwuściennych zbiorników i barier nieprzepuszczalnych, które są umieszczane na powierzchni gleby poniżej zbiornika
    - prawidłowe określenie wielkości i wytrzymałości zbiorników do odbioru wypompowywanych płynów (patrz także stabilność, w podstawowych środkach, powyżej)
    - systemy identyfikacji wycieków
  - trzeciorzędne środki (system zarządzania)
    - Kontrole, wewnątrzni i zewnątrzni eksperci, w tym awaryjne plany regularnych konserwacji w przypadku potencjalnych awarii (patrz sekcja 4.1.1)
    - programy testów.

Identyfikacja ścieżek i zadań, dla osiągnięcia skutków środowiskowych może określić wybór miejsca, aktywów trwałych, a także projektu i budowy infrastruktury i zakładu.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Szczególnie przydatne w minimalizacji skażenia gleby i wód podziemnych przez trasy, które nie są łatwo widoczne i są trudne do zidentyfikowania.

Ułatwia likwidację zakładu.

Minimalizacja nieplanowanych przewlekłych i ostrych zrzutów do wód powierzchniowych, jak i miejskich systemów oczyszczania ścieków.

## **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak negatywnych skutków.

### **Dane operacyjne**

Staranne planowanie i projektowanie wykorzystujące doświadczenie operacyjne może uczynić rutynowe działanie, konserwację i monitorowanie łatwiejszym, mniej kosztownym i bezpieczniejszym dla środowiska.

Zbiorniki jednopłaszczyznowe wewnątrz wyizolowanego obszaru są tak bezpieczne, jak zbiorniki dwupłaszczyznowe, a każdy przeciek jest łatwy do wykrycia wcześniej niż w zbiorniku dwupłaszczyznowym. Ograniczanie emisji i pojemność są omawiane w Literaturze referencyjnej (poniżej): w celu wypełnienia zamierzonej funkcji zabezpieczony obszar musi być w stanie pomieścić spodziewany wyciek lub nieszczelność. na przykład odizolowana lub obwałowana objętość to często 110% objętości największego zbiornika zawartego w ramach zabezpieczeń. Zabezpieczony obszar może być zamkniętym obszarem odprowadzającym do jednej wielkiej kadzi pod zbiornikami procesowymi lub podłogi z chemoodporną powłoką (o podniesionych ścianach lub z odpływami podłogowymi lub nachyloną do kanalizacji). Podczas czyszczenia lub konserwacji zawartość (zabezpieczonego obszaru) może być podłączona do (lub pompowana do) odpowiedniego strumienia ścieków, ale e celu zapewnienia nadzoru kontrolnego jakichkolwiek wycieków, połączenie powinno być eksploatowane pod nadzorem patrz Sekcja 4.1.1 .

### **Zastosowanie**

Środki te mogą być rozważone dla wszystkich instalacji, jednak ich realizacja jest najskuteczniejsza w fazie wniosku oraz początkowego projektu i budowy. Wiele zmian może zostać zastosowanych przy większych modernizacjach, podczas gdy niektóre usprawnienia można wprowadzić do istniejących instalacji w czasie normalnych okresów konserwacji, chociaż retrospektywne ulepszenie może być trudniejsze oraz może nie być tak skuteczne. Różne standardy i wytyczne mogą również stanowić część długoterminowego planu udoskonaleń zakładu.

### **Ekonomia**

Są one częścią kosztów inwestycyjnych związanych z początkowymi inwestycjami lub rozbudową. Niektóre techniki mogą być opcjami bez kosztowymi na etapie nowej budowy lub modernizacji. Często koszty można odzyskać przez bardziej efektywne funkcjonowanie, konserwację i unikanie kosztów w dziedzinie radzenia sobie z wypadkami i naruszeniami pozwoleń.

### **Cel wdrożenia**

Obowiązek biznesowy dbałości i odpowiedzialności za jakiegokolwiek ewentualnie powstałe szkody dla środowiska.

### **Przykładowe zakłady**

Szeroko stosowane w wielu krajach.

### **Literatura referencyjna**

[16, RIZA, 1999, 19, Eurofer, 2003, EIPPCB, 2002 #23, 23, EIPPCB, 2002, 42, SEA, 2001, 81, INRS, 1998]

## **4.2.1.1 Olejoszczelne tacki**

### **Opis**

Wyciek oleju z układów hydraulicznych jest problemem specyficznym dla zapobiegania zanieczyszczeniom kontrolowanym przez zastosowanie olejoszczelnych tacek.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Korzyści dla środowiska są średnie, przez minimalizację ewentualnych wycieków oleju do gleby, wód powierzchniowych, wód gruntowych i gleby.

## **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak.

### **Dane operacyjne**

Tace wymagają sprawdzania i opróżniania w ramach programu konserwacji .

Znaczące i / lub powtarzające się ilości oleju kumulujące się wskazują na problemy serwisowe z układem hydraulicznym

### **Stosowalność BAT**

Nowe i istniejące obiekty ze znaczącymi układami hydraulicznymi.

### **Ekonomika**

Koszty instalacji dla dużych obiektów wykorzystujących spirale to EUR 0.001 - 0,15 / t, a koszty operacyjne wynoszą 0,001 - 0,15 / t.

### **Cel wdrożenia**

Wydajne, czyste i bezpieczniejsze środowisko pracy (zapobiega poślizgnięciom pracowników).

### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.2.2 Przechowywanie chemikaliów**

### **Opis**

Patrz sekcja 2.1.2, a dla bardziej szczegółowych informacji, sekcja 4.2.1 i BREF dotyczący składowania [23, EIPPCB, 2002]. Wiele innych dokumentów również zapewnia porady w kwestii dobrych praktyk (przykłady można znaleźć w literaturze referencyjnej poniżej).

Kluczowe kwestie to:

- unikanie generowania wolnego gazu cyjanku poprzez przechowywanie kwasów i cyjanków oddzielnie
- przechowywanie kwasów i zasad oddzielnie
- zmniejszanie ryzyka pożaru poprzez składowanie łatwopalnych chemikaliów i utleniaczy oddzielnie
- zmniejszanie ryzyka pożaru poprzez przechowywanie w suchych warunkach, i oddzielnie od utleniaczy chemikaliów ulegających samozapłonowi po wystawieniu na wilgoć. Zaznaczanie obszarów przechowywania tych substancji w celu uniknięcia stosowania wody w celach przeciwpożarowych
- unikanie zanieczyszczania gleby i wód środowiskach z wycieków i nieszczelności chemikaliów
- unikanie lub zapobieganie korozji zbiorników magazynowych, rurociągów, systemów dostarczania i systemów kontroli wywołanej przez agresywne związki chemiczne i opary z ich obsługi.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Redukcja nieplanowanych uwolnień do środowiska, w szczególności w wyniku walki z ogniem.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak zgłoszonych.

### **Dane operacyjne**

Wymaga zarządzania chemikaliami, ponieważ są one dostarczane i używane.

### **Zastosowanie**

Wszystkie lokalizacje.

### **Ekonomika**

Koszty budowy odrębnych i / lub ograniczonych powierzchni magazynowych.

### **Cel wdrożenia**

Zawodowe prawo sanitarne, SZŚ i inne systemy zarządzania, Dyrektywa Seveso [142, EC, 1996] i przepisy dotyczące wody, jak również PARCOM [12, PARCOM, 1992].

### **Przykładowe zakłady**

CROPU S.A., Burgos, Hiszpania

### **Literatura referencyjna**

[16, RIZA, 1999, 19, Eurofer, 2003 Październik, 23, EIPPCB, 2002, VITO, 1998 #20, Agences de l'Eau, 1996 #82, 42, SEA, 2001, 79, Loire-Bretagne, 1985, 81, INRS, 1998]

### 4.2.3 Typ i konstrukcja linii technologicznej

#### Opis

Rodzaj linii technologicznej jest generalnie określany przez różne czynniki (patrz wstęp do sekcji 2). Korzystanie z poziomych liniowych linii produkcyjnych jest idealna do produkcji obwodów drukowanych, z wyjątkiem wytwarzania podstawowych obrazów i masek do wytrawiania. Linie te często zawierają moduły, które mogą być zintegrowane.

Spirale także nadają się do zintegrowanych linii produkcyjnych, w skali zarówno małej i dużej.

W niektórych instalacjach możliwe jest wyprodukowanie zamkniętej zintegrowanej linii do obróbki powierzchniowej (patrz rys. 4.2) lub włączenie obróbki powierzchni do ogólnej produkcji (patrz punkt 6.1).

#### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Brak emisji lotnych do powietrza w instalacji.

Wysoki stopień kontroli procesu redukuje zużycie chemikaliów i wody.

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Brak.

#### Dane operacyjne

Precyzyjny automatyczny ruch komponentów i wysokiej dokładności powlekanie redukuje czas obróbki oraz poprawia jakość.



Rysunek 4.2 Zamknięta zintegrowana linia chromowania [140, Atotech, 2003]

#### Zastosowanie

W przypadku nowych instalacji i linii. Najłatwiejsze do zastosowania w przypadku gdy części mają wysoką zgodność kształtu i wielkości, takich jak amortyzator ( amortyzator samochodowy) tłoczyska, PCB oraz zwoje stali i aluminium itp.

#### Ekonomika

Wysoki koszt kapitałowy.

#### Cel wdrożenia

Poprawa środowiska pracy.

Niskie koszty siły roboczej.

Wysoka precyzja i jakość.

#### Przykładowe zakłady

Monroe, ZF-Sachs, Arvin w USA i Europie.

Sikel N.V., Genk, Belgia

Rysunek 4.2.

Patrz Sekcja 6.1.

#### Literatura referencyjna

## **4.3 Ogólne kwestie związane z eksploatacją**

### **4.3.1 Ochrona elementów i substratów - przed i po obróbce**

Korozja może nastąpić na podłożach metalowych przed obróbką powierzchni i na obrabianej powierzchni metali i tworzyw sztucznych i po obróbce powierzchni przed wysyłką. Korozja może spowodować niską przyczepność obróbki powierzchniowej lub uszkodzenia wykończeń dekoracyjnych i dlatego wymaga zdjęcia i przeróbki lub złomowania. Skorodowane produkty mogą wymagać dodatkowego przetwarzania w celu usunięcia korozji przed obróbką powierzchni. Zapobieganie korozji może zmniejszyć wpływ na środowisko związane ze zdejmowaniem warstwy wierzchniej i przeróbką (patrz rozdział 2.3).

Większość powierzchni metalowych utlenia się lub koroduje pod wpływem tlenu lub innych czynników w atmosferze. Czas korodowania zależy od rodzaju materiału i warunków, w których materiał jest przechowywany, na przykład, nie korodują komponenty stalowe w atmosferze z mniej niż 50% wilgotności. Wilgotności, temperatura i kwaśna atmosfera to czynniki określające, jak szybko korozja występuje. Wszystkie te czynniki występują w instalacjach do obróbki powierzchniowej, więc kontrolowanie narażenia przechowywanych produktów jest bardzo ważne.

Ochrona powierzchni przed uszkodzeniami mechanicznymi jest także ważna.

#### **4.3.1.1 Skrócenie czasu przechowywania**

##### **Opis**

Eliminacja lub skrócenie przechowywania pomiędzy operacjami, np. pomiędzy produkcją i obróbką powierzchni lub między obróbką powierzchni i wysyłką może zlikwidować konieczność drugiej obróbki zapobiegającej korozji. Może to być w ramach formalnego systemu JIT (na czas) lub jako element dobrego planowania produkcji.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zapobieganie zdejmowaniu warstwy wierzchniej i przeróbce.

##### **Zastosowanie**

Najbardziej stosowalna w instalacjach wewnętrznych i gdzie połączenia komunikacyjne są krótkie i częste.

Jednak nie może być zastosowana w przypadku, gdy klienci są oddaleni i ekonomiczny transport partii towaru wymaga magazynowania przed i po przetworzeniu.

##### **Ekonomia**

Jedynymi przewidzianymi kosztami są koszty pracy przy planowaniu i nadzorze nad produkcją i planowaniu dostaw. Zredukowane koszty kapitału i bieżące magazynowania, jak również koszty produkcji zdejmowania warstwy wierzchniej, przeróbki i odrzutu produktów.

##### **Cel wdrożenia**

Patrz Ekonomia, powyżej.

##### **Przykładowe zakłady**

##### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] [118, ESTAL, 2003].

#### **4.3.1.2 Warunki magazynowania i transportu**

##### **Opis**

Zwykle przechowuje się zarówno składniki oczekujące na obróbkę i obrabiane z dala od wilgotnego i kwaśnego powietrza związanego z wieloma instalacjami obróbki powierzchni. Dobra wentylacja w miejscu pracy będzie pomocna (patrz projekt, sekcja 4.2), tak jak zapewnienie, że wentylowane, wilgotne, i często kwaśne, powietrze wylotowe nie wchodzi w kontakt z produktami w magazynach lub oczekującymi na transport. Wentylacja miejsc składowania może być również stosowana pod warunkiem, że redukuje wilgoć i nie pobiera wilgotnego i kwaśnego powietrza. Wilgoć skrapla się, na komponentach, które schładzają się w trakcie transportu lub przechowywania i są następnie dostarczane do ciepłego, wilgotnego miejsca. Utrzymanie ciepła produktów podczas transportu i

przechowywania w środowisku o niskiej wilgotności może wyeliminować te problemy.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zredukowane zdejmowanie warstwy wierzchniej i przeróbki.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększone zużycie energii do osuszania lub wentylacji może być zrekompensowane przez korzyści dla środowiska wynikające z ograniczonej przeróbki.

#### **Zastosowanie**

Wszystkie lokalizacje. Jednak szczegółowe zastosowanie zależy od regionalnych warunków klimatycznych takich jak normalny poziom wilgotności i średnie temperatury dobowe.

#### **Ekonomia**

Zwiększone koszty zużycia energii do osuszania lub wentylacji mogą zostać zrównoważone przez oszczędności z przeróbki. Zdyskontowany koszt kapitałowy segregacji składowania, może musieć być zrównoważony przez dodatkowe środki, takie jak lepsze osuszanie lub wentylacja.

#### **Cel wdrożenia**

Ekonomiczne i środowiskowe oszczędności wynikające z obniżonego zdejmowania warstwy wierzchniej i przeróbek.

#### **Przykładowe zakłady**

SIKEL N.V., Genk, Belgia.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002]

### **4.3.1.3 Pakowanie**

#### **Opis**

Przedmioty lub podłoża mogą być zaprawione substancją zapobiegającą wchłanianiu lub Preparatem przeciwozrozyjnym takimi jak specjalistyczny papier lub trociny. Takie materiały mogą zarówno zapobiegać korozji i uszkodzeniu powierzchni w transporcie i są często określane przez klienta, zwłaszcza w przypadku komponentów wysokiej wartości, takich jak płytki obwodów drukowanych i elementów lotniczych. Spirale są zazwyczaj chronione przez zewnętrzne powłoki, z paskiem ochronnym zapewniającym natychmiastowy kontakt z podłożem i łożami zapobiegając niechcianym ruchom.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zredukowane zdejmowanie warstwy wierzchniej i przeróbki.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększone zużycie surowców. Może to być zrekompensowane poprzez wybór i korzystanie z systemów recyklingu opakowań.

#### **Zastosowanie**

Może być rozważone we wszystkich zastosowaniach, ale koszty będą czynnikiem ograniczającym dla niskich składowych wartości dodanej.

#### **Ekonomia**

Wzrost kosztów materiałów opakowaniowych i robocizny może zostać zrównoważony przez oszczędności z przeróbki.

#### **Cel wdrożenia**

Patrz Ekonomia, powyżej.

Wymagania jakościowe klientów.

#### **Przykładowe zakłady**

Sikel N.V., Genk, Belgia; Corus, Trostre Works, Llanelli, UK; SGI, Plaisir, Francja.

#### **Literatura referencyjna**

Wizytacje zakładów przykładowych.

### **4.3.1.4 Antykorozyjna powłoka olejowa lub smarowa zapobiegająca korozji**

#### **Opis**

Olej i / lub smar mogą być wykorzystywane do zapobiegania korozji w czasie przechowywania. Wadą jest to, że przedmioty muszą być oczyszczone (patrz Sekcja 2.3). Wybierając rodzaj oleju lub smaru należy wziąć pod uwagę stopień wymaganej ochrony. Jednak musi to być zrównoważone z Sekcją 4.3.2 poniżej.



### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zapobieganie przerabianiu i złomowaniu.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększone zużycie chemikaliów, energii i wody w celu usunięcia oleju i / lub smaru.

Zwiększone odprowadzanie do ścieków i ścieżek odpadowych.

### **Dane operacyjne**

Smary są często używane do zastosowań wojskowych, gdy elementy są pozostawiane w składowaniu przez długi czas przed użyciem. Trwałość powłoki staje się znacząca przy czyszczeniu elementów w późniejszym terminie. Długie okresy składowania, zwłaszcza przy ciepłej pogodzie komplikują oczyszczenie.

Czyste oleje mineralne są generalnie łatwiejsze do usunięcia w porównaniu z emulsjami i produktami na bazie roślinnej. Roślinne oleje i smary są często promowane jako produkty przyjazne dla środowiska, jednak mogą one być bardzo trudne do usunięcia, zwłaszcza jeśli produkt był przechowywany w okresie ciepłej pogody. Może to być ważniejszym czynnikiem w ciepłych regionach.

### **Zastosowanie**

Nadaje się dla niektórych aplikacji i często jest związane z minimalizacją zużycia narzędzia przy tłoczeniu itp.

### **Ekonomia**

Środowiskowe i ekonomiczne korzyści z unikania zdejmowania warstwy wierzchniej, przerabiania i złomowania mogą kompensować lub przewyższać koszty zapobiegania korozji.

### **Cel wdrożenia**

Ekonomia, patrz wyżej.

Wymagania klientów.

### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002]

## **4.3.2 Minimalizacja i optymalizacja powłok z poprzednich mechanicznych zabiegów - oleje i smary**

### **Opis**

Olej lub smar jest używany w celu minimalizacji zużycia narzędzia, np. przy tłoczeniu blachy stalowej, procesach ciągnięcia lub wiercenia, lub dla zapobiegania korozji przed obróbką powierzchni i dlatego wybór. Dlatego metody czyszczenia zaczyna się wcześniej przy procesie produkcyjnym. Operacje odtłuszczania przed obróbką powierzchni często mogą być upraszczane przez produkcję i magazynowanie składników we właściwy sposób, raczej niż stosowanie nadmiernej ilości oleju lub smaru. Niektóre oleje używane przy tłoczeniu mogą osadzać się na metalowej powierzchni i być odporne na czyszczenie.

Wszelkie zmiany mające na celu usuwanie lub minimalizację tłustych powłok często odbywają się w mechanicznym etapie produkcji. Może to obejmować dyskusję z klientem (patrz sekcja 4.1.2 Specyfikacje). Poprzez zmianę metody produkcji zużycie oleju może być wyeliminowane lub zminimalizowane. Zużycie oleju może być zminimalizowane poprzez regularną ocenę metod wykorzystania, rodzaju i ilości używanego oleju. Powinien być stosowany olej, który jest zgodny z późniejszym systemem czyszczenia. Możliwości ograniczenia olejów i smarów stosowanych w obszarach produkcji mechanicznych obejmują:

- korzystanie ze smarów lotnych
- zastosowanie minimalnej ilości chłodnego smarowania
- odciekanie i / lub odwirowywanie przedmiotów
- wstępne czyszczenie obrabianych elementów w czasie produkcji
- skracanie czasu przechowywania, patrz Sekcję 4.3.1.4
- wiercenie z chłodzeniem sprężonym powietrzem

- korzystanie z nałożonych smarów tworzących warstwę tworzywa sztucznego podczas tłoczenia.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Obniżenie wymagań dotyczących odtłuszczenia, w tym zużycia substancji chemicznych i energii, jak również produkowanych odpadów.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie energii i / lub materiałów dla alternatywnych technik, takich jak suche warstwy smaru i chłodzone powietrzem wiercenie.

Lotne smary zawierają LZO w (lotne związki organiczne), które są uwalniane do powietrza.

#### **Dane operacyjne**

Można rozważyć dla wszystkich olejowanych przedmiotów obrabianych/ substratów.

#### **Zastosowanie**

W zależności od sytuacji. Zastosowanie oraz rodzaj olejów i smarów mogą być konstruktywnie i krytycznie omawiana ze wszystkimi klientami.

#### **Ekonomia**

W zależności od sytuacji: jeden z zakładów zanotował oszczędności w wysokości 25 000 EUR rocznie w oleju stosowanym przez jednego ze swoich klientów (koszty z roku 2000), plus nieskosztorysowane oszczędności ze zużycia substancji chemicznych, energii, pracy <t3 /> i oddziaływania na jakość procesu.

#### **Cel wdrożenia**

Dalsza poprawa kontroli procesu, redukcja przeróbek.

#### **Przykładowe zakłady**

Exhall Plating, Coventry, UK.

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002]; [104, UBA, 2003],[3, CETS, 2002]. [113, Austria, 2003].

### **4.3.3 Mocowanie w przyrządach obróbkowych**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 2.2. Prawidłowe mocowanie w przyrządach obróbkowych, używając mocowań, z zaciskami sprężynowymi utrzymującymi elementy poddawane obróbce lub okablowania z drutu miedzianego to ważne z kilku powodów:

- poprawny strumień / przestrzeń ładunkowa w procesie elektrolitycznym
- minimalizacja drag-out, patrz Sekcja 4.6.3
- zapobieganie utracie elementów poddawanych obróbce :
  - rozpuszczanie substratów zanieczyszcza roztwory procesowe
  - wpływa źle na jakość obsługi klientów.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Optymalizuje zużycia metalu.

Minimalizuje straty materialne.

Zmniejsza wymagania konserwacji roztworów.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak.

#### **Dane operacyjne**

Wymaga wykwalifikowanej siły roboczej .

Może wymagać intensywnych nakładów siły roboczej .

#### **Zastosowanie**

Wszystkie zakłady obróbkowe.

#### **Cel wdrożenia**

Jakość procesu.

#### 4.3.4 Mieszanie roztworów technologicznych

##### Opis

Dobłą praktyką jest dla pobudzanie roztworów technologicznych, w celu utrzymania jendolitego stężenia roztworu w całej kadzi. Zastępuje to zubożony roztwór na powierzchni i zapobiega gromadzeniu się pęcherzyków gazu i zanieczyszczeń na obrabianych elementach lub powierzchni podłoża, dając nierówne wykończenie, wżery itp. Przy obróbce bębnowej, wystarczające pobudzenie uzyskuje się przez obracanie bębnow i ruch przedmiotów obrabianych wewnątrz.

Pobudzanie roztworów anodujących niezbędne do utrzymania stałej temperatury kąpeli i odprowadzenia ciepła z powierzchni aluminium .

Dostępne są następujące opcje:

- sprężone powietrze przez dysze
- niskie ciśnienie powietrza
- hydrauliczne turbulencje
- pobudzenie przedmiotów obrabianych poprzez przesuwanie trawers lub prętów przez krzywki lub silniki.

Korzystanie ze sprężonego powietrza, powoduje duże straty ciepła poprzez parowanie, zwłaszcza gdy używane jest w połączeniu z wyciągiem powietrza, patrz sekcja 4.4.3, a także zużycie energii przez sprężarkę. Jednakże, straty energii mogą być pomijalne podczas wykorzystania w bardzo małych zbiornikach.

Hydrauliczne turbulencje powodowane są przez układ pompujący z dyszami redukcyjnymi umieszczonymi na dnie zbiornika. Mimo, że wymagana energia jest większa niż ta potrzebna do pobudzania tradycyjnie powietrzem lub prętem katodowym, straty energii poprzez odparowywanie wody w zbiornikach pobudzanych powietrzem kompensuje większe zużycie energii przez turbulencję hydrauliczną.

##### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zużycie energii przy użyciu systemów pobudzanych powietrzem jest bardzo wysokie, patrz Sekcja 4.4.3.

##### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Pobudzenie powietrzem może tworzyć lub nasilać rozprysk, mgły lub unoszące się w powietrzu cząsteczki lub kropelki. Mogą one zawierać szkodliwe substancje chemiczne w miejscu pracy i / lub w środowisku, jeśli są usuwane przez systemy ekstrakcji.

Sprężarki do pobudzenia powietrzem mogą być źródłem hałasu.

Pobudzanie powietrzem może być źródłem dużych strat energii, patrz Sekcja 4.4.3

##### Dane operacyjne

Hydrauliczne turbulencje zapewniają większy stopień pobudzenia niż systemy powietrzne. Skutkuje to poprawą jakości powłoki, zmniejszeniem odrzutów i optymalizacją zużycia dodatków zastrzeżonych.

Wszystkie systemy muszą być obsługiwane na poziomie, który jest skuteczny w poruszaniu roztworu, ale nie powoduje przemieszczania przedmiotów obrabianych z mocowań. Przemieszczone elementy pozostawione w roztworze często powodują problemy z zanieczyszczeniami (patrz Sekcja 4.11).

##### Zastosowanie

Wszystkie zbiorniki procesowe wymagają pobudzania.

##### Cel wdrożenia

Koszty oszczędzone są przez zużycie energii, poprawę jakości procesów, poprawę bezpieczeństwa i higieny pracy.

##### Przykładowe zakłady

Bodycote, Uxbridge, UK (formally West Middlesex Plating)

##### Literatura referencyjna

[3, CETS, 2002], [18, Tempny, 2002] [118, ESTAL, 2003].

#### 4.3.5 Konserwacja - instalacje i urządzenia

Konserwacja wszystkich maszyn i urządzeń stanowi istotną część SZŚ, patrz Sekcja 4.1.1 lit c) VIII.

## 4.4 Zastosowanie mediów i zarządzanie nimi

W tej sekcji omówiono ogólne wykorzystanie narzędzi, a środki indywidualne są opisane przez konkretne działania, na przykład optymalizacja energii w systemie ekstrakcji powietrza jest omówiona w sekcji 4.18.2 - emisje do powietrza, a środki oszczędzania wody do płukania w Sekcji 4.7

W tej sekcji, nakłady energetyczne są omówione oddzielnie jako energia elektryczna i ciepła. Zmniejszenie strat ciepła jest omawiane w ramach sekcji grzewczej. Chłodzenie jest także omawiane, ponieważ wykorzystuje wodę i / lub energii. Nakłady wody są również brane pod uwagę.

Środki i systemy oszczędności energii obejmują wykorzystanie narzędzi lub sprzętu zdolnego do:

- maksymalizacji wykorzystania energii zużywanej przez instalację, np. zarządzania przychodzącymi dostawami zasilania elektrycznego
- minimalizacji energii zużywanej do ogrzewania roztworów technologicznych
- minimalizacji strat energii (prądu) w procesach elektrochemicznych
- minimalizacji energii zużywanej do schładzania roztworów technologicznych
- maksymalizacji efektywności innych zastosowań, takich jak wyciąg powietrza i inne elektryczne silniki napędowe, oraz działanie zakładów peryferyjnych i recyklingowych
- Optymalizacji wyciągu powietrza i ogrzania pomieszczeń.

Wszystkie wejścia użytkowe mogą być rejestrowane na bieżąco lub zestawione w zależności od rodzaju i głównych nakładów na określonej podstawie, takiej jak miesiąc, dzień, godzina, itd. Nakłady mogą być benchmarkowane i optymalizowane w stosunku do innych środków produkcji (patrz Sekcja 4.1.3), takich jak powierzchnia lub przepustowość tonażu, ilość bębnow, koszty obróbki itd. Mogą być podejmowane działania w sposób opisany w tych sekcjach, gdy istnieją odchylenia od benchmarków.

### 4.4.1 Elektryczność

#### 4.4.1.1 Przychodzące dostawy wysokiego napięcia i zapotrzebowanie na energię

##### Opis

Przychodzące zasilanie powinno być zarządzane w celu dopasowania fazy, minimalizacji reaktywnych strat energii przy konwersji z wysokiego napięcia i zaspokoić wysoki popyt na energię, itp.

W dużej lokalizacji, energia jest dostarczana przy 150 kV i jest konwertowana do 0033 kV do zastosowania w ogniwach galwanicznych. Typowe operacje prostownicze obejmują następujące kroki:

- Krok 1: dwa transformatory wysokiego napięcia obniżają napięcie ze 150 kV do 15 kV
- Krok 2: 15 ogniw zasilających obniża napięcie dla prostowników z 15 kV do 525 V
- Krok 3: 60 prostowników (jeden na anodę, cztery na ogniwo galwaniczne) obniżają napięcie z 525 V do 33 V. Prostowanie odbywa się za pośrednictwem mostów tyrystorowych, transformatorów i mostów diodowych
- Krok 4: Zasilanie 15 ogniw galwanicznych. Miedziane szyny są krótkie i chłodzone wodą by zminimalizować straty ze względu na opór. Osiąga się to poprzez:
  - bardzo krótką odległość między prostownikami, rolkami przewodzącymi i anodami
  - podłączenie rolek przewodzących i anod przez jedną (tą samą) stronę ogniw
  - Zasilanie indywidualnych anod umożliwia optymalne ustawienie napięcia
- Krok 5: Kompensacja energii biernej

Wszelkie urządzenia elektryczne działające na prąd zmienny, takie jak transformatory, itp. pochłaniają energię całkowitą, inaczej zwaną pozorną. Ta składa się z energii czynnej (w formie pracy lub ciepła) oraz energii biernej, która jest bezproduktywna. Energia bierna wzrasta jeśli prąd jest przesunięty w fazie w stosunku do napięcia lub jeśli istnieje różnica między szczytami fal napięcia i natężenia prądu.

Współczynnik mocy ( $\cos\phi$ ) urządzenia elektrycznego jest to stosunek mocy czynnej  $P$  (kW) do mocy pozornej  $S$  (kVA) i cosinusem kąta między szczytami krzywych sinusoidalnych napięcia i natężenia. Im bliżej  $\cos\phi$  1 jest do jednego (1), tym bardziej efektywne wykorzystanie mocy, niższa wartość  $\cos\phi$ , i mniej efektywne wykorzystanie energii. Kiedy  $\cos\phi$  1 leży stale powyżej 0,95, straty energii reaktywnej przy poziomie 15 kV i 150 kV są ograniczone.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizuje straty energii.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Zastosowanie**

Wszystkie instalacje wykorzystujące trzy-fazowe zasilanie. Korekcja mocy i redukcja energii biernej wymaga specjalistycznego przeglądu zapotrzebowania na energię i korekty

Wszystkie instalacje z wykorzystaniem procesów elektrolitycznych mogą zapewnić zmniejszenie strat oporu w zasilaczach.

#### **Ekonomia**

Straty energii w formie niepożądanego ogrzewania, energii biernej, itp. zwiększają zużycie energii i powodują wyższe koszty.

#### **Cel wdrożenia**

Obniżenie kosztów.

#### **Przykładowe zakłady**

Sikel N.V., Genk, NL.

#### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003], (Komunikacja osobista, Fernando Dorado Nevas, Escuela Superior de Ingenieros, University of Sevilla).

### **4.4.1.2 Zasilanie napięcia stałego**

#### **Opis**

Oszczędność energii można osiągnąć poprzez:

- zmniejszenie spadku napięcia w przewodach i złączach
- Regularna konserwacja prostowników i styków (szyn) w układzie zasilania
- montaż nowoczesnych prostowników o lepszym współczynniku konwersji niż starsze typy, podczas działania przy maksymalnej mocy
- zwiększenie przewodności roztworów technologicznych przez wykorzystanie dodatków, n. p. kwasu siarkowego w kwaśnych kąpielach miedziowych i konserwację roztworów, jak obniżanie zawartości żelaza i chromu trójwartościowego w twardych kąpielach chromowych
- zmienione postaci kształtu fal (np. puls, odwrócony), które mogą poprawić depozyty metali. Znajdują one szerokie zastosowanie w powlekanii PCB i są opisane w Sekcji 6.2.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Ogólnie można się spodziewać oszczędności energii przy zasilaniu prądem stałym rzędu 10 - 20%.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Wyższe stężenia w roztworach oznaczają wyższy drag-out materiałów.

#### **Ekonomia**

Niższe zużycie energii, a przez to niższe koszty w tym zakresie.

#### **Cel wdrożenia**

Oszczędności związana z oszczędnością 10 - 20% dostaw prądu stałego.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 159, TWG, 2004]

### **4.4.1.3 Energooszczędny sprzęt**

#### **Opis**

Jest to dobra praktyka, aby zainstalować energooszczędne urządzenia, takie jak silniki energooszczędne, patrz Sekcja 4.14.3.1.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Oszczędzanie energii.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Zastosowanie**

W zależności od wielkości jednostki i zużycia energii, zastosowanie energooszczędnych silników jest dobrą praktyką dla dużych zastosowań. Mogą one być określone dla nowych instalacji, dla zastąpienia wadliwych silników lub dla oszczędności.

#### **Ekonomia**

Dla aplikacji o dużej skali, patrz Sekcja 4.14.3.1.

#### **Cel wdrożenia**

Obniżenie kosztów.

#### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.4.1.4 Optymalizacja sprawności elektrycznej procesu**

#### **Opis**

Dodanie przewodzących związków chemicznych do elektrolitu w celu zwiększenia przewodności elektrycznej.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejsza pobór mocy elektrycznej. Korzyści dla środowiska są wysokie w porównaniu z kosztami.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Zastosowanie**

Nowe i istniejące linie

Wymaga to pomocy technicznej, zarówno we własnym zakresie lub od dostawcy.

#### **Ekonomia**

Do powlekania w zwojach początkowa inwestycja wynosi od 0,001 do 0.15 EUR / t przy kosztach operacyjnych i kosztach utrzymania w wysokości od 0,001 do 0.15 EUR / t zainstalowaną.

#### **Cel wdrożenia**

Efektywność i koszt procesu.

#### **Przykładowe zakłady**

Wiele ciągłych zakładów galwanizacyjnych

#### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.4.2 Ogrzewanie roztworów technologicznych**

#### **Opis**

Istnieją cztery główne sposoby ogrzewania roztworów technologicznych, a mianowicie poprzez wykorzystanie nagrzewnic pośrednich wykorzystujących:

- gorącą wodę pod wysokim ciśnieniem
- gorącą wodę nie będącą pod ciśnieniem
- płyny termiczne - oleje
- bezpośrednio ogrzewanie poszczególnych zbiorników przy pomocy elektrycznych (zanurzeniowych), grzałek lub palników zainstalowanych bezpośrednio na powierzchni wanień procesowych. Grzałki zanurzeniowe są często używane w celu uzupełnienia systemów pośrednich.

Informacja z wizyt w terenie wykazała następujące informacje:

- gorąca woda pod wysokim ciśnieniem może być kosztowna przy uruchamianiu i utrzymaniu
- gorąca woda nie będąca pod ciśnieniem i płyny termiczne mogą być tańsze przy uruchamianiu

- wyciek płynu termicznego może uszkodzić roztwory technologiczne nieodwracalnie
- wyciek z układu gorącej wody może rozcieńczyć roztwory technologiczne nieodwracalnie, mimo że roztwór może być odzyskany, jeżeli wyciek zostanie naprawiony zanim rozcieńczenie będzie znaczące.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska** **Skutki oddziaływania na środowisko**

Wszystkie roztwory technologiczne mogą zostać uszkodzone przez wycieki z nagrzewnicy, albo przez zanieczyszczenia niewodnych płynów termicznych (olejów) lub przez rozcieńczenie przez wycieki wody.

Gdzie są używane grzałki zanurzeniowe lub bezpośrednie ogrzewanie, wskazane jest, aby monitorować poziom cieczy w zbiorniku. Ogrzewanie zbiornika w ten sposób powodowało wyschnięcia zbiornika i zapłony.

#### **Dane operacyjne**

Wysokie ciśnienie ciepłej wody wymaga specjalistycznej konserwacji.

Pozostałe systemy wymagają monitorowania roztworów technologicznych w celu zapewnienia braku wystąpienia wycieków do roztworów.

#### **Ekonomia**

Jeden z zakładów zgłosił okres spłaty inwestycji wynoszący 11 tygodni dla inwestycji wynoszącej 96 000 EUR podczas przełączania z gorącej wody pod wysokim ciśnieniem na kocioł płynów termicznych. Liczba ta oparta jest na oszczędnościach po okresie wyjątkowo wysokich wydatków na utrzymanie układu wysokiego ciśnienia przed wymianą .

#### **Cel wdrożenia**

Obniżenie kosztów.

#### **Przykładowe zakłady**

Exhall Plating Ltd, Coventry, UK.

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempamy, 2002] [125, Irlandia, 2003, 128, Portugalia, 2003].

### **4.4.3 Zmniejszenie strat ciepła z roztworów technologicznych**

Jest normalną praktyką by minimalizować straty ciepła z roztworów technologicznych ale faktycznie wykorzystywane techniki mogą zależeć od możliwości ponownego wykorzystywania ciepła, dostępności odnawialnych źródeł energii oraz lokalnych warunków klimatycznych.

Ta sekcja zawiera krótki opis strat cieplnych w przemyśle obróbki powierzchniowej. Więcej informacji na temat chłodzenia są dostępne w BREF w sprawie przemysłowych systemów chłodzenia.

#### **Opis**

Temperatury podgrzewanych procesów mogą być monitorowane ręcznie lub automatycznie (w zależności od wielkości i zapotrzebowania na energię podgrzewanego kotła), z automatycznym i / lub blokowanym sterowaniem. Nagrywanie i benchmarking informacji i optymalizacja ogrzewania zgodnie z sekcją 4.1.3.

Straty energii z powierzchni podgrzewanych roztworów technologicznych związane z temperaturami obróbki przedstawiono w tabeli 3.1 pokazuje , że najwyższe straty energii z powierzchni roztworu występują przy wyciągu powietrza i pobudzaniu cieczy. Wyciąg powietrza nad powierzchnią roztworów technologicznych zwiększa parowanie i przez to straty energii, patrz Sekcja 4.3.4. Techniki, które zmniejszają ilość wydobywanego gorącego powietrza i zmniejszają straty energii przez odparowanie są opisane w sekcji 4.18.3.

Gdzie istnieje zakres temperatur dla procesu, temperatura może być kontrolowana, aby zminimalizować pobór mocy:

- temperatura pracy roztworów technologicznych, które wymagają ogrzewania może być zmniejszona,
- Procesy, które wymagają chłodzenia mogą być obsługiwane w wyższych temperaturach.

Podgrzewane zbiorniki procesowe mogą być izolowane w celu zmniejszenia strat ogrzewania przez:

- zastosowanie zbiorników dwupłaszczowych
- zastosowanie preizolowanych zbiorników
- zastosowanie izolacji.

Pływające kule są szeroko stosowane do izolacji powierzchni roztworów bez ograniczania dostępu do przedmiotów obrabianych i substratów. Pozwalają one na przejścia mocowań, bębnow, spirali lub pojedynczych komponentów między nimi.

Roztwory technologiczne mogą być ogrzewane przez energię pochodzącą z etapów procesu generujących energię. Woda z obiegu chłodzenia różnych roztworów technologicznych może być stosowana do ogrzewania roztworów o niższej temperaturze, napływającego powietrza, itp. Alternatywnie, gorąca woda chłodząca gromadzona jest w centralnym zbiorniku i chłodzona przez odpowiednią pompę ciepła. Przyrost energii może być wykorzystywany do ogrzewania roztworów technologicznych do 65 ° C, lub do podgrzewania wody do innych celów.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Oszczędzanie energii.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Dane operacyjne**

Patrz Opis, powyżej.

Zasięgnij wsparcia technicznego przy zmianie temperatury pracy roztworów.

#### **Zastosowanie**

Do wszystkich podgrzewanych roztworów.

Obniżenie temperatura eksploatacyjnej roztworów zależy od wsparcia ze strony własnych dostawców procesowych lub ekspertów wewnętrznych w opracowywaniu roztworów i procesów, które są opłacalne przy niższych lub wyższych zakresach temperatur. Może to być również czynnikiem w wyborze składu chemicznego roztworu procesowego (patrz Sekcja 4.9).

Wiele roztworów ma wąski zakres działania, i nie może być eksploatowane na zewnątrz tych zakresów. Inne optymalne czynniki operacyjne mogą musieć być rozważone, takie jak czas obróbki.

Przy anodowaniu, ciepło zużytych roztworów uszczelniających mogą być wykorzystane do ogrzania wody wykorzystywanej do nowego procesu uszczelniającego, za pomocą wymiennika ciepła lub przepuszczając przychodzącą zimną wodę przez gorący roztwór uszczelniający.

Przy automatycznych liniach, pływające kule mogą być przenoszone do zbiorników płuczących przez bębny lub komponenty. Kulki mogą zablokować przewody i spowodować uszkodzenie pomp i rur transportowych. Może to być ograniczone w pewnym stopniu przez wybór wielkości kul i instalowanie prostych przesiewaczy wstępnych w krytycznych rurociągach i urządzeniach. Kulki mogą powodować problemy w utrzymaniu porządku w miejscu pracy przez wydostawanie się na zewnątrz zbiorników. System może być stosowany w liniach manualnych oraz w automatycznych zakładach.

#### **Ekonomika**

Mające zastosowanie do wszystkich podgrzewanych roztworów.

Pływające kule są tanie.

Inwestycje kapitałowe na zaawansowane systemy wymiany ciepła mogą być wysokie.

#### **Cel wdrożenia**

Oszczędność i kontrola jakości procesu.

#### **Przykładowe zakłady**

Exhall Plating Ltd, Coventry, UK; SGI, Plaisir, Francja, Sikel N.V., Genk, Belgia

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002, 165, Tempany, 2004] [85, EIPPCB, ] [124, Niemcy, 2003] [118, ESTAL, 2003] [129, Hiszpania, 2003].

### **4.4.4 Schładzanie roztworów technologicznych**

#### **4.4.4.1 Systemy chłodzenia wodnego**

##### **Opis**



Jednoprzebiegowe systemy chłodzenia przepuszczają zimną wodę przez system chłodzenia jednokrotnie, a następnie uwalniają wodę. Źródła wody są opisane w sekcji 4.4.5.1. Otwarte systemy chłodzenia przepuszczają wodę przez otwartą wieżę chłodzącą. Systemy zamknięte stosują dodatkowy system, taki jak chłodzenie, w celu obniżenia temperatury recyrkulowanego chłodziwa w pierwotnym układzie. Są one opisane w sekcji 2.12.1.3 a więcej informacji przedstawiono w BREF dotyczącym przemysłowych systemów chłodzenia

Woda z jednoprzebiegowych systemów chłodzenia może być ponownie wykorzystana do utylizacji generowanego ciepła, na przykład podczas płukania przed suszeniem. Woda może być również stosowana w procesach obejmujących obróbkę w miarę potrzeb, patrz sekcja 4.4.5.1. Także woda używana w procesach płukania może być wykorzystywana do chłodzenia przed odprowadzeniem.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Korzystanie z zamkniętych systemów chłodzenia oszczędza wodę.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Może występować energia związana z pompowaniem wody w dowolnym systemie oraz zwiększone zużycie energii w systemach chłodniczych.

Systemy jednoprzebiegowe mogą wyczerpywać ograniczone zasoby lokalne, mogą zostać zanieczyszczone przez substancje chemiczne, a generowane ciepło może mieć wpływ na lokalne ekosystemy.

Otwarte systemy chłodzenia mogą być źródłem infekcji Legionella. Prawidłowy projekt, konserwacja i oczyszczanie wody w połączeniu mogą generalnie zminimalizować liczbę legionelli ale nie można oczekiwać, aby wyeliminowały je całkowicie w każdym systemie. Dlatego też lokalizacja i projekt systemów chłodzenia musi również mieć na celu minimalizację dystrybucji i przekazywania legionelli.

#### **Dane operacyjne**

Nie jest dobrą praktyką stosowanie :

- usuwanie wody chłodzącej przez jednoprzebiegowe oczyszczalnie ścieków, chyba że oczyszczanie jest konieczne (np. w celu usunięcia dodatków antykorozyjnych)
- stosowanie wody chłodzącej do rozcieńczania ścieków procesowych.

#### **Zastosowanie**

Zamknięte systemy recyrkulacyjne są powszechnie stosowane. Rodzaj układu chłodzenia może być uzależniony od dostępności wody i lokalnych warunków klimatycznych.

Gdzie zasoby wodne lokalne na to pozwalają, jednoprzebiegowe systemy mogą być wykorzystywane, zwłaszcza tam, gdzie woda może być zawrócona do źródła.

#### **Ekonomika**

Jednoprzebiegowe systemy wodne mogą być opłacalne tylko w przypadku, gdy koszt doprowadzanej wody jest bardzo niski, włączając w to wszelkie opłaty i podatki przy ekstrakcji itp. Jednakże, mogą one być efektywne kosztowo , gdy woda obiega ponownie lub jest ponownie wykorzystywana w innych częściach instalacji, patrz Sekcja 4.4.5.1. Woda wykorzystywana w procesach płukania może być wykorzystywana do chłodzenia przed odprowadzeniem, chociaż w większości przypadków i jeśli inne metody oszczędzania wody są w użyciu, nie ma wystarczającej ilości wody z takich źródeł, aby zapewnić odpowiednie chłodzenie.

#### **Cel wdrożenia**

Zamknięte systemy oferują oszczędność kosztów w zużyciu wody dla systemów jednoprzebiegowych oraz kosztów utrzymania otwartych systemów chłodzenia.

#### **Przykładowe zakłady**

Sikel N.V., Genk, Belgia, Exhall Plating, Coventry, UK, Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Włochy (ponowne wykorzystanie ogrzanej wody).

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002, 85, EIPPCB, , 159, TWG, 2004] [121, Francja, 2003] [159, TWG, 2004](personal communication, RIZA and Infomil NL).

### **4.4.4.2 Parowanie**

#### **Opis**

Odparowywanie jest powszechnie stosowane w celu usunięcia nadmiaru energii z kadzi przez odparowywanie wody z roztworu procesowego i utrzymanie temperatury procesu na pożądanym poziomie. Może być zoptymalizowane poprzez zastosowanie mieszania powietrza (patrz Sekcję 4.3.4), systemu parowania lub parownika, i mogą być stosowane z kaskadowymi systemami płukania w celu ochrony materiałów, minimalizacji <math>t\_3</math> zrzutów, oraz może pomóc w zamykaniu pętli dla materiałów (patrz sekcje 2.7.4 i 2.7.5, 4.7.11.2, 4.7.11.3 i 16.04.12).

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Odparowywanie łączy proces chłodzenia z odzyskiem drag-out i zwykle stanowi część każdej zamkniętej pętli lub systemów o zerowych odpadach.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Mogą wymagać wyższych temperatur kąpieli procesowych przy zwiększonym zużyciu energii i / lub odzysku drag-out.

Może wymagać nakładów energii do parownika w celu odparowania wystarczającej ilości wody.

Skroplona woda może być ponownie wykorzystana.

#### **Dane operacyjne**

Zwykle działa jako system zintegrowany z płukaniem przeciwpłukowym w celu maksymalizacji odzysku drag-out i minimalizacji strat roztworu technologicznego i tym samym oczyszczania ścieków. Przy wystarczających przeciwpłukowych etapach płukania i / lub dodatkowym ogrzewaniu w parowniku, pętla może zostać zamknięta dla niektórych materiałów.

Dla procesów elektrolitycznych, parowniki mają mniejszą moc wejściową, a koszty są niższe, jeżeli temperatura przetwarzania jest tak wysoka jak to konieczne, aby usunąć nakłady energii elektrolitycznej przez naturalne odparowanie z powierzchni roztworu (patrz Załączniki 8,5 oraz 8,11).

#### **Zastosowanie**

Może być stosowane z roztworami działającymi przy temperaturach otoczenia.

#### **Ekonomika**

Każda kWh usunięta przez odparowanie jest odpowiednikiem 1,4 litra wody, który można zrównoważyć przez odzysk drag-out zawierającego chemikalia procesowe i zredukowanie wody płuczanej. Patrz załącznik 8.11 dla obliczeń przykładowych i miejsc dla potencjalnych oszczędności.

#### **Cel wdrożenia**

Jeśli bezpośrednio parowanie jest stosowane, to żadna inwestycja kapitałowa nie jest wymagana. Patrz sekcja 4.7.11 dla metod odzysku roztworów i minimalizacji procesów odprowadzających.

#### **Przykładowe zakłady**

większość zakładów w załączniku 8,5 stosuje odparowywanie oprócz zakładów K i L (Załączniki 8.5.8 i 8.5.9) stosują z zasady parowniki.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 18, Tempamy, 2002, 26, Envirowise, 2003] [104, UBA, 2003]

## **4.4.5 Woda**

### **4.4.5.1 Zaopatrzenie w wodę, przetwarzanie i recykling / ponowne wykorzystanie**

#### **Opis**

Woda zwykle pochodzi z miejskiej sieci, choć może również pochodzić z odwiertów lub wód powierzchniowych, takich jak rzeki i jeziora, w zależności od lokalnych zasobów i przepisów. Rodzaje procesów i specyfikacje klientów będą wymagać minimalnej jakości użytej wody.

Woda z chłodzenia, płukania lub po procesie oczyszczania ścieków może być ponownie wykorzystana, patrz Sekcja 4.7.8.

Ważne jest przy rozpatrywaniu ponownego wykorzystania wody całościowe podejście do instalacji, które uwzględnia oszczędność wody i surowców, a także oczyszczanie ścieków, patrz sekcję 4.7 (szczególnie sekcje 4.7.8, 4.7. 11, 4.7.12 i 07.4.13) i sekcję 4.16. Opcje mogą obejmować łączenie kompatybilnych strumieni z różnych procesów oczyszczania / odzysku. Może to obejmować korzystanie z pojedynczych stałych systemów odzyskiwania (np. scentralizowana odwrócona osmoza / wymiana jonowa do recyklingu wody płuczanej z kilku linii technologicznych). Połączone strategie mogą być bardziej opłacalne ze względu na ekonomię skali, chyba że istnieją znacznie zwiększone wymagania interfejsu zakładu. Systemy źródeł punktowych mogą zaoferować większą elastyczność,

redundancje i niezawodność.

Do podstawowych zastosowań, takich jak chłodzenie i czyszczenia podłogi i instalacji, ma znaczenie tylko zawartość cząstek zawieszonych i / lub zawartość (TDS) , a woda z recyklingu może być odpowiednia, ale w zależności od źródła, filtrowanie może być wymagane. Dla wielu roztworów technologicznych i płukań, woda podobnej jakości do wody pitnej jest zadowalająca, ponownie ewentualnie z filtrowaniem. Dla wysokiej jakości pracy, lub w celu poprawy jakości procesu i produktu źródła wody będą wymagać oczyszczania w celu obniżenia TDS do zdemineralizowanej lub dejonizowanej jakości wody:

- gdzie zabarwienie od TDS pozostałe po suszeniu jest krytyczne, takie jak ozdobne wykończenia lub płytki drukowane lub
- gdzie występuje ingerencja w proces, taka jak anodyzowanie lub wyżarzanie.

Gdzie przychodząca woda jest oczyszczana w celu zmniejszenia TDS, bardziej skuteczne może być oczyszczenie i recykling ścieków z płukania, jako że ilość rozpuszczonych soli dodanych podczas procesu płukania może być niższa niż ilość doprowadzanej wody.

Możliwości oczyszczania obejmują (patrz Sekcję 2.7):

- Filtrowanie
- Dejonizację/demineralizację
- ultrafiltrację
- odwróconą osmozę.

Pozostałości tych zabiegów będą zawierać zatrzymane ciała stałe i wszelkie roztworów soli z regeneracji (dejonizacji/demineralizacji). Mogą one być odprowadzane do oczyszczalni zakładowej lub bezpośrednio do kanalizacji , zgodnie z lokalnymi uwarunkowaniami środowiskowymi.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Oszczędność wody, gdzie t recykling lub ponowne wykorzystanie wody jest stosowane.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększona zawartość rozpuszczonych soli w ściekach z procesów, takich jak odwrócona osmoza, dejonizacja,

Zastosowanie substancji chemicznych w dejonizacji.

#### **Przykładowe zakłady**

Zobacz Niemieckie zakłady w Załączniku 8.5; BGT, Eindhoven, NL.

#### **Literatura referencyjna**

[166, RIZA, 2004]

### **4.4.5.2 Kontrola zużycia wody**

#### **Opis**

Rejestrowanie wszystkich wejść wody na według stanu faktycznego, niezależnie od kosztów źródeł umożliwi kontrolę zużycia (w tym wewnętrznie oczyszczanych dostaw, patrz Sekcja 4.4.5.1). Osiąga się to poprzez pomiar wszystkich punktów zużycia w całej instalacji: przy płukaniu, uzupełnianiu roztworu, nawet w takich obszarach jak toalety itp. Pomaga to zidentyfikować obszary wysokiego zużycia wody dla podjęcia potencjalnych odpowiednich działań korygujących.



**Rysunek 4.3: Przykład zaworu blokującego przepływ  
Menoni SA, Francja i Agence de l'eau Seine-Normandie**

Zużycie może być monitorowane według rodzaju , i głównego końcowego wykorzystania w określonych odstępach , takich jak co miesiąc, codziennie, co godzinę, itd. Nakłady mogą być benchmarkowane i optymalizowane w stosunku do innych środków produkcji (patrz Sekcja 4.1.3.1), takich jak powierzchnia lub przepustowość tonażu, ilość bębnow, koszty obróbki itd. Gdzie jest notowane wyższe zużycie niż to pokazują zewnętrzne i / lub wewnętrzne benchmarki, można podjąć działania w tych obszarach by zbadać przyczynę (y).

Kiedy zostanie ustalone optymalne zużycie wody, przepływ może być utrzymywany na optymalnym poziomie przez różnorodne wskaźniki wykorzystania środków kontrolowane przez osoby uprawnionego, takie jak:

- zawory przepływowe - jest to dobra praktyka, aby stosować zawory zamykające
- przewodność, temperatura pH lub inne pomiary kontrolne procesu - to może być zautomatyzowane, a także może być stosowane do kontroli statycznych systemów napełniania i opróżniania, ręcznie lub automatycznie (patrz sekcja 4.7).

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zużycie wody w jednym przypadku zostało zredukowane w ciągu siedmiu lat o 83%, z 263636 m<sup>3</sup> do 31818 m<sup>3</sup> rocznie przez zainstalowanie około 70 wodomierzy (zazwyczaj 20 - 30 mm). Inne instalacje potwierdzają możliwość osiągnięcia znacznych oszczędności.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak zgłoszonych.

#### **Dane operacyjne**

Najlepszy efekt uzyskuje się, przy użyciu w połączeniu z zaworami zamykającymi przepływ ustawionymi na optymalne tempo zużycia , i z innymi danymi z monitoringu, takimi jak zużycie wody na trawersę lub na przerobiony metr kwadratowy .

#### **Zastosowanie**

Do wszystkich instalacji.

#### **Ekonomika**

Instalacje z bezpośrednim poborem nieprzetworzonej wody z zasobów, które są w pełni i stale

uzupełniane mogą nie zapewniać zwrotu finansowego z inwestycji. Należy pamiętać, że mniejsze zużycie wody oznacza również zredukowanie ilości odprowadzanej wody, co może się uwidaczniać w niższych kosztach za odprowadzanie do komunalnych lub zewnętrznych zakładów oczyszczania wody.

#### **Cel wdrożenia**

Szybki okres zwrotu, gdzie koszty wody są znaczące.

#### **Przykładowe zakłady**

Exhall Plating Ltd., Coventry, UK; Frost Electroplating Ltd., Birmingham, UK.

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempamy, 2002]

### **4.4.5.3 Etapy płukania za pomocą re-cyrkulowanej wody**

#### **Opis**

Technika ta może być uznana za rozszerzenie systemu zintegrowanego oczyszczania (powszechnie znana jako system Lancy). Woda z etapu płukania jest ponownie wykorzystywana w innym etapie płukania, gdzie chemiczne lub fizyczne cechy nabyte w pierwszym etapie mogą zostać wykorzystane w drugim etapie bez dodatkowej obróbki.

Jako przykład, w instalacji niklowania woda z etapu płukania po procesie niklowania może być wykorzystywana ponownie w sekwencji kilku etapów płukania:

- 1: po chłodnym elektrolitycznym odtłuszczeniu, a następnie
- 2: po trawieniu, a ostatecznie
- 3: po ogrzaniem chemicznym wstępnym odtłuszczeniu

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie zużycia wody nawet o 40 %.

Zmniejszenie zużycia środków chemicznych do modyfikacji pH wody po etapach płukania.

Redukcja środków chemicznych wykorzystywanych do neutralizacji wody przed jej doprowadzeniem do oczyszczalni.

#### **Dane operacyjne**

Technika ma zastosowanie tylko do procesów wolnych od cyjanków. Wymaga ułożenia odpowiedniej sieci rur i pomp.

#### **Zastosowanie**

Technika może mieć zastosowanie w nowych zakładach. Może być zastosowana w istniejących obiektach, w zależności od warunków lokalnych.

#### **Ekonomika**

Brak danych

#### **Motywacja wdrożenia**

Oszczędność wody i chemikaliów.

#### **Przykładowe zakłady**

Coletto Danilo Srl, Padova, Italy. Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Włochy.

#### **Literatura referencyjna**

Lancy Laboratories Inc., Zelienople, Pa (US) quoted in Bertorelle E. (1974) – Trattato di Galvanotecnica. 4 Edycja, Tom II, Hoepli Ed. Milano, str. 693 - 697.

## **4.5 Redukcja cieczy zawleczonych (Drag-in)**

#### **Opis**

Substancje zawlezione mogą zanieczyścić roztwór procesowy, jeśli płukanie nie jest wystarczające po poprzednich procesach. Zawleczenie czystej wody z płukania może znacznie rozcieńczyć roztwór procesowy. Zawleczenie może być zminimalizowany przy użyciu eko-płukania (lub wstępnego zanurzenia), patrz Sekcję 4.7.4, lub usuwanie jak największej ilości wody z płukania, np. przy pomocy noży powietrznych czy rolek wycierających dla substratów arkuszy lub spiral. Efekty mogą być również zminimalizowane przez zastosowanie kompatybilnych systemów chemicznych, patrz Sekcję 4.6.2

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Przedłuża żywotność roztworów technologicznych.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Spray powstały w wyniku zastosowania noży powietrznych lub dmuchaw.

### **Dane operacyjne**

Patrz Opis i Sekcję 4.7.4.

### **Zastosowanie**

Eco-płukanie nie może być użyte we wszystkich sytuacjach, patrz Sekcję 4.7.4.

### **Ekonomika**

Zobacz Ogólne warunki ekonomiczne, Sekcja 4.7.1

### **Cel wdrożenia**

Wydłużanie żywotności roztworu procesowego, poprawa jakości procesu i redukcja kosztów materiałowych w oszczędzonych substancjach chemicznych.

### **Literatura referencyjna**

[159, TWG, 2004, 165, Tempny, 2004]

## **4.6 Redukcja cieczy porwanej (Drag-out)**

### **4.6.1 Uwagi wstępne**

Drag-out jest opisany w rozdziale 2.4.

Redukcja drag-out jest skutecznym środkiem podstawowym dla:

- minimalizacji strat substancji chemicznych podczas płukań
- zmniejszenia ilości wymaganych płukań
- redukcji kosztów surowców
- redukcji problemów z jakością i konserwacją przy kolejnych procesach
- redukcji problemów ekologicznych związanych z wodami płuczącymi.

Techniki mające na celu zmniejszenie strat substancji chemicznych wynikających z drag-out są przedstawione w tej sekcji. Są one również możliwe do zastosowania w innych sekcjach właściwych dla danego procesu np. powlekanie zwojów, PCB itp.

Jednakże, wyeliminowanie drag-out jest niemożliwe.

Drag-out zależy od wielu różnych parametrów i redukcja tego kluczowego kroku z wieloma skutkami dla środowiska i procesu może zostać osiągnięta jedynie poprzez ścisłą współpracę wszystkich osób uczestniczących. Z tego powodu dokładne zrozumienie złożonych wzajemnych relacji wielu parametrów jest potrzebne dla personelu operacyjnego w celu poprawy sytuacji, zobacz zagadnienia, takie jak szkolenie w systemach zarządzania środowiskowego, Sekcja 4.1.1

### **4.6.2 Zastosowanie kompatybilnych substancji chemicznych**

#### **Opis**

Zastosowanie zgodnych substancji chemicznych (np. korzystanie z tego samego kwasu przy wytrawianiu lub aktywowanie powierzchni przed procesem nikielowania na bazie kwasu) zmniejsza skutki chemicznego drag-over do następnego procesu.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizacja strat substancji chemicznych, jako że są one wykorzystywane w kolejnym procesie.

Minimalizacja zużycia wody podczas pośredniego płukania.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Może zwiększyć zapotrzebowanie na uzupełnianie substancji chemicznych w pierwszym etapie, które w przeciwnym razie byłyby odzyskane z przepływu przeciwpłukowego płukania, itd. (patrz sekcję 4.7).

### **Dane operacyjne**

Może zwiększyć wymagania konserwacyjne przy kolejnych roztworach, np. usunięcie rozpuszczonych metali zanieczyszczających.

Zmniejsza liczbę etapów wymaganych w linii technologicznej poprzez usunięcie / ograniczenie kroków płukania.

### **Zastosowanie**

Odpowiednie do wszystkich rodzajów przetwarzania, ale ograniczone do sytuacji, gdzie procesy korzystające z kompatybilnych substancji chemicznych mogą być użyte.

### **Ekonomika**

Niski koszt, w zależności od wyboru systemu chemicznego.

### **Cel wdrożenia**

Obniżenie kosztów.

### **Literatura referencyjna**

[CETS, 2002 #3; [104, UBA, 2003].

## **4.6.3 Redukcja drag-out - przetwarzanie zawieszkowe**

### **Opis**

Rozmieszczenie największych powierzchni obrabianych elementów w pozycji pionowej w mocowaniach (stojakach) umożliwia przywierającemu roztworowi spływanie do dolnej krawędzi przedmiotów.

Dłuższe wymiary artykułów są zwykle ułożone poziomo i / lub lekko nachylone, aby umożliwić przylegającemu roztworowi spływanie, poprawiając drenaż.

Dolna krawędź wszystkich artykułów może być nachylona w celu umożliwienia kroplom zespajania się i ułatwienia skapywania nad zbiornikiem procesowym.

Po wyciągnięciu z roztworu procesowego, mocowania mogą być pochylone w taki sposób, że duże krople mogą formować się szybciej i ściekać w dół z najniższego punktu zawieszonych artykułów.

Zapewnienie wystarczająco długiego czasu drenażu nad zbiornikiem procesowym w celu umożliwienia przylegającym cieczom zespajania się i tworzenia kropli, które będą kapać z artykułów

Przez powolne wycofanie mocowań z roztworu procesowego, objętość drag-out może być znacznie się zredukowana. Dlatego też powolne wycofanie, i wystarczająco długi czas drenażu nad zbiornikiem procesowym może znacząco zminimalizować objętość drag-out.

Czasy wycofania i zatrzymania podane w tabeli 4.2 poniżej obowiązują dla niektórych specyficznych procesów i są podane jedynie jako wskaźniki. Czasy różnią się w zależności od konkretnych procesów.

Proces	Minimalny czas wycofania (sekundy)	Minimalny czas rezydowania (sekundy)
Galwanizowanie	10	10
sprzątanie/ Wytrawianie	8	7
Pasywacja	10	10
Uszczelki lakiery	10	5

**Tabela 4.2: czasy wycofania i zatrzymania dla mocowań**

Gdzie jest to możliwe unika się kielichowatych zagłębień, a kielichowate komponenty są zamocowane zagłębieniem do dołu na pochylni by roztwór procesowy nie był przenoszony do wody płuczącej.

W niektórych przypadkach, ustalenia mogą być dokonane przez dialog z klientami w odniesieniu do komponentów z wysokim stopniem retencji drag-out, takich jak komponenty kielichowate, wytwarzane z otworami drenażowymi.

Kapanie roztworu procesowego na inne artykuły umieszczone niżej na uchwycie jest z reguły kierowane przez odpowiednie pozycjonowanie obrabianych elementów.

Automatycznie lub ręcznie wstawione naczynia drenujące położone poniżej tych mocowań zbierają wszelkie ocieki i zapobiegają skażeniu kolejnych zbiorników i roztworów (gdy bezpośrednio sąsiadujące kadzie nie są używane). Szybkie przenoszenie stojaków z jednego zbiornika do następnego także minimalizuje to zjawisko.

Drag-out z mocowań można ograniczyć pochylając ramiona wspierające, aby uniknąć powierzchni

poziomych, z których przylegający roztwór nie może łatwo spłynąć.

Normalnym zadaniem kontroli i konserwacji jest sprawdzenie powłoki izolacyjnej mocowań, aby zapewnić gładkie powierzchnie, bez szczelin i pęknięć w uszkodzonej izolacji, które mogłyby wychwytywać i zatrzymywać roztwór. Dobrą praktyką jest regularne kontrolowanie mocowań pod kątem wadliwej izolacji by można było je zakwalifikować do wymiany lub naprawy

Powłoki izolacyjne mocowań są zwykle hydrofobowe, aby pomóc w odprowadzaniu drag-out.

Przyrządy mogą być płukane lub spryskiwane wodą lub przedmuchiwane powietrzem w celu usunięcia wyciągniętego roztworu (patrz Sekcję 4.6.6).

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Jest to kluczowy krok w zmniejszaniu strat rozpuszczalnych substancji chemicznych z kadzi procesowych do środowiska poprzez płukanie.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak zgłoszonych.

#### **Dane operacyjne**

Gdzie jest wymagane szybkie zatrzymanie reakcji powierzchniowej, jest to często osiągnięte przez szybkie rozcieńczenie pozostałego roztworu procesowego na powierzchni, szczególnie w celu:

- pasywacji sześciowartościowego chromu
- wytrawiania, rozjaśniania i uszczelniania aluminium, magnezu i ich stopów
- zanurzania cynkatowego
- wytrawiania
- wstępnego zanurzania przy aktywacji plastiku
- aktywacji przed chromowaniem galwanicznym
- rozjaśniania koloru po alkalicznym cynku.

W niektórych procesach czas drenażu może wpływać na jakość obrabianej powierzchni, takich jak te, gdzie opóźnienie powoduje de-aktywację lub uszkodzenie powierzchni między zabiegami, tak jak między niklowaniem po którym następuje chromowanie galwaniczne.

W przypadku problemów z nadmuchem lub natryskiwaniem, patrz Sekcję 4.6.6.

Objętość drag-out to:

$$W = 0.02A \sqrt{\frac{a * p}{t * d}}$$

gdzie:

W to objętość wyciągana w cm<sup>3</sup>

A to powierzchnia wyrobu w cm<sup>2</sup>

a to pionowa długość artykułu w cm

p to lepkość dynamiczna roztworu procesowego w puazach (1 Puaz = 0,1 Paskalosekunda)

t to czas wycofania w sekundach

d to gęstość roztworu procesowego.

Stwierdzono, że szorstkość powierzchni wyrobów nie ma wpływu na wielkość drag-out.

Pomiary rzeczywistego drag-out mogą być określone przez działanie chemiczne lub pomiar wzrostu objętości. W przypadku braku takich danych, następujące typowe dane mogą być wykorzystane do niklowania zawieszkowego:

- powierzchnie płaskie 0.1 l/m<sup>2</sup>
- powierzchnie profilowane 0.2 l/m<sup>2</sup>
- Powyższe równanie jest przeznaczone dla bardziej płaskich kształtów. Typowa wartość dla kształtów kielichowatych to 1 l / m<sup>2</sup>.

#### **Zastosowanie**

Wszystkie zakłady obróbkowe.

#### **Ekonomia**

Wszystkie te środki mogą zostać włączone do działania każdego zakładu obróbkowego Uchwyty mają



stosunkowo krótką żywotność, nie są kapitałochłonne, a konstrukcja może być poprawiona i wdrożona z czasem. Właściwe ustawienie obrabianych elementów w mocowaniach osiąga się zazwyczaj poprzez szkolenia pracowników.

Inne środki, takie jak drenaż oraz czas oddziaływania zależą od używanych urządzeń sterujących transporterem.

Wydłużenie czasu drenażu może zmniejszyć przepustowość i wydajność maszyny.

#### **Cel wdrożenia**

Oszczędności w wykorzystaniu środków chemicznych i zmniejszenie kosztów oczyszczania ścieków.

#### **Literatura referencyjna**

K. G. Soderberg (Proceedings of the American Electroplaters' Society 24 (1936) str. 233 - 249), [3, CETTS, 2002] [118, ESTAL, 2003](osobiste komunikaty, członkowie TWG ) [113, Austria, 2003]. [104, UBA, 2003]

### **4.6.4 Redukcja drag-out z obróbki bębnowej**

#### **Opis**

Tworzywo sztuczne bębna ma zazwyczaj gładką powierzchnię i zostanie poddawane inspekcji pod kątem zużytych obszarów i tworzenia się wgłębień lub wybrzuszeń wokół otworów.

Wielkość otworów w panelach zazwyczaj mają wystarczający przekrój poprzeczny by zminimalizować efekty kapilarne, a grubość paneli cylindra jest tylko wystarczająca, aby spełnić wymagania wytrzymałości mechanicznej.

Całkowita proporcja korpusu bębna, która jest perforowana jest zazwyczaj tak wysoka, jak to możliwe, aby umożliwić łatwy powrót drag-over do zbiornika procesowego. Ma to również wpływ na efektywność całego procesu nikielowania, umożliwiając łatwiejszy dostęp roztworu i zmniejszenie spadku napięcia.

Dalsza redukcja drag-out może być osiągnięta poprzez przerywany obrót bębna nad zbiornikiem procesowym podczas drenażu (na przykład obracanie o około 90 stopni, z zatrzymaniem na co najmniej 10 sekund, następnie sekwencja przerywanych obrotów, itp.).

Dalsza redukcja drag-out może zostać osiągnięta przez zastosowanie półek drenażowych w bębnach, aby umożliwić odprowadzaniem cieczom płynięcie razem i odprowadzanie z bębna obrotowego.

Drag-out, można znacząco zredukować poprzez wydmuchiwanie nadmiaru roztworu z bębna podczas opróżniania kąpieli. Przy gorących kąpieliach, bębny mogą być spłukiwane wodą lub spryskiwane (patrz Sekcję 4.6.6), choć dla bębnow, zraszanie jest bardziej skuteczne: zraszanie występuje gdy rura jest skonstruowana wewnątrz bębna i prowadzi wodę płuczącą wewnątrz bębna i przez obrabiane elementy.

W bębnie, obrabiane elementy zazwyczaj spoczywają z głównymi powierzchniami w pozycji poziomej. Aby uzyskać lepszy drenaż można rozważyć poprzez podnoszenie bębnow ze zbiorników pod kątem. Systemy zawieszania i podnoszące mogą być dostosowane do tego wymogu. Jednak w konwencjonalnych systemach jest to trudne do osiągnięcia.

Zastosowanie zatyczek siatkowych zamiast otworów sprawdziło się, poprzez skrócenie długości otworów w panelach korpusu cylindra bębna. Drag-out może być zredukowany, a spadek napięcia na perforacji jest skutecznie zmniejszany.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Jest to kluczowy krok w zmniejszaniu strat rozpuszczalnych substancji chemicznych z kadzi procesowych do środowiska poprzez płukanie.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Podczas przedmuchiwania bębna strumieniem powietrza lub wody, należy zachować ostrożność, aby zapewnić, że wszystkie usunięte roztwory spływają do kąpieli poniżej, oraz by zminimalizować ilość kropli i cząstek w powietrzu.

Usunięte roztwory mogłyby być szkodliwe w atmosferze miejsca pracy, w środowisku zewnętrznym i mogą zanieczyścić inne procesy (patrz Sekcję 4.6.6).

#### **Dane operacyjne**

Podobnie jak w przypadku powlekania zawieszkowego, gdzie jest wymagane szybkie zatrzymanie reakcji powierzchniowej, jest to często osiągnięte przez szybkie rozcieńczenie pozostałego roztworu

procesowego na powierzchni. W niektórych procesach nadmierny czas drenażu może wpływać na jakość obrabianej powierzchni, patrz sekcje 2.5 i 4.6.3.

Aby zminimalizować objętość cieczy wyciąganej, bęben może zostać wycofany z cieczy powoli aby skutecznie zmniejszyć drag-out, z wystarczająco długim czasem odsączania potem, jak opisano w tabeli 4.3.

Proces	Otwory (mm)	Minimalny czas		
		Wycofnie (sekundy)	Rezynowanie (sekundy)	Okresy stacjonarne (patrz Uwaga *)
Platerowanie	2	5	24	3 x 6
	3	5	20	3 x 6
	4	5	16	2 x 6
	>6	5	12	2 x 6
czyszczenie/wytrawianie	2	5	24	3 x 6
	3	5	20	3 x 6
	4	5	16	2 x 6
	>6	5	12	2 x 6
Pasywacja	2	5	16	1 x 6
	3	5	12	1 x 6
	4	5	8	1 x 6
	>6	5	4	1 x 6
Uszczelnianie	2	5	24	3 x 6
	3	5	20	3 x 6
	4	5	16	2 x 6
	>6	5	12	2 x 6

Uwaga\*: baryłka jest obracana oraz, dwa lub trzy razy o 90 ° przy 6 sekundowym okresie rezydowania.

**Tabela 4.3: czasy wycofania i zatrzymania dla bębnow**  
**CETS Włochy, Assogalvanica**

Pomiary rzeczywistego drag-out mogą być określone przez pomiar wzrostu stężenia chemicznego w pierwszym płukaniu lub pomiar wzrostu objętości.

Dane dla cynkowania bębnowego są podane w tabeli 4.4 i tabeli 4.5:

	760 mm szerokość beczułka	1200 mm szerokość beczułka
Powierzchnie płaskie i zakrzywione	1 - 2 l/beczka	2 - 3 l/beczka
Kształt pucharu	2 - 4 l/beczka	3 - 6 l/beczka

**Tabela 4.4: retencja drag-out, średnica bębna 380 mm z 8 mm otworami**

	760 mm szerokość beczułka	1200 mm szerokość beczułka
Powierzchnie płaskie i zakrzywione	2 - 4 l/ beczka	3 - 5 l/ beczka
Kształt pucharu	3 - 6 l/ beczka	4 - 8 l/ beczka

**Tabela 4.5: retencja drag-out, średnica bębna 380 mm z 2 mm otworami**

W niektórych procesach, takich jak pasywacja chromu, zbyt długi czas drenażu może wpływać na jakość obrabianej powierzchni, patrz Sekcję 2.5. Gdzie jest wymagane szybkie zatrzymanie reakcji powierzchniowej, jest to często osiągnięte przez szybkie rozcieńczenie pozostałego roztworu procesowego na powierzchni.

#### Zastosowanie

Wszystkie czynności obróbki bębnowej.

### **Ekonomika**

Wiele z tych środków może zostać włączone do działalności dowolnych zakładów obróbki bębnowej. Bębny mają ograniczoną żywotność, wymagają konserwacji, nie są kapitałochłonne, a projekt może być ulepszany i wdrażany stopniowo.

Inne środki, takie jak drenaż oraz czas oddziaływania zależą od używanych urządzeń sterujących transporterem.

Wydłużenie czasu drenażu może zmniejszyć przepustowość i wydajność maszyny.

### **Cel wdrożenia**

Oszczędności substancji chemicznych i innych nakładów na odtłuszczanie. Redukcja wytwarzanych odpadów.

### **Przykładowe zakłady**

Exhall Plating, Ltd, Coventry, UK.

Collini GmbH, Austria.

### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002],[113, Austria, 2003], [104, UBA, 2003] [165, Tempany, 2004](personal communication, Martin Peter, GmbH, Collini GmbH)

## **4.6.5 Własności roztworów technologicznych - Wpływ na drag-out**

### **Opis**

Drag-out zależy także od właściwości roztworów technologicznych.

Drag-out można ograniczyć podnosząc temperaturę roztworu procesowego, co zwykle obniża lepkość roztworu.

Obniżenie stężenia roztworów technologicznych znacznie zmniejsza drag-out, poprzez obniżenie ilości materiału zawartego w roztworach wyciągniętych, a także zmniejszenie napięcia powierzchniowego i lepkości normalnych roztworów jonowych.

Dodanie środków zwilżających do roztworu procesowego zmniejsza drag-out poprzez zmniejszenie napięcia powierzchniowego.

Aby uniknąć nadmiernego zwiększenia stężeń, roztwór procesowy może być doprowadzony do stałego składu podczas regeneracji i konserwacji. To, oraz dobór odpowiednich roztworów technologicznych, jest ważnym krokiem w redukcji drag-out.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Jest to kluczowy krok w zmniejszaniu strat rozpuszczalnych substancji chemicznych z kadzi procesowych do środowiska poprzez płukanie.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększanie temperatury roztworów procesowych zużywa dodatkową energię.

Dodanie środków zwilżających wzrasta w ilości stosowanych środków chemicznych.

### **Dane operacyjne**

Zmniejszanie stężenia substancji chemicznych w roztworach poniżej określonych poziomów wymaga wiedzy technicznej zarówno wewnątrz, jak i u dostawców.

Zapewnianie stałych składów roztworów procesowych jest częścią SPC, patrz Sekcję 4.8.1

Podwyższone temperatury mogą mieć wpływ na rozjaśniacze wrażliwe na temperaturę.

### **Zastosowanie**

Wszystkie roztwory procesowe.

### **Cel wdrożenia**

Ulepszone sterowanie i koszty procesu.

### **Literatura referencyjna**

[CETS, 2002 #3; UBA, 2003 #104, [124, Niemcy, 2003]

## **4.6.6 Przejście z odsączenia drag-out do płukania**

### **Opis**

Istnieje ścisły związek pomiędzy minimalizacją drag-out i następującymi etapami płukania. Przy obróbce bębnowej, odsysanie lub przedmuchiwanie znacznej części drag-over nad zbiornikiem procesowych jest skutecznym środkiem mającym na celu zmniejszenie strat roztworów procesowych.

Głównym miernikiem wysokiej redukcji drag-out dla obrabianych elementów o jednolitym przekroju lub substratu są wycieraczki ściskowe lub rolkowe. Są one wykorzystywane w obróbce zwojów patrz Sekcję 4.14.5 i w produkcji płytek drukowanych patrz Sekcję 4.15.2.

Kiedy mocowania (stelaże) lub bębny są usuwane ze zbiornika ogrzanego roztworu, dobrą praktyką jest namoczenie ich za pomocą natrysku mgłowego gdy są one jeszcze nad zbiornikiem przetwórczym. Zapewnia to zmniejszenie strat drag-out i woda używanej do kompensacji odparowania. Zabieg ten może być połączony ze wstępnym płukaniem, zwrotem wody z pierwszego statycznego płukania do roztworu technologicznego.

Do usuwania roztwór przylegającego do, lub uwięzionego w zakamarkach, mogą być zastosowane połączone strumienie wody i powietrza nad zbiornikiem procesowym oraz wewnątrz pustego zbiornika, odpowiednio.

Nachylone płyty drenażowe z tworzywa sztucznego mogą być zamontowane na końcu wyjścia z każdego zbiornika. W efekcie te przedłużają czas odsączania obrabianych elementów i zwracają tyle ocieków ile to możliwe do zbiornika źródłowego.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Jest to kluczowy krok w zmniejszaniu strat rozpuszczalnych substancji chemicznych z kadzi procesowych do środowiska poprzez płukanie.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie energii poprzez sprężone powietrze zdmuchujące drag-out z obrabianych elementów.

Zdmuchiwanie lub natryskiwanie może rozpowszechniać aerozole roztworów kąpielowych w miejscu pracy i poprzez systemy wydobywania do środowiska. Inne procesy mogą zostać zanieczyszczone.

#### **Dane operacyjne**

Przedmuchiwanie lub zraszanie mocowań lub bębnow jest trudną praktyką i może być technicznie skomplikowane

#### **Zastosowanie**

Do wszystkich instalacji zawieszkowych i bębnowych.

#### **Ekonomia**

Koszty zużycia energii i pompowania mogą być zrekompensowane przez oszczędności substancji chemicznych i oczyszczania ścieków

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] [113, Austria, 2003].

## **4.7 Techniki płukania i odzysk drag-over**

### **4.7.1 Wstęp**

Niniejszą sekcję należy rozpatrywać w połączeniu z sekcją 4.6 powyżej, która wskazuje powody kontroli drag-out i drag-in. Ta sekcja omawia techniki mające na celu osiągnięcie dwóch połączonych celów [3, CETS, 2002]:

- w jaki sposób można zmniejszyć drag-out (i drag-in) różnymi sposobami
- w jaki sposób może być zmniejszone zużycie wody do płukania.

Sekcja 2.4 opisuje konieczność płukania w celu zmniejszenia zanieczyszczenia krzyżowego lub pogorszenia wyglądu obrabianego przedmiotu przez atak chemiczny lub zaschnięte sole.

Niektóre zalecane wskaźniki płukania podane są w tabeli 4.6:

Proces		Wskaźnik
Płukanka po oczyszczeniu alkalicznym		2000
Płukanka po wytrawianiu kwasem	Proces wstępny cyjanowy	5000
	Proces wstępny nie cyjanowy	2000
Płukanka po galwanizacyjna	Kadm, srebro, cynk (alkaliczne)	2000
	Cynk (kwas)	3000
	Nikiel elektrolityczny	5000

	Nikiel autokatalityczny	10000
	Chromi VI	15000
Płukanka po pasywacyjna		5000

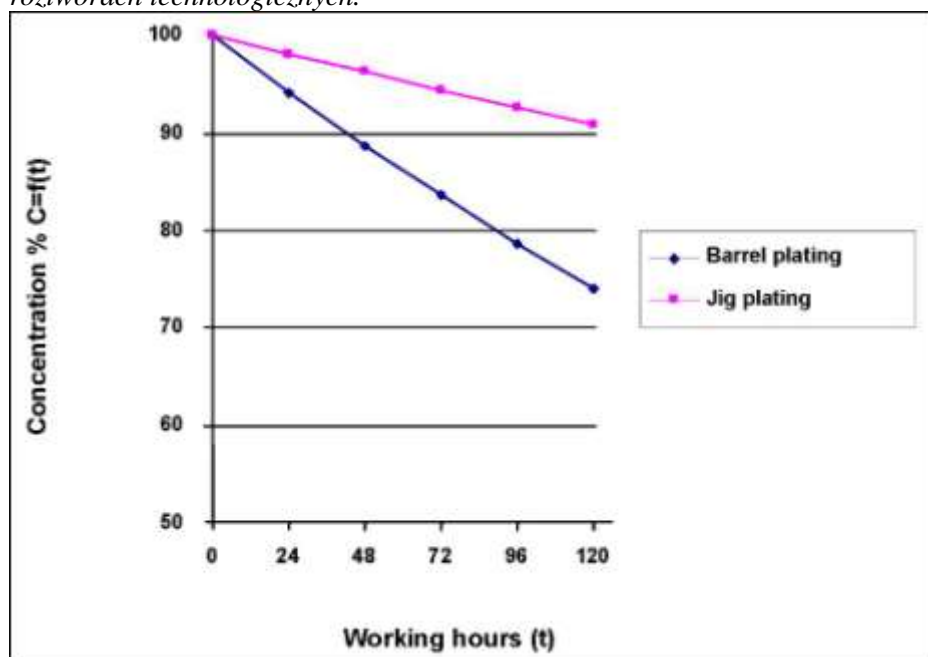
**Tabela 4.6: Niektóre zalecane wskaźniki płukania**

[29, EA, 2001-3]

Drag-out roztworu procesowego i drag-in wody płuczającej prowadzi do ciągłego rozcieńczania oraz spadku stężenia chemicznego roztworów technologicznych. Jest to pokazane na rysunku 4.4.

**Uwaga:** zostały wykorzystane teoretyczne formuły, jako że niewiele danych operacyjnych zostało dostarczone.

Wszystkie formuły wymienione w niniejszej sekcji zawierają dokładne teoretyczne wyniki, które nie pokrywają się z doświadczeniem praktycznym. Spowodowane jest to (ale nie tylko) przez proste parametry takie jak różnej ilości drag-out dla różnych obciążeń, różne poziomów wydajności płukania ze względu na różne kształty przetwarzanych składników lub zmianę stężenia środków zwilżających w roztworach technologicznych.



**Rysunek 4.4: Spadek stężenia środków chemicznych w roztworze procesowym ze względu na drag-in płuczającej wody i dragout roztworu procesowego bez uzupełniania**

Uwaga:  $C = f(t)$  to stężenie roztworu procesowego w czasie (t)

Stężenie pozostałe w roztworze procesowym można wyliczyć:

$$C_0n = C_0 \{V/(V+D)\}^n$$

$C_0n$  = stężenie substancji chemicznych w roztworze procesowym po n cyklach pracy

$C_0$  = stężenie substancji chemicznych w roztworze procesowym na początku pracy

$V$  = objętość roztworu procesowego

$D$  = ilość drag-in/drag-out na cykl pracy (bęben lub trawersa )

$n$  = liczba przetworzonych ładunków

Dane referencyjne dla Rysunku 4.4:

**Powlekanie bębnowe:**

- przepustowość: 10 bębnow na godzinę
- drag-in/-out: 1.5 litra na bęben, 15 litra na godzinę
- roztwór procesowy: średni cyjanek cynku
- całkowita objętość: 6 m<sup>3</sup>

· concentration – stężenie; barrel plating – powlekanie bębnowe; jig platin – powlekanie zawieszkowe; working hours – godziny pracy

- przetwarzanie temperatura: otoczenia.

#### **Powlekanie zawieszkowe:**

- przepustowość: 15 trawers na godzinę (25 m<sup>2</sup> powierzchni do platerowana)
- drag-in/-out: 0,4 litra na trawersę , 6 litrów na godzinę
- roztwór procesowy: jasny nikiel, wzbudzone powietrze
- całkowita objętość: 7.5 m<sup>3</sup>
- temperatura obróbki: 60 °C.

#### **Ogólne skutki oddziaływania na środowisko i skutki operacyjne**

Drag-out może być stosowany jako środek do regeneracji roztworu procesowego, gdyż ciągle usuwa pozostałości zakłócające proces z degradacji produktów, rozjaśniaczy i innych dodatków organicznych. Ignoruje jednocześnie utratę komponentów nierozłożonych. Jednak korzystanie z minimalizacji drag-out i technik odzysku może zwiększyć zapotrzebowanie na odpowiednio zaprojektowane techniki mające na celu zmniejszenie lub usunięcia zanieczyszczeń *in situ* patrz Sekcję 4.11.

#### **Ogólne warunki ekonomiczne**

Warunki ekonomiczne dla odzysku materiałów i redukcji zużycia wody, w porównaniu z kosztem zwiększania liczby zbiorników płuczających w etapie płukania, ulepszenia zakładów, itp. mogą być obliczone w oparciu o dane w tej sekcji, z danymi dla konkretnych zakładów. Mogą być również obliczane przy użyciu narzędzi programistycznych dla optymalizacji zakładów patrz Sekcję 4.1.4. Załącznik 8.11 pokazuje przykłady płukania, po oczyszczeniu, trawieniu, elektroczyściwieniu po platerowaniu i w połączeniu z wymuszonym odparowywaniem, a także po pasywacji.

### **4.7.2 Odparowywanie jako wymóg odzysku drag-out**

Odparowywanie jest opisane w sekcji 2.7.4 i 2.7.5. Zwiększony odzysk drag-out jest możliwy przy zastosowaniu zużytej wody w celu wyrównania strat z odparowywania roztworów technologicznych. Techniki zastosowania i zwiększenia parowanie omówione są w sekcji 4.7.11.2 i 4.7.11.3.

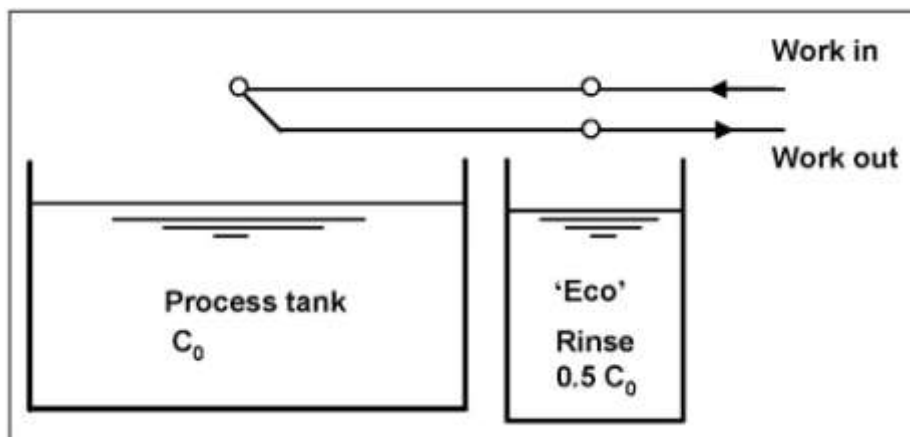
### **4.7.3 Benchmarking dla płukania**

Benchmarki dla płukania są podane w punkcie 3.2.2 a metody obliczania objętości wody płukania na metr kwadratowy na etap płukania podano w sekcji 4.1.3

### **4.7.4 Eko płukanie lub wstępne zanurzenie**

#### **Opis**

Pewna część drag-out z roztworów procesowych pracujących w (ale nie tylko) temperaturze otoczenia może zostać odzyskana za pośrednictwem jednej stacji płuczającej, w której ładunek roboczy zanurza się przed i po przetworzeniu. Rysunek 4.5 schematycznie przedstawia sekwencję transportu ładunku roboczego.



**Rysunek 4.5 : Odzysk drag-out przez eko płukanie**

Stacja eko płukania (lub wstępnezanurzanie) może składać się z rozcieńzonego roztworu procesowego od samego początku lub być wypełnione jedynie wodą dejonizowaną. W tym przypadku może to zająć trochę czasu, zanim zostanie osiągnięte końcowe stężenie zrównoważone rzędu  $0,5 C_0$  (50%). Roztwór należy zmienić tylko, gdy zbiornik i / lub ściany zbiornika muszą zostać oczyszczone. Zbiornik eko płukania może być również stosowany w połączeniu z innymi opcjami mającymi na celu zmniejszenie zużycia wody, patrz Sekcje 4.4.5.2 i 4.7.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Podczas normalnej pracy nie trzeba dodawać wody przy założeniu, że drag- in jest równoważny drag-out. Poziom odzysku drag-out (platerowanie zawieszkowe i bębnowe) wynosi około 50%.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak zgłoszonych.

#### **Zastosowanie**

Może być stosowane do minimalizacji zużycia środków chemicznych do kąpeli galwanicznych metali, gdzie stężenie jonów metalu i innych musi być zwiększane przez sole, aby utrzymać pewien poziom. Dla niektórych procesów, wstępne zanurzanie może powodować problemy, np. miedziowanie odlewów powoduje problemy z przyczepnością z powodu częściowej przedwczesnej galwanizacji chemicznej.. Wstępnie zanurzanie w eko płukaniach z cząstkami stałymi może również powodować szorstkość kolejnej warstwy.

Może to być rozważone, gdy inne alternatywy nie są osiągalne lub w ramach kilku etapów płukania.

Nie można tego osiągnąć gdy:

- problemy są powodowane przez kolejnych procesów (takich jak częściowa chemiczna galwanizacja wstępna)
- karuzela, powłoka zwojów lub reel-to-reel liniach, ponieważ praca nie może być zwrócona przez zbiornik wstępnego zanurzania Drugi zbiornik, można zainstalować potem w zestawie z systemem pompującym, lecz nie jest to znane z praktyki i wymagałoby stworzenia innego zbiornika w linii, co może być niemożliwe w istniejących niklowych liniach
- wytrawiania lub odtłuszczania
- z powodu zwiększonych problemów jakościowych.

Przy anodyzowaniu , materiał jest usuwany z podłoża (nie dodawany), a technika nie jest stosowana.

#### **Ekonomika**

Zobacz Ogólne warunki ekonomiczne, Sekcja 4.7.1

Wzrost liczby etapów powoduje zmniejszenie wydajności produkcyjnej maszyny.

#### **Cel wdrożenia**

Jeżeli roztwór procesowy działa w temperaturze otoczenia i / lub ma miejsce niewielka ilość parowania.

#### **Literatura referencyjna**

---

· proces tank – zbiornik procesowy; work in – wejście; work out – wyjście; eco rinse – płukanka eko

[3, CETS, 2002] [113, Austria, 2003].

#### 4.7.5 Płukanie natryskowe

##### Opis

Płukanie natryskowe może być przeprowadzane na dwa sposoby: nad roztworem procesowym (jak na rysunku 4.6) lub w oddzielnym pustym zbiorniku .

Spryskiwanie przed płukaniem (lub wstępne płukanie) nad kąpielą procesową jest skuteczną metodą płukania. Woda płucząca jest rozpylana na obrabiane elementy, gdy są jeszcze ponad powierzchnią kąpeli. Może to być przeprowadzane ręcznie dla małych linii technologicznych, lub automatycznie. Dla wstępnego płukania ilość wody do wykorzystania powinna być równa, drag-out ze zbiornika procesowego w celu utrzymania równowagi wodnej. Wstępne płukanie powoduje bezpośredni napływ roztworu procesowego do zbiornika procesowego.

Natryskowe płukanie w osobnym zbiorniku pełni rolę pierwszego płukania. Roztwór może być następnie zawrócony do roztworu procesowego w ilości równej stratom z parowania i drag-out .



**Rysunek 4.6 Ręczne płukanie natryskowe**

**Producmetal S.A., Francja**

##### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Jest to kluczowy krok w zmniejszaniu strat rozpuszczalnych substancji chemicznych z kadzi procesowych do środowiska poprzez płukanie.

##### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Istnieje ryzyko, zainfekowania bakteriami legionella w końcówkach rur systemów natryskowych i rozprzestrzeniania ich w aerozolach natryskowych.

##### Dane operacyjne

Rozpylanie nad kąpielą odzyskuje roztwór procesowy bezpośrednio z powrotem do zbiornika. Dodatkowy zbiornik nie jest wymagany. Jednakże, przetrzysk może powodować problemy, ale może być kontrolowany w różny sposób, na przykład:

- przy anodyzowaniu , natryskiwanie jest stosowane przy niskim ciśnieniu, określane jako "płukanie ochlapujące", co pozwala uniknąć tworzenia się aerozoli i nadmiernego natrysku
- rozpylanie w zbiorniku zmniejsza nadmierny natrysk.

Zakażeniu legionellą można zapobiec poprzez właściwe projektowanie systemów natryskowych lub regularne czyszczenie. Testy mogą być wymagane.

##### Zastosowanie

Można rozważyć to rozwiązanie dla wszystkich instalacji, ale może być ograniczone, gdy istnieje



ryzyko, wysychania i osadów pozostałych na obrabianych elementach lub podłożu przed dalszym płukaniem lub przetwarzaniem.

#### **Przykładowe zakłady**

SGI, Plaisir, Francja.

Zobacz przykładowe zakłady w Załączniku 8.5.

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003] (Osobista komunikacja z ESTAL)

### **4.7.6 Linie ręczne lub półautomatyczne**

#### **Opis**

Linie ręczne lub półautomatyczne wykorzystywane są do małej przepustowości produkcji lub prac rozwojowych. Kontrola zużycia wody, drag- in i drag-out może wydawać się trudniejsza. W celu osiągnięcia odpowiedniej ilości czasu odsączania w manualnych liniach, uchwyt lub bęben powinny być wspierane na statycznym stelażu nad poprzednią kąpielą.

Umożliwia to przeprowadzenie płukania natryskowego (patrz Sekcję 4.7.5) bezpośrednio nad zbiornikiem oczyszczania w celu zwrotu drag-out i / lub umożliwia odpowiedni czas odsączania przed zanurzeniem w płukaniu.

W liniach półautomatycznych, natryskowe płukanie może zostać również wykonane ręcznie, patrz Sekcję 4.7.5 i Rysunek 4.6

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Jeśli chodzi o kontrolę drag- in i drag-out patrz Sekcje 4.5 i 4.6

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Dane operacyjne**

Zapewnia większą niezawodność i powtarzalność płukania i odsączania dla linii automatycznych i półautomatycznych.

Wielkość natrysku nad procesem obróbki musi być kontrolowana w celu uniknięcia przekroczenia strat spowodowanych parowaniem i drag-out .

#### **Zastosowanie**

Wszystkie ręczne i półautomatyczne linie.

#### **Ekonomia**

Tanie i łatwe do zainstalowania.

#### **Cel wdrożenia**

Zdrowie i bezpieczeństwo pracowników stosujących linie manualne.

#### **Przykładowe zakłady**

Bodycote West Middlesex Plating Co. Ltd., Uxbridge, UK.

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002, 165, Tempany, 2004]

### **4.7.7 Płukania chemiczne**

#### **Opis**

Przyspieszona technika mająca na celu osiągnięcie wymaganej wydajności oczyszczania jest uzyskiwana przy pomocy chemicznych płukanek zwanych procesem Lancy. Tu wyciągnięty roztwór procesowy reaguje chemicznie z płynem płukania w tym samym czasie.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejsza wymaganą zdolność oczyszczania ścieków przez redukcję lub eliminację podstawowych etapów oczyszczania ścieków.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Główne zastosowanie procesu Lancy, utlenianie cyjanków wyciągniętych przez płukanie w roztworze chlorowego ługu bielącego, jest obecnie zredukowane z powodu obaw o skojarzone wytwarzanie AOX.

Procesy czynią odzyskiwanie wyciągniętego roztworu niemożliwym.

#### **Dane operacyjne**

Technicznie proste w obsłudze.

Włączenie chemicznego płukania może zmniejszyć liczbę stacji płukania powodując wzrost zanieczyszczeń w płukaniu.

Może doprowadzić do znacznego odkładania się osadów w zbiornikach płukania. Istnieje niebezpieczeństwo, nagromadzenia się gazu jeżeli automatyczne dozowanie zawiedzie.

#### **Zastosowanie**

Wymaga odpowiedniej reakcji chemicznej, która może łatwo nastąpić w warunkach pierwszego zbiornika drag-out. Główne zastosowania to:

- utlenianie cyjanków
- redukcja chromu sześciowartościowego.

Ograniczony czas kontaktu może nie wyeliminować docelowej substancji chemicznej, zwłaszcza cyjanku. Ogranicza to przydatność do redukcji Cr (VI), szczególnie gdy obrabiane elementy mają złożoną geometrię i zatrzymują roztwór Cr (VI). Zwykły system to kadź po kąpeli chromowej z kwasem siarkowym i bisiarczynem sodu .

#### **Cel wdrożenia**

Może być stosowany tam, gdzie ograniczona jest zdolność oczyszczania ścieków.

#### **Literatura referencyjna**

[IHOBE, 1997 #6; UBA, 2003 #104[3, CETS, 2002, 6, IHOBE, 1997] [124, Niemcy, 2003] Lancy Laboratories Inc., Zelienople, Pa (US)

### **4.7.8 Regeneracja i ponowne wykorzystanie wody płuczającej**

Sekcja 4.4.5.1 podkreśla w jaki sposób woda płuczająca może być regenerowana i ponownie wykorzystywana, a należy to rozpatrywać w kontekście zużycia wody dla całej instalacji.

Zużyta woda płuczająca może być regenerowana, na przykład wykorzystując jedną z technik opisanych poniżej (dla innych możliwości, patrz Sekcję 4.10). Może to prowadzić do oszczędności w zużyciu wody płuczającej i zmniejszenia ilości ścieków do oczyszczania, zmniejszenia kosztów oczyszczania ścieków dla inwestycji kapitałowych, zużycia energii i środków chemicznych. Jednak to musi być kompensowane przez koszty regeneracji sprzętu oraz mocy i substancji chemicznych, które mogą zostać poniesione. Gdzie doprowadzana woda jest oczyszczana, często jest łatwiej i taniej (w kategoriach kapitału wykorzystanego, chemikaliów i energii) odzyskiwać wodę z płukania niż oczyszczać świeżo doprowadzaną wodę, jako że stężenie jonowe lub TDS doprowadzanej wody może być wyższe niż to , wody płuczającej.

Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska dla jednej aplikacji zostały zbadane, patrz Sekcję 4.7.8.2 [159, TWG, 2004, 166, RIZA, 2004].

#### **4.7.8.1 Regeneracja przez wymianę jonów**

##### **Opis**

Poprzez podawanie wody płukania przez wymienniki kationowe i / lub anionowe, kationy zostają wymienione na H +, a aniony na OH i osiąga się wodę o jakości zbliżonej do wody zdemineralizowanej. Jest ona odprowadzana z powrotem do systemu płukania.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zminimalizowane zużycie wody.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Budowa i eksploatacja wymiennika jonowego ze zużyciem energii i regeneracją substancji chemicznych.

##### **Dane operacyjne**

Filtr jest stosowany przed wymiennikiem jonowym dla ochrony przed zatorami powodowanymi przez cząstki stałe.

##### **Zastosowanie**

Wymiennik jonowy do regeneracji wody płuczającej jest bezużyteczny jeżeli obecne są silne utleniacze, wysokie stężenia substancji organicznych oraz związki cyjanku metalu. Aby zregenerować wysoko skoncentrowane wody płuczające duże instalacje i częsta regeneracja systemu jest konieczna np. z wykorzystaniem HCl lub H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaOH.

Żywice zazwyczaj nie usuwają substancji organicznych, które gromadzą się w wodzie płuczącej. Może to wymagać dodatkowego oczyszczenia. Jeśli nie, to w systemie z centralną instalacją wymiany jonowej, substancje organiczne mogą być rozłożone na wszystkie procesy i mogą zakłócać inne procesy, np. odzyskiwanie płukania, chyba że zostaną dodane dodatkowe procesy oczyszczania, takie jak filtracja węglowa, lub stosowanie wody z recyklingu jest ograniczony do wybranych zastosowań.

Wymiana jonowa może stać się niepraktyczna w użyciu z całkowitymi stężeniami substancji rozpuszczonych powyżej 500 ppm, ze względu na konieczność częstej regeneracji.

Żywice mają różne skuteczne zakresy pH. Na przykład, iminodioctanowa żywica chelatująca działa najlepiej w przedziale lekko kwaśnym; selektywność jest niższa przy wyższym pH i poniżej pH około 2,0.

Utleniacze, rozpuszczalniki, substancje organiczne, olej i smar mogą pogorszyć stan żywic, a zawiesiny mogą blokować kolumny z żywicami.

#### **Ekonomika**

Koszt inwestycyjny sprzętu w porównaniu do oszczędności w zużyciu wody jest zależny od lokalizacji.

#### **Przykładowe zakłady**

Richard (Argenteuil), SATEC (Buchelet), SEAM (les Mureaux), Francja

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003], [114, Belgia, 2003, 124, Niemcy, 2003, 162, USEPA, 2000]

### **4.7.8.2 Regeneracja przez odwróconą osmozę**

#### **Opis**

Woda płuczająca może w niektórych przypadkach, być regenerowana przez odwróconą osmozę (proces ten jest opisany w sekcji 4.7.11.5).

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Osiągnięte korzyści dla środowiska są czymś więcej niż tylko zmniejszeniem zużycia wody i obejmuje oszczędności energii i znaczne zmniejszenie zużycia substancji chemicznych w procesie oczyszczania ścieków.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Budowa i eksploatacja wymienniczy jonowego ze zużyciem energii i regeneracją substancji chemicznych. Zawartość soli w pozostałościach wody jest wysoka i może być trudna do oczyszczenia w typowej oczyszczalni ścieków. Membrany również potrzebują płukania czystą wodą.

#### **Zastosowanie**

Woda mająca być oczyszczoną może nie być odpowiednia lub może wymagać obróbki wstępnej z powodu materiałów stałych lub nierozpuszczonych cząstek, substancji organicznych, wapnia, aluminium i metali ciężkich, patrz punkt 4.7.11.5

#### **Przykładowe zakłady**

BGT Eindhoven, Holandia

#### **Literatura referencyjna**

[126, Holandia, 2003].

### **4.7.9 Techniki pojedynczego płukania**

#### **Opis**

W pewnych sytuacjach, pojedyncze operacje płukania są konieczne (patrz punkt 4.6.3). Może to mieć miejsce tam, gdzie występuje utrata jakości w przypadku zbyt dużej powierzchni płukania, na przykład, czarny cynk pasywacji, gruba powłoka pasywacji lub płukanie między nikiem i jasnym chromem

W pozostałych przypadkach, zatrzymanie reakcji powierzchniowej udaje się tylko wtedy, gdy występuje szybkie rozcieńczenie w pierwszym etapie płukania, które wymaga użycia dużych ilości wody. W takich przypadkach stężenie substancji chemicznych reagujących w pierwszej fazie płukania musi utrzymywać na niskim poziomie.

Inne przykłady to ręczne lub półautomatyczne linie z małą wydajnością produkcji, lub wykorzystywane do prac rozwojowych, patrz Sekcję 4.7.6 powyżej.

Aby zminimalizować wpływ na środowisko:

- Woda użyta tutaj może zostać zregenerowana i poddana recyklingowi w ramach procesu, np. przez dejonizer lub może być wykorzystana woda zregenerowana gdzie indziej
- gdzie jest to technicznie możliwe, zgodność chemiczna z poprzednimi i następnymi roztworami może zminimalizować konieczność płukania (np. sama baza kwasowa), patrz Sekcję 4.6.2.

#### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Kroki prowadzące do zminimalizowania skutków są opisane w Opisie powyżej.

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Wysokie zużycie wody i straty materialne.

#### Dane operacyjne

Wielostopniowe płukanie może spowodować uszkodzenie obróbki powierzchni, na przykład zmniejszając odporność na korozję.

#### Zastosowanie

Patrz Opis, powyżej.

#### Literatura referencyjna

[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003],[113, Austria, 2003, Niemcy, 2003 #124]

### 4.7.10 Techniki wielokrotnego płukania

#### Ogólny opis

Płukanie wielo etapowe jest szczególnie odpowiednie dla osiągnięcia wysokiego tempa płukania niewielką ilością wody płuczającej.

Na przykład przy płukaniu kaskadowym woda przepływa w przeciwnym kierunku do elementów obrabianych, jak pokazano na rysunku 4.7. Prowadzi to do wymogu stałej jakości wody płukania Płukani ( współczynnik płukania) i jest matematycznie wyrażone w formie:

$$Q/t = \sqrt[n]{Sk} \quad (V/t)$$

$Q/t$  = ilość wody płukania (w l / h) wymagana do osiągnięcia wskaźnika płukania

$n$  = numer etapów płukania

$Sk$  = współczynnik płukania

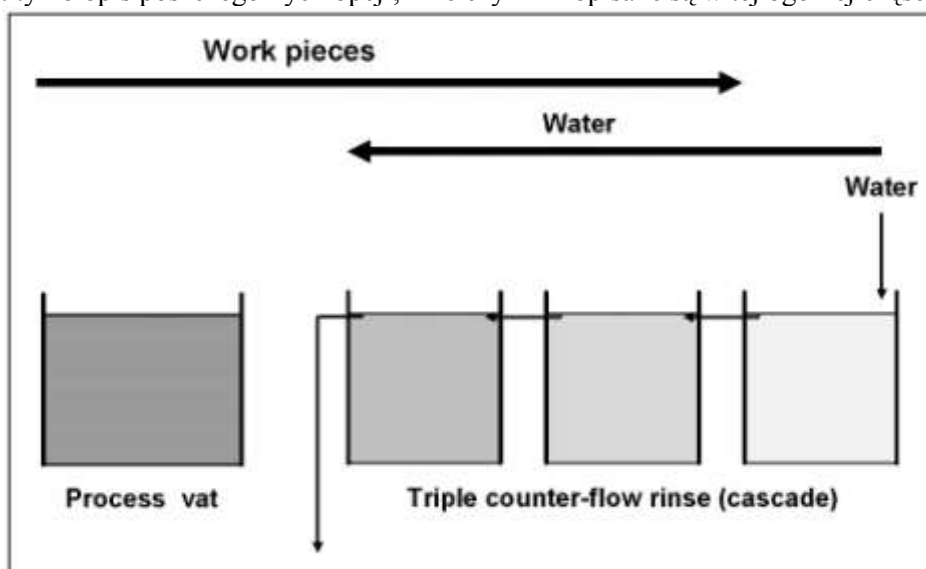
$V/t$  = drag-out (w l/h)

Głównym efektem oszczędności zostaje osiągnięty wraz z przejściem od pierwszego do drugiego etapu. Jak pokazuje Tabela 4.7, mniejszą ilość wody płukania można uzyskać przez wybór właściwego systemu płukania. Efekt oszczędności wody maleje wraz z coraz większą liczbą etapów płukania. Jednak ilość potrzebnej wody spada do poziomu, w którym bezpośrednio nadrobienie strat wody z roztworów technologicznych w temperaturze otoczenia może zostać rozważone. Osiągana stopa odzysku jest przy danej objętości parowania, bezpośrednio związana z koncentracją chemikaliów procesowych w pierwszej stacji płukania.

Współczynnik płukania (x:1)	10000	5000	1000	200
Ilość etapów	Konieczna ilość wody płucznej w l/h			
Etap pojedynczy	10000	5000	1000	200
Dwa etapy	100	71	32	14
Trzy etapy	22	17	10	6
Cztery etapy	10	8	6	4
Pięć etapów	6	5	4	3

**Tabela 4.7: Współczynnik płukania jest funkcją określonej ilości wody płukania(wyrażoną jako litry wody płuczającej na litr wyciągniętego elektrolitu) przy danej liczbie kaskad [3, CETS, 2002].** Niektóre opcje i warianty zostały opisane w punktach 4.7.10.1, 4.7.10.2, 4.7.10.3 i 4.7.10.4. Niektóre opcje i warianty zostały opisane w Sekcjach 4.7.1, 4.7.4, 4.7.5, 4.7.7, i 4.7.8.

Podany jest tylko opis poszczególnych opcji, inne czynniki opisane są w tej ogólnej części.



**Rysunek 4.7: Wielopoziomowa technologia płukania (technologia kaskadowa)**  
[104, UBA, 2003]

**Ogólnie osiągnięte korzyści środowiskowe dla wszystkich opisanych opcji**

Technika wielokrotnego płukania odgrywa ważną rolę w zmniejszaniu zużycia wody i odzysku materiałów. Całkowita eliminacja (lub kwadrat bilansu wodnego) jest często postrzegana jako ostateczne kryterium technologii płukania dla niskoemisyjnego procesu obróbki powierzchni i wymaga dodatkowych technik w celu zapobieżenia wszelkim zrzutom wody (patrz sekcja 4.16.12). Jednakże zamknięcie pętli materiałów dla poszczególnych procesowych substancji chemicznych w obrębie linii technologicznej jest łatwiej osiągalne, patrz sekcja 4.7.11.

Zamknięcie pętli dla procesu niskoemisyjnego wymaga zwrócenia wody do roztworu procesowego z pierwszej stacji płukania w celu zrównoważenia wody utraconej przez parowanie i drag-out. Roztwory technologiczne eksploatowane w wyższych temperaturach i wielostopniowym płukaniu oferują możliwości osiągnięcia tego efektu (patrz sekcje 4.7.11.2 i 4.7.11.3). Przez wprowadzenie wielostopniowych systemów płukania częściowo połączonych z systemem recyklingu wody płukania i innymi technikami (patrz sekcję 4.7.11) można uzyskać redukcję ścieków w wysokości do 90% . Jeden z zakładów powlekających spirale zgłosił obniżkę rzędu 30 m<sup>3</sup> za godzinę.

Tabela 4.8 pokazuje, współczynniki odzysku drag-out osiągalne przy zastosowaniu wielu różnych technik płukania, biorąc jako punkt odniesienia odpowiednie wartości linii referencyjnych. Dobrą praktyką dla kryterium płukania po obu głównych etapach przetwarzania to minimum R = 1000, dla przykładów podanych tutaj : bębnowa galwanizacja średnim cyjankiem cynku i zawieszkowa galwanizacja jasnym nikiem (patrz tabela 4.7).

Technika płukania	Zakresy odzysku Średnia baryłka cyjanku cynku	Zakresy odzysku Nikiel jasny, Ug
Płukanie potrójne przeciwpądowe	<24 %	<57 %
Technika ta nie daje satysfakcjonujących zakresów odzyskiwania w zakładzie baryłkowym ponieważ $WD > 3WR$ (patrz wzory, 4.7.10.1). Jeśli żadna główna inwestycja nie jest konieczna, zakres 57 % w zakładzie obróbkowym wydaje się atrakcyjny..		
Potrójne płukanie statyczne	>40 %	>95 %
Konieczność zmiany wody płuczającej już po niespełna ośmiu godzinach pracy w zakładzie galwanizacji baryłkowej sprawia, że ta technika jest trudna do zastosowania, natomiast w zakładzie obróbki, woda płuczna musi być zmieniana nie wcześniej niż po 56 godzinach pracy i szybkość odzyskiwania > 95 % może zostać osiągnięta ponownie bez większych		

· work pieces – przedmioty; water –woda; proces vat – kadź procesowa; triple counter-flow rinse (cascade) – potrójna płukanka przeciwpądowa (kaskada)

dodatkowych inwestycji		
Plukanie podwójne statyczne oraz plukanie przepływowe	>90 %	>98 %
Kiedy wysoki odzysk drag-out jest wymagane, ta technika powinna być stosowana w galwanizacji bębnowej. Zmiana wody płucznej jest wymagane po 24 godzinach pracy. Instalacja odpowiedniego urządzenia wymiennika jonowego lub systemu dwukierunkowego przepływu płukania będzie minimalizować zużycie wody.		

**Tabela 4.8: Osiągalne współczynniki odzysku dla niektórych technik płukania**  
**Ogólne skutki oddziaływania na środowisko dla wszystkich opisanych opcji**

Nie ma żadnych dla wielokrotnego płukania i samego w sobie.

W przypadku stosowania w połączeniu z innymi technikami, może wystąpić zwiększone zużycie energii, jeśli są stosowane techniki parowanie lub inne techniki koncentracyjne (patrz sekcja 4.7.11) oraz środki chemiczne do regeneracji jeśli jest stosowana dejonizacja

**Ogólne dane operacyjne dla wszystkich opisanych opcji**

Połączenie płukania natryskowego, zwłaszcza jeśli przeprowadzane nad roztworem technologicznym, w ramach wieloetapowego systemu płukania może połączyć w sobie zalety redukcji zużycia wody wieloetapowego procesu przy minimalnym dodatkowym zapotrzebowaniem na przestrzeń. Może również w dalszym stopniu ograniczyć zużycie wody.

**Ogólna możliwość zastosowania wszystkich opisanych wariantów**

Istnieją opcje i kombinacje odpowiednie dla większości rodzajów instalacji. W niektórych przypadkach może to być ograniczone ze względu na konieczność zastosowania pojedynczego płukania patrz sekcja 4.7.9.

Nagromadzenie materiałów powstałych w wyniku rozkładu, które mogą obniżyć jakość procesu jest prawdopodobne, chyba że są podejmowane inne środki konserwacji roztworu, patrz sekcja 4.11.

**Ogólne warunki ekonomiczne dla wszystkich opisanych opcji**

Generalnie instalacja wielostopniowych technik płukania wiąże się z większym zapotrzebowaniem na miejsce i dodatkowymi inwestycjami (koszty dodatkowych zbiorników, sprzętu transportowego obrabianych przedmiotów i kontroli). Spadek zużycia wody, odzyskiwanie procesowych substancji chemicznych i mniejszy wyciek ścieków, co wymaga mniejszego zakładu przetwórstwa ścieków i mniejszej ilości środków chemicznych do uzdatniania, redukuje całkowite koszty.

Warunki ekonomiczne dla odzysku materiałów i redukcji zużycia wody, w porównaniu z kosztem zwiększania liczby zbiorników płuczających w etapie płukania, ulepszenia zakładów, itp. mogą być obliczone w oparciu o dane w tej sekcji, z danymi dla konkretnych zakładów. Może być również obliczane przy użyciu narzędzi programistycznych dla optymalizacji zakładu, (patrz sekcja 4.1.4 i załącznik 8.11 dla przykładów płukania po umyciu, po trawieniu, po elektroczyściwaniu i galwanizacji zawieszkowej oraz w połączeniu z wymuszonym odparowywaniem, a także po pasywacji. Jeden z zakładów przykładowych uniknął potrzeby skonstruowania oczyszczalni ścieków poprzez zastosowanie wielostopniowego płukania kaskadowego w połączeniu z odparowywaniem roztworu procesowego, , patrz sekcja 4.7.11.3.

**Ogólna siła napędowa dla realizacji wszystkich opcji**

Zobacz Ogólne warunki ekonomiczne dla wszystkich opisanych powyżej opcji .

**Przykładowe zakłady**

SGI, Plaisir, Francja, Sikel N.V., Genk, Belgia, Exhall Plating Ltd, Coventry, UK. Frost Electroplating Ltd., Birmingham, Merrydale Ltd, Wednesbury, UK; Bodycote Metallurgical Coatings, Uxbridge, UK, Załącznik 8.5.8, Niemcy

**Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 18, Tempamy, 2002, 104, UBA, 2003], [159, TWG, 2004]

**4.7.10.1 Wieloetapowe płukanie przeciwprądowe**

**Opis**

Jest to pokazane na rysunku 4.8, przy odzysku drag-out Współczynnik płukania R osiągalny przy

plukaniu przeciwwądem można obliczyć jako

$$R = C_0/C_n = (q^{(n+1)} - 1)/(q - 1)$$

gdzie  $q = W/D$

$R$  = współczynnik płukania

$C_0$  = stężenie chemikaliów w roztworze procesowym

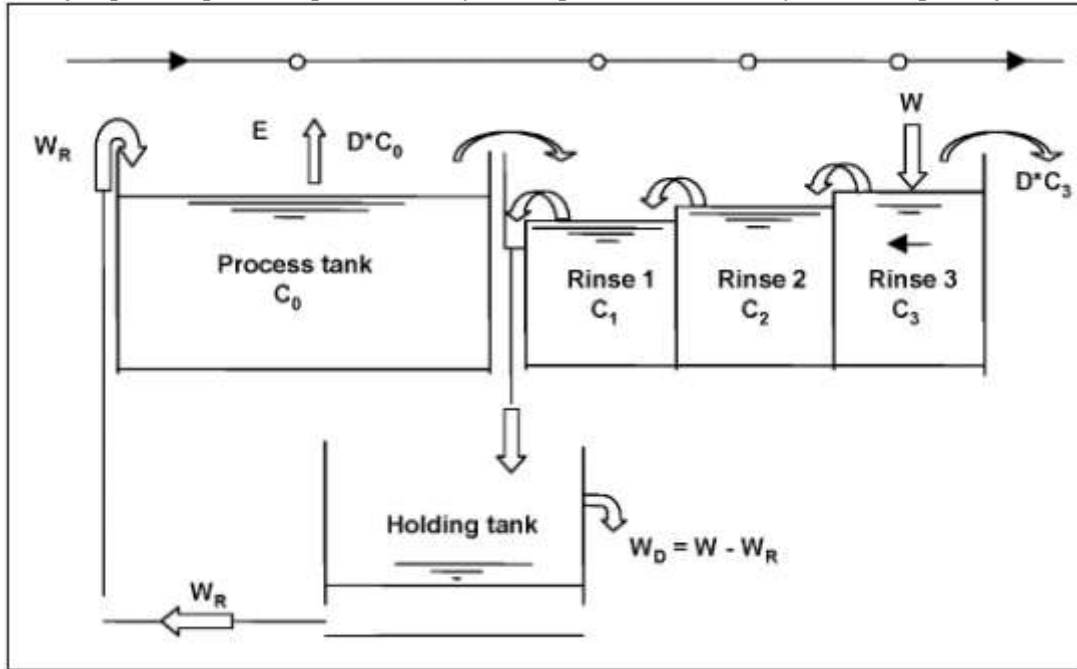
$C_n$  = koncentracja procesowych substancji chemicznych w ostatniej stacji płukania

$D$  = ilość drag-out,

$n$  = liczba płuknię przeciwwądem

$W$  = ilość wody płukania, aby osiągnąć  $R$  przy danym  $D$

Potrójne przeciwwądem płukanie odzyskowe przedstawiono na rysunku 4.8 poniżej.



**Rysunek 4.8: Odzysk drag-out przy potrójnym płukaniu przeciwwądem**

Rysunek 4.8: Odzysk drag-out przy potrójnym płukaniu przeciwwądem gdzie  $E$  p  $W$ , poziom odzysku drag-out to:

$$Rc_R = 1 - C_3/C_0$$

W przypadkach, gdy  $E = WR < W$ , poziom odzysku drag-out sprowadza się do:

$$Rc_R = (1 - C_3) * W_R/W$$

$C_0$  = stężenie chemikaliów w roztworze procesowym

$C_3$  = stężenie chemikaliów procesowych w stacji płukania nr 3

$E$  = straty przy odparowywaniu

$Rc_R$  = poziom odzysku drag-out

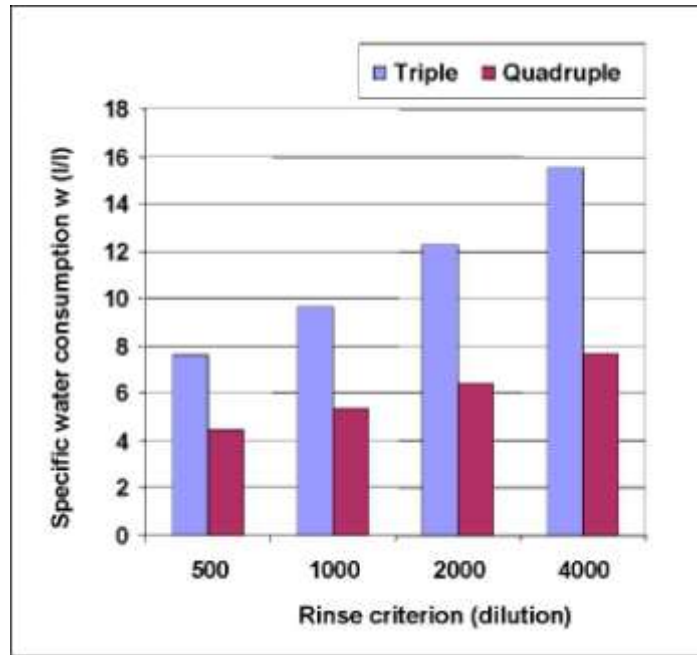
$W$  = ilość wykorzystanej wody płuczającej

$W_D$  = ilość wykorzystanej wody do płukania mającej być odprowadzona

$W_R$  = ilość wykorzystanej wody płuczającej dostępnej dla odzysku drag-out

Rysunek 4.6 pokazuje zużycie wody w potrójnych- i poczwórnych płukaniach przeciwwądem w litrach na liter drag-out.

· proces tank – zbiornik procesowy; rinse – płukanka; holding tank – zbiornik podtrzymujący



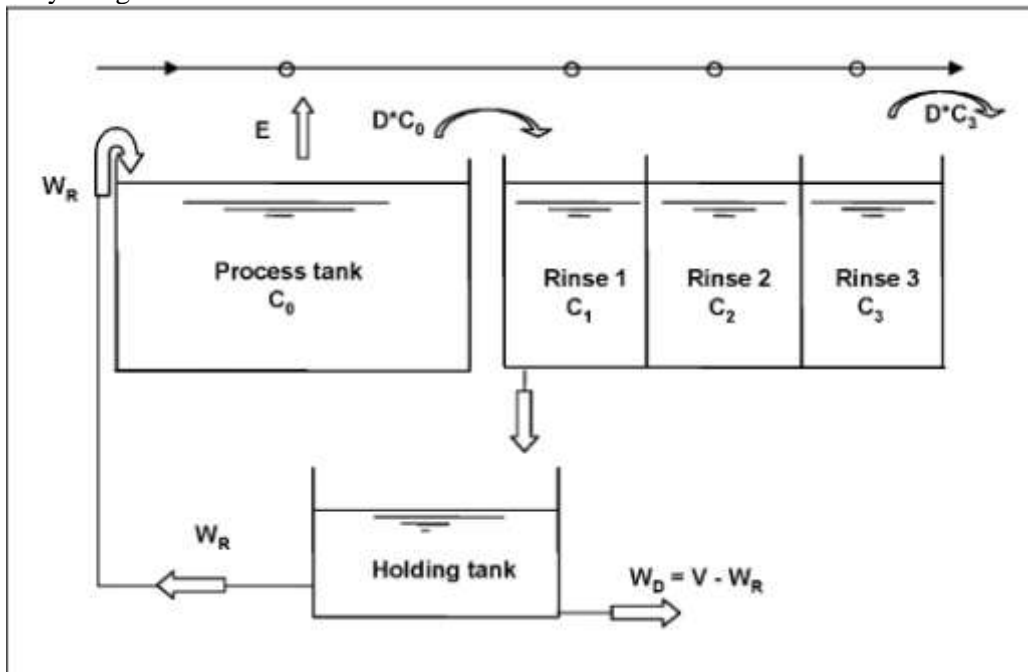
Rysunek 4.9: szczególne zużycie wody 'W' potrójnych- i poczwórnych przeciwprądowych płukania

#### 4.7.10.2 Wielokrotne płukania statyczne

##### Opis

Wielokrotne płukanie statyczne zamiast płukania przeciwprądowego pozwala na zmniejszenie zużycie wody [3, CETTS, 2002].

Rysunek 4.10 pokazuje rozmieszczenie zbiorników i sekwencji procesowej potrójnego płukania statycznego.



Rysunek 4.10: Odzyskiwanie drag-out przy potrójnym płukaniu statycznym\*

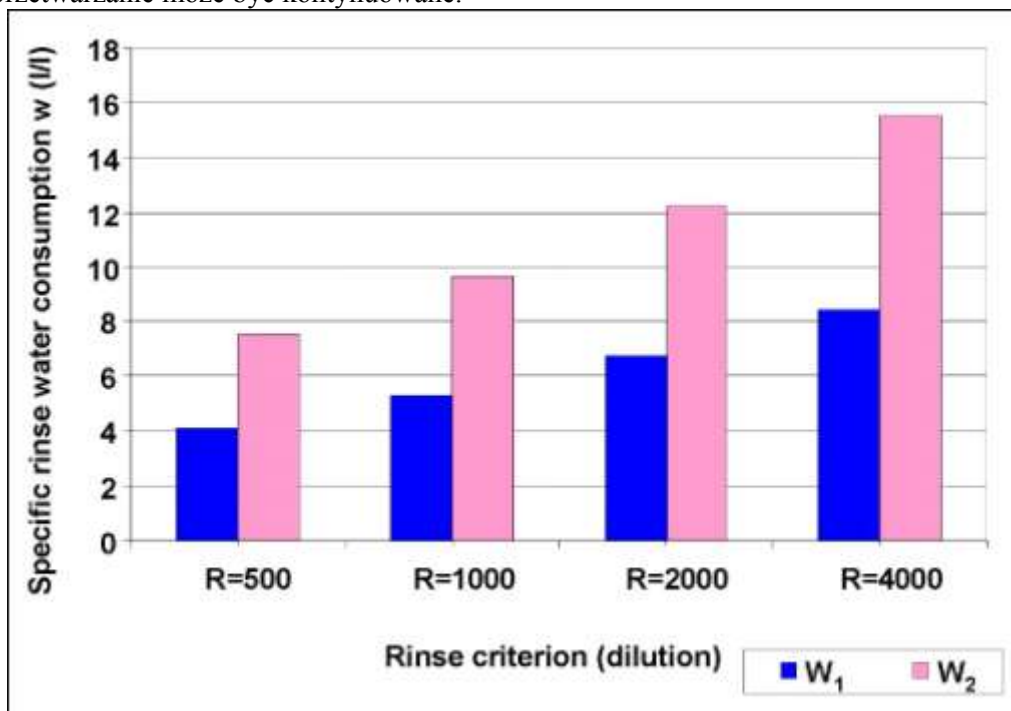
Zamiast ciągłego napływu i przelewu, płukanie 1 jest doprowadzane do zbiornik zatrzymującego tylko

· specific water consumption – określone zużycie wody; triple – potrójne; quadruple – poczwórne; rinse criterion (dilution) – kryterium płukanki (rozcieńczenie)

\* proces tank – zbiornik procesowy; rinse – płukanka; holding tank – zbiornik podtrzymujący



wtedy, gdy  $C_3$  osiąga swoją docelową wartość. Woda płuczająca ze zbiornika 2 następnie jest pompowana do zbiornika 1, a woda ze zbiornika 3 do zbiornika 2. Po napełnieniu zbiornika 3 świeżą wodą, przetwarzanie może być kontynuowane.



**Rysunek 4.11: Jednostkowe zużycie wody w litrach na liter drag-out przy W1 potrójnym statycznym w porównaniu z W2 potrójnym przeciwprądowym płukaniu (Wartości dla W1 ważne, gdy wszystkie trzy zbiorniki są wypełnione świeżą wodą)**

Jak pokazuje Rysunek 4.11, oszczędności wody w porównaniu z płukaniem przeciwprądowym są znaczne: oszczędności ok. 45%, gdy wszystkie zbiorniki są wypełnione czystą wodą płuczającą około 40%, gdy woda ze zbiornika 2 napełniła zbiornik 1, jak ma to miejsce przy normalnej pracy.

Stężenie procesowych substancji chemicznych w płukaniu statycznym 1, 2 i 3 można obliczyć przy pomocy następujących równań:

$$C_{1n} = C_0 (1 - q^n)$$

$$C_{2n} = C_0 \{ 1 - (n+1) * q^n + n * q^{(n+1)} \}$$

$$C_{3n} = C_0 \{ 1 - (1/2) * (n+1)(n+2) * q^n + n * (n+2) * q^{(n+1)} - (n/2)(n+1) * q^{(n+2)} \}$$

$C_0$  = stężenie chemikaliów w roztworze procesowym

$C_{1,2,3n}$  = Stężenie procesowych substancji chemicznych w stacji płukania nr 1, 2, 3, itp. po n przepłukanych ładunków roboczych

D = ilość drag-out

n = liczba przetworzonych ładunków

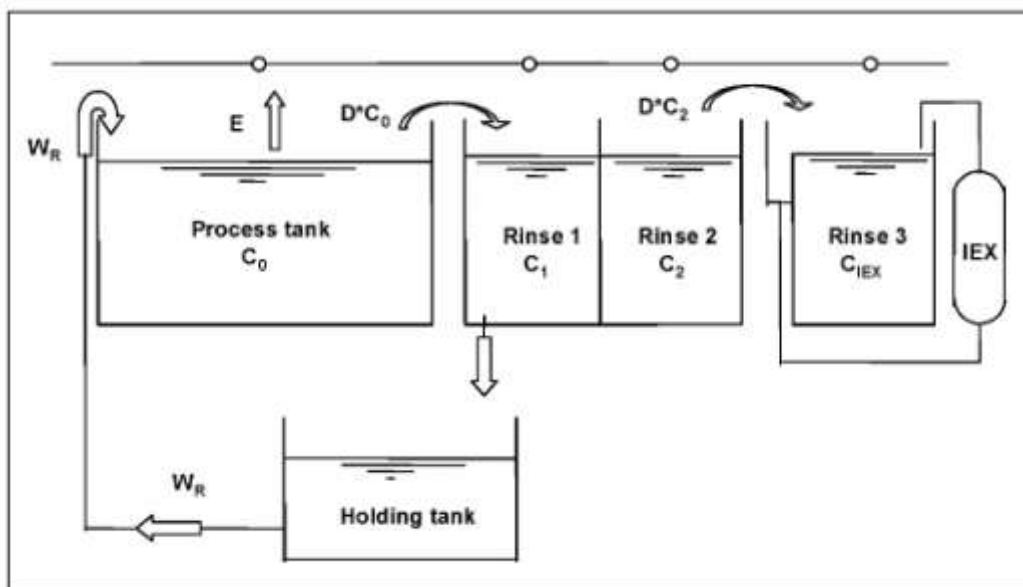
V = objętość wody płuczającej na stację płukania .

$$q = V/(V+D)$$

#### 4.7.10.3 Podwójne płukanie statyczne , a następnie końcowe płukanie przepływowe z wykorzystaniem wody recyrkulacyjnej

Przy stosunkowo wysokim wskaźniku drag-out, nawet potrójne przeciwprądowe płukania statyczne mogą nie być wystarczające dla osiągnięcia satysfakcjonującego odzysku drag-out. Zmodyfikowane potrójne płukanie przedstawiono na rysunku 4.12.

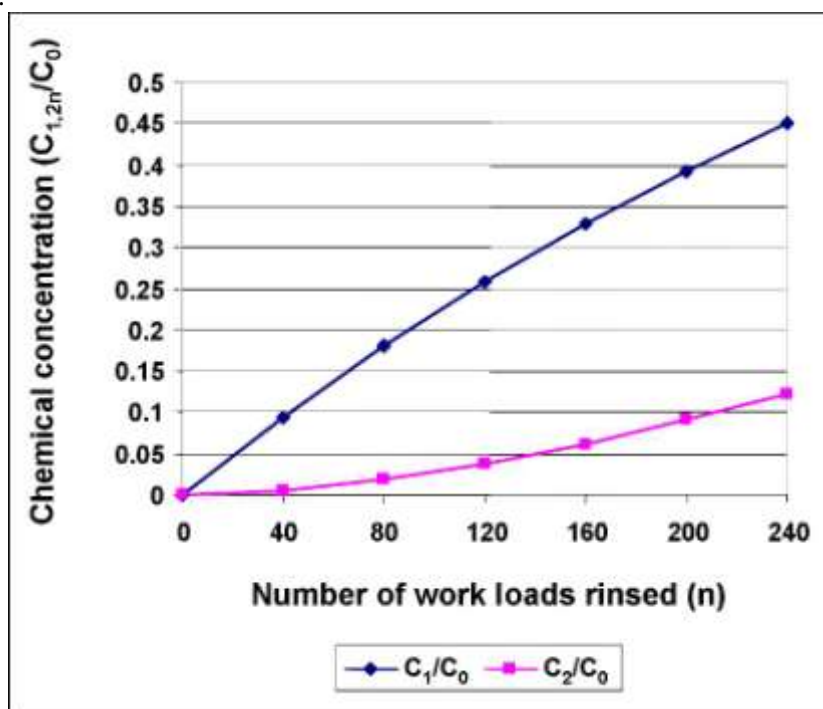
· specific water consumption – określone zużycie wody; triple – potrójne; quadruple – poczwórne; rinse criterion (dilution) – kryterium płukanki (rozcieńczenie)



Rysunek 4.12: Podwójne płukanie statyczne, a następnie jednostrumieniowe płukanie z wykorzystaniem wody recykulacyjnej, stale oczyszczanej w wymienniczkach jonowych (IEX) [104, UBA, 2003]

#### Opis

Płukanie 1 jest doprowadzane do zbiornika przechowującego po pewnym czasie w zależności od trybu pracy linii. W tym przykładzie byłoby to po trzech zmianach lub 240 przepłukanych bębnoch (Rysunek 4.12).



Rysunek 4.13: Wzrost chemicznego stężenia C1 i C2 związany z liczbą przepłukanych bębnoch\*

Technika ta pozwala na stężenia C2 q 0,2 C0, równe średniej wartości około 0,095 C0, zaczynając od 0, a kończąc na 0,2 C0. Obszar poniżej krzywej C2/C0 jest odpowiednikiem ilości substancji chemicznych załadowanych do wymiennika jonowego. Projektowane natężenie przepływu wody obiegowej musi być wysokie, jako że stężenie jonów nie może przekroczyć 2 mval na litr.

· proces tank – zbiornik procesowy; rinse – płukanka; holding tank – zbiornik podtrzymujący

\* chemical concentration – stężenie chemiczne; numer of work loads rinsed – ilość płukanych ładunków

Ostatnie płukanie z wykorzystaniem wody recykulacyjnej zapewnia wystarczająco dużą szybkość płukania ( lub kryterium) przy niskim zużyciu wody (około 5% natężenia przepływu).

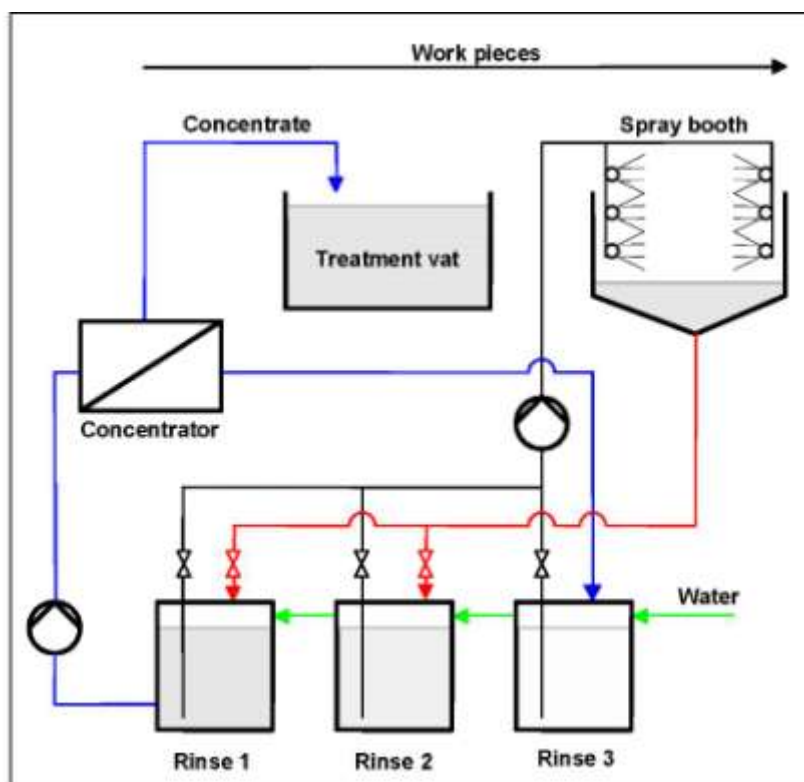
#### Literatura referencyjna

[3, CETS, 2002]

#### 4.7.10.4 Wielokaskadowe płukanie przy ograniczonej przestrzeni linii technologicznej

##### Opis

W przypadku istniejących obiektów, korzystanie z większej liczby zbiorników często nie jest możliwe na terenie zakładu ze względu na brak przestrzeni. W takich przypadkach zastosowanie tak zwanych zewnętrznych kaskad ( gdzie kaskady są niezależne od linii technologicznej), może być możliwe. W linii obróbkowej jest tylko jeden zbiornik płukania na na etap procesu. Każdy zbiornik płukania jest podłączony do kilku zewnętrznych zbiorników, które pracują jako etapy płukania zgodnie z zasadą kaskady. Elementy obrabiane lub podłoża są doprowadzone do zbiornika płukania i przepłukiwane kolejno wodą z poszczególnych zbiorników etapów płukania, stając się coraz czystszyymi. Płukanie może odbywać się przy pomocy natryskiwania lub napelniania zbiornika w celu zanurzenia elementów obrabianych i substratów. Rysunek 4.14 pokazuje system płukania natryskowego gdy pierwszy zbiornik płuczący zawiera koncentrat. Koncentrat jest zwracany do roztworu procesowego a woda czyszcząca jest zwracana do ostatniego zbiornika płuczącego. Techniki koncentracyjne opisane są w 4.7.11.



Rysunek 4.14: Zewnętrzny system kaskadowy: Pojedynczy przedział natryskowy z zewnętrzną kaskadą wtórnym użyciem koncentratu

##### Dane operacyjne

Generuje problemy z jakością jeżeli woda płuczająca zawiera cząstki stałe, zwłaszcza przy wodzie alkalicznej

#### Literatura referencyjna

[104, UBA, 2003], [113, Austria, 2003].

· work pieces – przedmioty poddawane obróbce; concentrate – koncentrat; spray booth – boks sprayowy; treatment vat – kadź obróbkowa; rinse – płuczka; water - woda

#### 4.7.11 Zwiększenie współczynnika odzysku drag-out i zamknięcie pętli

W przypadku gdy ilość wody potrzebnej do odpowiedniego płukania (w celu osiągnięcia kontroli procesowej i jakości produktu) przekracza straty wynikłe z parowania i jest oczekiwany współczynnik odzysku > 90%, ilość wody w systemie odzyskiwania drag-out musi zostać zmniejszona. Osiąga się to przez połączenie technik.

W niektórych przypadkach, drag-out może zostać odzyskany zanim pętla może być zamknięta dla chemikaliów procesowych poprzez zastosowanie odpowiedniej kombinacji technik. Zamknięcie pętli odnosi się do chemii jednego procesu w linii technologicznej, a nie do całych linii lub instalacji

Zamknięta pętla nie oznacza braku emisji: mogą wystąpić niewielkie emisje procesów obróbkowych stosowanych na roztworach procesowych i obiegach wody technologicznej (np. z jonowymiennej regeneracji). Może nie być możliwe utrzymanie zamkniętej pętli podczas okresów konserwacji.

Odpady i spaliny /opary również są produkowane. Istnieją również prawdopodobne emisje z innych części linii technologicznej, na przykład po odtluszczaniu lub wytrawianiu.

Zwiększenie odzysku drag-out można najlepiej rozpatrywać wraz z innymi procesami i działaniami, na przykład recyklingiem i ponownym wykorzystaniem wody i całościowym podejściem uzyskanym dla instalacji, patrz dane operacyjne, poniżej.

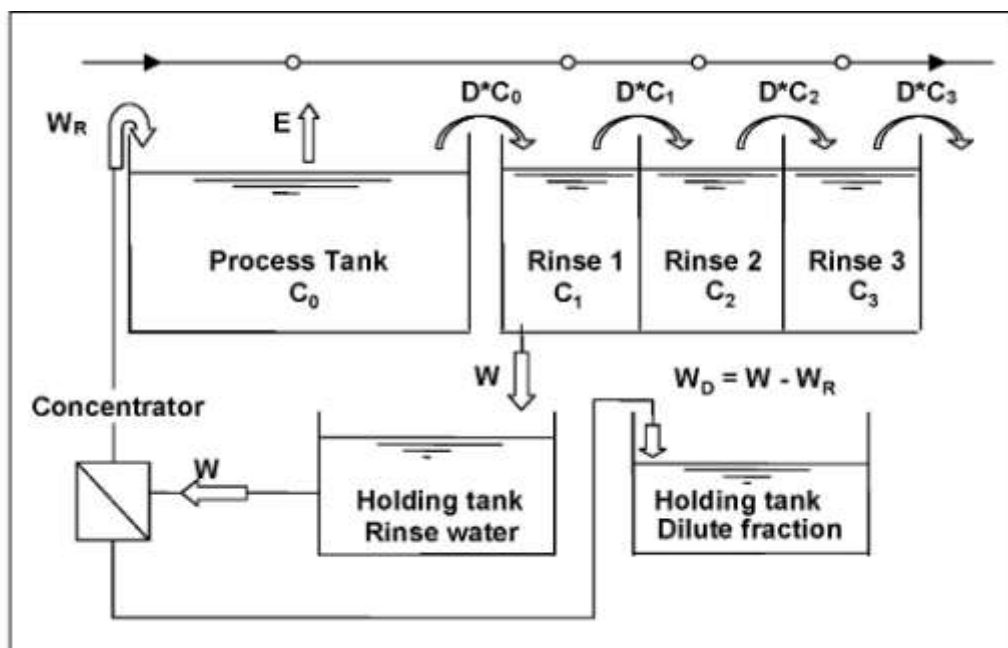
Zwiększenie odzysku drag-out i zamknięcie pętli wymaga zastosowania technik w celu:

- ograniczenia drag-out, patrz punkt 4.6
- ograniczania wody płuczającej (np. przez płukanie kaskadowe i / lub natryskiwanie) z odzyskiem drag-out, patrz punkt 4.7
- skoncentrowania powracającego drag-out, lub odbierania roztworów, takie jak wymiana jonowa, techniki membranowe lub odparowywanie, patrz Sekcję 4.10. Woda usuwana podczas koncentracji (np. z przez odparowywanie) często może być zawrócona do płukania

Przykłady technik służących do osiągnięcia tego celu to:

- Dodanie zbiornika eko płukania
- odparowywanie przy użyciu nadwyżek energii wewnętrznej
- odparowywanie przy użyciu dodatkowej energii (a w niektórych przypadkach, niskiego ciśnienia)
- elektrodializa
- odwróconą osmozę.

Zasadę usuwania wody płuczającej i stężenia chemicznego przedstawiono na rysunku 4.15. Koncentrat służy do uzupełniania roztworu procesowego, podczas gdy kondensat może być wykorzystany ponownie jako woda płuczająca.



**Rysunek 4.15: odzysk wody płuczącej i substancji chemicznych poprzez koncentrację**  
**Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zobacz osiągnięte korzyści dla środowiska, Rozdział 4.7.10.

Zamknięcie pętli osiąga wysoki stopień wykorzystania surowca a w szczególności może:

- ograniczenia wykorzystywania (a więc i koszt) surowców i wody
- jako technika oczyszczania o źródle punktowym, osiąga niskie wartości graniczne emisji
- zmniejszenia zapotrzebowania na oczyszczanie ścieków na końcu rury (np. zapobieganie kontaktu niklu ze ściekami zawierającymi cyjanek)
- zredukować ogólne zużycie energii w połączeniu z odparowywaniem w celu zastąpienia systemów chłodzenia
- ograniczyć korzystanie ze środków chemicznych do oczyszczania odzyskanych materiałów, które normalnie byłyby odprowadzone w ściekach
- zmniejszyć straty konserwatywnych materiałów, takich jak PFOS gdzie użyte.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Patrz ogólną stosowalność, Sekcja 4.7.10.

Żywotność kąpieli procesowego może zależeć od wpływu recyklingu zanieczyszczeń i może wymagać dodatkowej obsługi technicznej. Energia jest wykorzystywana dla technik koncentracji, choć w mniejszym stopniu dla procesów, które uzyskują ciepło z reakcji elektrochemicznych, na przykład sześciowartościowy Cr (VI).. Energia wykorzystywana jest także przy technikach pompowania i technikach filtracji ciśnieniowej. Chemikalia stosowane są w niektórych technikach koncentracji, takich jak wymiana jonowa.

#### **Dane operacyjne**

Zobacz poszczególne techniki, Sekcja 4.7.10.1 do sekcji 4.7.10.4.

Dobłą praktyką jest rozważenia możliwości większego odzysku drag-out w połączeniu z innymi opcjami dla całej instalacji. Opcje mogą obejmować łączenie kompatybilnych strumieni z różnych procesów oczyszczania / odzysku.

#### **Zastosowanie**

Zwiększenie odzysku drag-out jest powszechnie praktykowane . Niektóre techniki wymagają dodatkowej energii, co oznacza koszty, które mogą być zrekompensowane przez oszczędności energii

· proces tank – zbiornik procesowy; rinse – płukanka; concentrator – środek koncentrujący; holding tank – zbiornik podtrzymujący; rinse water – woda płuczna; dilute fraction – frakcja rozcieńczona

chłodzenia i odzysku drag-out. Skład chemiczny wody płuczącej przeznaczonej do przetworzenia również wpływa na odpowiedni wybór.

Zamknięcie pętli zostało pomyślnie osiągnięte na niektórych podłożach dla:

- metali szlachetnych
- kadmu
- niklowania bębnowego
- miedzi, niklu i sześciowartościowego chromu dla dekoracyjnego powlekania zawieszkowego
- sześciowartościowego chromu dekoracyjnego
- sześciowartościowego chromu twardego
- wytrawiania miedzi z PCB.

Typ systemu zainstalowanego będzie zależeć od istniejącej infrastruktury i zakładu, a także od rodzaju procesu.

#### **Ekonomika**

Patrz ogólną stosowalność, Sekcja 4.7.10. Zależą one od lokalizacji.

Koszty inwestycyjne i bieżące technik, które mogą być zrekomensowane poprzez zwiększanie odzysku procesowych substancji chemicznych, które mogą być > 95%. Również, techniki te mogą zredukować koszty eksploatacji i / lub inwestycji w oczyszczalnie ścieków. Dodatkowe kroki powodują utratę mocy produkcyjnej linii technologicznej (wzrost liczby cykli).

Obliczenia planowania mogą być wspomagane przez narzędzia programowe, patrz sekcja 4.1.4 i załącznik 8.11.

#### **Motywacja wdrożenia**

Patrz Ekonomię ogólną, Sekcja 4.7.10.

Redukcja kosztów.

#### **Przykładowe zakłady**

Zobacz poszczególne techniki, Sekcja 4.7.10.1 do sekcji 4.7.10.4 i 4.7.11.5 oraz Zakłady

Referencyjne K i L, Załączniki 8.5.8 i 8.5.9).

Bodycote, Uxbridge, UK (formally West Middlesex Plating)

Merrydale, Wednesbury, UK

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003], [18, Tempny, 2002, 48, France, 2003, 49, Francja, 2003, 55, Francja, 2003, 113, Austria, 2003, 162, USEPA, 2000]

### **4.7.11.1 Dodanie zbiornika eko płukania**

#### **Opis**

Działanie eko zbiornika jest opisane w Sekcji 4.7.4. Sam ten proces może odzyskać 50% dragout, oraz może pomóc w osiągnięciu wskaźników powyżej 50 50 %. Całkowity wskaźnik może być obliczony gdy 50% wartości w tabeli 4.8 zostaną podjęte, na przykład potrójne statyczne płukanie przy galwanizacji zawieszkowej:

$$R_{cR} \text{ total} = 50 \% + 0.5(40) \% = 70 \%,$$

odpowiada wzrostowi o 75% i redukcji wody płuczącej o ponad 20 %.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Może zostać rozważone, gdy inne alternatywy nie są osiągalne lub w ramach kilku etapów płukania.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Patrz Sekcja 4.7.4

#### **Dane operacyjne**

Patrz Sekcja 4.7.4. Wymaga dodatkowej przestrzeni linii technologicznej, a także dodatkowego oprogramowanie stacji procesowej do linii automatycznych .

#### **Zastosowanie**

Dodanie zbiornika eko płukania wymaga dodatkowego miejsca na linii technologicznej

Może być stosowane do minimalizacji zużycia środków chemicznych do kąpieli galwanicznych metali, gdzie stężenie jonów metalu i innych musi być zwiększane przez sole, aby utrzymać pewien poziom.

Dla niektórych procesów, wstępne zanurzanie może powodować problemy, patrz sekcja 4.7.4

### **Ekonomika**

Patrz Ekonomię ogólną, Sekcja 4.7.1.

### **Cel wdrożenia**

Patrz Ekonomię ogólną, Sekcja 4.7.1.

### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] [113, Austria, 2003]

## **4.7.11.2 Odparowywanie przy użyciu nadwyżek energii wewnętrznej**

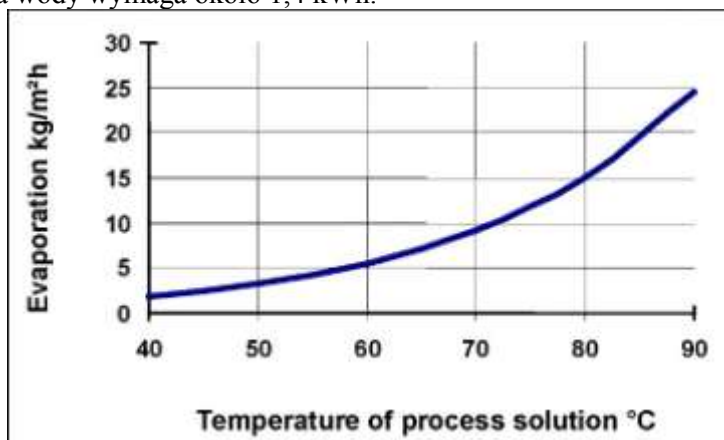
### **Opis**

Parowanie jest atmosferyczne i osiągane tutaj przy użyciu nadwyżek energii cieplnej, wygenerowanej z powodu słabej wydajności elektrycznej roztworu. Ilość energii niezbędnej do odparowania odpowiada mniej więcej energii, która jest uwalniana ze zbiornika procesowego w formie energii cieplnej więc system jest energetycznie samowystarczalny. Tempo parowania można zwiększyć poprzez zastosowanie mieszania powietrza, lub parownika (patrz 4.4.4.2). W tym przypadku roztwór procesowy jest przepompowywany przez parownik, gdzie przecina strumień powietrza wdmuchiwanego przez parownik do atmosfery. Komora parownika jest zwykle wypełniona materiałem wypełniającym, aby zwiększyć powierzchnię parowania wody. Podgrzewane parowniki są opisane poniżej w sekcji 4.7.11.3

Parowanie z procesu może być spowodowane przez:

- zwiększona temperatura procesu, taka jak  $>80\text{ }^{\circ}\text{C}$  dla niklu bezprądowego oraz  $>55\text{ }^{\circ}\text{C}$  dla niklu elektrolitycznego i fosforowania w temp.  $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (patrz rysunek 4.16)
- chłodzenie roztworu procesowego przez odparowywanie w celu utrzymania stałej temperatury przetwarzania, np. cyjanku przy cynkowaniu zawieszkowym w  $<25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , galwanizacji jasnym chromem przy  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  i ciężkim chromem w temperaturze  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Odparowanie 1 litra wody wymaga około 1,4 kWh.



**Rysunek 4.16: parowania wody z roztworów technologicznych z ekstrakcją oparów przy zbiorniku procesowym**

Straty parowania w parametrach operacyjnych w poprzednim przykładzie mogą być obliczone w następujący sposób:

### **Powlekanie zawieszkowe**

- Powierzchnia roztworu przy cynkowaniu zawieszkowym  $6\text{ m}^2$
- odparowywanie wody przy  $60\text{ }^{\circ}$   $5,5\text{ litrów/m}^2\text{h}$
- odparowywanie wody  $33\text{ litrów/h.}$

### **Powlekanie bębnowe**

- energia/bęben galwanizacyjny  $2,5\text{ kWh}$

· evaporation – parowanie; temperature of proces solution – temperature roztworu procesowego

- Całkowita energia powlekania 25 kWh
- odpowiednik odparowywania wody 35 litrów/h.

Przykładowe obliczenia w załączniku 8.11 dla cynkowania bębnowego a przykłady znajdują się w załączniku 8.5.

Równoważne ilości wody płuczącej z rozcieńczonym roztworem procesowym można dodać z powrotem do zbiornika procesowego. Stopa zwrotu wiąże się bezpośrednio ze stężeniem substancji chemicznych procesowych w wodzie płuczącej, a to znowu zależy od wybranej techniki płukania. Wybór odpowiedniej techniki jest opisany poniżej.

Nawet jeśli nie występuje znaczne parowanie, technika odzysku drag-out, jest pokazana w sekcji 4.7.4.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wyższy odzysk drag-out.

Może być częścią zamknięcia pętli dla poszczególnych etapów procesu.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Zmniejszenie zapotrzebowania na systemy chłodzące.

Możliwa formacja agresywnych oparów w wyższych temperatury roboczych w niektórych procesach. Wydobycie oparów z procesu jest częścią odparowywania. Wyekstrahowane powietrze może wymagać czyszczenia. Roztwory oczyszczane mogą być obrabiane w typowej oczyszczalni ścieków. Produkty rozkładu są skoncentrowane, więc jest wymagana dodatkowa konserwacja roztworu

#### **Dane operacyjne**

Odparowywane najchętniej są stosowane z roztworami procesowymi pracujących w podwyższonych temperaturach, w szczególności elektrolitami chromu. W związku z wielostopniową technologią płukania (w praktyce do pięciu etapów płukania), procedura może być obsługiwana niemal bez powstawania ścieków. Wystarczające odparowywanie może występować w temperaturze otoczenia. Przy powlekanii chromem sześciowartościowym, kwas chromowy wyciągnięty z kąpieli procesowej do płukań jest praktycznie całkowicie odzyskiwany do roztworu. Należy spodziewać się minimalnych strat kwasu chromowego przez powietrze wyciągane i regenerację elektrolitu.

Odparowywane można zwiększyć poprzez zastosowanie mieszania powietrza i / lub parownika, aby zwiększyć powierzchnię (patrz sekcje 2.7.4 i 2.7.5 i 4.7.11.3).

#### **Zastosowanie**

Wszystkie roztwory procesowe, szczególnie te o słabej sprawności elektrycznej gdzie roztwór procesowy ogrzewa się i jest często schładzany przez odparowywanie (patrz sekcję 4.4.4.2). Elektrolity chromu sześciowartościowego są szczególnie odpowiednie do tej techniki.

Mogą być również używane z roztworami chemicznymi o wysokiej temperaturze reakcji.

Regionalne warunki pogodowe mogą mieć również wpływ na stosowalność.

#### **Ekonomika**

Wymaga niewielkiego lub żadnego kapitału instalacji.

#### **Cel wdrożenia**

Patrz Ekonomię ogólną, Sekcja 4.7.10.

#### **Przykładowe zakłady**

Zobacz przykładowe zakłady w Załączniku 8.5.

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003], [124, Niemcy, 2003] [113, Austria, 2003].

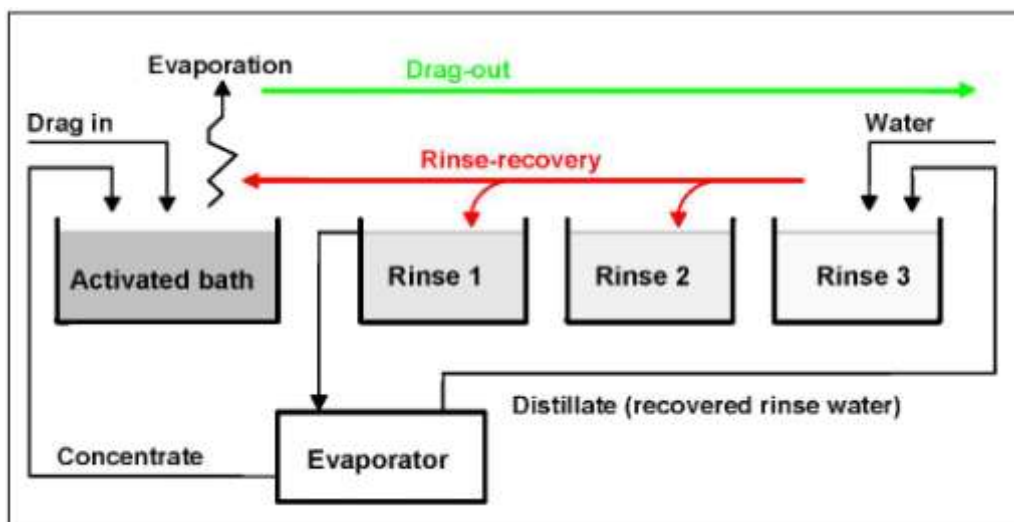
### **4.7.11.3 Odparowywane przy użyciu dodatkowej energii z parownikiem**

#### **Opis**

W instalacjach elektrochemicznych, atmosferyczne parowniki są używane do koncentracji wody płuczącej, która jest podawana z powrotem do zbiornika procesowego. Przemysłowo wykorzystywane parowniki pracują zazwyczaj w temperaturze od 20 do 200 ° C i przy ciśnieniu roboczym między 0,1 i 1 bar. Zazwyczaj parowniki stosowane w zakładach galwanicznych są wyposażone w odzysk energii ( parowniki próżniowe z konsolidacją oparów lub pompa ciepła) i potrzebują około 150 - 200 kWh na metr sześcienny odparowanej wody.

Zasady (naturalnego procesu) odparowywania (patrz sekcję 4.7.11.2) i parowników są w przybliżeniu takie same, ale parownik może być bardziej powszechnie stosowany w praktyce, ponieważ jego działanie jest regulowane niezależnie od warunków procesu (patrz sekcje 2.7.4 i 2.7.5)





**Rysunek 4.17: Schemat parownika**  
**Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zobacz osiągnięte korzyści dla środowiska, Rozdział 4.7.10.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Dodatkowa energia rzędu 150 - 200 kWh/m<sup>3</sup> wody może być stosowana w parownikach, jako wkład ciepła i / lub zmniejszenie ciśnienia.

Aby zapobiec emisji do powietrza zanieczyszczonych kropli wody, zbiornik odparowywania może być wyposażony w eliminator mgły na wylocie. Wydajność zbiornika odparowywania zależy od temperatury i wilgotności powietrza, i mogą występować znaczne różnice regionalne

#### **Dane operacyjne**

Z parowaniem rozcieńczonych elektrolitów przy normalnej temperaturze wrzenia wody, dodatki organiczne elektrolitów mogą zostać zniszczone. Zostały więc opracowane systemy parownika próżniowego które pracują przy znacznie niższych ciśnieniach i temperaturach . Ze względu na wysokie wymagania wobec materiałów w takich systemach, są one droższe od prostych systemów.

#### **Zastosowanie**

Wszystkie roztwory technologiczne, które są stabilne cieplnie.

Choć nie zależne od nadwyżek energii w kąpieli procesowej (patrz sekcję 4.7.11.2), proces działa najskuteczniej z gorącymi z roztworami, lub tymi ze słabą sprawnością elektryczną gdzie roztwór technologiczny ogrzewa się i jest często schładzany przez odparowywanie (patrz sekcję 4.4. 4.2)

Regionalne warunki pogodowe mogą mieć również wpływ na stosowalność.

Aby zapewnić odpowiednie inwestycje, wszystkie chemikalia procesowe zawarte w roztworze technologicznym muszą być badane pod kątem ich zastosowania w systemie odparowywania przed wprowadzeniem techniki.

Oprócz odparowywania elektrolitów chromu, parowniki są również używane do koncentracji wody płucznej z galwanizacji kwasu lub cyjanku cynku, niklu i kadmu. Przy roztworach cynku , istnieje tendencja dla elektrolitów, tworzenia piany, co wymaga dodatkowej obróbki.

Parowniki są coraz częściej wykorzystywane dla odzysku elektrolitu z wód płuczających. Pełne zamknięcie cykli materiałnych z parownikiem umożliwiające pełny zwrot wody płuczającej dla niektórych etapów procesu jest osiągalne.

#### **Ekonomika**

Patrz Ekonomię ogólną, Sekcja 4.7.10.

Istnieje koszt kapitałowy dla instalacji parownika (z lub bez próżni), zwykle z zasobnikiem. Istnieją dodatkowe koszty energii, choć mogą one być marginalny przy gorących roztworach. Oszczędności pochodzą z odzyskanych materiałów, mniejszego zużycia materiałów obróbki ścieków w niektórych przypadkach, zmniejszenie inwestycji kapitałowej w oczyszczalni ścieków.

· evaporation – parowanie; activated bath – kąpiel aktywna; concentrate – koncentrat; rinse recovery – odzyskiwanie wody płucznej; water –woda; rinse – płukanka; evaporator – parownik; distillate (recovered rinse water) – destylat (odzyskana woda płuczna)

Warunki ekonomiczne dla odzysku materiałów i redukcji zużycia wody, w porównaniu z kosztem zwiększania liczby zbiorników płuczących w etapie płukania, ulepszenia zakładów, itp. mogą być obliczone w oparciu o dane w tej sekcji, z danymi dla konkretnych zakładów. Może być również obliczane przy użyciu narzędzi programistycznych dla optymalizacji zakładu, (patrz sekcja 4.1.4 i załącznik 8.11 dla przykładów płukania po umyciu, po trawieniu, po elektroczyściwieniu i galwanizacji zawieszkowej oraz w połączeniu z wymuszonym odparowywaniem, a także po pasywacji).

#### Cel wdrożenia

Patrz Ekonomię ogólną, Sekcja 4.7.10.

#### Przykładowe zakłady

Frost Electroplating Ltd, Birmingham, UK; Merrydale, Wednesbury, UK, Sikel N.V. Genk, Belgia, Disflex Francja (Breuil le sec), TMN (Notre Dame de Gravenchon), Francja, ACRODUR (Carrière sur Seine), Francja (patrz Sekcję 4.7.11.6).

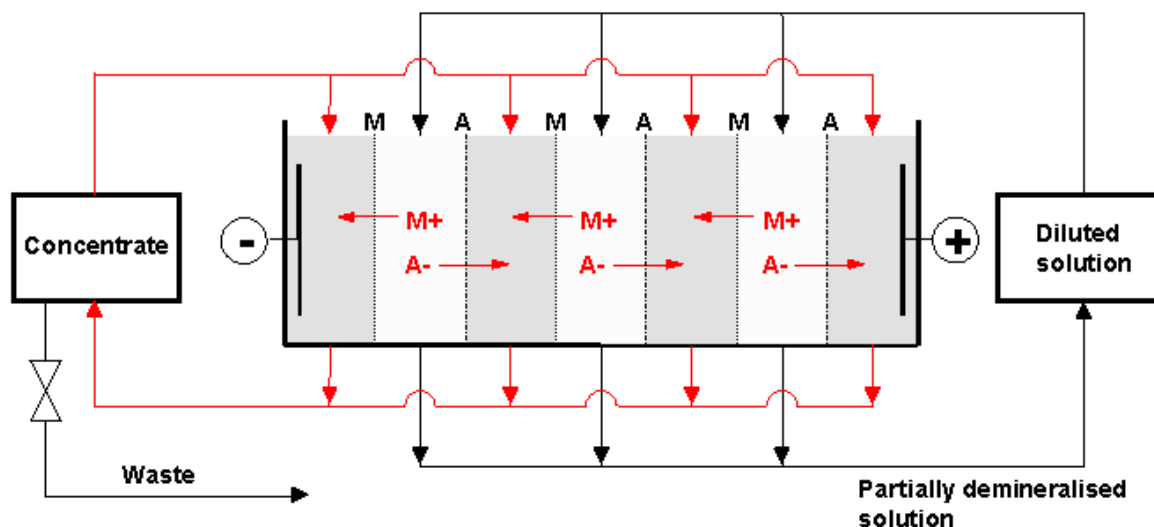
#### Literatura referencyjna

[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003], [119, Eurofer, 2003], [124, Niemcy, 2003], [124, Niemcy, 2003], [119, Eurofer, 2003, Czechy, 2003 #116].

### 4.7.11.4 Elektrodializa

#### Opis

Elektryczna dializa to procedura membranowa, w której pole elektryczne wymusza transport materiału. Aniony i kationy są usuwane z roztworów z przyłożonym polem elektrycznego w komórkach z naprzemiennymi przepuszczalnymi membranami anionowymi i kationowymi. Jest on stosowany zarówno dla koncentracji rozcieńczonych roztworów i dla demineralizacji wody.



Uwaga: M + = kation, A - = anion

#### Rysunek 4.18: Zasada działania elektrycznej dializy

[104, UBA, 2003]

#### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszenie zużycia wody.

Zwiększenie poziomu odzysku drag-out.

#### Skutki oddziaływania na środowisko

Wymaga nakładów energetycznych.

#### Dane operacyjne

Aby osiągnąć długą żywotność membrany:

- membrana musi być chroniona przez pre-filtracyjny etap przed mechanicznym zanieczyszczeniem

concentrate – koncentrat; waste – odpady; diluted solution – rozcieńczony roztwór; partially demineralised solution – roztwór częściowo zdeminieryzowany

- należy zapobiegać blokowaniu membran przez organiczne materiały (takie jak oleje)
- można uniknąć blokowania na powierzchni membran przez regularne płukanie i zmianę polaryzacji (zmiany biegunów).

#### **Zastosowanie**

Jest stosowane w obróbce powierzchni w celu odzyskania soli niklu z wody płuczającej.

#### **Ekonomika**

Kryteria ekonomicznego stosowania elektrycznej dializy to okresy serwisowe membrany i efektywność zakładu w separacji składników i wydajności w kWh.

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003], [113, Austria, 2003, 162, USEPA, 2000]

### **4.7.11.5 Odwrócona osmoza - powlekanie elektrolityczne zamkniętej pętli**

#### **Opis**

Odwrócona osmoza (RO) wykorzystuje gradient ciśnienia hydrostatycznego przez błonę półprzepuszczalną w celu rozdzielania wody od roztworu soli. Zastosowane ciśnienie przekracza ciśnienie osmotyczne roztworu zasilającego powodując przepływ wody z roztworu stężonego do roztworu bardziej rozcieńczonego: odwrotność naturalnej dyfuzji osmotycznej. Substancje rozcieńczone są odrzucane przez powierzchnię membrany. Wiele wielo-naładowanych jonów może zostać odrzucone z dokładnością powyżej 99%. Pojedynczo naładowane jony mają zazwyczaj wskaźnik odrzutu w zakresie 90 - 96%.



**Rysunek 4.19: Zakład odwróconej osmozy  
Menoni S.A. oraz Agence de l'eau Seine-Normandie  
Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wykorzystywana do koncentracji wody płuczającej i odzysku materiałów, oczyszczania ścieków i przychodzącej lub poddawanej recyklingowi wody.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Energia potrzebna do utrzymania ciśnienia.

#### **Dane operacyjne**

Odwrócona osmoza jest wykorzystywana w branży wykańczania powierzchni w celu oczyszczania wody i płuczającej do odzysku procesowych substancji chemicznych z wody płuczającej. Jest również stosowana do oczyszczania wody surowej do wytwarzania wysokiej jakości wody dejonizowanej w roztworach płukania i galwanizacji. Rysunek 4.19 przedstawia schemat przepływu odwrotnej osmozy w zastosowaniu dla wody płuczającej. Zastosowania odwrotnej osmozy obejmują oddzielenie drag-out

chemicznej galwanizacji od wody płuczającej zostały zastosowane głównie do operacji niklowania (sulfamatu, fluoboratu, metodzie Watts'a i jasnym niklu). Inne typowe zastosowania obejmują miedź (kwas i cyjanek) i kwas cynkowy. Ostatnio odwrócona osmoza została zastosowana powodzeniem do wody płuczającej chromianu W typowej konfiguracji, jednostka odwróconej osmozy pracuje w pętli z pierwszym płukaniem po galwanizacji. Strumień koncentratu jest zawracany do kąpielii galwanizacyjnej, a strumień przenikający jest zawracany do ostatniego zbiornika. Odwrócona osmoza jest powszechnie stosowana do uzdatniania wody (z lub bez wymiany jonowej) wymagającej produkcji wysokiej jakości wody ze źródeł o wysokiej zawartości całkowicie rozpuszczonych substancji stałych (TDS) Recykling ścieków na dużą skalę ewoluuje jako ważne zastosowanie odwróconej osmozy w branży wykańczania powierzchni.

Wydajność membrany wszystkich błon opartych na polimerach maleje z czasem, a przenikający strumień i wydajność odrzucania membran są redukowane. Membrany odwróconej osmozy są podatne na zanieczyszczenia substancjami organicznymi, twardością ścieków na i ciałami stałymi zawieszonymi w strumieniu zasilającym lub materiałami, które wytrącają się podczas przetwarzania. Instalacja filtrów wstępnych może kontrolować materiały stałe w strumieniu zasilającym. Zmiana parametrów pracy, takich jak pH, hamuje wytrącanie. Utleniające substancje chemiczne jak nadtlenek, chlor i kwas chromowy mogą również uszkodzić polimerowe membrany. Kwaśne i zasadowe roztwory o stężeniach większych niż 0,025 mola również mogą uszkodzić membrany. W większości zastosowań roztwór zasilający będzie się charakteryzował znacznym ciśnieniem osmotycznym, które musi zostać przezwyciężone przez ciśnienie hydrostatyczne. Ten wymóg dotyczący ciśnienia ogranicza praktyczne zastosowanie tej technologii do roztworów o całkowitym stężeniu substancji rozpuszczonych mniejszym niż około 5000 ppm (z wyjątkiem zastosowań w rurach dyskowych). Szczegółowe poziomy jonów w koncentracji powinny być utrzymywane poniżej poziomu iloczynu rozpuszczalności, aby zapobiec wytrącaniu i zanieczyszczeniu. Gatunki jonowe różnią się pod względem odsetka odrzucania. Niektóre jony, takie jak borany wykazują stosunkowo słaby wskaźnik odrzucenia tradycyjnych membran.

#### **Zastosowanie**

Patrz Dane operacyjne, powyżej.

#### **Ekonomia**

Patrz Zakład przykładowy, poniżej. Zwrot inwestycji może być krótki (patrz Przykładowy Zakład, BGT Eindhoven)

#### **Cel wdrożenia**

Odzysk surowców, odzysk wody, zmniejszone koszty eksploatacyjne i inwestycyjne w typowej oczyszczalni ścieków

#### **Przykładowe zakłady**

BGT Eindhoven, Holandia

Disflex Francja, Breuil le Sec, Francja.

Poniższe dane dotyczą: Disflex Francja

Nikiel osadza się na elastycznej bazie przed dekoracyjnym chromowaniem galwanicznym.

Woda z pierwszego płukania kaskadowego jest odzyskiwana. Woda ta jest bogata w nikiel z powodu drag-out i jest przepuszczana przez aktywowany węgiel i jest przesyłana do zbiornika buforowego. Roztwór jest przepompowywany przy ciśnieniu 20 barów przez membranach jednostki odwróconej osmozy. Odzyskany roztwór niklu jest zwracany do kąpielii procesowej, a woda jest ponownie wprowadzana do pierwszego etapu kaskady płuczającej.

Warunki procesu to:

- temperatura kąpielii niklu: 60 °C
- Objętość kąpielii niklowej: 6000 l
- stężenie kąpielii niklowej: 80 g/l
- Pięć zbiorników płukania kaskadowego, pojemność: pięć zbiorników po 400 litrów
- Pojemność zbiornika buforowego (po węglu aktywnym i przed odwróconą osmozą): 300 litrów

Stężenie niklu w różnych płukaniach kaskadowych w celu oceny wydajności systemu:

- kąpiel niklowa = 80g/l
- płukanie 1 Ni = 6.3 g/l
- płukanie 2 Ni = 1.6 g/l
- płukanie 3 Ni = 0.54 g/l
- płukanie 4 Ni = 0.250 g/l (250 mg/l)
- płukanie 5 Ni = 0.065 g/l (65mg/l).

Wielkość jednostki odwrotnej osmozy nie jest duża i składa się z dwóch bloków membran, każdy długości jednego metra.

#### **Korzyści**

Odzyskiwanie roztworu niklu, zarówno metali, jak i innych dodatków.

Redukcja kosztów oczyszczania wody.

Zmniejszenie zużycia wody.

#### **Ekonomika**

Dla tego przykładu:

- pobór mocy elektrycznej pompy: 2,5 kWh
- koszty utrzymania membran (zmiana i czyszczenie): 2000 PLN przez 3 lata
- monitorowanie systemu (czasu i siły roboczej), kontrola poziomu i oczyszczanie filtrów,:
- 1 godzina każdego dnia
- Koszt jednostki odwrotnej osmozy: 30 000 PLN.

#### **Inne siły motywacyjne dla wdrożenia**

Nie ma utraty niklu do odpadów stałych ani do wody. Cały zakupiony nikiel jest osadzany, więc sprawność wynosi 100% .

Lepsza jakość produktów, ponieważ płukanie jest bardziej efektywne.

#### **Literatura referencyjna**

[55, Francja, 2003, 162, USEPA, 2000, 166, RIZA, 2004]

### **4.7.11.6 Elektrolityczne chromowanie galwaniczne - zamknięta pętla powlekania elektrolitycznego**

#### **Opis**

Powlekanie sześciowartościowym Cr (VI) może być wykonywane jako obieg zamknięty dla chromu. Jest to możliwe dzięki połączeniu kaskadowego płukania oraz parownika w celu zapewnienia, że woda płukania jest w równowadze z odparowywaniem.

Wymiana jonów służy do usuwania nagromadzonych zanieczyszczeń.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Nie ma żadnych emisji Cr (VI) ani innych materiałów z procesu do ścieków. To minimalizuje koszt kapitałowy oczyszczania i zastosowania substancji chemicznych i energii w obróbce.

Kwas chromowy i inne elementy (takie jak substancje redukujące pianę, np. PFOS) są zawracane do procesu.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Kąpiele powlekania sześciowartościowym (VI) Cr są zanieczyszczone przez nieorganiczne kationy z obrabianych metali oraz redukcję kwasu chromowego. Zanieczyszczenia te muszą być utrzymywane w niskim stężeniu, aby nie zakłócać działania powlekania chromem.

Energia jest wykorzystywana do pomocy przy odparowywaniu

#### **Dane operacyjne**

Kąpiel powlekająca , a następnie odwrócone płukanie kaskadowe. Woda płuczająca jest oczyszczana na kationowej żywicy ( w celu zachowania Cr (III) i innych kationów), a następnie koncentrowana na parowniku, aby uzyskać koncentrat bogaty w kwas chromowy. Kwas ten jest odsyłany do kąpieli roboczej. Destylat jest zawracany do etapu płukania.

Parownik redukuje popłuczyny do uzyskania stężenia 250 - 280 g / l lub pośredniego stężenia (120 g / l), które może być zwrócone do roztworu galwanicznego, gdzie naturalne parowanie z kąpieli przyczynia się do koncentracji.

Istnieje optymalna wydajność, która jest kompromisem między niezbędnym zużyciem energii elektrycznej na odparowanie i zużyciem wody do uzupełniania płukania.

Wielkość wyposażenia zależy od ilości zanieczyszczeń drag-out. Przepływy odparowywania mieszczą się na ogół między 60 i 200 l / h.

Wymienniki jonów gromadzą kationy metali z popłuczyn przed odparowywaniem. Regeneracja wymienników jonów odbywa się w centrum utylizacji niebezpiecznych odpadów .

Istnieje potencjalny problem korozji, w zależności od jakości stopu parownika.

#### **Zastosowanie**

Wszystkie zakłady powlekania galwanicznego Cr (VI).

#### **Ekonomia**

Koszt inwestycyjny jest zależny od lokalizacji istniejącej instalacji i sterowników, jak konieczność ograniczenia emisji Cr (VI) , zwiększenie wydajności zakładu oczyszczania ścieków, etc. Występują wyższe koszty utrzymania i energii.

#### **Cel wdrożenia**

##### **Przykładowe zakłady**

Disflex Francja (Breuil le sec), TMN (Notre Dame de Gravenchon), ACRODUR (Carrière sur Seine)

##### **Literatura referencyjna**

[48, Francja, 2003]

### **4.7.12 Łączenia technik i rozwiązań w całej instalacji**

#### **Ogólny opis**

Techniki mogą być stosowane w połączeniu w szerszym zakresie w zakładzie w celu osiągnięcia ogólnych celów środowiskowych dla instalacji (patrz 4.1.1 a) i (b)).

Poprzednie sekcje ( 4.4.5.3, 4,5, 4,6 i 4,7) opisują techniki źródeł punktowych na podstawie jednego procesu lub linii technologicznej w celu:

- zmniejszenia zużycia wody poprzez odzyskiwanie i ponowne wykorzystywanie ścieków,
- zmniejszenie zużycia materiałów przez ich odzyskiwanie i ponowne wykorzystywanie.

Te i inne techniki mogą być wykorzystywane do realizacji powyższych celów dla całej instalacji, jak również zminimalizowania ścieków i oczyszczania ścieków. Jednakże wymaga to uwzględnienia ogólnego poglądu, np.:

- szczegółów dotyczących celów
- istniejących urządzeń infrastruktury (w tym np. istniejącej oczyszczalni ścieków), istniejących lub planowanych zmian w procesie
- stanu / dopasowania sprzętu do realizacji zadań bieżących i planowanych
- nacisków na zmiany, takie jak spełnienie standardów jakości środowiska
- kosztów, w tym punkt krzywej amortyzacji dla istniejącego sprzętu.

Istnieją kompromisy pomiędzy opcjami źródeł punktowych i scentralizowanymi lub połączonymi systemami do oczyszczania/ odzysku. Na przykład, korzystanie z pojedynczych stałych systemów odzyskiwania (np. scentralizowana odwrócona osmoza / wymiana jonowa do recyklingu wody płuczącej z kilku linii technologicznych). Kolejna wspólna strategia obejmowałaby wykorzystanie mobilnego systemu do wykonywania przerywanego oczyszczania / regeneracji kilku źródeł punktowych. Na przykład, pojedynczy mobilny system dializy dyfuzyjnej może być stosowany do oczyszczania / recyklingu kilku różnych kąpieli kwasowych. Połączone strategie mogą być bardziej opłacalne ze względu na ekonomię skali, chyba że istnieją znacznie zwiększone wymagania interfejsu zakładu: na przykład typowa oczyszczalnia ścieków oparta jest na połączeniu wszystkich przepływów (patrz sekcje 2.13.1 i 4.16). Systemy źródeł punktowych, w całości lub w części może zaoferować większą elastyczność, redundancje, niezawodność i mogą być bardziej opłacalne. W niektórych

przypadkach, techniki te mogą być łączone w celu osiągnięcia emisji zerowych lub bliskich zero (patrz sekcję 4.16.12).

### Przykłady łączenia technik

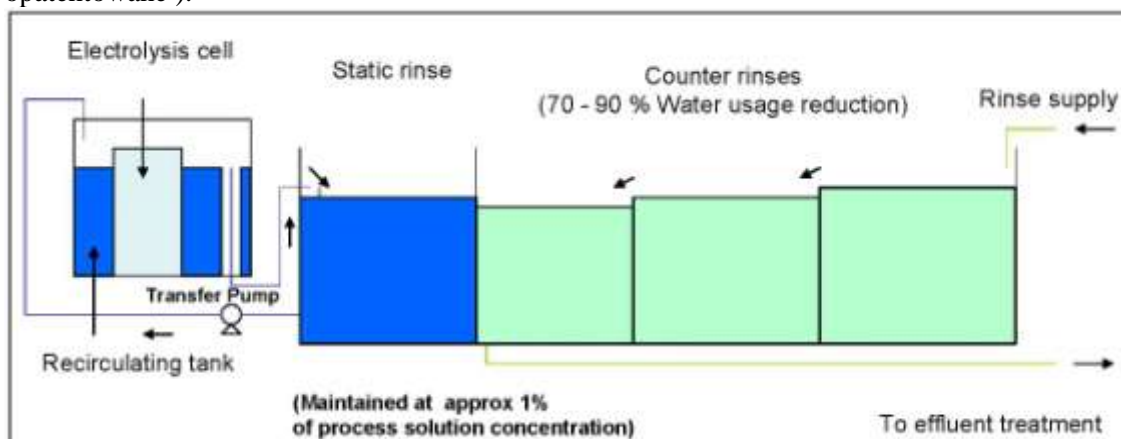
Istnieje kilka technik, które można wykorzystać w celu umożliwienia ponownego wykorzystania wody w procesach i / lub do ostatecznego oczyszczania ścieków w celu spełnienia wymagań niskich emisji, patrz załączniki 8,5 i 8,11.

### Opis

Końcowe oczyszczanie ścieków poprzez zastosowanie chelatującej żywicy kationowymiennej jest bardziej efektywne, gdy jest przeprowadzane po skutecznym usunięciu metali. Można to osiągnąć poprzez profilaktykę i zatrzymywanie surowców (np. patrz Sekcje 4.6 i 4.7), elektrolitów (patrz Sekcję 4.11.9) i / lub opadów (patrz sekcję 4.16.7). Skuteczność chelatującej kationowymiennej żywicy zależy również od pH ścieków. Optymalna wartość pH jest inna dla każdego metalu. [121, Francja, 2003].

Usuwanie metali (na przykład z wykorzystaniem elektrolizy) można najłatwiej osiągnąć w fazach płukania (patrz Rysunek 4.20 Sekcja 4.7), gdzie jest najbardziej skoncentrowany i przed zmieszczeniem z innymi zanieczyszczeniami. Wydajne ogniwa elektrolityczne zwiększają żywotność żywicy.

Połączenie elektrolizy i technologii płynnego łóżka może być stosowana samodzielnie lub w połączeniu z półprzepuszczalnymi membranami i technologiami wymiany jonowej w celu odzysku metali z zanieczyszczonych roztworów wodnych, patrz sekcję 4.12.1 (niektóre z nich są zastrzeżone i opatentowane).



Rysunek 4.20: Usuwanie metali utraconych w płukaniu przed wymianą jonową  
Chemelec cell, BEWT Environmental Services Ltd.

### Osiągnięte korzyści dla środowiska

#### Osiągnięcie niskiego poziomu odprowadzanych metali.

Potencjał do ponownego wykorzystania wody płuczającej.

Urządzenia wymiany jonowej wymagają przestrzeni, nie tylko dla kolumn z żywicy, ale również dla instalacji regeneracji. Wymagają one również wystarczającego doświadczenia do kontroli regeneracji i jakości wytworzonej wody. W przypadku małych instalacji, komercyjne systemy funkcjonują tam, gdzie kolumny żywiczne są wymieniane z dostawcą, który regeneruje żywice w centralnym zakładzie.

#### Skutki oddziaływania na środowisko

Pobór mocy, szczególnie przy niskich stężeniach, chyba że jest zastosowane ogniwo o wysokiej efektywności.

#### Dane operacyjne

Patrz Sekcja

#### Zastosowanie

Szeroka stosowalność na metalach szlachetnych i nieszlachetnych.

---

· electrolysis cell – komórka elektrolizy; static rinse – płuczka statyczna; counter rinses – płukanie przeciwne; water usage reduction – redukcja zużycia wody; rinse supply – dostarczanie płuczki; transfer pump – pompa przenosząca; recirculating tank – zbiornik recyrkulacyjny; maintained at approx 1% of proces solution concentration – utrzymywane na poziomie 1% stężenia roztworu procesowego; to effluent treatment – do uzdatniania ścieków

## Ekonomika

Istnieje wiele parametrów, które mogą mieć znaczący wpływ na koszt kapitałowy, ale centralne to trwały przepływ przez wymianę jonową oraz poziom zanieczyszczenia metalu. Wprowadzenie odzysku metalu w linii technologicznej może usunąć 95% metalu przeniesionego do wymiany jonowej skutkując w 2000% wzroście czasu, zanim żywica musi być "odświeżona" (lub alternatywnie ilość żywicy a więc i rozmiar i koszt wyposażenia mogą zostać znacznie zredukowane):

- nominalna wydajność:
  - $<1 \text{ m}^3/\text{hr}$  przy 100 ppm                    25000 GBP (Czerwiec 2003)
  - $<3 \text{ m}^3/\text{h}$  przy 100 ppm                    47000 GBP

Oczyszczanie ścieków: Autonomiczne jednostki, które wymagają minimalnych obiektów inżynierskich w celu instalacji ( tj. ciągi rurowe i jednokondygnacyjne obiekty wolnostojące) są skonstruowane w sposób modułowy i zaspokajają zakres ciągłego przepływu ścieków od 0,5 do 9,0 metrów sześciennych / godzinę roztworu do płukania. Koszty inwestycyjne różnią się w zależności od liczby etapów obróbki przed ostatecznym zbiornikiem osadnikowym oraz poziomu monitorowania procesu, który ma być włączony i metody odprowadzania z obiektu. Koszty operacyjne są niemal całkowicie uzależnione od kosztu środków chemicznych (kwasów, zasad, flokulanty itp.) wymagane do wstępnej obróbki.

- nominalna wydajność:
  - $<0.5 \text{ m}^3/\text{godz.}$                     GBP 11000
  - $<3 \text{ m}^3/\text{godz.}$                     GBP 23000
  - $<9 \text{ m}^3/\text{godz.}$                     GBP 38000

## Cel wdrożenia

Polityka ochrony wody i prawodawstwo.

### Przykładowe zakłady

Dla odzysku kadmu i ponownego wykorzystania wody:

- South West Metal Finishing Ltd, Exeter, UK
- Moores (Wallisdown) Ltd., Bournemouth, UK.

Dla oczyszczania ścieków:

- C-TEC Ltd., Leighton Buzzard, UK
- Ekkato Ltd. (Aluminium Thrakis), 19 300 Athens, Grecja.

Wymiana dejonizacyjna jest wykorzystywana przez ponad 1500 instalacji na terenie Niemiec.

### Literatura referencyjna

[104, UBA, 2003, 110, BEWT, 2003], [12, PARCOM, 1992].

## 4.7.13 Brak emisji

W niektórych przypadkach, techniki te mogą być łączone w celu osiągnięcia zerowych emisji (patrz sekcję 4.16.12).

## 4.8 Inne techniki w celu optymalizacji wykorzystania surowców

### 4.8.1 Kontrola stężenia procesowych substancji chemicznych

#### Opis

Roztwory technologiczne stają się coraz bardziej nieefektywne gdy stężenia robocze niektórych substancji chemicznych procesu spadają poniżej specyfikacji. Przez uzupełnianie zużytych procesowych środków chemicznych żywotność serwi roztworu może zostać przedłużona, patrz sekcję 4.1.2. Kontrole SPC są często stosowane i / lub inne systemy zarządzania produkcją. Kluczowym



problemem pozostaje fakt, że niektórzy operatorzy produkcji mają skłonność aby dodać większą ilość materiału niż jest to konieczne.

Jeśli to możliwe, zautomatyzowane dozowanie jest najlepszym rozwiązaniem pod względem dokładności i niezawodności, a także pozwala na regularne uzupełnienia i zapobiega wahaniom koncentracji. Może być uruchamiane na podstawie czasu, temperatury, natężenia przepływu lub innej podstawy sterowania, jak pH lub rH, itp. Istniejące procesy mogą być zoptymalizowane przez dostawców i / lub ekspertów wewnętrznych zmniejszenie stężenia procesowych substancji chemicznych, szczególnie tych o znaczącym wpływie na środowisko lub zdrowie.

Istnieją dwa przypadki w celu rozróżniania między:

- Metale: bilans jonów metali w galwanotechnice teoretycznie jest stały między ilością rozpuszczoną z anody i ilością odłożoną na katodzie, ale nie jest to prawdą w praktyce, patrz sekcję 4.8.2. W odkładaniu bezprądowym metalu lub z użyciem obojętnych anod, jony metalu muszą zostać zastąpione w roztworze w zależności od ich szybkości osadzania i ich wyprowadzania.
- Procesowe substancje chemiczne: stężenie innych pozostałych substancji w roztworach procesowych, jak kwasy, sole, błyszczące dodatki/ wybielacze lub substancje buforowe są automatycznie zmniejszane poprzez drag-out elektrolitu lub degradację w toku procesu.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Przedłużanie żywotności roztworów

Redukcja nadmiernego stosowania chemikaliów, poprzez niekontrolowane dodatki.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Żadne

#### **Dane operacyjne**

Pomiar kluczowych elementów roztworu procesowego w zaprogramowanych odstępach czasu jest konieczne w celu monitorowania zużycia i wskaźnika rozpadu i dokonanych uzupełnień .

Zużycie poszczególnych składników roztworów procesowych nie odbywa się równomiernie. Wybrane składniki, które podlegają większemu zużyciu muszą być uzupełniane oddzielnie. Wybrane dawkowanie składników może być problematyczne, gdy poszczególne składniki materiałne nie są znane operatorowi i nie zawsze są dostępne na rynku. Dostawcy środków chemicznych mogą pomóc w doradztwie w zakresie parametrów kontroli i dostarczenia koncentratów do uzupełniania. Uzupełnianie może być oparte na badaniach empirycznych (operacyjne doświadczenie) i często może być zautomatyzowane z trudem.

#### **Zastosowanie**

Wszystkie roztwory procesowe. Uzupełnianie procesowych substancji chemicznych do pierwotnego składu jest ogólnym procesem technologiczny i w praktyce jest obecne wszędzie

#### **Ekonomia**

Przedłuża żywotność większości roztworów technologicznych.

Lepsza jakość i konsystencja procesu.

#### **Cel wdrożenia**

Patrz Ekonomia, powyżej. Jest to często wymagane przez klientów.

#### **Przykładowe zakłady**

Wszystkie odwiedzone zakłady; np. SGI, Plaisir, Francja; Sikel N.V. Genk, Belgium; Corus, Llanelli, UK.

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003]

## 4.8.2 Różne wydajności elektrod

### Opis

Prosta koncepcja elektrolitycznego osadzania metali polega na tym, że stężenie jonów metalu w roztworze pozostaje stałe, ponieważ metalowa anoda rozpuszcza się w takim samym tempie w jakim odbywa się osadzanie. Jednak w rzeczywistości, wydajności elektrod często są różne dla anody i katody. Wyższa wydajność anodowa prowadzi do wzrostu stężenia jonów metalu. Ma to miejsce przy niektórych elektrolitach, takich jak roztwory niklu i cynku.

Istnieją opcje radzenia sobie z tym problemem, które mogą być stosowane pojedynczo lub razem. Problemy są omawiane w ramach Stosowalności, poniżej:

- Gdzie elektrochemia roztworu na to pozwala, najlepiej użyć nierozpuszczalnych anod przy zewnętrznym rozpuszczaniu metalu i kontrolowaniu owego roztworu (patrz wstęp do rozdziału 2, komórki elektrolityczne i reakcje)
- należy wymienić niektóre z rozpuszczalnych anod na anody membran z dodatkowym obwodem prądu
- specjalne nierozpuszczalne anody, które pozwalają na zrównoważenie stężenia roztworu
- zastosowanie elementów obrabianych lub podłoża wymagających wyższych grubości powłok
- 'galwanizacja' powłok stalowych
- usuwanie anod.

### Osiągnięta korzyści środowiskowe

Minimalizacja zużycia energii i odpadów metali w drag-over.

Redukcja powlekania nad wymaganą grubość specyfikacji.

Zmniejszenie skutków dla środowiska z przeróbek ze względu na problemy z nadmiernym powlekaniami.

### Skutki oddziaływania na środowisko

Dodatkowe wyposażenie jest wymagane, gdy zewnętrzne zbiorniki rozpuszczania, lub układy membranowe są wykorzystywane i / lub oddzielnie kontrolowane dodatkowe obwody.

### Dane operacyjne

Wszystkie techniki mogą poprawić sterowanie procesem, zobacz Zastosowanie. Stosowanie zewnętrznych zbiorników uzupełnienia wymaga większej kontroli jakości i konserwacji procesu.

### Zastosowanie

Wiele elektrolitycznych procesów, w tym cynkowanie, może wykorzystywać nierozpuszczalne elektrody i korzystać z zewnętrznych zbiorników, lub osobnych dodatków konserwacyjnych roztworu. System obojętnej anody przy zewnętrznych składowych wymaga dodatkowych inwestycji, ale rozwiązuje problem konsekwentnie w czasie.

Korzystanie z elementów obrabianych lub podłoża wymagających grubszych powłok i 'nadmiernego powlekania' na blaszce stalowej, działa tylko z rozpuszczalnymi anodami. "Sprawność rzeczywista" może stać się zbyt wysoka. Właściwa równowaga specyfikacji dla elementów obrabianych (tj. połączenie grubszych i cieńszych grubości powłoki) nie może się zbiegać z koniecznością usunięcia nadmiaru rozpuszczonego metalu, zwłaszcza dla zakładów akcydensowych.

Usuwanie anod: należy uwzględnić gęstość strumienia anodowego. Może to prowadzić do pasywacji anody lub zwiększania elektrolitycznego rozkładu składników roztworu technologicznego. Zmniejszona gęstość strumienia zmniejsza przepustowość i wymaga więcej czasu, aby zmniejszyć stężenie roztworu metali.

Nadmierna galwanizacja nie regeneruje metalu anody. Jednakże elektrolityczna selektywna galwanizacja przy użyciu niskich gęstości strumienia może być używana do usuwania niechcianych metali zanieczyszczających, na przykład z kąpieli nikiel przy pomocy rozpuszczalnych anod Ni.

W praktyce procesy niklowe nie mogą wykorzystywać nierozpuszczalnych elektrod (patrz sekcja 2.5.2) Anody membranowe są łamliwe, i może nie być możliwe wykorzystanie tej techniki w

podwykonawczym powlekanii, gdzie kształty i rozmiary części do galwanizacji różnią się stale (i mogą dotykać i uszkadzać membrany). Anody membranowe są również ograniczone przez gęstość strumienia.

#### **Ekonomika**

Inwestycje w System obojętnych anod z zewnętrznym make-up lub za pomocą Anod membranowych z osobnym obwodem jest zwykle samofinansujące się poprzez oszczędność materiałów i poprawę jakości procesu. Inne opcje są tańsze w krótkiej perspektywie, ale brakuje im długoterminowej spójności i oszczędności, a jeśli opiera się na nich regularnie, może to powodować więcej problemów jakościowych (a więc i koszty), niż zostaje rozwiązane.

#### **Cel wdrożenia**

Warunki ekonomiczne procesu.

Jednolitość procesu w czasie i zmniejszenie przeróbek.

#### **Przykładowe zakłady**

Metal Colours, Slough, UK.; SIKEL N.V. Genk, Belgia

#### **Literatura referencyjna**

[18, Tempny, 2002](słowne dyskusje z członkami TWG) [60, Hemsley, 2003, 73, BSTSA, ]. [119, Eurofer, 2003] [73, BSTSA, ], [113, Austria, 2003, 165, Tempny, 2004]

### **4.8.3 Zmiana polaryzacji elektrod w procesach elektrolitycznych**

#### **Opis**

Polaryzacja elektrod w elektrolitycznych procesach odtłuszczenia i wytrawiania jest zamieniana w regularnych odstępach czasu.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie zużycia surowca, jako że efektywność powlekania jest wyższa.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Brak.

#### **Zastosowanie**

Nowe i istniejące zakłady powlekania zwojów z elektrodami dwubiegunowymi.

Dla zakładów powlekania zawieszkowego i bębnowego, roztwory stają się zanieczyszczone metalami podłoża i wymagają dwóch zbiorników.

Jeżeli podłoże jest odpowiednie, może wystąpić np. produkcja wodoru.

#### **Ekonomika**

Do powlekania zwojów początkowa inwestycja wynosi 0,015 do 0,8 EUR/ t do wysokości > 0,8 EUR / t zainstalowane przy kosztach utrzymania w wysokości 0,001 do 0,15 EUR/ t.

#### **Cel wdrożenia**

Efektywność procesu i jakość produktu.

#### **Przykładowe zakłady**

Wiele ciągłych linii powlekania elektrolitycznego spirali.

#### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.9 Substytucja - wybór surowców i procesów**

#### **Ogólny opis**

Obróbka powierzchniowa wykorzystuje szeroką gamę substancji chemicznych w szerokim zakresie procesów. Sekcja 1.4.4. Załącznik IV dyrektywy wymaga rozważenia użycia substancji mniej niebezpiecznych [1, EC, 1996] i jest to również zalecenie PARCOM. Jednak mogą istnieć inne korzyści dla środowiska, jakie można osiągnąć, albo w połączeniu z wykorzystaniem mniej szkodliwych substancji, lub dla innych korzyści samych w sobie, np.:

- mniejsze zużycie materiałów, zarówno przy procesie oczyszczania ścieków i emisji do powietrza

- oszczędzanie energii.
- oszczędzanie wody

Istnieją także inne operacyjne i ekonomiczne powody zamiany, np.:

- poprawa jakości i niezawodności procesu
- ograniczenie kosztów dla zmniejszenia oczyszczania ścieków
- oszczędności kosztów dla zmniejszenia wyciągu i oczyszczania powietrza
- Zdrowie i bezpieczeństwo w miejscu pracy.

Zastępstwo można uzyskać przez:

- substytucja bezpośrednia jednej substancji na mniej szkodliwą. Przykładem jest zastąpienie EDTA lub NTA pochodnymi kwasu glukonowego. W obróbce powierzchni istnieją ograniczone możliwości zastąpienia
- przez inne procesowe substancje chemiczne lub metody. Jest to stosowane, gdy nie ma bezpośredniej wymiany, na przykład zastąpienie cyjanku cynku przez bez cyjankowe alkaliczne lub cynkowe roztwory kwaśne. Różne substancje chemiczne procesu powlekania zapewniają zabiegi o różnych właściwościach, nawet dla tych samych materiałów
- zastąpienie przez inne zabiegi powierzchniowe takie jak zastępowanie autokatalitycznego niklu lub odkładania parowania chromu na chromowanie twarde. Jeśli substytucja dotyczy obróbki podstawowej, ostateczne właściwości mogą być inne.

Omawiane są niektóre kluczowe kwestie jak substancje, np. sześciowartościowy chrom, a opcje obejmują zastępowanie substancji i procesów chemicznych. Omawiane są też inne kwestie, jak typy procesów, np. odtłuszczanie.

#### **Ogólne osiągnięte korzyści dla środowiska**

Ograniczenie stosowania substancji szkodliwych oraz ilości następnie wprowadzanych do środowiska. Inne ulepszenia w zakresie ochrony środowiska, np. oszczędność energii, produkcja mniejszej ilości odpadów, emisje mniejszej ilości hałasu i kurzu itd.

#### **Ogólne skutki oddziaływania na środowisko**

Efekty te zależą od indywidualnej techniki alternatywnej. Niektóre mogą powodować skutki, takie jak zwiększanie wykorzystania energii (techniki osadzania oparów), zwiększenie produkcji odpadów (cynk kwaśny) lub zwiększenie zużycia wody lub surowca.

Niezastosowanie się do spełniania szczególnych wymagań (zobacz Ogólną stosowalność poniżej) będzie prowadzić do zwiększenia zwrotów i przeróbek, co w konsekwencji wpływa na środowisko (patrz Sekcję 4.1.2).

#### **Ogólne dane operacyjne**

Zobacz poszczególne przykłady z sekcji 4.9.1 do 4.9.16.

#### **Ogólna stosowalność**

We wszystkich przypadkach ważne jest, aby omówić zmiany z klientem przed dokonaniem substytucji. Dobrą praktyką jest nie wprowadzanie zmian bez pełnej znajomości końcowych wymaganych cech wydajności. Niespełnienie tych właściwości, szczególnie bez ostrzeżenia, może prowadzić do utraty zaufania klientów i zwiększenia odrzutu. Aby zapewnić działanie procesów zgodnie z wymaganymi normami, wskazane jest, zarówno dla operatora i klienta monitorowanie jakości i wydajności i wymiana informacji dotyczących wymaganej specyfikacji (patrz Sekcję 4.1.2).

#### **Ekonomika**

Rozpatrywane dla indywidualnych przypadków. W niektórych przypadkach nie będzie korzyści ekonomicznych z oszczędności energii, itp.

#### **Cel wdrożenia**

Zdrowie i bezpieczeństwo pracowników jest główną siłą napędową zastępowania mniej szkodliwych

substancji, np. zastępowanie na sześciowartościowy chrom.

Inne przepisy dotyczące ochrony środowiska, takie jak przepisy dotyczące wody, bazowane na zaleceniach OPSAR i PARCOM oraz ramowej dyrektywy wodnej Seveso II i dyrektyw dotyczących emisji rozpuszczalników.

Zamienniki mogą być bardziej efektywne kosztowo.

#### **Przykładowe zakłady**

SGI, Plaisir, Francja; Sikel N.V., Genk, Belgia.

#### **Literatura referencyjna**

[11, Tempany, 2002, 18, Tempany, 2002](słowne dyskusje z członkami TWG na spotkaniach na miejscu)[60, Hemsley, 2003] [12, PARCOM, 1992] [124, Niemcy, 2003]

### **4.9.1 Zastępowanie EDTA i innych silnych kompleksujących czynników (czynniki chelatujące)**

#### **Opis**

Problemy silnych czynników chelatujących, zwłaszcza EDTA są opisane w sekcji 1.4.4.5. Są one szeroko stosowane w roztworach procesowych, takich jak odtłuszczające i wytrawiające, wykorzystywane do produkcji płytek drukowanych. Mogą być one zastąpione przez słabsze i biodegradowalne, takie jak te oparte na kwasie glukonowym. Istnieją alternatywy stosowane w wytrawianiu i oczyszczaniu w Niemczech. EDTA stosowana jest również w pewnym stopniu w stosunku do bezprądowej miedzi w produkcji PCB. Jednakże, istnieje wiele alternatyw do zastąpienia EDTA, w tym tak zwane metody bezpośredniego powlekania (na przykład związek winianu w roztworze miedzi), patrz Sekcję 2.11.2.4.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie solubilizacji metali w systemach oczyszczania ścieków i w systemach środowiskowych.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Zastępowanie lub zmniejszenie ilości emitowanego EDTA redukuje zapotrzebowanie na energię i chemikaliów potrzebnych do utylizacji.

#### **Dane operacyjne**

EDTA może być zutyliżowane lub wyeliminowane, patrz sekcję 4.16.8

#### **Zastosowanie**

Produkcja płytek drukowanych: specyfikacja najnowszej technologii może wymagać powrotu do wykorzystywania EDTA.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 12, PARCOM, 1992, 22, Fraunhofer, 2002] [124, Niemcy, 2003] [120, Finlandia, 2003]

### **4.9.2 Zastępowanie oraz redukcja, toksycznych środków powierzchniowo czynnych (NPE i PFOS)**

#### **Opis**

Istnieją dwie rodziny materiałów problematycznych, które są toksyczne i bioakumulacyjne:

- NPE i nonylofenol to substancje chemiczne OSPAR do działań priorytetowych i są niedozwolone do obróbki metalu, od dnia 17 stycznia 2005, z wyjątkiem zastosowań w "kontrolowanych systemach, gdzie roztwór oczyszczający jest używany powtórnie lub spalany"
- PFOS (sulfonian perfluorooktanu) jest szeroko stosowany jako środek tłumiący pianę i powierzchniowo czynny, zwłaszcza przy zapobieganiu tworzenia się mgieł w galwanotechnice chromem sześciowartościowym i alkalicznych kąpielach nie-cyjankowych. Jednak jest to obecnie przedmiotem badań (patrz załącznik 8.2) i Grupa zadaniowa OECD w sprawie istniejących substancji chemicznych już zgodziła się, że są trwałe, zdolne do biokumulacji i toksyczne.

Nie zgłoszono żadnych substytutów NPE.

Zamienniki są dostępne i wykorzystywane w anodowaniu.

Obecnie nie ma substytutów dla PFOS w powlekanii Cr (VI) i wytrawianiu z powodu silnej odporności na utlenianie. PFOS jest również stosowany w alkalicznych bez cyjankowych procesach cynkowania w celu zmniejszenia rozprysku, jak również powlekania stopami cynku, niektórych procesach anodowania oraz silnych procesach wykorzystujących złoto kwaśne.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zastąpienie przez mniej szkodliwe substancje lub procesy alternatywne spowoduje zmniejszenie skutków dla środowiska i zdrowia.

#### **Skutki oddziaływania na środowisko**

PFOS ma istotne funkcje dotyczące bezpieczeństwa i zdrowia w zakresie kontrolowania rozpylania szkodliwych roztworów. Zwiększona ekstrakcja Cr (VI) i innych zanieczyszczeń powietrza spowodowanych zaprzestaniem stosowania może wymagać dodatkowego płukania i obróbki.

#### **Dane operacyjne**

W sytuacjach, gdy PFOS zostało wykorzystane, np. przy powlekanii Cr (VI), inne środki mogą być podjęte, aby zapobiec Cr (VI) osiągnięcia poziomów MAC mgły w miejscu pracy, takie jak wykorzystanie pływających izolacji (patrz Sekcję 4.4.3), pokrywy w zbiornikach i / lub przebudowana i / lub zmodernizowana wentylacja (patrz sekcję 4.18.2), zastąpienie przez mniej szkodliwe procesy (patrz odpowiednie części tego rozdziału), itp.

W przypadku gdy PFOS musi być wykorzystane, najlepszą praktyką jest korzystanie z niego w zamkniętym procesie. Galwanizacja Cr (VI) może działać na tej podstawie.

Inne procesy mogą działać z technikami redukcji drag-out i płukania, aby oszczędzać PFOS w zbiornikach procesowych, patrz sekcje 4.6 i 4.7

#### **Zastosowanie**

Galwanizacja Cr (VI) może działać w systemie zamkniętej pętli. Inne procesy mogą wykorzystywać techniki drag-out i płukania zminimalizowania emisji PFOS. Mogą również być zminimalizowane może być minimalizowane poprzez kontrolę dodawania PFOS (lub roztworów zawierających PFOS) za pomocą pomiarów napięcia powierzchniowego.

Początkowo ogłoszono, że we Francji nie jest stosowany PFOS inne raporty sugerują, że jednak jest w użyciu.

#### **Ekonomika**

Koszt dodatkowego obiegu ekstrakcji powietrza lub wyposażenia sterowania.

Środki kontroli, takie jak pomiary napięcia powierzchniowego, są minimalne.

Środki drag-out również zachowują inne materiały.

#### **Cel wdrożenia**

Zawodowe prawo sanitarne. Dla NPE, obecnie obowiązuje zakaz.

#### **Przykładowe zakłady**

#### **Literatura referencyjna**

[73, BSTSA, ] [30, EC, 2003] [109, DEFRA, 2004, 165, Tempny, 2004]

### **4.9.3 Zastępowanie cyjanku - przegląd**

#### **Ogólny opis**

Cyjank był szeroko stosowany w wielu procesach elektrolitycznych, takich jak cynkowanie, powlekanie miedzią, kadmem, srebrem i złotem. Jest również szeroko stosowany w innych procesach obróbki powierzchniowej, takich jak procesy odtuszczania i usuwania cynku.

Procesy wykorzystujące alternatywy dla cyjanku zostały omówione w sekcjach 4.9.4 i 4.9.5.

#### **Ogólne osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie stosowania i emisji cyjanku.

Redukcja AOX: AOX może być generowane przez chemiczne utlenianie cyjanku w procesie oczyszczania ścieków przy pomocy podchlorynu sodu i chloru.

Cyjankowe kąpiele elektrochemiczne mają niską wydajność prądową w porównaniu z cynkiem kwaśnym (70 - 85% sprawność), patrz Sekcję 2.5.4.

Kąpiele galwaniczne do bez cyjankowej galwanizacji miedzi na żelazie i stali zawierają fosfonianowy

czynnik kompleksujący, który można usunąć tylko poprzez wytrącanie z wapnem. Prowadzi to do wytwarzania większej ilości odpadów w porównaniu z powlekaniami cyjankami.

Bez cyjankowa miedź potrzebuje także dwukrotnie większej ilości prądu niż miedź cyjankowa z powodu istnienia dwóch stanów procesów bez cyjankowych.

#### **Ogólne skutki oddziaływania na środowisko**

Zobacz konkretne aplikacje dla danych dotyczących poszczególnych aplikacji.

#### **Ogólne dane operacyjne**

Wolny cyjanek jest łatwy w zarządzaniu i obróbce.

Zobacz konkretne aplikacje dla danych dotyczących poszczególnych aplikacji.

#### **Zastosowanie**

Nie ma jednego substytutu chemicznego dla cyjanku.

Nie ma skutecznego substytutu (chemicznego ani procesowego) dla cyjanku w obróbce podłoży badanych jak odlewy cynku, odlewy magnezu i innych. Produkty odlewane z cynku są szeroko stosowane w armaturze łazienkowej, meblach, motoryzacji i produktach telekomunikacyjnych. Stabilny substytut procesu roboczego nie jest znany dla seryjnych, wysokonakładowych linii produkcyjnych.

Inne czynniki wpływające na zamianę dla cyjanku to:

- mniejsza zdolność odtłuszczenia bez cyjankowych elektrolitów odtłuszczenia elektrolitycznego (roztwory cyjanku mają z natury dobre właściwości czyszczące i tolerują obojętne czyszczenie wstępne )
- Zwiększony poziom umiejętności i konserwacji jest wymagany dla alternatywnych procesów (kontrola kąpiel, analiza kąpiel, itp.)
- Modyfikacja właściwości powłok.

#### **Ekonomia**

Mogą wystąpić zwiększone koszty przy systemach bez cyjankowych. Mogą one jednak być zrekomensowane przez zredukowane oczyszczanie ścieków.

#### **Cel wdrożenia**

Zmniejszone zagrożenie dla bezpieczeństwa i zdrowia .

Stosowanie cyjanku według opinii publicznej.

Podwyższona zgodność z normami jakości środowiska.

Zmniejszenie ryzyka wypadków środowiskowych.

#### **Przykładowe zakłady**

Metal Colours Ltd, Slough, UK; SIKEL N.V. Genk, Belgia

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 18, Tempamy, 2002, 124, Niemcy, 2003] [113, Austria, 2003]

### **4.9.4 Cynkowanie**

Cynkowanie elektrolityczne było jednym z głównych zastosowań cyjanku w tym sektorze.

#### **4.9.4.1 Zasadowy cyjanek cynku**

##### **Opis**

Patrz Sekcja 2.5.4.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Cyjanek z łatwością ulega utlenieniu w oczyszczalniach ścieków

##### **Skutki oddziaływania na środowisko**

Wymaga oczyszczania ścieków.

Może wymagać ekstrakcji oparów.

Słaba wydajność procesu rzędu 50% mocy wejściowej, wraz ze spadkiem gęstości strumienia.

##### **Dane operacyjne**

Nie wymaga wysokiego standardu odtłuszczenia ze względu na zdolności samooczyszczania

Łatwy w obsłudze i utrzymaniu.

Posiada mniejsze zużycie rozjaśniaczy i wymaga więcej miejsca.  
Doskonale nadaje się do powlekania bębnowego. Osiąga gwarantowaną grubość warstwy przy przetwarzaniu zawieszkowym i bębnowym i ma dobrą moc miotania do otworów i przestrzeni

#### **Zastosowanie**

Ciągliwy osad i dobra siła miotająca.

#### **Literatura referencyjna**

[114, Belgia, 2003, 124, Niemcy, 2003].

### **4.9.4.2 Zasadowy cynk bez cyjankowy**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 2.5.4.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Nie użyto cyjanku.

Redukcja wymagań oczyszczania wody.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Przy wyższym napięciu ze względu na nierozpuszczalne anody i słabą sprawność prądu 50 - 70% zmniejszającą się wraz ze wzrostem gęstości prądu, proces charakteryzuje się co najmniej dwukrotnie większym zużyciem prądu niż inne procesy Zn. Przy wykorzystaniu elektrolitów potasu, sprawność prądu może być zwiększona do 70%. 70 - 85% jest osiągalne przy 2 A/m<sup>2</sup> dla dobrze zarządzanych procesów. Patrz Sekcja 2.5.4.

Przy słabej sprawności prądu, większa (nawet dwa razy) wydajność procesu jest potrzebna w porównaniu z systemami kwaśnego cynku.

Zasadowy cynk potrzebuje większego stopnia ekstrakcji powietrza niż inne procesy Zn. Może to być zoptymalizowane przy użyciu środków zwilżających, które zapewniają pokrycie pianowe kąpieli. Kolejną opcją jest zakrycie zbiornika gdzie cynk jest chemicznie rozpuszczany zewnątrz do roztworu, mimo że substancje tłumiące pianę "mogą zawierać PFOS (patrz Sekcję 4.9.2 i załącznik 8.2).

#### **Dane operacyjne**

Musi być poprzedzone wysokiej jakości systemami odtłuszczenia.

Wymaga wykwalifikowanej kontrolę i zarządzania procesami.

Rozproszenie grubości powłoki jest lepsze niż procesy cyjanku.

#### **Zastosowanie**

Lepsza dystrybucja metalu niż w procesach cyjankowych.

#### **Cel wdrożenia**

Zobacz Rozdział 4.9.3, Ogólna motywacja dla zastosowania.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 18, Tempary, 2002, 124, Niemcy, 2003] [113, Austria, 2003] [129, Hiszpania, 2003, CETS, 2003 #115]

### **4.9.4.3 Cynk kwasowy**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 2.5.4.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wysoka wydajność tymczasowa, sięgająca 95 %.

Nie użyto cyjanku.

Redukcja wymagań oczyszczania wody.

Brak specjalnych wymagań ekstrakcji oparów .

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększona produkcja osadów, od rozpadu niektórych podłoży stalowych oraz rozpuszczalnych anod. Może wymagać ekstrakcji oparów dla mgieł kwasu, ale nie jest konieczne dla roztworów opartych na chlorku.

Jednakże ekstrakcja jest wskazana.

#### **Dane operacyjne**

Musi być poprzedzone wysokiej jakości systemami odtłuszczenia.

Wymaga wykwalifikowanej kontrolę i zarządzania procesami.



Rozpuszczalne i nierozpuszczalne anody mogą być używane tylko zamiast tych rozpuszczalnych, co daje lepszą kontrolę jakości, patrz Sekcję 4.8.2

**Zastosowanie**

Dystrybucja metalu jest słaba do akceptowalnej, większa przy ciepłych elektrolitach.

**Ekonomika**

Duże oszczędności w zużyciu energii.

**Cel wdrożenia**

Zobacz Rozdział 4.9.3, Ogólna motywacja dla zastosowania.

**Przykładowe zakłady**

Metal Colours Ltd, Slough, UK; Sikel N.V. Genk, Belgia

**Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002] [119, Eurofer, 2003]

**4.9.4.4 Stopy cynku**

Stopy cynku są szeroko stosowane i ugruntowane, ale żadne dane nie zostały przekazane w sprawie ich stosowania jako substytutów cynku w procesach.

#### 4.9.5 Inne roztwory bazowane na cyjanku

Więcej szczegółów ich dotyczących znajduje się w odpowiednich sekcjach w rozdziale 2.

Rozdział opis	2 Procesowe lub chemiczne	Rozdział 4 Referencje
2.3 Przygotowanie podłoża lub przedmiotu obrabianego		
	odtłuszczanie cyjankiem	Uważane za przestarzałe [112, Assogalvanica, 2003]
2.5	Kluczowe działania - galwanizacja	
2.5.1	Galwanizacja Miedzią i jej stopami	Cyjanek miedzi jest niezbędny do galwanizacji uderzeniowej odlewów stalowych i cynkowych oraz czasem w galwanizacji bębnowej. Kwasowa miedź jest rozwiązaniem preferowanym w Niemczech. Miedź pirofosforanowa ma ograniczone zastosowanie. Nie zostały zgłoszone alternatywy dla roztworów cyjanku dla mosiądzu i brązu
	cyjanek miedzi	
	Kwaśna miedź	
	miedź pirofosforanowa	
	Mosiądz	
	Bronz	
2.5.4	Galwanizacja cynkiem i jego stopami	Patrz Sekcję 4.9.4.
	Alkaliczny cyjanek cynku	
	Alkaliczny cynk bezcyjankowy	
	Kwaśny cynk	
	Stopy cynku	
2.5.5	Powlekanie kadmem	
	Elektrolity mogą być oparte na cyjanku, fluoroboranie, siarczanie lub chlorku. Dla większości innych aplikacji zostały opracowane dopuszczalne alternatywy. Cynkowanie kwasowe obniża ryzyko wystąpienia kruchości wodorowej, a cyna może zastąpić kadm w celu zapewnienia niskiego i stałego współczynnika tarcia elementów złącznych. Mechaniczne Cynkowanie i powłoki płatkowe cynk / aluminium mogą być również realnymi alternatywami dla ochrony stali o wysokiej wytrzymałości. [115, CETS, 2003]	
2.5.7	Powlekanie metalami szlachetnymi	
	Srebro	
	Złoto	

**Tabela 4.9 roztwory technologiczne wykorzystujące cyjanek**

#### 4.9.6 Minimalizacja i substytucja, sześciowartościowego chromu

##### Wstęp

Związki sześciowartościowego chromu, takie jak kwas chromowy są często stosowane przy obróbce powierzchniowej. Główne zastosowania to:

- chromowanie dekoracyjne
- chromowanie twarde
- Anodowanie kwasem chromowym
- Powłoki konwersyjne chromianów.

Patrz załącznik 8.1 w sprawie szczegółów dotyczących chromu i jego związków w odpowiednich przepisach prawnych i umowach. Sześciowartościowy chrom został sklasyfikowany jako rakotwórczy wnikające przez drogi oddechowe, a przepisy dotyczą jego wykorzystania w procesach. Jest to substancja priorytetowa dla US EPA, aby zminimalizować zużycie i emisje [148, HTMLA, 2003],

[108, NEWMOA, 2003], a także istnieją ograniczenia dotyczące wykorzystania produktów chromu sześciowartościowego [144, EC, 1976]. Trójtlenek chromu jest weryfikowany przez UE i jego status może zostać podniesiony z toksycznego na bardzo toksyczny. Może to spowodować niższe wymagania progowe dyrektywy Seveso II, gdy jest stosowane ponad pięć ton [142, EC, 1996].

Kwestie zdrowia i środowiska naturalnego związane z sześciowartościowym chromem są opisane w rozdziale 1.4.4.1. Ponadto jedynie film chromianu zawierający sześciowartościowy chrom mogą uwalniać Cr (VI) podczas obsługi i użytkowania produktu końcowego. Nie ma problemów z kontaktem metalicznego chromu na gotowych przedmiotach niezależnie od procesu (sześciowartościowy lub trójwartościowy) [124, Niemcy, 2003].

Każda ocynkowana część jest zazwyczaj obrabiana za pomocą odpowiedniego procesu konwersji chromianu a także wielu substratów (takich jak odlewy). Kolor istniejących wykończeni procesów konwersji chromu sześciowartościowego i poziom ich ochrony przed korozją jest bezpośrednio zależny od ich grubości i ich zawartości chromu sześciowartościowego.

Z powodu tych problemów dotyczących środowiska, zdrowia i bezpieczeństwa, dyrektywy europejskie ograniczają ilość chromu sześciowartościowego pozostałego w produkcie w branży motoryzacyjnej, przemyśle elektrycznym i elektronicznym [96, EC, 2003, 98, EC, 2003, 99, EC, 2000]. Jest to siłą napędową dla innowacyjnych technologii sześciowartościowego chromu. Różne unijne projekty badawczo-rozwojowe są bliskie wyciągnięcia wniosków dotyczących zarządzania Cr (VI) [28, DG-RTD, 2002].

#### 4.9.7 Minimalizacja uwalniania sześciowartościowego chromu z obrabianych powierzchni

##### Opis

Warstwy wierzchnie dla systemów pasywacji chromu opisano w sekcji 2.5.17. lub mogą być zapewnione przez malowanie proszkowe lub inne farby nawierzchniowe z tabeli 4.10, można zauważyć, że zastosowanie odpowiedniej powłoki wierzchniej na powłoce konwersji chromianu jest wystarczające, aby znacznie zmniejszyć uwalnianie chromu VI.

Uwalnianie chromu VI jest więc funkcją jakości i ilości płukania po zabiegu: płukania muszą być zaprojektowane, aby uniknąć zaadsorbowania pozostałości roztworu konwersji chromianu na powierzchni obrabianych części. Jednakże ochrona przed korozją kolorów bardziej intensywnych (żółty do czarnego) może zostać poważnie zmniejszona przez nadmierne ługowanie przy płukaniu.

Tabela 4:10 pokazuje emisje Cr (VI) z różnych kolorowych pasywacji, na podstawie kilku przemysłowych oznaczeń statystycznych.

Powlekanie galwaniczne	Konwersja powłoka chromianu Rodzaj procesu odnoszącego się do koloru wykończenia	Uwolnienie Cr(VI)
Cynk i stopy cynku [124, Germany, 2003]	Czysty niebieski Cr(VI)	G.G5 - 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Czysty niebieski Cr(III)	G.G $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Żółty tropikalny Cr(VI)	G.3 - G.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Zielony Cr(VI)	G.7 - G.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Czarny Cr(VI)	G.7 - 1.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Żółty tropikalny Cr(VI) Następnie warstwa wierzchnia	0.1 - G.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
	Czarny Cr(VI) Następnie warstwa wierzchnia	G.G2 - 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

**Tabela 4.10: Emisje chromu (VI) z obrabianego podłoża  
Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Mniejsze emisje chromu sześciowartościowego pozostałego w następującej obsłudze i użytkowaniu.

### **Cel wdrożenia**

Zwiększenie świadomości o problemach dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy przy korzystaniu z Cr (VI) i różne dyrektywy ograniczające jego użycie.

### **Przykładowe zakłady**

#### **Literatura referencyjna**

[124, Niemcy, 2003] [96, EC, 2003, 98, EC, 2003, 99, EC, 2000] [3, CETS, 2002] [118, ESTAL, 2003].

## **4.9.8 Techniki chromowania galwanicznego**

Istnieje kilka opcji, dostępnych na rynku. Sześciowartościowy chrom jest najczęściej używany, ale troska o jego toksyczność i jego wykorzystanie rośnie. Najczęściej używaną alternatywą jest chrom trójwartościowy. Nastąpiła znacząca wymiana informacji i zatwierdzenie tej kwestii przez techniczną grupę roboczą. Komentarze [146 ZVO, 2003, CETS, 2004 # 147] a dyskusja w załączniku 8.10.

### **4.9.8.1 Powlekanie chromem sześciowartościowym**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 2.5.3.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Ścieki mogą być oczyszczane w typowej oczyszczalni ścieków.

Z powodu słabej sprawności prądu, oraz konieczności schłodzenia roztworu, może być uruchamiany jako system zamkniętego obiegu za pomocą kaskady wielostopniowego płukania i odparowywania.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Bardzo toksyczny dla zdrowia w miejscu pracy i środowisku naturalnym (patrz Sekcję 4.9.6).

Obróbka wymaga dodatkowych niebezpiecznych środków chemicznych.

Wysokie stężenia mają wysoki poziom lepkości roztworu i drag-out.

Ekstrakcja powietrza wymaga szorowania, aby usunąć aerozol Cr (VI).

Wysoka produkcja odpadów ołowiowych z anod.

Związki Cr (VI) są silnymi utleniaczami i wskazane jest przechowywanie ich oddzielnie. Osuszone

Zdarzały się przypadki wzniesienia pożarów przez elektrolity Cr(VI)

#### **Dane operacyjne**

Słaba sprawność elektryczna spowodowana wydzielaniem wodoru na katodzie (do 85 - 90% zużycia energii elektrycznej) i potrzebą schładzania roztworu.

Wydzielanie wodoru powoduje mgły Cr (VI), które przy obsłudze roztworu i komponentów, powodują znaczne problemy zdrowotne w miejscu pracy.

Dodatki tłumiące mgły mogą być używane, ale są one oparte na PFOS, które generuje zagrożenia zdrowia i środowiska naturalnego (patrz Sekcję 4.9.2).

Słaba dystrybucja metalu i wrażliwość na fale w zasilaniu powodują stosunkowo wysoki poziom odrzutów.

Samo-pasywacja obszarów niepowleczonych wspomaga odporność na korozję.

#### **Zastosowanie**

Szeroko stosowane w blisko 3000 zakładów na całym świecie.

Twardy lub funkcjonalny chrom do celów technicznych może być stosowany jedynie przy zastosowaniu tej techniki (ale w sprawie nowej techniki alternatywnej, patrz Sekcję 6.2).

#### **Ekonomia**

Koszty roztworu są niskie.

Wysokie koszty energii ze zużycia energii elektrycznej, wyższych odrzutów i kosztów oczyszczania ścieków z zakładu.

Zwiększanie kosztów ubezpieczenia zdrowia i bezpieczeństwa siły roboczej zostało zgłoszone.

### **Cel wdrożenia**

Tylko techniki dużej skali dla chromowania twardego i niektórych wykończeń dekoracyjnych o wyższej specyfikacji. Samo-pasywacja niepowleczonych obszarów.

### **Przykładowe zakłady**

Szeroko stosowane w blisko 3000 zakładów na całym świecie.

Działanie zamkniętego obwodu (z uprzednim niklem I miedzią z zamkniętego obwodu) w Merrydale

Industries Ltd, Wednesbury, UK.

#### **Literatura referencyjna**

[108, NEWMOA, 2003, 147, CETS, 2004] [125, Irlandia, 2003, 147, CETS, 2004]

### **4.9.8.2 'Zimny chrom' – proces sześciowartościowy**

#### **Opis**

Nowa technika stosująca "zimny chrom" została wprowadzona do produkcji w 2000 roku we Włoskim zakładzie. Temperatura kąpieli procesowej zawierającej Cr (VI) jest utrzymywana na poziomie około 18 - 19 ° C przez system chłodzenia (zamiast 25 - 30 ° C). W tej temperaturze stężenie Cr (VI) w roztworze w procesowym może być zmniejszone o około 50 %. Jakość powlekania jest taka sama.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizacja emisji sześciowartościowego chromu.

Minimalizacja parowania roztworu procesowego.

Mniej energii zużywanej w tym procesie.

Ograniczenie narażenia pracowników.

Zmniejszenie zużycia wody

Mniejsze wymagania oczyszczania ścieków i mniej produkowanych osadów.

#### **Skutki przeniesienia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Dodatkowa energia potrzebna do chłodzenia. Nie jest jasne, jak to się odnosi do oszczędności energii w procesie.

#### **Dane operacyjne**

Mniej stężone roztwory wymagają dłuższego czasu przetwarzania.

Lepsza jakość z powodu lepszej mocy miotającej.

Brak białych brzegów.

#### **Zastosowanie**

Technika może być odpowiednia jedynie do stosowania w nowym zakładzie.

#### **Motywacja wdrożenia**

Jako wstęp do Sekcji 4.9.

#### **Przykładowe zakłady**

Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italy.

#### **Literatura referencyjna**

[112, Assogalvanica, 2003]

### **4.9.8.3 Proces powlekania wykorzystujący chlorek trójwartościowego chromu**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 2.5.3

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Kąpiel galwaniczna działa przy stężeniu 20 g / l zamiast 200 do 450 g / l dla chromu sześciowartościowego. Zmniejszona lepkość roztworu oznacza mniej wyciągniętego chromu oraz redukcję uwalnianego chromu: Cr (VI) nie jest uwalniany. Roztwory mogą być bazowane na chlorkach lub siarczanach

W trzech studiach przypadku, stwierdzono :

- zredukowane lub brak związków chromu sześciowartościowego pozostałego przy przechowywaniu, obsłudze lub w użyciu
- w połączeniu z elektrolitycznym usuwaniem chromu (w postaci wodorotlenków), osad z oczyszczania ścieków zmniejszył się z 20 ton rocznie do 2 ton rocznie w jednym z przypadków, a w innym osiągnięto trzydzieści razy mniej osadu
- o 30% zmniejszone zużycie energii
- żadne chemikalia nie są potrzebne do redukcji metali

- brak środka powierzchniowo czynne nie są wymagane do zapobieżenia tworzeniu się mgły
- Kąpiele galwaniczne mogą być odzyskiwane przy użyciu porowatych tyglii, elektrolizy membranowej lub wymiany jonowej
- zmniejszenie wymogów oczyszczania zanieczyszczeń powietrza.

Zmniejszenie problemów zdrowotnych i środowiskowych dla Cr (III), przejawiające się w wartości powietrza 1 mg / m<sup>3</sup> dla Cr (III) do 0,05 mg / m<sup>3</sup> Cr (VI).

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Problemy zostały zgłoszone w zakładzie w oczyszczania ścieków spowodowane przez czynniki kompleksujące stosowane w roztworach Cr (III). Jednak nie zostało to potwierdzone przy wizytach w terenie lub w studiach przypadku.

#### **Dane operacyjne**

Kolor osadu Cr (VI) jest opisywany jako jasny niebieski, osadu trójwartościowego chlorku różnie jako jasny szary, jasno-żółty lub zgaszony jasny. Te historyczne problemy z różnicami kolorystycznymi depozytów chromu sześciowartościowego i jego odmianami podczas przetwarzania zostały w dużej mierze rozwiązane przez nowe rozwiązania. Te problemy z kolorem i słabym poziomem niezawodności i żywotności roztworu już dawno zostały rozwiązane: ważne jest, aby stosować filtrację węgla i wymianę jonową lub własne procesy oczyszczania roztworu, jak również minimalizację przeniesienia z poprzednich procesów.

Roztwory trójwartościowego chromu zawierające chlorki teoretycznie mogą produkować chlor na anodzie, i stąd AOX w roztworach, który może być wyciągany. W praktyce było to kontrolowane przez 20 lat przez dodanie właściwych środków chemicznych.

Wymaga szkolenia personelu i większej kontroli nad procesem, podobnej do tej wymaganej dla jasnego niklu, który jest używany do poprzednich warstw.

Grubość może być mierzona z wykorzystaniem tego samego sprzętu (np. Couloscope, dyfrakcję rentgenowską).

Wyższa sprawność prądu oznacza większy załadunek stelaży - odnotowano 15% wzrost wydajności.

Niższa gęstość prądu wymaga lżejszego, mniej kosztownego stelażu i okablowania.

Odrzut obniżony z 5 - 10% do 0,5% z powodu lepszej mocy miotania Cr (III), wyższej sprawności prądowej i mniejszej podatności na fale w zasilaniu, redukującej szorstkie warstwy (tj. spalanie na obszarach wysokiej gęstości prądu) i zmniejszonego "wybielania" spowodowanego zakłóceniami galwanicznymi.

#### **Zastosowanie**

Nie może zastąpić chromowania twardego.

Nie może zastąpić niektórych zastosowań odporności na korozję, tak, jak w przypadku kiedy wymaganie CASS jest większe niż 16 h. Trójwartościowy chrom nie pasywuje niepowleczonych powierzchni. Odnotowano niższą odporność na korozję, która może być spowodowana obszarami bez lub z niską grubością niklu.

Gdzie chromowane są puste w środku lub wklęsłe składniki (takie jak rury) należy uważać by uniknąć zapobieżenia korozji po galwanicznej. Obejmuje to szybkie i dokładne płukanie kąpiele kwasowej i prawdopodobnie następnie pasywację w autorskim roztworze organicznym (walidacja na podstawie praktyk z branży na arenie międzynarodowej) lub pasywację lekkim Cr (VI) (to łągodzi niektóre z zalet systemu wolnego od Cr (VI))

Kolor ma odcień lekko żółty w porównaniu bezpośrednio do części powlekaną sześciowartościowym chromem. Znane są przypadki, że było to problemem dla niektórych klientów.

Kolor i odporność na korozję zostały przyjęte do głównych zastosowań handlowych, takich jak Kuchenki, elementy narażone na wysokie temperatury i środki czyszczące z silnymi składnikami ściernymi żrącymi i kwaśnymi.

Było to z powodzeniem stosowane bez utraty zaufania klientów (patrz Sekcję 4.1.2).

#### **Ekonomika**

Jednorazowe koszty obejmują usuwanie starego roztworu chromu sześciowartościowego, zastępowanie ołowiane okładziny kadzi na PVDF i zastąpienie anod z ołowiu / antymonu na węglowe. System wymiany jonowej jest wymagany do kontrolowania zanieczyszczeń metalu, a żywica wymaga zmiany

w około trzyletnich odstępach czasu Chemikalia bazowe są droższe. Są one bardziej niż zrekompensowane przez:

- 30% oszczędności energii
- redukcję wytwarzanych i usuwanych odpadów stałych
- zmniejszenie kosztów oczyszczania ścieków (brak Cr (VI) do zredukowania)
- zmniejszenie monitoringu powietrza
- zmniejszenie monitoringu medycznego personelu
- zmniejszenie procentu odrzutu
- Znaczne zmniejszenie ryzyka pogorszenia stanu zdrowia pracowników.

Jedno studium przypadku opisuje ogólny wzrost zysku brutto rzędu 182 dolarów na przesunięcie 670 m<sup>2</sup> z linii powlekania zawieszkowego (koszty za 1995r. ).

#### **Cel wdrożenia**

Zmniejszone ryzyko dla zdrowia pracowników. Zmniejszenie wymagań dotyczących zdrowia i bezpieczeństwa, jak również wydatków na tłumienie aerozolu, ekstrakcję powietrza, monitorowanie poziomu sześciowartościowego chromu w atmosferze w miejscu pracy, jak również medyczny monitoring pracowników. Generalnie opłacalne.

#### **Przykładowe zakłady**

Townrow (Hi-Tech Plating) Ltd, Sheffield, UK (studium przypadku), Foss Plating, Santa Fe Springs, Kalifornia.

#### **Literatura referencyjna**

[43, SEA, 2001] [108, NEWMOA, 2003, 115, CETS, 2003, 148, HTMLA, 2003]

### **4.9.8.4 Proces powlekania elektrolitycznego siarczanem trójwartościowego chromu**

#### **Opis**

Do dekoracyjnego procesu niklowo-chromowego Proces odbywa się z zastosowaniem siarczanowego elektrolitu przy stężeniu Cr (metal) pomiędzy 6 i 8 g / litr.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszone stężenie Cr w porównaniu z procesami chlorku trójwartościowego chromu (do 20 g / l) i chromu sześciowartościowego (do 450 g / l).

Brak czynników kompleksujących (w przeciwieństwie do procesu chlorku), które mogą powodować problemy w oczyszczalni ścieków.

Oprócz korzyści środowiskowych uzyskiwanych z roztworami chlorku chromu proces ten jest bardziej bezpieczniejszy, ponieważ nie ma produkcji chloru na anodzie..

Roztwór jest mniej agresywny i starcza na dłużej. Problem rozpuszczania żelaza w wewnętrznych pustych w środku części elementów obrabianych jest znacznie zmniejszony.

Niższe drag-out dzięki niskiej lepkości roztworu.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak danych.

#### **Dane operacyjne**

Specjalne nierozpuszczalne anody są używane. Starczą one na znacznie dłużej niż anody grafitowe wykorzystywane do trójwartościowego roztworu chlorku chromu (chloru niszczy grafitowe anody).

Kąpiel pracuje w temperaturze 55 ° C. Odparowywane obniża poziom roztworu w kadzi, a więc jest możliwe dodawanie odzyskanego roztworu. Kiedy przedmioty są powoli wycofywane są dość suche i drag-out jest zmniejszony. Różnica kolorów powłoki chromu sześciowartościowego jest dalej obniżane w porównaniu z kolorem powłok odłożonych z roztworu chlorku.

Moc miotająca jest doskonała: zwiększa ogólną odporność na korozję, w szczególności w miejscach zazwyczaj nie osiągalnych nawet przez powłoki Cr (VI) gdzie rdza najpierw się pojawia. Ponadto, nie

ma "spalanej" łąty , gdy natężenie prądu jest wysokie.

**Zastosowanie**

Technika może mieć zastosowanie do nowych, jak i istniejących zakładów.

**Ekonomika**

Brak danych.

Składniki roztworu są bardzo drogie w porównaniu z tymi z Cr (VI). Koszty te są tylko częściowo niwelowane przez niższe koszty oczyszczania ścieków oraz mniejszej ilości wyprodukowanego osadu. Jednak pozostałe koszty są również niższe (patrz studia przypadków chlorku Cr (III))

**Motywacja wdrożenia**

Co do procesu chlorku chromu (III), patrz Sekcję 4.9.8.3.

**Przykładowe zakłady**

Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italy. Około 12 więcej linii we Włoszech.

**Literatura referencyjna**

[161, Assogalvanica, 2004]

#### **4.9.9 Procesy wolne od Chromu - inne procesy powlekania**

Opcje podane są w tabeli 4.11, poniżej.

Inne substytuty twardego chromowania galwanicznego, takie jak kompozyt nikiel-wolfram-węglík krzemu są nadal w fazie badań. Do konkretnych zastosowań, alternatywą może być bezprądowe powlekanie niklowe [3, CETS, 2002]. Nikiel - wolfram jest używany tylko w galwanizacji szczotkowej w zastosowaniach [113, Austria, 2003].

Twardych chrom można zastąpić w niektórych zastosowaniach przez stopowe WC-Ni (Co) Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, albo przez wysoko prędkościowe tlenowo-paliwowe natryskiwanie lub natryskiwanie plazmowe [121, France, 2003].



Możliwy zamiennik bezchromowy		Uwagi
Powlekanie niklem	Nikiel-wolfram-bor	Wykorzystuje tradycyjne urządzenia galwanizacji i działa podobnie do tradycyjnej kąpieli niklującej; może być bardziej kosztowne niż Cr (VI)
	Nikiel-wolfram-węgiel krzemu	Może zapewnić wyższą wydajność galwanizacji i wyższą sprawność prądu katodowego, może zapewnić lepszą moc miotającą i lepszą odporność na ścieranie, może być bardziej kosztowne niż Cr (VI)
	Cyna-nikiel	Good corrosion resistance in strong acids, breaks down above 320 °C, less wear resistance than Cr(VI)
	Nikiel-żelazo-kobalt	Sprzedawcy deklarują podwójną odporność na zużycie i 2.6 razy większą odporność na korozję w porównaniu z chromem sześciowartościowym; można uzyskać ten sam kolor
	Nikiel-wolfram-kobalt	Nie zawiera chlorku ani silnych środków chelatujących; mogą być wykorzystywane w galwanizacji zawieszkowej i bębnowej, dobra odporność na korozję, z wyjątkiem środowisk morskich, może matowieć; zawiera amoniak
Powlekanie bezniklowe	Cyna-kobalt	Zgłoszone trzy opcje handlowe, z różnymi atrybutami: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Niklowanie; jedynie dekoracyjne</li> <li>• Nikiel ozdobny i stopy niklu; możliwość zastosowania przy powlekanii zawieszkowym; słabo zasadowe</li> <li>• dobry kolor, jasnoniebieski odcień, brak amoniaku; brak fluorków; brak chlorków</li> </ul>
	Kobalt fosfor	Nano-krystaliczny osad daje ekstremalną twardość; regulacja prądu galwanizacji (elektrycznie mediowane odkładanie) wykorzystywana do produkcji nano-krystalicznego osadu.
Bezprądowe	Nikiel: -nikiel-wolfram -niklowo-bor -niklowo-diaament kompozytowe -niklowo-fosforowych -niklowo-politetrafluoroetylen	Prawdopodobnie mniejsza twardość i odporność na ścieranie niż Cr (VI); brak odkładania się na rogach
Inne metody	HVOF ( wysokiej prędkości natlenione paliwo) spraye termiczne	Twardość i odporność na ścieranie podobna do Cr (VI); ograniczone zastosowania bezpośrednie
	Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD)-azotkiem tytanu	Większa twardość niż Cr (VI) z cieńszą powłoką; mniejsza odporność na korozję
	Wspomagane strumieniem jonów PVD	proste; cieńsze powłoki dają takie same właściwości jak inne grubsze powłoki
	Natrysk plazmy- węgiel tytanu	Podłoża z aluminium, stali, stali węglowej, tytanu
	Chemiczne osadzanie oparów	Osadzanie próżniowe, nie ogranicza się do bezpośredniego działania; odporne na kwasy, wysoka szybkość

		osadzania
	implantacja jonów	Jony są wszczepiane - brak grubości; nie bezpośrednie
	Malowanie proszkowe	<i>Metalizacja próżniowa (PVD) - spełnia wymagania testowania OEM przemysłu kołowego łącznie z ASTM B117 i GM4472P i GM9508P i GM9682P i GM6</i>
	Okładzina laserowa	Nie bezpośrednie; powłoka niklowo-węglkowa

**Tabela 4.11: Podsumowanie substytutów bez chromowych dla kąpieli twardego i dekoracyjnego chromu**

**North East Waste Management Officers' Association, US [108, NEWMOA, 2003] Powlekania elektrolityczne stopami Cyna- kobalt**

## **Opis**

Bezchromowa Technika wykorzystywania stopu Sn / Co (CO 5 - 10%) została przetestowana i uruchomiona w liniach produkcyjnych od kilku lat we włoskich instalacjach oraz w Holandii. Technika ta ma dużą zdolność penetracji (może pokrywać bardziej skomplikowane kształty niż chrom sześciowartościowy) i zapewnia wysoką jakość wykończenia. Kolor wykończenia może być nieco ciemniejszy niż otrzymywany przy Cr (VI).

## **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizacja sześciowartościowego chromu.

Uzdatnianie wody płuczającej jest łatwe i skuteczne.

## **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Niektóre cynowo-kobaltowe kąpiele zawierają aminy chelatujące, które powodują problemy z oczyszczaniem ścieków. Jednakże nie dotyczy to wszystkich roztworów.

## **Dane operacyjne**

Kąpiel jest dość niestabilna, ścisła kontrola warunków operacyjnych jest wymagana, w szczególności pH.

Etap pasywacji lekkim Cr (VI) może być potrzebny.

Bębny muszą być wykonane z akrylu.

## **Zastosowanie**

Została zatwierdzona dla niektórych części samochodowych wewnątrz od 1990 przez General Motors.

Nie posiada wysokiej odporności na zużycie.

## **Ekonomia**

Brak danych

## **Motywacja wdrożenia**

Jako wstęp do Sekcji 4.9.

## **Przykładowe zakłady**

Cromotrevigiana Srl, Ponzano Veneto, Włochy. Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Włochy. Brandsma Metaalveredeling B.V., Hilversum Holandia.

## **Literatura referencyjna**

[112, Assogalvanica, 2003] [165, Tempany, 2004] (Komunikacja osobista, Hank de Man, Brandsma Metaalveredeling BV.)

### **4.9.10 Powłoki konwersyjne chromianów.**

Procesy są powszechnie stosowane i opisane w sekcji 2.5.17. Ze względu na siłę sprawczą Dyrektyw ELV and ROHS [98, EC, 2003, 99, EC, 2000], duża ilość pracy jest podejmowana na całym świecie dla opracowania alternatywy dla Cr (VI) Ulepszenia i opcje są systematycznie raportowane. Niektóre raporty wskazują, przyszłość leży w alternatywnych substratach lub alternatywnych systemach powłok, takich jak zastąpienie cynkowania powlekaniami stopami cynku [149, PPT, 2004, 150, Rowan, 2003].

Fosfochromianowanie występuje zarówno z Chromem sześciowartościowym (Cr (VI)) i trójwartościowym (Cr (III)) i jest stosowane w obróbce aluminium przed malowaniem [90, EIPPCB, ] [118, ESTAL, 2003].

#### **4.9.10.1 Chrom sześciowartościowy**

##### **Opis**

Powszechnie stosowana technika, często w połączeniu z cynkowaniem, co omówiono w sekcji 2.5.17. Używane w pasywacji miedzi, mosiądzu i brązu zamiast jasnego zanurzenia, jako że powstaje mniej oparów. Jest również stosowana do magnezu i jego stopów.

Jest ona powszechnie stosowana przed nałożeniem powłoki właściwej, chociaż niskie roztwory Cr (VI) są dostępne, jak również alternatywy opisane w sekcji 4.9.10.2 i 4.9.10.3

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Niskie roztwory Cr (VI) redukują negatywne skutki.

Roztwory Cr (VI) pracują w niższych stężeniach i temperaturach niż niektóre z alternatyw.

Cr (VI) może być z łatwością zredukowany i wytrąca się w typowej oczyszczalni ścieków.

#### **Dane operacyjne**

Łatwość użycia.

#### **Zastosowanie**

#### **Ekonomika**

Bardzo tanie.

#### **Cel wdrożenia**

Koszt, łatwość obsługi oraz odporność na korozję.

### **4.9.10.2 Procesy konwersji trójwartościowego chromu**

#### **Opis**

Pasywacja trójwartościowym chromem jest opisana w sekcji 2.5.17. Mechanizm ochronny powłok konwersyjnych trójwartościowego chromu nie jest jeszcze w pełni poznany. Ich zachowanie zdaje się wskazywać, że ochrona wynika głównie ze względu na barierę fizyczną powłoki samej w sobie, ponieważ powłoka nie jest wrażliwa na wszelkie późniejsze szoki termiczne. Jak widać w tabeli 4.10, nie ma emisji trójwartościowego chromu z elementów obrabianych gdzie jest ona wykorzystywana.

W niektórych przypadkach, co najmniej, działanie Cr (III) jest katalizowane lub wspomagane przez inne metale, takie jak kobalt. Niektóre powłoki konwersyjne na bazie Cr (III) mają wyższą wydajność i mogą się równać normalnym powłokom konwersyjnym Cr (VI), gdy są użyte przy galwanizacji stopami i / lub dodatkowych powłokach, patrz sekcje 2.5.11, 2.5.17 oraz dla nowych technik, Rozdział 6.3.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Brak wykorzystania i emisji sześciowartościowego chromu

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Mogą obejmować wykorzystanie i uwalnianie innych metali takich jak kobalt.

Działa przy dziesięciokrotnie większym stężeniu warstw konwersji Cr (VI), wymagającym większej uwagi w celu minimalizacji drag-out a może nawet i więcej oczyszczania ścieków.

Wymaga podgrzewanych roztworów z większym nakładem energii.

#### **Zastosowanie**

Ochrona przed korozją, osiągalna przy tych procesach jest obecnie ograniczona do poziomu ochrony zapewnianej przez równoważne jasne niebieskie i żółte wykończenia opalizujące osiągnięte za pomocą sześciowartościowego chromu. Chociaż trójwartościowy chrom może obecnie przekroczyć równowartość wydajności chromu sześciowartościowego dla tych kolorów, nie są one w stanie zastąpić brązowych, oliwkowych i czarnych wykończeń. Ich odporność na korozję jest rozszerzona, aby dorównać lub przekroczyć wydajność Cr (VI), poprzez zastosowanie dodatkowych powłok, patrz Sekcję 2.5.11 i Rozdział 2.5.17.

#### **Ekonomika**

Oszczędności w formie zmniejszonych kosztów oczyszczania ścieków oraz zarządzania bezpieczeństwem i higieną w tym oczyszczania wyekstrahowanego powietrza.

#### **Cel wdrożenia**

Dyrektywy ELV i ROHS.

Zmniejsza także wymagania dotyczące zdrowia i bezpieczeństwa, jak również wydatki na tłumienie aerozolu, ekstrakcję powietrza, monitorowanie poziomu sześciowartościowego chromu w atmosferze w miejscu pracy

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] (Komunikacja osobista, Berthold Sessler, CETS) [98, EC, 2003, 99, EC, 2000].

### **4.9.10.3 Bezchromowe procesy konwersji**

#### **Opis**

Bezchromowe procesy są oparte na obróbce przy pomocy roztworu kompozytowego organicznego cyrkonu i fluorku, obróbce za pomocą fluorku tytanu lub obróbce wykorzystującej organiczne pochodne krzemu (silany). Mogą one wymagać kolejnej warstwy polimerowej, takiej jak elektroforetycznego lakieru w celu osiągnięcia wymaganej odporności na korozję, patrz Sekcję 2.5.11. Są metody barwienia na czarno, które muszą być uzupełniane przez uszczelnienia lub pokrycia zewnętrzne dla wyglądu i właściwości antykorozyjnych

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizacja emisji sześciowartościowego chromu.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Alternatywy oparte na MSDS mogą być tak toksyczne jak Cr (VI).

#### **Zastosowanie**

Bezchromowe roztwory na rynku nie są jeszcze w pełni w stanie zapewnić cynkowego ekwiwalentu ochrony przed korozją dla chromianowych powłok konwersyjnych. Te nowe procesy nadal mają pewne ograniczenia w odniesieniu do poziomu ochrony przed korozją i wymaganej zdolności wiązania z wszelkimi późniejszymi warstwami polimerowymi stosowanymi dla celów funkcjonalnych i / lub dekoracyjnych. Istnieją wolne od chromu roztwory, w porównaniu z chromowymi powlekającymi roztworami konwersyjnymi, dla aluminium

#### **Cel wdrożenia**

Jak w przypadku sekcji 4.9.6.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] [76, BSTSA, , 104, UBA, 2003] (Osobista komunikacja, Johannes Lusser, ESTAL) [152, ESTAL, 2004] Specyfikacje techniczne dla obróbki powierzchniowej aluminium : QUALICOAT.

### **4.9.11 Anodowanie kwasem chromowym**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 2.5.13.

#### **Zastosowanie**

Używane głównie przed powłoką proszkową, ale również w przemyśle lotniczym, elektronice i innych specjalistycznych zastosowaniach, jako że pozostałości powodują brak korozji przy aluminium lub substratach stopowych.

#### **Literatura referencyjna**

[90, EIPPCB, ]

### **4.9.12 Fosfochromowanie (fosforanowanie z chromem)**

#### **Opis**

Uszczelniacze i wykończenia fosfochromowania mogą zawierać sześciowartościowy chrom. Procesy Fosfo-chromowania dla aluminium wytwarzają warstwy zawierające trójwartościowy chrom i fosforany. Wiele z nich można zastąpić systemami bez CrVI. Przykłady systemów opartych na silanach , cyrkonie i i tytanie.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizacja Cr (VI) , a przez to emisji do powietrza i wody.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Niektóre z alternatyw mogą być tak toksyczne jak Cr (VI), (zgodnie z kartami charakterystyki materiałów).

#### **Cel wdrożenia**

Dyrektywy medycyny pracy, ELV i REE.

#### **Literatura referencyjna**

[71, BSTSA, , ESTAL, 2004 #152] [98, EC, 2003, 99, EC, 2000]

### **4.9.13 Zastępowanie mechanicznym polerowaniem**

#### **Opis**

Miedziowanie kwaśne posiada doskonałą zdolność niwelacji. Może być czasami używane do zastąpienia procesów polerowania.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Redukcja lub eliminacja kurzu i hałasu z procesów mechanicznych.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększone wymagania oczyszczania ścieków.

#### **Dane operacyjne**

Specyfikacje podstawowej chropowatości i niezbędnej grubości warstwy nie zostały podane.

#### **Zastosowanie**

Nadaje się do elementów obrabianych przed dekoracyjnym niklowaniem i miedziowaniem.

#### **Ekonomia**

Inwestycje w polerowanie są zastępowane inwestycją w obróbkę miedziowania kwaśnego

#### **Cel wdrożenia**

Uproszczone wymogi zdrowia i bezpieczeństwa.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 113, Austria, 2003].

### **4.9.14 Substytucja i wybory dotyczące odtłuszczania**

#### **4.9.14.1 Mechaniczne czyszczenie wstępne - odwirowywanie**

##### **Opis**

Nadmiar oleju i smaru można usunąć mechanicznie, czyli przez odwirowanie lub nożem powietrznym (patrz Sekcję 2.3.5 alternatywy) przed innymi formami odtłuszczania, takimi jak chemiczne lub rozpuszczalnikowy.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Przedłuża żywotność roztworów odtłuszczania. Oszczędności substancji chemicznych i innych nakładów na odtłuszczanie.

Redukcja wytwarzanych odpadów.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie energii elektrycznej przy odwirowaniu, i innych mechanicznych technikach.

##### **Dane operacyjne**

Większość osadów oleju na drobnych elementach można usunąć za pomocą siły odśrodkowej, pod warunkiem, że składniki są odporne na obciążenia mechaniczne bez zniekształceń, np. wkręty, śruby, nakrętki i gwoździe. W większości przypadków usuwany olej można poddać recyklingowi po filtracji. Czyszczenie jest często ulepszane przez podgrzewanie składników, aby zmniejszyć lepkość oleju.

Przedmioty mogą zostać zniszczone a powierzchnie do dekoracyjnego wykończenia uszkodzone.

##### **Zastosowanie**

Większość małych komponentów olejowanych zazwyczaj jest poddawane obróbce bębnowej.

Energia użyta do nagrzewania elementów przed wirowaniem.

##### **Cel wdrożenia**

Zmniejszona późniejsza obróbka odtłuszczająca, redukująca odtłuszczające substancje chemiczne, zużycie energii, oraz poprawiająca jakość.

##### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002]

#### **4.9.14.2 Odtłuszczanie rozpuszczalnikowe**

##### **Opis**

Patrz Sekcja 2.3.3.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Niskie zużycie ciepła.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Ze względu na klasyfikację niektórych CHC jako potencjalnie rakotwórczych materiałów, ich potencjał szkodliwości dla zasobów wodnych i problemy z emisjami do powietrza, ich wykorzystanie jest ściśle regulowane (patrz Siły napędowe dla realizacji, poniżej). Alternatywne rozpuszczalniki są łatwopalne.

Stosowanie i kontrola tej techniki może być omówiona w BREF dotyczącym powierzchniowej obróbki z wykorzystaniem rozpuszczalników.

##### **Dane operacyjne**

Dobra skuteczność czyszczenia, szybkie schnięcie.

##### **Zastosowanie**

Niemal powszechnie stosowana, patrz Sekcję 2.3.3

#### **Cel wdrożenia**

Służy do prac o wysokiej specyfikacji, np. niektóre rakiety kosmiczne lub wojskowe. Stosowane tam, gdzie zabiegi na bazie wody mogą uszkodzić obrabianą powierzchnię .

#### **Przykładowe zakłady**

Były powszechnie stosowane.

#### **Literatura referencyjna**

[90, EIPPCB, ] [12, PARCOM, 1992, 93, EC, 2000, 96, EC, 2003, 97, EC, 1999] [165, Tempany, 2004]

#### **4.9.14.3 Odtłuszczenie wodne chemiczne (namaczanie)**

##### **Opis**

Ten rozdział odnosi się do bez cyjankowego odtłuszczenia wodnego, patrz Sekcję 2.3. Środki czyszczące mogą mieć różną siłę pH , rodzaje substancji powierzchniowo czynnych i stężenie, w zależności od wejściowego obciążenia oleju / smaru, obrabianego podłoża i wymagań kolejnych procesów.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wykorzystane kwasy i zasady są proste i łatwe do oczyszczania w typowych oczyszczalniach ścieków, chyba że są obecne silne środki chelatujące (patrz EDTA, Sekcja 4.9.1 i oczyszczanie ścieków, Sekcja 4.16.8).

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zbiorniki procesowe działają przy 40 - 90 ° C i mogą wymagać ekstrakcji oparów w celu usunięcia pary wodnej i alkalicznych lub kwaśnych oparów.

Metale mogą zostać usunięte z powierzchni podłoża (w tym pierwiastki śladowe, takie jak ołów, w niektórych stalach.) Mogą one być oddzielone po regulacji pH.

Stosowane roztwory kwaśne lub zasadowe są często przetwarzane oddzielnie, jako że generują dużą różnicę pH, z którą mogą nie poradzić sobie oczyszczalnie ścieków ciągłego przepływu.

Obecne środki powierzchniowo czynne nie są zwykle eliminowane przez typowe oczyszczalnie ścieków. Roztwory czyszczące mogą wymagać odseparowania od innych ścieków procesowych, aby uniknąć interferencji nadmiaru środków powierzchniowo czynnych z oczyszczalnią ścieków.

Konserwacja może przedłużyć żywotność kąpielni, patrz Sekcję 4.11.13

##### **Dane operacyjne**

Krótką żywotność roztworu procesowego, w zależności od przepustowości i ilości usuwanego oleju i smaru.

##### **Zastosowanie**

Systemy odtłuszczenia na bazie wody oferują dobrze sprawdzone alternatywy dla systemów rozpuszczalnikowych w prawie wszystkich przypadkach.

Procesy czyszczące dla cynku i aluminium muszą mieć neutralne lub bliskie neutralnego pH .

Emulgujące roztwory odtłuszczenia charakteryzują się lepszą wydajnością odtłuszczenia ale są trudniejsze w regeneracji niż systemy niestabilnej emulsji (słabej emulsji). Możliwość zastosowania mogą wymagać określenia w każdym z przypadków.

##### **Cel wdrożenia**

Zdrowie i bezpieczeństwo, zastępowanie rozpuszczalników w miejscu pracy.

##### **Przykładowe zakłady**

Szerokie zastosowanie na całym świecie.

##### **Literatura referencyjna**

[IHOBE, 1997 #6; UBA, 2003 #104, CETS, 2002 #3[124, Niemcy, 2003]

#### **4.9.14.4 Odtłuszczenie słabo emulgujące**

##### **Opis**

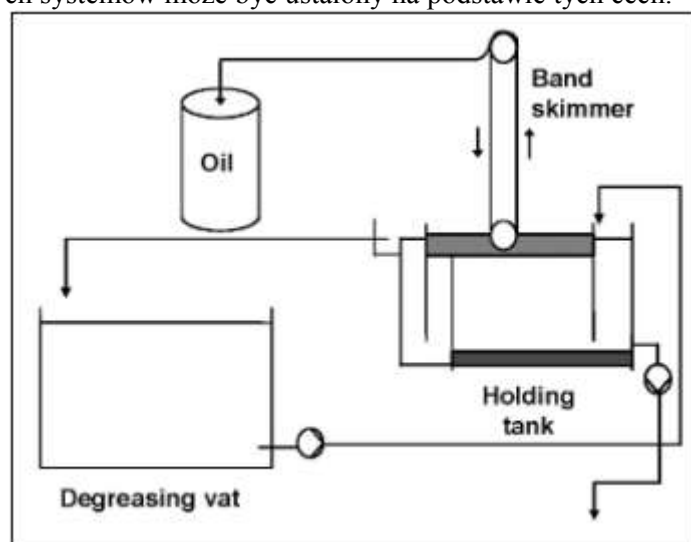
Jest to odmiana wodnego odtłuszczenia chemicznego przy użyciu łatwiejszego w utrzymaniu roztworu. Środki powierzchniowo czynne stosowane w słabo emulgujących roztworach odtłuszczających są opracowywane chemicznie więc nie tworzą stabilnej emulsji z usuniętymi olejami i smarami. Zbiorniki odtłuszczenia są opróżniane do zbiornika przechowywania (zwykle dla grupy zbiorników odtłuszczenia) w celu usunięcia pływających olejów i osadów. Słabo emulgujący system odtłuszczający rozdziela się samoistnie, więc proste mechaniczne systemy (cedzidła) mogą być stosowane do usuwania oleju. Dzięki ciągłemu usuwaniu zanieczyszczeń poprzez zbiornik

zatrzymujący i zwrot oczyszczonych roztworów odtłuszczających do kąpeli została osiągnięta wysoka żywotność robocza.

Słabo emulgujące systemy odtłuszczające oferują więc kompromis pomiędzy tymi dwoma wymaganiami dla systemów odtłuszczających:

- mniejsza (ale nadal wystarczająco wysoka) wydajność chłonności oleju - niż silnie emulgujących kąpeli odtłuszczających;
- mogą być znacznie łatwiej regenerowane i używane ponownie.

Typ wykorzystywanych systemów może być ustalony na podstawie tych cech.



**Rysunek 4.21: Słabo emulgujące systemy odtłuszczające ze zbiornikiem zatrzymującym do czyszczenia**

[104, UBA, 2003]

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizacja zużycia chemikaliów i mocy podczas czyszczeniu.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Mały dodatkowy pobór mocy wymagany do pompowania i odzysku oleju.

#### **Dane operacyjne**

Zaletą systemu słabo emulgującego polega na tym, że roztwór jest stale odświeżany poprzez usuwanie oleju.

Słabo emulgujące systemy odtłuszczające mogą opuścić film smaru / oleju na panelach bębnow - zwłaszcza z pierwszej kąpeli. Ten film może być przenoszony przez wszystkie zbiorniki w zakładzie. Film smaru / oleju z czyszczenia słabo emulgującego może zablokować żywice jono-wymienne i membrany dla procesów membranowych jeżeli są one wykorzystywane do obiegowego płukania w zakładzie. Efekty te nie występują ze stabilnymi emulsjami

#### **Zastosowanie**

Liczne przypadki są znane w praktyce, gdzie konwersja do słabo emulgujących systemów odtłuszczających zapewniła zadowalające czyszczenie.

Przedmioty z silnie przylegającymi zanieczyszczeniami lub bardzo lepкими olejami lub smarami na powierzchni nie mogą być czyszczone za pomocą słabo emulgujących systemów.

Silnie emulgujące systemy mają większe możliwości odtłuszczania ale są trudniejsze do regeneracji. Wskazane jest, aby określić stosowność dla każdego przypadku indywidualnie.

#### **Ekonomia**

Inwestycje w tego typu zakładzie: mogą być wysokie szczególnie jeśli są przyjmowane w połączeniu z opcjami konserwacji w sekcji 4.11.13. Kompleksowa inwestycja jest potencjalnie efektywna kosztowo jedynie jeżeli linia technologiczna i zastosowane ilości oleju i smarów są duże.

· band skimmer – cedzidło pasowe; holding tank – zbiornik podtrzymujący; degreasing vat – kadź odtłuszczająca



#### **Cel wdrożenia**

Poprawiona kontrola wyjściowa procesu.

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003], [118, ESTAL, 2003], [113, Austria, 2003].

#### **4.9.14.5 Biologiczne odtłuszczanie**

Chociaż często określana jest jako technika zastępcza, jest to technika konserwacji słabych alkalicznych kąpieli odtłuszczających, poprawiająca ich krótką żywotność przez stałą regenerację obejściową. Jest to w pełni opisane w sekcji 4.11.13.4

#### **4.9.14.6 Suchy lód**

##### **Opis**

Patrz Sekcja 2.3.5.3

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Usuwanie oleju, smaru i cząsteczek, farb itp. bez stosowania rozpuszczalników.

Suche odpady zawierające usunięte komponenty.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Hałas i energia przy formowaniu i napędzaniu granulek suchego lodu.

##### **Dane operacyjne**

Patrz Sekcja 2.3.

##### **Zastosowanie**

Metoda ta stosowana jest głównie do czyszczenia form prasujących i innych specjalnych części. W szczególnych przypadkach jest ona wykorzystywana do usuwania powłok (organicznych i metalicznych).

##### **Cel wdrożenia**

Usuwanie farby bez rozpuszczalników oraz emisji rozpuszczalników.

##### **Literatura referencyjna**

[116, Czechy, 2003]; CETTS, 2003 #115]

#### **4.9.14.7 Czyszczenie ultradźwiękowe**

##### **Opis**

Mycie ultradźwiękowe wykorzystuje fale dźwiękowe o wysokiej częstotliwości w celu poprawy skuteczności czyszczenia wodnych pół-wodnych i rozpuszczalnikowych substancji czyszczących. Poprzez tworzenie stref wysokiego i niskiego ciśnienia w cieczy, fale dźwiękowe tworzą mikroskopijne pęcherzyki próżniowe, implodujące gdy fala dźwiękowa przemieszcza się i następują w strefie zmiany ciśnienia z ujemnego na dodatnie: nazywamy ten proces kawitacją. Kiedy ma to miejsce na powierzchni przeznaczony do oczyszczania, cykle ciśnieniowe prowadzą do lokalnych uderzeń, w wyniku mechanicznego działania na powierzchni. W teorii generowane są zlokalizowane naciski rzędu > 1000 bar usuwając tłuszcz i brud.

Środki czyszczące czynią ten proces opłacalnym w roztworach wodnych.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Bardziej skuteczne oczyszczanie z wykorzystaniem mniej niebezpiecznych substancji chemicznych, gdy wykorzystywane są roztwory wodne.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Ścieki mogą zawierać fosforany, środki powierzchniowo czynne, pasty polerskie i metali w niej zawarte (miedź i cynk).

Powoduje wysokie zakłócenia o wysokiej częstotliwości, który mogą być powyżej 85dB.

Zgłoszono zużycie energii rzędu 10 W na litr.

Systemy rozpuszczalnikowe zawierają lotne rozpuszczalniki organiczne.

##### **Dane operacyjne**

Zalety procesu: powierzchnia, która ma być czysta nie jest atakowana; dobra efektywność odtłuszczania i krótki czas działania. Nadaje się do czyszczenia o wysokich specyfikacjach.

Chemicznie efektywne środki czyszczące i wyższe temperatury przyspieszają proces. Środki czyszczące mogą być:

- zasadowe (pH 8 – 14) chociaż > pH10 może atakować niektóre substraty, takie jak aluminium, cynk)
- neutralne (pH 7 - 9,5) są stosowane do usuwania zanieczyszczeń
- kwaśne (pH 2 – 6). Usuwiają oleje i tłuszcze, chociaż nie tak dobrze jak czynniki alkaliczne. Są one używane do czyszczenia powierzchni utlenionych.

Rozpuszczalniki organiczne mają dobre właściwości usuwania past i mają tę zaletę, że szybko schną. Są one kosztowne i bardziej toksyczne niż roztwory wodne.

Możliwy brak równowagi przetworników może spowodować strefy uderzeniowe fal i martwe strefy, dając nierówne czyszczenie.

Części mogą spadać ze stelażu z powodu wibracji.

#### **Zastosowanie**

Powszechnie stosowane. Nie atakuje powierzchni przeznaczonych do oczyszczenia (takich jak miedź, cynk).

#### **Ekonomia**

Koszt instalacji w automatycznej linii powlekania elektrolitycznego z wykorzystaniem tego systemu wynosi około 80000 EUR (2004).

#### **Cel wdrożenia**

Szeroka stosowalność i wysoka jakość czyszczenia.

#### **Przykładowe zakłady**

Co najmniej dwie instalacje w Portugalii.

Instalacja: 250 litrów, wykorzystuje wodną kąpiel odtłuszczająca bez krzemianów i o neutralnym pH, usuwa pastę polerską:

- temperatura robocza: 60 °C
- czas trwania kąpeli: 1 tydzień
- moc ultradźwięków: 1200 W.

Zakład B:

- temperatura robocza kąpeli: 55 - 60 °C (ogrzewanie za pomocą środków elektrycznych)
- żywotność roztworu kąpeli: 90 dni
- zużycie: 50 kg procesowych substancji chemicznych na miesiąc
- Wady procesu: koszt sprzętu.

#### **Literatura referencyjna**

(Osobista korespondencja. S Gomes, Instituto do Ambiente, Portugalia) [159, TWG, 2004] Patrz załącznik 8.8

### **4.9.14.8 Elektrolityczne czyszczenie z wykorzystaniem kontroli pH**

#### **Opis**

Elektroliza w roztworze odtłuszczającym służy do usuwania smarów i brudu przed operacją powlekania (patrz sekcje 2.3.8 i 2.9.3.1). Roztwór odtłuszczającym jest stale monitorowany za pomocą pH do pomiaru jego efektywności i do kontroli dodawania nowego roztworu.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Minimalizuje wykorzystanie roztworu odtłuszczającego i ilości roztworu odpadowego wymagającego oczyszczania.

Zmniejsza objętość ścieków i osadów z oczyszczalni ścieków.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Produkcja mieszanki wybuchowej gazów (O<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>).

#### **Dane operacyjne**

Proces redukuje zanieczyszczenia roztworów galwanicznych i przyczynia się do mniejszej ilości odrzutów gotowego produktu.

#### **Zastosowanie**

Nowe i istniejące zakłady przed sekcjami procesu powlekania.

#### **Ekonomika**

Orientacyjne koszty dla dużych instalacji wykorzystujących spirale to inwestycja początkowa w wysokości > 0,8 EUR/ t wraz z kosztami operacyjnymi w wysokości 0,015 - 0,8 EUR / t zainstalowaną.

#### **Cel wdrożenia**

Jakość i efektywność procesu.

#### **Przykładowe zakłady**

Wiele zakładów powlekających wykorzystujących spirale.

#### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.9.14.9 Wysokowydajne systemy odtłuszczające**

#### **Opis**

Dla uzyskania wysokiej jakości czyszczenia, stosowane są systemy wodne, które mogą być uzupełniane przez działania elektrolityczne. Wysokiej jakości czyszczenie jest niezbędne przy wykorzystaniu nowoczesnych roztworów procesowych, takich jak kwaśny cynk itp.

W przypadku silnie zaolejonych części, wielostopniowe odtłuszczanie może być korzystne. Dla pierwszego etapu jest stosowane wstępne odtłuszczanie gorącą wodą lub niestabilnym emulgującym roztworem czyszczącym (patrz Sekcję 4.9.14.4). Dla drugiego etapu, stosowany jest silniej emulgującego roztworu. Również połączenie dwóch dowolnych kąpieli odtłuszczających w sekwencji przy wykorzystaniu drugiej czystszej kąpeli używanej w celu uzupełniania lub wymiany pierwszej, brudniej przedłuża żywotność roztworów odtłuszczających znacznie. Również połączenie dwóch dowolnych kąpieli odtłuszczających w sekwencji przy wykorzystaniu drugiej czystszej kąpeli używanej w celu uzupełniania lub wymiany pierwszej, brudniej znacznie przedłuża żywotność roztworów odtłuszczających .

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Przedłużanie żywotności roztworów odtłuszczających Zmniejszenie przerobu.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie energii w systemach o wyższej temperaturze.

#### **Ekonomika**

W zależności od sytuacji.

#### **Cel wdrożenia**

Poprawa jakości elementów obrabianych lub podłoża do dalszego przetwarzania.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]

### **4.9.15 Inne techniki odtłuszczające**

#### **Opis**

Wiele alternatyw wspomniano w punkcie 2.3, takich jak:

- noże powietrzne i rolki: dla blach, płaskich elementów tłoczonych i drutu, większość oleju może być usunięte przez przepuszczenie przez przegrodę, w formie mechanicznej ( rolka magła) lub noża powietrznego
- odtłuszczanie cyjankiem: uważane za przestarzałe
- gorąca woda: gorącą wodą (80 - 90 ° C) bez użycia środków chemicznych można usunąć większość oleju i smaru. Metoda ta stosowana jest głównie w przemyśle samochodowym

podczas czyszczenia tłoczonych blach stalowych. Korzystanie ze strumienia wody pod wysokim ciśnieniem poprawia efekt.

- ręczne wycieranie: duże i / lub wysokiej wartości komponenty można czyścić ręcznie przy wykorzystaniu materiałów lub papierowych wycieraczek.

Niektóre z nich są nowszymi technikami (np. noże powietrzne, suchy lód) i nie są powszechnie stosowane. Wycieranie ręczne jest stosowane do konkretnych zastosowań, np. dla komponentów wysokiej wartości.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Przedłuża żywotność roztworów odtłuszczania.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Wycieranie ręczne może produkować duże ilości odpadów, takich jak wycieraczki papierowe i rozpuszczalniki. Ponadto, stosowanie rozpuszczalników jest słabo kontrolowane.

#### **Zastosowanie**

Zależy od wielkości i rodzaju elementów: patrz opis powyżej.

#### **Cel wdrożenia**

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 112, Assogalvanica, 2003] [90, EIPPCB, , 129, Hiszpania, 2003]

### **4.9.16 Zastępowanie alternatywnymi procesami**

#### **Opis**

Produkcja przemysłowa dąży w kierunku standardów wydajności, takich osiągnięta odporność na korozję. Jest to jest katalizowane, gdy wykorzystanie tradycyjnych powłok (np. pasywacji cynku i chromu sześciowartościowego) jest kwestionowane przez wdrażane ostatnio dyrektywy dotyczące ograniczenia ilości chromu sześciowartościowego w produktach końcowych. Ta zmiana jest wyzwaniem dla tradycyjnych specyfikacji.

Aby osiągnąć współczesne wysokie standardy dla zapobiegania korozji, wielowarstwowe systemy są coraz częściej wykorzystywane. Pozwala to operatorowi na zaoferowanie alternatywnych systemów dla klientów, osiągających te same kryteria skuteczności oraz potencjał odejścia od procesów zanieczyszczających. Na przykład:

- Nikiel dla niektórych zastosowań twardego chromu
- stopy cynku w miejsce pasywacji chromem i cynkiem, w połączeniu z organicznymi lakierami stosowanymi przez zanurzenie lub elektropowlekanie
- elektropowlekanie w połączeniu z fosforanowaniem (patrz BREF dotyczący rozpuszczalników [90, EIPPCB, ]).

Uwaga: Jako przykład substytucja została już powszechnie osiągnięta dla powlekania elektrolitycznego kadmem jako że przepisy dotyczące obrotu i stosowania wymagały zmian wielu specyfikacji dotyczących wykorzystania alternatywnych metod obróbki powierzchniowej.

#### **Alternatywne procesy nie objęte zakresem tego dokumentu**

Metale mogą być nakładane metodami fizycznymi, takimi jak faza osadzania oparów. Nie są one objęte zakresem tego dokumentu. Jednakże przedsiębiorca może rozważyć je jako opcję czystej technologii, jak określono w dyrektywie IPPC, w załączniku IV. Podczas gdy takie techniki są "czystymi technologiami" w momencie użytkowania, mogą one wywoływać pewne Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska, takie jak wyższe zużycie energii. Przykładami takich technik są:

- faza depozycji oparów aluminium na plastiku dla reflektorów oświetleniowych samochodów
- faza depozycji oparów chromu jako dekoracyjne wykończenie, takie jak armatura łazienkowa. Twardy chrom można zastąpić w niektórych zastosowaniach przez stopowe WC-Ni(Co)Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lub

przez wysokiej prędkościowe natryskiwanie tlenowo-paliwowe lub natryskiwanie plazmowe. Departament Obrony USA finansuje badania dotyczące alternatyw dla konwersyjnych powłok chromowych , USEPA również zbadało zastąpienie chromianowych powłok konwersyjnych na aluminium i cynku.

**Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie toksycznych emisji .

**Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Do rozważenia dla każdej z aplikacji.

**Dane operacyjne**

Do określenia dla każdej z aplikacji.

**Zastosowanie**

Do określenia dla każdej z aplikacji.

Mogą być ograniczone przez istniejące specyfikacje.

**Ekonomika**

Do określenia dla każdej z aplikacji.

Ogólnie rzecz biorąc, regulacja masowych sektorów klientów będzie powodować odejście od tradycyjnych standardów obróbki powierzchni.

**Cel wdrożenia**

Regulacje dotyczące zdrowia, bezpieczeństwa i produktu , takie jak dyrektywy dotyczące motoryzacji i elektroniki.

**Literatura referencyjna**

[68, USEPA, 2003, 106, NCMS, 2003] [94, EC, 1999, 96, EC, 2003, 98, EC, 2003, 99, EC, 2000] [30, EC, 2003] [121, France, 2003] [106, NCMS, 2003] [66, PPRC, 2003, 68, USEPA, 2003]

**4.10 Typowe techniki obróbki wody i roztworów wodnych: oczyszczanie wody podawanej, płuczającej i ścieków oraz odzysk materiałów i roztworów procesowych**

Wiele technik może być stosowane dla wody i roztworów wodnych, w celu:

- usuwania niechcianych materiałów, np. poprzez:
  - oczyszczanie doprowadzanej wody do płukania
  - recykling wody płuczającej
  - usuwanie produktów powstałych w wyniku rozkładu lub pozostałości metali z roztworów procesowych
  - oczyszczanie ścieków przed odprowadzeniem
- usuwanie wody w celu koncentracji materiałów, np. w celu odzyskania drag-out , odzyskiwania materiałów ze ścieków

Tabela 4.12 wymienia sekcje, które omawiają stosowanie technik oczyszczania.

Sekcja	Przedmiot lub techniki
4.4.5.1	Zaopatrzenie w wodę, przetwarzania i recyklingu / ponownego wykorzystania
4.7	Techniki płukania oraz odzysk drag - out
4.7.8	Regeneracja i ponowne zastosowanie /recycling wód płuczających

4.7.11	Zwiększenie zakresu drag-out i zamykanie pętli
4.7.12	Łączenia technik i montaż całego podejścia
4.11	Konserwacja roztworu procesowego
4.11.13	Konserwacja roztworu odtłuszczającego
4.11.14	Wytrawianie
4.12	Odzysk metali procesowych
4.16	Techniki redukcji emisji ścieków
4.16.12	Techniki braku odprowadzania

**Tabela 4.12: Sekcje omawiające stosowanie technik obróbki**

Listę aktualnych powszechnie stosowanych technik pojedynczo lub w połączeniu, w celu osiągnięcia różnych celów przedstawiono w tabeli 4.13.

Tabela 4.14 w sekcji 4.11 wymienia popularne roztwory procesowe, ich zanieczyszczenia i techniki ich oczyszczania.

Technika	Zastosowanie: odwołania do sekcji z przykładami zastosowań (Kluczowe opisów procesów oznaczone są *)	Ograniczenia	Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska
Filtrowanie	Szeroko zastosowane do: <ul style="list-style-type: none"> <li>Przychodzące dostawy wody (4.4.5.1)</li> <li>Konserwacja roztworu procesowego (4.11.1*)</li> <li>Oczyszczanie ścieków (4.16.10).</li> </ul>	Ogranicza się do usuwania ciał stałych z wyjątkiem gdy jest stosowany w połączeniu z techniką absorpcyjną.	Tworzenie odpadów stałych, stosowane środki filtracji, itp. Energia zużywana na pompowanie.
Techniki absorpcyjne	Węgiel aktywowany do usuwania organicznych produkty rozkładu tworzy roztwory (4.11.6*). Granulat polipropylenowego filcu, lub inne media lipofilowe są wykorzystywane do pochłaniania oleju w obudowie stosowanego filtra lub liny, odzieży itp. (4.11.13.2*). Filtracja polimerów stosowana jest do selektywnego wiązania metali docelowych.	Węgiel aktywny może bez wyjątku usuwać aktywne dodatki organiczne.	Tworzenie odpadów stałych, środki absorpcji itp. Energia zużywana na pompowanie.
Krystalizacja	Niektóre kąpiele wytrawiania lub trawienia o stosunkowo wysokim stężeniu, gdzie usuwane są metale kontrolne, a odzysk może przynieść korzyści np.: miedź z roztworów nadtlenu kwasu siarkowego. Usuwanie węglanów do utrzymania alkalicznych i cyjanek rozwiązania powlekania (4.11.4*). Również dla galwanizacji kwaśnej oraz wytrawiacza aluminiowego (4.11.5*)	Patrz zastosowanie.	Energia zużywana na chłodzenie i pompowanie.
Parowanie atmosferyczne: naturalne i wspomagane (odparowniki, itp.)	Stosowany do koncentrowania roztworów procesowych lub płukanek. (4.7.2, 4.7.11.2*, 4.7.11.3*) W niektórych przypadkach, destylat może być ponownie zastosowany w płukaniu w procesie. Destylat może łączyć spray z procesu (tak jak w galwanizacji Cr(VI)).	W niektórych aplikacjach istnieje ryzyko nadmiernej koncentracji i zanieczyszczenia parownika z powodu wysalania. Powierzchniowo czynne mogą powodować problemy z pienieniem się Niektóre składniki kąpieli może ulec degradacji lub utlenieniu pod wpływem ciepła. Napowietrzanie może spowodować nagromadzenie węglanów. Wyniki odzyskiwania różnią się w zależności od zmieniających się procesów i warunków strumienia powietrza.	Kiedy strumień wkładu i / lub strumień powietrza muszą być ogrzewane, atmosferyczne parowniki mają wysokie zużycie energii. Odprowadzane powietrze może zawierać niebezpieczne substancje. Jeśli destylat procesowy zniewoli spray procesowy i nie wróci on do roztworu, może wymagać uzdatniania.

Odparowanie próżniowe	<p>Stosowany do koncentrowania roztworów procesowych lub wody płucznej (4.16.12.1.1*) gdzie:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• zanieczyszczenie powietrza jest potencjalnym problem</li> <li>• konieczne są stosunkowo niskie temperatury parowania, aby uniknąć problemów z roztworami wrażliwymi na temperaturę oraz/ lub utlenianie</li> <li>• roztwory cyjanku alkalicznego, które się nagromadzają węglany łatwo</li> <li>• koszty energii parowania atmosferycznego są wysokie. Produkują wysokiej jakości koncentrat, który może być ponownie stosowany, recyklingowy lub jest obrabiany jako odpady.</li> </ul>	<p>Wysoki koszt kapitałowy. Specyficzny dla aplikacji potencjał do ograniczeń zanieczyszczenia i separacji.</p>	<p>Okresowe strumienie odpadów tworzą czystkę jeśli zaistnieje zanieczyszczenie. Niektóre skoncentrowane odpady mogą być trudne do usunięcia jeśli nie zostaną poddane recyklingowi lub ponownie użyte.</p>
-----------------------	--	---	---

Technika	Zastosowanie: odwołania do sekcji z przykładami zastosowań (Kluczowe opisów procesów oznaczone są *)	Ograniczenia	Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska
Elektroliza Odzysk metali	<p>Szeroko stosowany w celu odzyskania metali szlachetnych, miedzi, cynk, cyna, cyny / ołowiu. Im szlachetniejszy jest metal, tym łatwiejsze jest nadmierne powlekanie. (4.12.1*).</p> <p>Najlepiej przeprowadzać ze stężonymi roztworami, takimi jak przy statycznym płukaniu, a w połączeniu z innymi technikami, np. regeneracja wymiany jonowej i koncentraty odwróconej osmozy (4.7.12).</p> <p>Istnieją możliwości poprawy efektywności i przewyższenia polaryzacji elektrodowej i niskich wielkości dyfuzji jonów.</p>	<p>Chrom jest jedynym nieszlachetnym metalem, który nie jest zazwyczaj odzyskiwany (ale patrz 4.12.1*). Minimalne stężenia są różne, ale powlekanie z niskich koncentratów jest trudne (patrz Zastosowanie). Odzysk metali może być trudny w przypadku roztworów, które zawierają schelatowane lub skoncentrowane metale, środki redukujące lub stabilizujące.</p>	<p>Użycie wysokich koncentratów jeśli stężenie jest bardzo niskie.</p>
Elektroliza nadmierne powlekanie	<p>Usuwanie zanieczyszczeń metalicznych (przy niskich gęstościach prądu, LCD), które gromadzą się w czasie, np.:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• niklowanie uderzeniowe i powlekanie niklu, miedzi, kadmu i chromu trójwartościowego (4.11.8*)</li> <li>• Usuwanie nadmiaru metalu (4.11.9*).</li> <li>• Kwasy oczyszczające (np. siarkowego z trawienia drutu miedzianego).</li> </ul>		
Elektroliza utlenianie	<p>Utlenianie roztworów cyjanku (4.16.4). Wysoka gęstość prądu (HCD) do utleniania Cr(III) do Cr(VI) oraz organicznych produktów ubocznych (4.11.10*).</p>		



Wymiana jonowa żywica	Ogólny opis <b>załącznik 8.7*</b> 1. Służy do usuwania jonów w celu zwiększenia w wodzie wody: <ul style="list-style-type: none"> <li>poprawy jakości wody przychodzącej w dejonizacji aplikacji zmiękczenia wodny (4.4.5.1)</li> <li>odzyskiwanie wody płucznej(4.7.8.1)</li> <li>aplikacje oczyszczania ścieków (4.16.10)</li> </ul> 2. Stężenie jonów na żywicy i odzyskiwanie stężonego roztworu metali (4.12.2)	Wymiana jonowa może stać się niepraktyczna do użytku z całością rozpuszczonych ciał stałych powyżej stężeń 500 ppm, ze względu na konieczność częstej regeneracji. Różne żywice mają różne efektywne zakresy pH. Utleniacze, rozpuszczalniki, substancje organiczne, oleje i tłuszcze, a także silne kwasy lub zasady (z nieodpowiednich żywic) może pogorszyć stan żywic. Zawiesiny ciała stałego mogą zablokować kolumny z żywicy.	Chemikalia stosowane w regeneracji. Wpływ roztworów odpadowych z regeneracji. Zużycie energii do pompowania.
Elektro-Dejonizacja	Skuteczny w przypadku zastosowań o stosunkowo wysokiej czystości wody czyszczącej/ odzyskiwania, takich jak w polerowaniu przesączaczem odwróconej osmozy (brak przykład).		Brak stosowania chemikaliów w regeneracji żywic.
Sorpcja kwasowa (żywica) lub opóźnienie	Regeneracja kwasów, szczególnie dla trawienia i wytrawiania ( <b>4.11.3 *</b> ) w tym anodowania ( <b>4.11.3.1 *</b> )	Nie dotyczy wybranych kwasów wysoko skoncentrowanych. Nie powinien być stosowany na kwasach z kompleksami anionowymi, które sorbują do żywic, przez co redukują odzyskiwalność kwasu. Specyficzne dla aplikacji ograniczenia temperatury powinny nie być przekraczane.	Odzyskiwana jest tylko część wolnego lub niezastosowanego kwasu. 33-70 % kwasów może skończyć się w strumieniu odpadów i wymagać uzdatniania.
Wymiana jonowa ciecz / ciecz	Obecnie tylko jedno zastosowanie: w produkcji PCB, recyklingu wytrawiaczy alkalicznych (amoniak) z odzyskiem miedzi ( <b>4.15.7*</b> )	Wysoki koszt kapitałowy.	Pewne zużycie prądu.

Technika	Zastosowanie: odniesienia do sekcji z przykładami użycia (Kluczowe opisy procesowe są oznaczone *)	Ograniczenia	Wpływ na środowisko
Filtracja membranowa mikrofiltracja (MF) ultrafiltracja (UF) nanofiltracja (NF)	Oczyszczanie wody wejściowej (MF i UF, 4.4.5.1) Usuwanie olejów i smarów z kąpieli odtłuszczających (MF i UF, 4.11.13.6 *) oraz z powlekania cewkowego (4.14.7) Oczyszczanie ścieków: podnosi ilość usuwanych substancji stałych by usunąć, a stąd osiąga niższe poziomy metali, np. zastępując oczyszczanie i polerowanie, (16.04.10) techniki bezodpadowe (16/04/12), itd. Dla PCB, filtracja zdjętych warstw ochronnych ze ścieków (4.15.5).	Środki czyszczące usuwane wraz z olejami / smarami. Środki czyszczące o wysokich stężeniach krzemianowych mniej nadają się do obróbki. Roztwory czyszczące aluminium nie poddawane recyklingowi ze względu na nagromadzenie rozpuszczonego aluminium.	Zużyty olej / smar lub substancje stałe do usunięcia:  Zużycie energii na pompowanie. Zatykanie membran, w zależności od obrabianych roztworów.

Odwrócona osmoza (RO)	Oczyszczanie wody wejściowej dla generowania dejonizowanej wody o wysokiej jakości (4.4.5.1) Separacja i odzysk wody płuczającej i chemikaliów dla: Ogólnie (4.7.8.2 *) niklowania (04 - 07 - 11, 4.7.11.5) miedź (kwas cyjanku) cynk kwasowego chromianu Recykling ścieków na szeroką skalę w połączeniu z innymi technikami: (4.7.12,4.16.12.2)	Wydajność membrany pogarsza się z czasem. Membrany narażone na zanieczyszczenie przez związki organiczne, twardość wody, zawiesiny (mogą wymagać wstępnego filtrowania, przed sterowaniem pH i kontrolą stężenia jonów). Niektóre jony, takie jak borany pokazują słabe właściwości odrzucania. Utleniacze mogą uszkodzić błonę, tak jak kwaśne lub zasadowe roztwory > 0,25 molowe. Ciśnienie osmotyczne ogranicza RO do <5000 ppm TDS.	Energii na pompowanie do pokonania ciśnienia osmotycznego roztworu.
Dializa dyfuzyjna	Utrzymanie lub odzyskiwanie zużytych lub zanieczyszczonych kwasów, gdy których stężenie kwasu jest > 3% , takich jak: HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> roztwory wytrawiające i redukujące (4.11.14.2 *) roztwory anodowania HNO <sub>3</sub> /HF roztwory wytrawiania stali nierdzewnej HCl/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> roztwory wytrawiania aluminium roztwory metanowego kwasu sulfonowego (MSA)	Kwasy nie zdysocjowane w wysokim stopniu (np. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) nie będzie dyfundować przez membranę. Złożone aniony metali (np. fluorotytan) można łatwo rozprowadzać i nie rozdzielają się dobrze. Chłodzenie może być potrzebne, jeśli strumień napływający > 50C lub ogrzewanie jeśli jest zimny.	Odzyskany kwas nie ma pełnej mocy i świeży kwas jest nadal potrzebny. Zubożony strumień odpadów zawiera 5 - 20% kwasu i 60 - 95% metali ze strumienia napływającego , które wymagają obróbki. Wymaga dejonizowanego dopływu wody.
Elektroliza membranowa	Przedłuża żywotność kąpeli roztworów kwasu chromowego i innych substancjach wytrawiających opartych na kwasie (włączając w to tworzywa sztuczne), procesy wytrawiania i redukcji . Usuwa zanieczyszczenia. Utlenia Cr (III) do Cr (VI) (04.11.11 *) Wielokomórkowe systemy mogą być używane z kwasami silnie żrącymi. Przedłużanie życia autokatalitycznych roztworów niklu (w 3.2.3.4)	Specjalne materiały mogą być wymagane do budowy. Anionowe kompleksy metali wymagają obróbki wstępnej. Zakres temperatur pracy w przedziale od 15 do 60 ° C. Oleje, smary i rozpuszczalniki mogą uszkodzić błonę. Zawiesiny oraz osady mogą zatykać membrany.	Niebezpieczne opary mogą być generowane.

Technika	Zastosowanie: odniesienia do sekcji z przykładami użycia (Kluczowe opisy procesowe są oznaczone *)	Ograniczenia	Wpływ na środowisko
Elektrodializa	Utrzymanie elektrolitów niklu poprzez usunięcie organicznych produktów rozkładu ( zachowanie plastyczności osadu niklu).(4.11.2) Utrzymuje i wydłuża żywotność bezprądowych roztworów niklu (4.11.2). Wydłuża żywotność kwasów trawienia i roztworów wytrawiania (takich jak Fortin. Cyna / ołów ) <b>(4.11.14.2*)</b> <b>Odzysk metali z wody płuczającej np.</b>	Aby zapobiec zablokowaniu membrany, kwasy trawiące musi być wstępnie filtrowane.	Pobór mocy.

	<b>nikiel(4.7.11.4*).</b>		
--	---------------------------	--	--

**Tabela 4.13: Typowe techniki oczyszczania systemów wodnych**

## 4.11 Konserwacja roztworu procesowego

Właściwa kontrola parametrów roboczych kąpeli spowoduje bardziej spójną jakość przedmiotu / substratu, jak również dłuższą żywotność kąpeli. Wymaga to określenia krytycznych parametrów pracy i utrzymania ich w ramach ustalonych dopuszczalnych limitów [67, Iams, 2003].

Zanieczyszczenia, które wpływają na jakość uzdatniania gromadzą się w roztworach procesowych jako produkty konwersji lub rozkładu podczas przetwarzania lub drag-in z poprzednich roztworów z elementami / podłożami. Konserwacja okresowa lub ciągła i regeneracja są zatem niezbędne zwłaszcza, gdy odnowienie funkcji drag-out jest eliminowane poprzez odzysk drag-out.

Sz szczególnie podczas przeprowadzania roztworem konserwacji partii lub ad hoc, należy zwrócić uwagę, aby zapobiec wyciekom podczas pompowania stężonych roztworów ze zbiornika do zbiornika, zapewniając, że wszystkie zbiorniki są prawidłowo i równomiernie wsparte wewnątrz obszarów ograniczonych, odcieki i rozlania pomp są gromadzone, a rurociąg jest bezpieczny, patrz punkt 4.2.1.

W szczególności, istnieje różnica między roztworami procesowymi chemicznymi i elektrochemicznymi.

Procedury elektrochemiczne z anod rozpuszczalnych są oparte na migracji jonów metali do katody w przyłożonym polu elektrycznym i są redukowane do metalu. W galwanizacji, przedmiot lub substrat jest połączony jako katoda, podczas gdy anoda zazwyczaj składa się z metalu, który ma być osadzony. W obrębie pola elektrycznego dokładnie taka sama ilość metalu rozpuszcza się z anody, jaka jest katodowo osadzona, tak że skład roztworu procesowego pozostaje zasadniczo stały. Oznacza to, że żywotność roztworu procesowego dla procesów elektrochemicznych jest teoretycznie nieskończona. Jednak w praktyce roztwory procesowe poniosą straty jakości w wyniku dostania się zanieczyszczeń oraz tworzenia zakłócających substancji z różnych przyczyn, takich jak:

- Wprowadzenie zakłócających substancji z poprzednich roztworów procesowych ze powodu niewystarczającego płukania
- rozpuszczanie metali nieszlachetnych (w szczególności kwaśnym roztworem procesowym)
- zmiana chemiczna roztworów procesowych (redukcja Cr (VI) do Cr (III) z chromowania, formacja węglanu w skutek reakcji CO<sub>2</sub> z powietrzem w zasadowym cyjankowym roztworze procesowym)
- wyższy poziom rozpuszczania anod metalu niż separacji na poziomie katody
- rozkład związków organicznych w roztworach procesowych.

W innych procesach, chemikalia są również zużywane, takich jak redukcja jonów metali do metalu przez chemiczne środki redukcji na stronach aktywnych podstawowego materiału w autokatalitycznej galwanizacji lub zachodzą inne reakcje chemiczne (np. konwersja warstwy). Jony metali, środki redukujące i inne substancje chemiczne muszą być stale dodawane w postaci soli, więc w zasadzie żywotność tych roztworów jest ograniczona.

Z powodu tych procesów degradacji, jakość roztworu procesowego może ulec pogorszeniu do tego stopnia, że musi zostać odrzucony, chyba że jest to możliwe, aby utrzymać jakość roztworu procesowego na stałym poziomie przez zastosowanie technik regeneracji, takich jak te opisane w niniejszej sekcji.

Procedury opisane w tej sekcji nie są ograniczone wyłącznie do elektrolitów. Obejmują one opiekę nad roztworami wytrawiania i trawienia, roztworami odtuszczania, itp. Uwagi są ograniczone do opisu technicznego poszczególnych procedur dotyczących unikania i zmniejszenia uciążliwości środowiskowej.

Poniższa tabela 4.14 pokazuje najbardziej istotne niepokojące zanieczyszczenia roztworów dla wielu procesów.

Niektóre są obsługiwane gdzie indziej oraz stworzone są do nich odnośniki:

Roztwór procesowy	Niepokojące zanieczyszczenia	Uwagi	Techniki konserwacji	Odniesienie do opisu techniki
Oczyszczacz namokowy	Osady z oleju, płynny smar, taśmy metalowe, brud, itp.	Usunięto z pracy	Szczegółowo opisane w sekcji 4.11.13	4.11.13
Wytrawianie metali	Rozpuszczony metal	Jedynie duże ilości	Opóźnienie	4.11.3
Wytrawianie plastików	Rozpuszczony żywiczny zredukowany środek utleniający	Sytuacja równowagi	Ponowne utlenienie przez ceramiczną membranę	4.11.10
Usuwanie smug z multiwarstwy	Rozpuszczona żywica Cr(VI) oraz O <sup>4-</sup>		Ponowne utlenienie elektrolityczne	4.11.10
Czyszczenie elektrolityczne	Rozpuszczony metal, olej, smar	Użycie komory przelewowej	Cedzidło	4.11.13.8
Cyjanek miedzi	Miedź nadmiarowa	Może być stosowany w dodatkowym zbiorniku do utleniania cyjanku do oczyszczania ścieków i / lub recykling Cu. W kąpeli galwanicznej, utleni cyjanki do amoniaku i węgla, które są niechcianymi produktami rozkładu.	Nierozpuszczalne anody z indywidualnym zasilaniem DC	4.4.1.2
	Produkty rozkładu organicznych dodatków, węglany		Obróbka aktywnego węgla Rozcieńczanie roztworu	4.11.6
Miedź kwaśna	Miedź nadmiarowa		Rozcieńczanie roztworu	
	Produkty rozkładu dodatków organicznych		Obróbka aktywnego węgla	4.11.6
Miedź bezprądowa	Produkty rozkładu		Wkład i odpowietrzanie	
Nikiel matowy, typu Watt'sa	Nikiel nadmiarowy		Membrany anodowe z indywidualnym zasilaniem DC	4.4.1.2 4.8.2
	Metale poboczne		Selektywna galwanizacja katodowa w niskiej gęstości prądu	4.11.9
				Elektrodializa może być stosowany do usuwania produktów rozpadu
Jasny nikiel, typu Watt'sa	Nikiel nadmiarowy		Rozcieńczanie roztworu	4.4.1.2 4.8.2
	Produkty rozkładu organicznych dodatków		Obróbka aktywnego węgla	4.11.6
			Elektrodializa	4.11.2
	Metale poboczne jako Zn, Cu, Fe		Uzdatnianie żywicy absorpcyjnej	4.11.7
		Katoda galwanizacji selektywnej w niskich gęstościach prądu	4.11.9	
		Elektrodializa może być stosowana do usuwania produktów rozpadu	4.11.2	

Sulfamat niklu	Produkty rozkładu surfaktantów		Obróbka aktywnego węgla Elektrodializa może być stosowana do usuwania produktów rozpadu	4.11.6 4.11.2
Nikiel bezprądowy dla tworzyw sztucznych	Ortofosforyn, siarczan, pallad sodu		Wymienić po zakończeniu żywotności Elektrodializa może być stosowana do usuwania produktów rozpadu	4.11.2

Nikiel bezprądowy dla metali	Ortofosforyn, siarczan, soda		Wymiana po wyczerpanej żywotności Elektrodializa może być zastosowana do usuwania produktów rozpadu	4.11.2
Chrom jasny i chrom twardy	Cr(III), metale poboczne, rozpuszczone z elementów platerowanych		Recykulacja statycznej wody płuczonej przez urządzenie wymiany kationów przed równomiernymi stratami roztworów obróbkowych przez parowanie	4.11.7 4.7
Cynk alkaliczny	Węglany		Krystalizacja węglanu obróbką w niskiej temperaturze, partiami i/lub stale	4.11.4
Cyjanek cynku	Nadmierny cynk		Anody nierozpuszczalne	4.4.1.2 4.8.2
	Produkty rozkładu węglanu		Krystalizacja węglanu obróbką w niskiej temperaturze, partiami i/lub stale	4.11.4
Cynk kwaśny	Nadmierny cynk		Anody membranowe z indywidualnym zasilaniem DC	4.4.1.2 4.8.2
	Produkty rozkładu dodatków organicznych		Obróbka aktywnym węglanem Obróbka za pomocą H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> przy dużej ilości powietrza	4.11.6
	Metal poboczny (żelazo)	Utlenianie Fe II do nierozpuszczalnego Fe III	Wysokie pH Obróbka za pomocą H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i filtrowanie	
Cynk - nikiel (alkaliczny)	Węglany		Krystalizacja węglanu obróbką w niskiej temperaturze	4.11.4
Cynk - żelazo	Węglan		Krystalizacja węglanu obróbką w niskiej temperaturze	4.11.4
Pasywacja	Przetworzone produkty z pasywowanego cynku i stopów cynku, siarczanu, metale pobocznych		Wkład i odpowietrzanie	
Wytrawianie aluminium Odzysk wytrawiacza kaustycznego	Rozpuszczone aluminium, Al(OH) <sub>3</sub>		Usuwanie Al(OH) <sub>3</sub> NaOH	

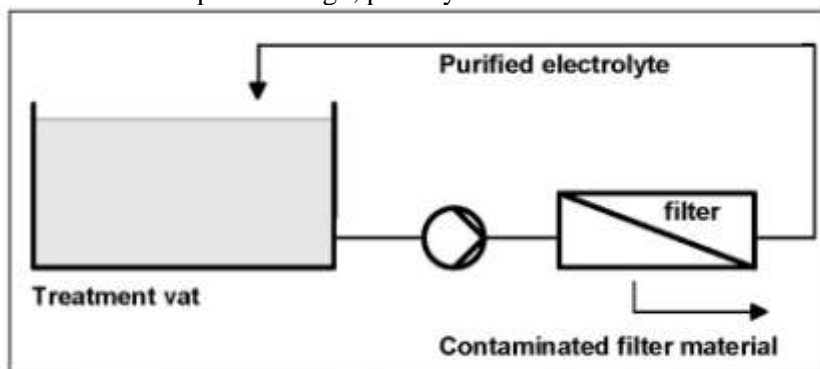
Anodowanie aluminium (siarkowe)	Rozpuszczone aluminium	Zazwyczaj bardziej ekonomiczne jest zastąpienie roztworu i używanie starego roztworu do neutralizacji ścieków [113, Austria, 2003]	Opóźnienie (patrz komentarze)	
Anodowanie aluminium (kwas chromowy)	Rozpuszczone aluminium, Cr <sup>3+</sup>	Filtracja nie przyjmowana	Wkład i odpowietrzanie Poprawny stosunek anody-katody	
Barwienie elektrolityczne	Sn <sup>4+</sup> Wzbogacone aluminium		Wkład i odpowietrzanie	
Barwienie nieorganiczne	Drag in wodorotlenku siarczanu Wodorotlenek żelaza	Ma wpływ na kolory	Wkład i odpowietrzanie oparte na kolorze Filtracja	4.11.1
	Wolny tlenek żelazno-amonowy		Redukcja za pomocą H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Barwienie organiczne	Liczne zanieczyszczenia		Trudna regeneracja	
Srebro	Produkty rozkładu, węglan potasu	Oparte na potasie	Wkład i odpowietrzanie	
Płukanki statyczne	Wodorotlenki metali, w zależności od pH, środki powierzchniowo czynne i glony		Filtracja	4.11.1
Kąpiele fosforanowe	Metale, pH		Regulowane stężenie metali i pH Filtr	4.11.1

**Tabela 4.14: Przykłady technik stosowanych dla konserwacji roztworów procesowych**

### 4.11.1 Filtracja roztworów procesowych

#### Opis

Cząsteczki zawieszane w elektrolitach mogą generować negatywny wpływ na jakość warstwy (w szczególności poprzez włączenie cząstek do warstwy). Filtracja roztworów technologicznych służy do usuwania cząstek (np. odłamków lub zabrudzeń), które zostały wprowadzone przez przedmioty / podłoże, błoto anodowe, kurz z powietrza lub nierozpuszczalne związki wytworzone w trakcie procesu (np. wodorotlenków metali). W celu zagwarantowania ciągłego usuwania cząstek stałych, filtr pracuje w obiegu do zbiornika procesowego, patrz rysunek 4.22.



Rysunek 4.22: Filtracja roztworów procesowych <sup>□</sup>

#### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Zużycie energii na pompowanie.

Surowce odnawialne są preferowane jako medium filtracyjnego, ponieważ wzrost odpadów jest wynikiem jednorazowych filtrów.

Filtry, które nie mogą być dłużej używane, mimo wymywania zwrotnego, są zwykle zanieczyszczone resztkami niebezpiecznych roztworów i muszą być usuwane jako odpady niebezpieczne.

#### Zastosowanie

Wiele roztworów może na tym skorzystać. Filtracja roztworów technologicznych w obróbce powierzchni jest częścią normalnej praktyki w celu przedłużenia żywotności roztworu procesowego.

#### Ekonomika

Inwestycje konieczne do filtracji są niewielkie z kosztami rzędu kilkuset do kilku tysięcy euro.

Zazwyczaj są one ekonomicznie uzasadnione, jako, że niewystarczająca filtracja powoduje problemy z jakością powierzchni i roztwór procesowy musi zostać odrzucony wcześniej niż miałyby to miejsce w przeciwnym razie, jak również koszt przeróbek jednostek odrzucanych.

#### Cel wdrożenia

Zmniejszenie częstotliwości wymiany roztworu.

Patrz Ekonomia, powyżej.

#### Przykładowe zakłady

Szeroko stosowane w wielu instalacjach.

#### Literatura referencyjna

[104, UBA, 2003].

### 4.11.2 Elektrodializa

#### Opis

Zobacz także trawienie, Rozdział 4.11.14.2. Konserwacja za pomocą elektrodializy, na przykład, usuwa organiczne produkty rozkładu z elektrolitów niklu i zachowuje ciągłość złóż niklu. Jest również stosowana do wydłużenia żywotności bezprądowych roztworów do niklowania.

<sup>□</sup> treatment vat – kadz uzdatniająca; purified electrode – oczyszczona elektroda; filter – filtr; contaminated filter material – zanieczyszczony materiał filtrowy



### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Rozszerzenie jakości i żywotności kąpiel.

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Patrz Sekcja 4.11.14.2

### Dane operacyjne

Patrz Sekcja 4.11.14.2

### Cel wdrożenia

### Przykładowe zakłady

Mała instalacja: Siemens AG w Speyer (Niemcy)

Duża instalacja: Otto Kynast w Quakenbrück (Niemcy)

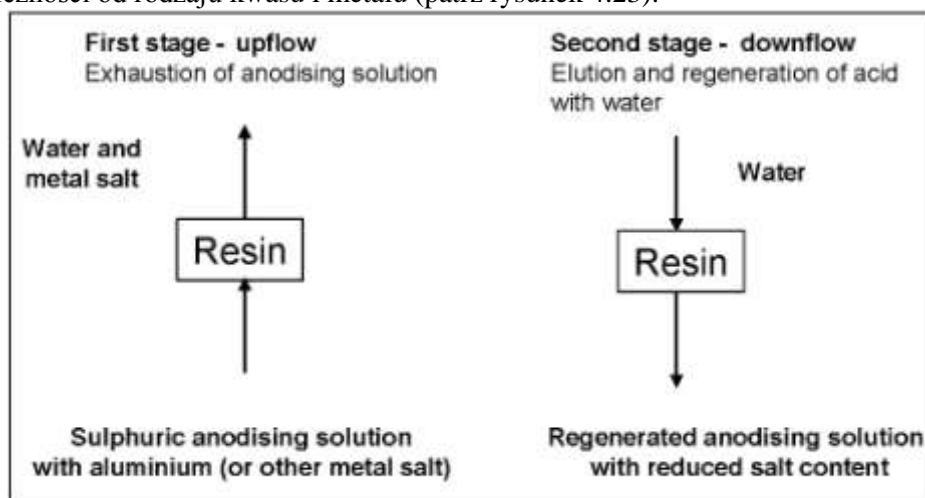
### Literatura referencyjna

[3, CETS, 2002]

## 4.11.3 Opóźnienie (sorpcja kwasu żywicznego)

### Opis

Opóźnienie (lub sorpcja kwasu żywicznego) to technika wymiany jonowej stosowana głównie do regeneracji kwasów (np. trawienie kwasów i wytrawiacze takie jak w anodowaniu). Wysokie stężenie roztworu zawierającego metal (lub sól kwasu) jest pompowane przeciwnie do kierunku przepływu żywicy jonowymiennej, gdzie większość tych anionów kwasów przenika do żywicy wymienniczą anionową, natomiast kationy metali są wyłączone przez elektrostatyczne odpychanie i przechodzą dalej. W drugim etapie, woda jest pompowana z prądem przez żywicę; kwas jest znów wolny. Odzyskany kwas może być ponownie wykorzystany. Może być osiągnięte tempo wyczerpywania się pomiędzy 40 a 60%, w zależności od rodzaju kwasu i metalu (patrz rysunek 4.23).



Rysunek 4.23: Proces retardacji

### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Odzyskiwanie używanych kwasów.

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Proces sorpcji kwasu odzyskuje tylko część wolnego lub niewykorzystanego kwasu. Nie odzyskuje żadnych kwasów złożonych (soli). W rezultacie, około 35 do 70% całkowitego stosowanego kwasu jest włączone do strumienia odpadów z procesu i wymaga uzdatniania. W zależności od metalu, którego to dotyczy, uzdatnianie może znajdować się w zakresie od konwencjonalnej neutralizacji, (regulacja pH za pomocą sody kaustycznej) do usuwania metali (np. precipitacja).

· first stage – upflow – etap pierwszy – przepływ do góry; exhaustion od adonising solution – wyczerpanie roztworu anodującego; water and metal salt - woda i sól metalu; resin – żywica; sulphuric anodising solution with aluminium (or other metal salt) - siarkowy roztwór do anodowania z aluminium (lub inną solą metalu); second stage –downflow – etap drugi – przepływ do dołu; elution and regeneratyion of acid with water – wmywanie i regeneracja kwasu wodą; water – woda; regenerated anodising solution with reduced salt content – zregenerowany roztwór anodowy ze zredukowaną zawartością soli

### **Dane operacyjne**

Nie dotyczy wybranych kwasów wysoko skoncentrowanych.

Nie powinien być stosowany z kwasami z kompleksów anionowych, które sorbują z żywicą, zmniejszając tym samym odzyskanie kwasu.

Ograniczenia temperatury specyficzne dla zastosowania nie powinny być przekraczane (np. około 32 ° C dla kwasu azotowego, a do 70 ° C dla kwasu siarkowego lub kwasu solnego).

### **Zastosowanie**

Może być zastosowane z

- kąpielami anodowymi z kwasu solnego dla aluminium
- kąpielami trawiącymi kwasem siarkowym lub azotowym, wytrawiającymi, lub rozjaśniającymi dla miedzi lub mosiądzu
- kąpielami trawiącymi kwasem azotowym / fluorowodorowym stosowanymi do obróbki stali nierdzewnej
- kąpielami kwasowymi fosforowymi oraz/ lub kwasu siarkowego do elektropolerowania stali nierdzewnej lub aluminium
- roztworami regenerowanego kwasu jonowego kationowymiennego
- kąpielami wytrawiającymi kwasem siarkowym lub solny dla stali i stali ocynkowanej.

### **Ekonomika**

Patrz Sekcja 4.11.3.1.

### **Cel wdrożenia**

Odzyskiwanie używanego kwasu, w szczególności w celu zapewnienia stałej jakości kwasu, aby zapewnić stabilność procesu patrz punkt 4.11.3.1)

### **Przykładowe zakłady**

Patrz Sekcja 4.11.3.1.

### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 53, France, 2003, 86, EIPPCB, , 162, USEPA, 2000]

## **4.11.3.1 Regeneracja opóźnieniowa anodowanego kwasu siarkowego**

### **Opis**

Poziom rozpuszczonego aluminium w działaniu anodowanego kwasu siarkowego musi być utrzymywany na niskim poziomie. Gdy poziom aluminium w kwasie sięga 15 - 20 g / l, kąpiel anodowa jest przelewana lub wyrzucana. Ciągłe oczyszczanie może wyeliminować odpady i zwiększyć jednolitość anodowanej powłoki.

Eksploatacja kąpeli anodowej przedstawia szereg potencjalnych problemów. Istnieje delikatna równowaga w kąpeli anodowej pomiędzy opornością elektryczną (spowodowaną przez wytworzoną powłokę tlenku), przewodności roztworu anodowego, przyłożonego napięcia i kontrolowanego stanu prądu stałego. Opór elektryczny wzrasta w zależności od grubości warstwy tlenku i zmniejsza się, gdy stężenie aluminium wzrasta w roztworze anodowym. Aby zrekompensować ten zwiększony opór, rektyfikowane napięcie musi być zwiększona tak, aby prąd pozostawał stabilny. Inne zmienne, takie jak temperatura kąpeli, stopień mieszania roztworu i stężenie kwasu siarkowego powodują spadek jakości produktu. Utrzymanie stabilnie niskiego stężenia glinu usuwa lub zmniejsza zmienną wpływającą na równowagę pomiędzy odpornością, napięciem i prądem.

Anodowa kąpiel zawierająca 200 g / l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 5 - 10 g / l Al przechodzi nad anionowymienne złożeń żywicy (preferencyjnie pod prąd) do momentu, gdy kwas siarkowy pojawia się w łożysku ścieków i cała żywica staje się nasycony kwasem siarkowym.

Kiedy żywica jest płukana wodą zdemineralizowaną, siarczan glinu, który nie jest wchłaniany przez kulki żywicy pojawi się najpierw w eluacie, a następnie kwasie siarkowym, który ma być zastąpiony przez zdemineralizowaną wodę z wnętrza kulek żywicy.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

Całość roztworu trawiącego jest odzyskiwana.

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Opóźnienie generuje dużą ilość ścieków.

Alternatywnie, kwasy odpadowe mogą być wykorzystywane w procesie oczyszczania ścieków, zastępując do tego celu świeże kwasy. To zależy od generacji kwasu odpadowego i wymogów ścieków.

### Dane operacyjne

Aby uzyskać optymalną wydajność, istotne jest, aby stężenie kwasu z kąpieli procesowych przekraczało 10%.

### Zastosowanie

Efektywność opóźnienia zmniejsza się w następującej kolejności:

$\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > (\text{HF})_n > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{kwas winowy}$ .

Kontrola koncentracji aluminium i odzyskiwania kwasu siarkowego do kontynuacji procesu w przemyśle aluminiowym wykończeniowym była przeprowadzona przez lata.

### Ekonomika

Koszt systemu jednostki regeneracji do anodowania kwasu siarkowego wynosi między 30000 i 60000 EUR.

### Cel wdrożenia

Rezultatem jest zapewnienie stabilnych, przewidywalnych działań kąpieli prowadzących do oszczędności i poprawy jakości produktu.

### Przykładowe zakłady

LRB Roulie, Nanterre, Francja

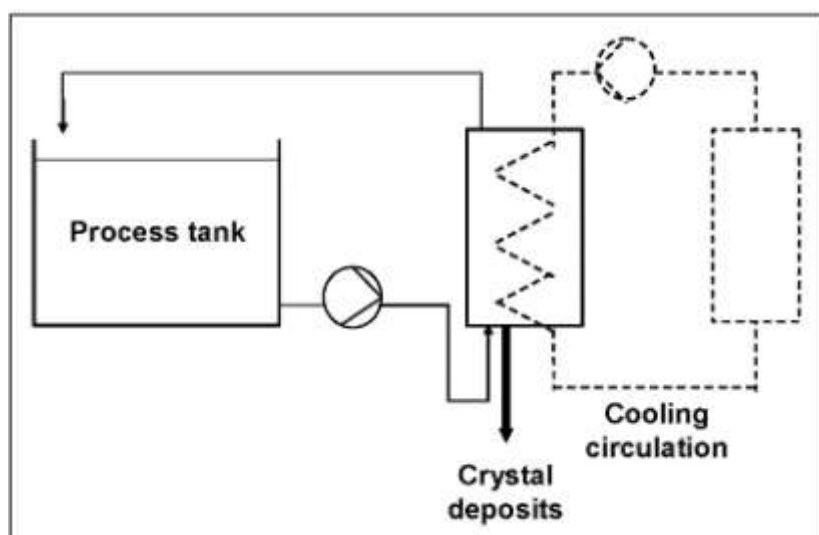
### Literatura referencyjna

[53, Francja, 2003] [121, Francja, 2003] [3, CETS, 2002, 118, ESTAL, 2003]

## 4.11.4 Krystalizacja węglanów i siarczanów metali

### Opis

Zimna krystalizacja to technologia, w której sole zakłócające mogą być oddzielone selektywnie z roztworu procesowego. Sole te są tworzone przez rozpuszczanie metali lub tlenków metali (trawienia) lub niepożądane reakcje (utlenianie cyjanków do węglanu). Przez ochłodzenie roztworu do  $< 5^\circ \text{C}$ , rozpuszczalność większości soli jest zmniejszona. Tylko niektóre sole w wybranej mieszance solnej krystalizują wraz z ochładzaniem się roztworu, natomiast sole pozostałe pozostają w roztworze, patrz rys. 4.24.



Rysunek 4.24: Zasada działania zimnej krystalizacji □

Proste systemy mogą być wykorzystane, gdy roztwór jest pompowany do zbiornika, który może być naturalnie chłodzony podczas zimowego okresu wyłączania. Umożliwia to także inne czynności

□ proces tank – zbiornik procesowy; crystal deposits – depozyty kryształowe; cooling circulation – obieg chłodzący

konserwacyjne, które należy wykonać, takie jak sprawdzanie integralności wykładziny zbiornika, usuwanie złamanych przyrządów technologicznych i przedmiotów, które spadły.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Dodatkowa energia będzie konieczna do chłodzenia, gdzie jest to stosowane. Może to być konieczne w cieplejszych krajach.

W przypadku anodowania, dodatkowe zapotrzebowanie na energię do chłodzenia przewyższa korzyści z krystalizacji.

Oдноśnie roztworów cyjankowych, wytrącony węglan będzie zawierać cyjanek.

Odpady wytwarzane będą wymagały zarządzania jako odpady niebezpieczne, chyba że zawartość metali jest wystarczająco wysoka do odzysku.

Proste instalacje pomp zwiększają ryzyko wycieków.

#### **Dane operacyjne**

Przedłużenie okresu żywotności osiągalne za pomocą zimnej krystalizacji zależy od:

- rodzaj soli, który mają być zamrożone z elektrolitem
- Proces tworzenia się soli
- czas niezbędny do procesu.

W wielu przypadkach odbywa się to w zimie, zwłaszcza w czasie okresów zamknięcia, takich jak Boże Narodzenie, kiedy roztwór może być chłodzony w sposób naturalny.

#### **Zastosowanie**

Ze względu na różnorodność każdego wniosku, zalecana jest indywidualna ocena każdego przypadku.

#### **Ekonomika**

Do galwanotechniki, inwestycja mieści się w przedziale 15000 do 20000 EUR dla systemu chłodzenia. Prostsze systemy wykorzystujące temperatury zimy do chłodzenia, wymagają jedynie zbiornika i pompy.

#### **Przykładowe zakłady**

W Niemczech, około 10 % instalacji ma tą techniką zainstalowaną.

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003] [[118, ESTAL, 2003, 124, Niemcy, 2003]

### **4.11.5 Odzysk anodowych żrących substancji trawiących**

#### **Opis**

Gorący roztwór wodorotlenku sodu tworzy dekoracyjne wykończenie matowe poprzez usunięcie cienkiej warstwy aluminium. Proces trawienia jest spowodowany przez reakcję między aluminium i sodą kaustyczną, które wytwarzają glinian sodu i gaz wodorowy:

Reakcja wytrawiania:  $2Al + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$  (gaz)

Proces trawienia jest zazwyczaj odpowiedzialny za 80 - 90% aluminium znajdującego się w systemie przetwarzania odpadów.

Stabilizatory chemiczne (kompleksujące) są dodawane w celu zapobiegania wytrącenia się aluminium w zbiorniku wytrawiania. Woda jest używana do płukania roztworu trawiącego z części. Woda płuczna przenosi rozpuszczone aluminium oraz sodę kaustyczną do zakładowego systemu oczyszczania.

Jeśli stabilizatory nie są używane, stężenie glinianu sodu staje się zbyt wysokie i hydrolizuje produkując tlenek glinu trójwodnego ( $Al_2O_3(H_2O)_3$ ), uwalniając wolną sodę kaustyczną.

Reakcji hydrolizy:  $2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow 2NaOH + Al_2O_3(H_2O)_3$

Reakcja ta, znana jako proces Bayer'a, jest stosowana w podstawowym przemyśle aluminiowym do wytwarzania tlenku glinu. Jeśli nie jest właściwie kontrolowany, prowadzi do gromadzenia się skorupy wodorotlenku glinu w zbiorniku do wytrawiania.

System regeneracji przepompowuje roztwór wytrawiający nieustannie pomiędzy zbiornikiem do wytrawiania i oddzielnym zbiornikiem krystalizatora, gdzie roztwór wytrawiający jest zaszczerpiony kryształami tlenku glinu w osobnym zbiornikiem krystalizatora. Możliwa jest wtedy regeneracja roztworu wytrawinnego bez gromadzenia się skorupy.

Uwodnione kryształy tlenku glinu powstałe w krystalizatorze osadzają się w sekcji osadzania. Zregenerowany roztwór wytrawiający, ze zredukowanym poziomem aluminium oraz zwiększonym poziomem wolnej sody żrącej, wraca do kąpieli wytrawiającej bezpośrednio z górny krystalizatora. Kryształy aluminium są wycofywane okresowo z dna krystalizatora i odwadniane w filtrze próżniowym.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Regeneracja może zmniejszyć ilość stałych odpadów zakładowych o ponad 80%, wraz z obniżeniem kosztów żrących chemikaliów (i neutralizacji) o ponad 70 %.

Usunięte kryształy tlenku glinu mogą być stosowane w różnych substytutach glinu (choć zależy to od jakości, patrz Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska, poniżej).

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

W niektórych instalacjach, w celu osiągnięcia określonej jakości określonych produktów, dodatki mogą być dodawane do kąpieli wytrawiającej, która generuje zanieczyszczenia w odzyskanym tlenku glinu. Tlenek glinu jest wtedy zanieczyszczony i nie jest bezpośrednio użyteczny.

#### **Dane operacyjne**

Korzystanie z niektórych dodatków może hamować wytrącanie tlenku glinu.

Proces jest trudny do opanowania.

#### **Zastosowanie**

Gdzie stosowanie dodatków do osiągnięcia konkretnych specyfikacji powierzchni nie zakłóca procesu lub uniemożliwia ponowne użycie tlenku glinu.

#### **Ekonomika**

Mimo, że systemy te są stosunkowo drogie w instalacji, większe zakłady mogą odzyskać swoje koszty w ciągu dwóch lub trzech lat.

#### **Cel wdrożenia**

Redukcja ekonomiczna i odpadów

#### **Literatura referencyjna**

[62, Francja, 2003, 152, ESTAL, 2004, 165, Tempany, 2004]

### **4.11.6 Obróbka aktywnego węgla**

#### **Opis**

Filtracja węgla aktywowanego jest techniką absorpcji (lub adsorpcji, w przypadku węgla aktywnego) oraz stosowaną z filtrowaniem. Organiczne produkty rozkładu roztworów elektrolitycznych mają tendencję do zakłócania elektrolitycznego osadzania metalu lub właściwości złoza samego metalu. Większa część tych produktów może być pozyskiwana z elektrolitów przez obróbkę aktywnego węgla. Ilość potrzebnego węgla aktywnego zależy od ilości produktów, które mają zostać usunięte: może być konieczne do 10 g / l.

Węgiel aktywny jest mieszany z elektrolitem i usuwany przez filtrację po odpowiednim czasie reakcji. Połączenie normalnej filtracji i wkładów węgla aktywnego w obejściu jest stosowane do ciągłego usuwania zarówno zanieczyszczeń stałych, jak i rozpuszczalnych organicznych produktów rozkładu z elektrolitów.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

Teoretycznie skażony węgiel aktywny może być zregenerowany, ale jest to zwykle nieekonomiczne lub posiada związane ograniczające skutki oddziaływania na środowisko.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Dodatkowe energia do pompowania. Używane filtry węglowe mogą stwarzać konieczność likwidowania ich jako niebezpieczne odpady.

#### **Dane operacyjne**

Proces jest niespecyficzny, a także usuwa substancje czynne procesu. Konieczne jest dokonanie dodatków kompensacyjnych do roztworu procesowego.

#### **Zastosowanie**

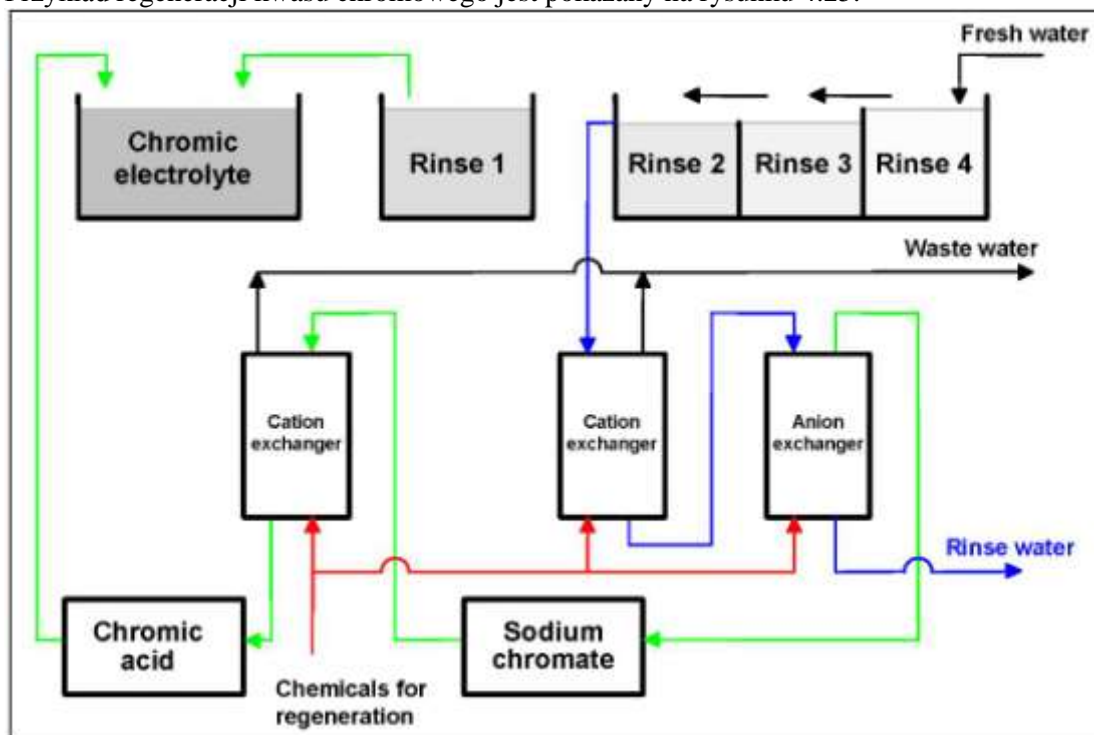
Proces ten jest szeroko stosowany, i często do elektrolitów niklu jasnego.

#### **Literatura referencyjna**

#### 4.11.7 Oczyszczanie wymiany jonowej zanieczyszczeń metalicznych

##### Opis

Wymiana jonowa jest ogólnie opisana w załączniku 8.7. Technika może być stosowana do selektywnego usuwania niepożądanych jonów metali (kationów) z roztworów wodnych i wymiennych żywic kationowych ze specjalnymi właściwościami, takimi jak odporność na silne utleniacze. Przykład regeneracji kwasu chromowego jest pokazany na rysunku 4.25.



Rysunek 4.25: Regeneracja kwasu chromowego przez wymianę jonową<sup>□</sup>

##### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

##### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Eluaty wynikające z regeneracji kolumny wymiany jonowej muszą być uzdatniane w oczyszczalni ścieków.

##### Zastosowanie

Technika ta jest stosowana w odczynie dla regeneracji roztworów procesowych, takich jak trawienie kwasem fosforowym i elektrolitów chromu galwanicznego. Jest to istotne przy użyciu elektrolitów Cr (III) (patrz Sekcja 2.5.3), mimo, że kontrola może być trudniejsza niż w przypadku innych jonów. Niezbędny jest wybór odpowiedniej żywicy.

Zanieczyszczenie metalami kąpielii procesowej może zostać usunięte za pomocą kwasu kationowego, np. elektrolit chromu: usuwanie Fe (III), Cr (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II).

Przykład: Pasywacja kwasem chromowym po cynkowaniu. Po tygodniach pracy, kąpiel zawiera Zn (II), które muszą być usunięte, aby zwiększyć trwałość roztworu. Kiedy kąpiel zawiera więcej niż 15 mg / l cynku musi być wymieniona. Zn (II) może zostać usunięte za pomocą kationowego wymiennicza jonowego.

##### Ekonomika

Technologia ta jest kosztowna i w przypadku małych instalacji może się nie zwrócić.

<sup>□</sup> chromic electrolyte – elektrolit chromowy; rinse – płuczka; fresh water – świeża woda; waste water – ścieki; cation exchanger – wymiennicz jonów; anion exchanger – wymiennicz anionów; chromic acid – kwas chromowy; chemicals for regeneration – chemikalia do regeneracji; sodium chromate – chromian sodu; rinse water – woda płuczna

Regeneracja  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  z pasywacji może nie być ekonomiczna.

#### **Cel wdrożenia**

Technika ta jest łatwa do zintegrowania w procesie produkcyjnym.

#### **Przykładowe zakłady**

W hiszpańskiej instalacji, żywica kationowymienna jest stosowana w uzdatnianiu roztworu chromu sześciowartościowego. Odzyskany roztwór chromu jest następnie koncentrowany w parowniku i zwrócony do roztworu.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] [120, Finlandia, 2003] [114, Belgia, 2003] [113, Austria, 2003] [114, Belgia, 2003] [129, Hiszpania, 2003]

### **4.11.8 Elektroliza – oczyszczanie roztworów procesowych**

#### **Opis**

Niektóre metalowe zanieczyszczenia mogą być usuwane selektywnie z elektrolitów przy niskich gęstościach prądu od 0,05 do 0,3  $\text{m}^2 / \text{dm}$ . Wydajność tego selektywnego oczyszczania może zostać powiększona za pomocą zwiększonej przepustowości elektrolitu.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

#### **Dane operacyjne**

Nie tylko niechciane metale, ale także niewykorzystane organiczne dodatki mogą zostać usunięte. Dlatego elektrolityczne oczyszczanie może być zredukowane do minimum lub mogą być konieczne wyrównawcze dodatki organicznych materiałów procesowych.

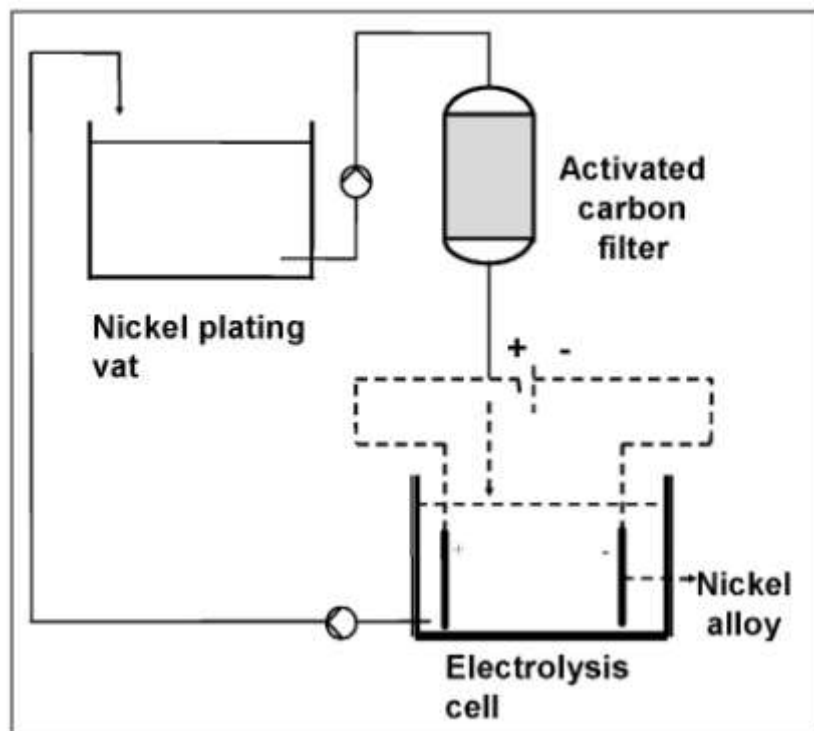
#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002]

### **4.11.9 Elektroliza – usuwanie nadmiaru metalu z roztworu procesowego**

#### **Opis**

Roztwory procesowe metali, tam gdzie istnieje większa wydajność anodowa niż wymagana w roztworze (takie jak cynk i nikiel), cierpią z powodu wzrastającego stężenia metali prowadzącego do nadmiernego platerowania. Stężenie może być obniżony przez elektrolizę - zazwyczaj nazywane nadmiernym powlekaniami, patrz punkt 4.8.2. Typowy system konserwacji roztworu niklu jest przedstawiony na Rysunku 4.26, z aktywnym węglem do usuwania zanieczyszczeń organicznych, jak i elektrolizy.



**Rysunek 4.26: Elektrolityczne usuwanie nadmiaru i zanieczyszczających metali**  
**Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie przerobu.

Minimalizacja drag-out'u rozpuszczonego metalu do płuczki.

**Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Niechciany metal w roztworze zwiększa właściwości drag-out'u.

**Dane operacyjne**

Wysoka wydajność anody może być lepiej kontrolowana za pomocą anod nierozpuszczalnych i zewnętrznego rozpuszczania metali, patrz punkt 4.8.2.

**Zastosowanie**

Cynkowanie i niklowanie anodami rozpuszczalnymi.

**Cel wdrożenia**

Sterowanie procesem i minimalizacja przeróbek.

**Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003]

#### 4.11.10 Elektroliza - ponownemu utlenieniu produktów rozpadu

**Opis**

Wytrawianie kwasem chromowym / siarkowym elementów ABS z tworzywa sztucznego utlenia i rozpuszcza butadienowy składnik podłoża, jednocześnie generując chrom trójwartościowy. Zarówno rozkład produktu ekologicznego i trójwartościowego chromu zakłóci proces, jeśli dopuszczalny poziom stężenia zostanie przekroczony.

Możliwe jest utlenienie chromu trójwartościowy bez membrany, ale przy odpowiednich warunkach gęstości anodowej i katodowej.

Ceramiczne elektroliza membranowa jest bardziej niezawodnym sposobem ciągłej regeneracji roztworów technologicznych, patrz punkt 4.11.9.

**Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wydłużenie okresu eksploatacji roztworu procesowego.

**Zastosowanie**

---

· nickel plating vat – kadz do niklowania; activated carbon filter – filtr z aktywnego węgla; nickel alloy – stop niklu; electrolysis cel – komórka elektrolizy



Wytrawianie kwasem chromowym / siarkowym elementów ABS z tworzywa sztucznego.

#### **Cel wdrożenia**

Jakość produktu i procesu.

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002] [129, Hiszpania, 2003]

### **4.11.11 Elektroliza membranowa dla konserwacji roztworu chromu**

#### **Opis**

Elektroliza membranowa wykorzystuje jedną lub więcej jonoselektywnych membran w celu oddzielenia roztworów elektrolitów w obrębie komórki elektrolizy. Membrany są selektywne i przepuszczalne dla jonów. Membrany kationowe przechodzą kationy, takie jak Cu i Al, ale odrzucają aniony. Błony anionowe przepuszczają aniony, takie jak siarczany i chlorki, ale odrzucają kationy.

Elektroliza membranowa może zregenerować roztwory procesowe za pomocą dwóch podstawowych mechanizmów:

- (1) Selektowny transfer jonów z roztworu procesowego, na drugą stronę błony do roztworu elektrolitu i
- (2) Regeneracja stanów utlenienia/ form jonowych kluczowych składników w roztworach procesowych poprzez elektrodowe reakcje elektrochemiczne.

Typowa konfiguracja do usuwania zanieczyszczeń kationowych z roztworów procesowych wykańczania powierzchni wykorzystuje membranę specyficzną dla kationu, połączoną z dwudziałowym ogniwem przyciągającym potencjał elektryczny z membrany. Jedno ogniwo zawiera anodę z roztworem anolitowym; druga zawiera katodę z roztworem katolitowym.

Roztwór anolitowy jest zazwyczaj zużytym roztworem procesowym wymagającym regeneracji. Zanieczyszczone kationy są usuwane z roztworu anolitowego i przekazywane do roztworu katolitu. Reakcje katodowe i anodowe występują na podstawie relatywnej elektrojemności i stężenia określonych jonów w każdym roztworze, wraz z rozkładem wody.

Technika elektrolitycznego ogniwa poprzez technologie złoża fluidalnego oraz zastosowane w połączeniu z półprzepuszczalną błoną, przedłuża żywotność roztworu sześciowartościowego o 300 do 400%.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Redukuje zużycie środków chemicznych.

Przedłuża żywotność roztworu.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Niski pobór mocy.

Niebezpieczne opary mogą być emitowane w zależności od roztworu (patrz dane operacyjne, poniżej).

#### **Dane operacyjne**

Żywotność membrany zależy od warunków, ale może być więcej niż rok.

Ograniczenia elektrolizy membrany:

- Specjalne materiały konstrukcyjne i konfiguracje komórek mogą być wymagane do przetwarzania
- Płyny silnie żrące
- Zbieranie i uzdatnianie oparów może być wymagane, jeśli w rezultacie reakcji elektrod generowane są niebezpieczne gazy
- anionowe kompleksy metali wymagają obróbki wstępnej przed usunięciem przez błonę kationowymienną
- temperatury pracy są zwykle ograniczone od 15 ° C do 60 ° C
- oleje, smary i rozpuszczalniki mogą niekorzystnie wpływać na błony
- zawiesiny oraz osady mogą zablokować membrany.

Systemy elektrolizy membranowej mogą być skonfigurowane jako systemy wielokomórkowe w celu zwiększenia wydajności. Trójdziałowe komórki są używane do specjalnych zastosowań, w których elektrody muszą być odizolowane od strumienia zasilającego. Zakres elektrod selektywnych i wykonanych na zamówienie jest dostępny dla celów usuwania metali specjalnych i szlachetnych.

### **Zastosowanie**

Elektroliza membranowa była wykorzystana z roztworami opartymi na kwasach chromowych, obejmując chromowanie, anodowanie kwasem chromowym, roztwory wytrawiające i do chromianowania. Trójwartościowy chrom może być korzystnie odtleniony na poziomie anod do chromu sześciowartościowego. Zanieczyszczone metale są transportowane do katolitu. Elektroliza membranowa została również zastosowana w różnych środkach wytrawiających na bazie kwasu, roztworach usuwających i wytrawiających stosowanych do usuwania zanieczyszczonych metali. Wielokomórkowe systemy ze specjalnymi roztworami anolitowymi oraz/ lub katolitowymi zostały zastosowane z wysoce żrącymi kwasami, takimi jak azotowym oraz fluorowodorowym, w celu odizolowania elektrod. Elektroliza membranowa może być stosowana odnośnie partii lub w sposób ciągły i często jest skonfigurowana jako urządzenie ruchome dla mniejszej aplikacji ze źródeł punktowych.

### **Ekonomika**

Typowe koszty zakładu wynoszą 15000 EUR dla jednostki o rocznych kosztach operacyjnych w wysokości 300 EUR.

### **Cel wdrożenia**

Materiały i oszczędność kosztów.

Niezawodność procesu i jakości.

### **Przykładowe zakłady**

BAE Systems plc, Balderstone, Lancs, UK

### **Literatura referencyjna**

[110, BEWT, 2003]

## **4.11.12 Czyszczenie i regeneracja roztworów fosforanowych**

### **Opis**

Patrz Sekcje 2.5.16 i 2.9.8.9.

Zużyty roztwór fosforanu jest filtrowany; a stężenie jonów metali i pH są dostosowywane.

Regenerowany roztwór fosforanu jest ponownie wykorzystywany.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Korzyści dla środowiska są wysokie. Zmniejsza zużycie środków chemicznych, zmniejsza odprowadzanie wody i szlamu.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak.

### **Zastosowanie**

W nowych i istniejących zakładach, o ile jest dostępne miejsce.

### **Ekonomika**

Koszty inwestycji wynoszą 0,015 do 0,8 EUR / t instalacji, a koszty operacyjne wynoszą 0,001 do 0,15 EUR / t.

### **Cel wdrożenia**

Efektywność procesu przede wszystkim.

### **Przykładowe zakłady**

Na kilku ciągłych liniach galwanicznych w UE-15.

### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.11.13 Konserwacja roztworów odtłuszczających**

Tabela 4.15 podsumowuje techniki opisane w tej sekcji, które mogą być stosowane do konserwacji i przedłużenia żywotności roztworów odtłuszczających.

Technika	Zastosowania i komentarze	odniesienie
Proste metody::	Niski koszt dla małych ilości, szerokie zastosowanie	4.11.13.2

Filtracja przy użyciu filtrów celulozowych		
Mechaniczne oddzielanie	Wyższy koszt, ale nadal powszechnie stosowane.	
Oddzielenie grawitacyjne		
Łamanie emulsji przez dodatki chemiczne		
Separator statyczny	Redukcja ChZT ścieków do 50% Wydłuża żywotność roztworu 50 - 70% Prosty w obsłudze i monitoringu Wysoki koszt: dotyczy tylko dużych ilości oleju	4.11.13.3
Biologiczne odtluszczanie / regeneracja	Służy do słabych emulsji alkalicznych i / lub niestabilna. Tanie i skuteczne. Może nie działać dla wszystkich olejów / smarów.	4.11.13.4
Odwirowywanie kąpieli odtłuszczających	98% usuwanie oleju Niska zużywalność Obsługi w ograniczonej przestrzeni Wysoki koszt: dotyczy tylko dużych ilości oleju	4.11.13.5
Filtracja membranowa	Obciążenie ChZT w ściekach ograniczone do 30 - 70% Do 10-krotne zwiększenie trwałości kąpieli Wysoki koszt: dotyczy tylko dużych ilości oleju	4.11.13.6
Multietap	Koszt waha się w zależności od połączonych opcji	4.11.13.7
Odtłuszczanie elektrolityczne	Każda z tych samych technik, jak wyżej	4.11.13.8
Kaskadowe lub ponownego wykorzystania	Ponowne wykorzystanie lub kaskada elektrolitycznej czyszczącej kadzi namokowej.	4.11.13.1

**Tabela 4.15: Techniki konserwacji roztworów odtłuszczających**

#### **4.11.13.1 Kaskadowe (wielokrotne) stosowanie rozwiązań odtłuszczających**

##### **Opis**

Jedną z technik na przedłużenie żywotności roztworów odtłuszczania jest ponownie ich wykorzystywanie lub zastosowanie go w sposób kaskadowy. Roztwór z sekcji odtłuszczania elektrolitycznego jest ponownie wykorzystywany po osiągnięciu pewnego poziomu oleju albo w części natryskowej linii cewkowej lub w pierwszej sekcji odtłuszczania innych linii. Zużyty roztwór odtłuszczający sekcji natryskowej może być zregenerowany.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Znaczne obniżenie elektrolitów i zużycia wody w procesach, a tym samym zmniejszenie ilości objętości ścieków.

##### **Zastosowanie**

W nowych i istniejących zakładach, o ile jest dostępne miejsce.

Nie dotyczy przypadku, gdy określone roztwory stosowane są do odtłuszczania elektrochemicznego (np. wysoce zasadowe o wysokiej przewodności) i czyszczenia wstępnego (np. dobra rozpuszczalność oleju).

##### **Ekonomika**

Dla systemów cewek, koszty inwestycji wynoszą 0,015 do 0,8 EUR / t instalacji, a koszty operacyjne wynoszą 0,001 do 0,15 EUR / t.

##### **Cel wdrożenia**

Efektywność procesu przede wszystkim.

##### **Przykładowe zakłady**

W kilku ciągłych liniach galwanicznych w UE-15

##### **Literatura referencyjna**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.11.13.2 Proste metody**

##### **Opisy typowych prostych metod**

Prosta filtracja filtrami celulozowymi, patrz punkt 2.7.1.

Mechaniczne rozdzielanie za pomocą cedzidła.

Gravitacyjne separatory oleju działające w bocznym oddzielnym oleju/ smarze poprzez umożliwienie nagromadzenia małych kropli oleju do rozmiaru większych kuleczek, które wypływają na powierzchnię i są następnie usuwane. To może być wzmocnione przez flotację rozpuszczonego powietrza. Oddzielenie zemulgowanego oleju poprzez rozbicie emulsji. Najłatwiejszym sposobem jest dodanie chemikaliów, które rozkładają system środka nawilżającego i uwalniają olej, jednocześnie niszcząc efekt odtłuszczający.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wszystkie metody usuwają olej i przedłużają żywotność roztworu odtłuszczającego.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie energii na cedzidła i flotację rozpuszczonego powietrza.

Chemikalia używane do demulgowania.

Filtry celulozowe muszą być odrzucane okresowo, zwiększając ilości odpadów.

#### **Dane operacyjne**

Separacja gravitacyjna jest systemem wymagającym konserwacji w najmniejszym stopniu.

#### **Zastosowanie**

Wszystkie roztwory odtłuszczające, w zależności od żywotności roztworu, oraz kosztów inwestycyjnych.

#### **Ekonomika**

Mechaniczne rozdzielanie za pomocą cedzidła jest najprostszą i najtańszą metodą usuwania pływającego oleju z powierzchni filtra.

#### **Cel wdrożenia**

Lepsze wyniki czyszczenia skutkują poprawą wydajności i niezawodności kolejnych zabiegów powierzchniowych. To z kolei zmniejsza odrzuty i przeróbki.

#### **Literatura referencyjna**

[129, Hiszpania, 2003]

### **4.11.13.3 Separator statyczny dla kąpieli odtłuszczających**

#### **Opis**

Stosowanie statycznego separatora (gdzie używana kąpiel odtłuszczająca jest pompowana partiami lub w sposób ciągły) jest techniką prostą, mającą na celu wydłużenie żywotności kąpieli, mimo, że kąpiele mogą potrzebować przystosowania składników aktywnych do utrzymania ich skuteczności. Fizyczne oddzielenie na podstawie różnicy gęstości dwóch faz umożliwia oddzielenie mieszanki olej-woda. Ten podział jest dokonany przez naturalną dekantację oddzielonego oleju w oddzielnym zbiorniku będącym poza linią lub przez mechaniczny system przy pomocy skrobaczki lub oleofilicznego bębna lub cedzidła pasowego na powierzchni.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Duży spadek ChZT w ściekach, w niektórych przypadkach o 50%.

Znaczne obniżenie odprowadzania zużytych roztworów: w większości przypadków zmniejszenie o 50 do 70 %.

Zmniejszenie zakupów detergentów o 50 %.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Ten proces jest mniej selektywny, a także mniej kosztowny niż techniki z wykorzystaniem membran. Odzyskane oleje są zazwyczaj zanieczyszczone i dlatego niszczone.

Zachodzi jedynie eliminacja pływającej warstwy, tylko z niewielkim odsetkiem odprowadzanej emulsji.

#### **Dane operacyjne**

Ta technika jest bardzo prosta (nie ma membrany). Monitoring jest bardzo prosty.

Zanieczyszczenia w kąpieli odtłuszczających utrzymuje się na stałym, niskim poziomie, zmniejszając tym samym poziom drag-out i minimalizując wykorzystanie oraz zanieczyszczenie wody płuczącej.

Eliminuje pływające oleje, które stanowią główne zanieczyszczenie kąpieli.

Zmniejszenie problemów z oczyszczaniem ścieków poprzez zmniejszenie flokulantów i osadów pochodzących z węglowodorów i odprowadzaniem partii o wysokich wartościach pH.

Bardzo drobne dyspersje (emulsje, mikro emulsji, COD) i rozpuszczalne oleje nie są łatwo rozdzielane.

Stężenie rodzaju zanieczyszczonego zwiększy się w kąpeli i zaistnieje konieczność odprowadzenia roztworu lub dodania środka aktywnego powierzchniowo.

#### **Zastosowanie**

Najlepiej stosowane ze słabymi emulsyjnymi roztworami odtłuszczającymi, patrz punkt 4.9.14.4

#### **Ekonomika**

Jest to niedroga technologia, w zależności od wielkości i złożoności zastosowanej techniki. W formie najbardziej podstawowej, będzie składać się z oddzielnego zbiornika, z pompą i rurociągiem. Koszty mogą wynosić do 50000 EUR dla systemu bardziej złożonego.

#### **Cel wdrożenia**

Wysoka wydajność za pośrednictwem procesu odtłuszczania.

Duży popyt na wysokiej jakości i spójne odtłuszczanie.

Wysoki koszt odrzucenia i przerabiania.

#### **Przykładowe zakłady**

We Francji: Berezecki (Beauvais), Kerbério (Gretz Armainvilliers), Berthollet (Montreuil)

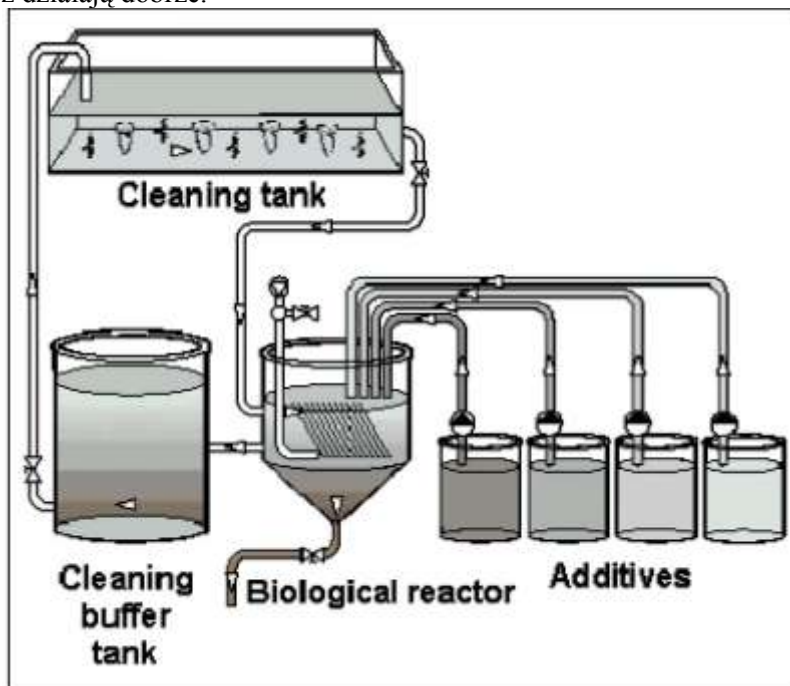
#### **Literatura referencyjna**

[57, Francja, 2003]

### **4.11.13.4 Regeneracja odtłuszczanie biologicznego**

#### **Opis**

Chociaż często określany jako system odtłuszczający, jest to system konserwacji dla słabych alkalicznych kąpeli odtłuszczających. Stała obwodowa regeneracja kąpeli przez biologiczną degradację oleju pokonuje ograniczenia słabych kąpeli alkalicznych: przyspieszone wyczerpanie jego zdolności rozpuszczania w porównaniu z silnymi alkalicznymi / stabilnymi systemami emulsyjnymi. Typowy układ jest pokazany na rysunku 4.27, choć proste systemy z ręcznym uzupełnianiem dodatków również działają dobrze.



**Rysunek 4.27: Biologiczny proces odtłuszczania wodnego**

[3, CETS, 2002]

Przedmioty / podłoża są umieszczane w roztworze procesowym składającym się z łagodnych alkalicznych środków czyszczących emulgujących. W takim przypadku, temperatura operacyjna jest niższa (około 45 °C). Składniki obejmują surfaktant, aby unieść i zemulgować z powierzchni brud i olej, naturalnie występujące mikroorganizmy do rozkładu olejów, dwutlenku węgla i wody oraz

---

· cleaning tank – zbiornik do czyszczenia; cleaning buffer tank – zbiornik buforowy czyszczący; biological reaction – reakcja biologiczna; additives - dodatki

substancje odżywcze dla mikroorganizmów. Powietrze jest wpuszczone do roztworu w wolnym tempie, aby zapewnić, że system pozostanie tlenowy. Roztwór stale krąży w zbiorniku bocznym, zawierającym mikroorganizmy, gdzie dodawane są składniki odżywcze i inne procesowe substancje chemiczne, a roztwór ciągle sam się regeneruje, przy usuwaniu niewielkich ilości osadu ze zbiornika bocznego od czasu do czasu.

Istnieje kilka wariantów tego ogólnego typu biologicznego procesu odtłuszczania. W niektórych zastosowaniach, odtłuszczająca kąpiel sama jest używana jako bioreaktor, a przedmioty, które mają być odtłuszczone są zanurzane w tej biomacie zawierającej roztwór. To może być obsługiwane jako dwuetapowy proces z normalnym zasadowym odtłuszczeniem wodnym, jako etap odtłuszczania wstępnego, a następnie etapem łączonego biologicznego odtłuszczania / płukania, w którym kąpiel jest sam w sobie również bioreaktorem.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Działa w bardziej neutralnym pH, przy niższych temperaturach około 45 °C.

Zmniejszone zużycie chemikaliów procesowych jako roztworu rzadko wymaga wymiany.

Zmniejszenie stosowania niebezpiecznych substancji chemicznych w miejscu pracy.

Zmniejszone zużycie neutralizujących substancji chemicznych podczas odprowadzania zużytych roztworów procesowych i mniejszy wpływ surfaktantów na oczyszczanie ścieków.

Niższe straty parowania więc mniejsza potrzeba ekstrakcji pary wodnej.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Możliwy wzrost bakterii Legionella i regularne badania mogą być wymagane.

#### **Dane operacyjne**

Skraca czas przestoju linii produkcyjnej w celu zastąpienia zużytych roztworów.

Zapewnia wysoką jakość odtłuszczania wobec zmiany jakości odtłuszczania chemicznego z krótką żywotnością.

Niektórzy operatorzy zgłaszają, że proces może nie być odpowiedni dla wszystkich olejów i smarów (możliwe problemy z olejami zawierającymi związki siarki).

W niektórych zastosowaniach, biomasa w roztworze odtłuszczającym może być częściowo przeniesiona do następnych etapów procesu, powodując problemy z jakością przy następnych zabiegach powierzchniowych.

Procesy, które łączą bioreaktor z separacją membranową są obecnie przedmiotem badań, aby rozwiązać problem ograniczonej sprawności lamelowych separatorów [124, Niemcy, 2003].

Biologiczny system może się załamać jeśli tylko małe ilości substancji biotoksycznych, takich jak cyjanek, miedź, AOX, itd. są przeciągnięte do roztworu. System nie działa z niektórymi pastami polerskimi, które również mogą być biotoksyczne.

Właściwy wybór środków powierzchniowo czynnych jest ważny. Muszą być one - przynajmniej częściowo - odporne na degradację mikrobiologiczną.

System wymaga ciągłego dopływu oleju, lub dodatkowego wkładu jeżeli przestój trwa więcej niż trzy dni.

System nie daje dobrej jakości czyszczenia jeśli konieczna jest kąpiel w wysokich temperaturach (na przykład odnośnie oszlifowanych części).

#### **Zastosowanie**

Patrz Dane operacyjne, powyżej. Zaleca się przetestowanie wszystkich możliwych aplikacji (rodzaje elementów, rodzaje oleju / powłok tłuszczowych, itp.) przed zastosowaniem na pełną skalę. Odpowiednie instalacje stosują tę technikę rynkowo, aby została ona wzięta pod uwagę.

#### **Ekonomika**

Jeden operator zgłasza oszczędności w środkach chemicznych w wysokości 6000 - 7000 EUR rocznie (2002) na dwóch 50 kg liniach bębnowych.

Kolejny operator zgłosił oszczędności środków chemicznych w wysokości 3400 EUR przypadających na galwaniczne linie w pierwszym roku, a potem 3800 EUR rocznie na linię (1999).

Średnia firma kontraktowa galwanizacyjna odnotowała 15 - 25% redukcję określonych kosztów uzdatniania dla etapów odtłuszczania / płukania / wytrawiania, kiedy zastąpiono konwencjonalny proces odtłuszczania wodną gorącą zasadową przez biologiczny proces odtłuszczania.

Żadna z tych liczb nie zawiera oszczędności wody, energii, pracy w zmniejszonym czasie uzupełniania roztworu, zwiększenia wydajności (przestoje linii) i zwiększenia wydajności procesu (mniej odrzuceń).

### **Cel wdrożenia**

Redukuje przestoje linii technologicznych mające na celu zmianę roztworu odtłuszczającego. Zmniejsza ilość niebezpiecznych substancji chemicznych używanych w miejscu pracy (zastępuje roztwory silnie żrące i aktywne powierzchniowo).

Redukuje szlamy z oczyszczania ścieków z mycia o 80 proc.

Redukcja kosztów.

### **Przykładowe zakłady**

Dundee Electroplating Ltd, Dundee, UK; Exhall Plating Ltd, Coventry, UK; Merrydale Industries Ltd, Wednesbury, UK; Metal Colours Ltd, Slough, UK, Sessler Galvanotechnics, GmbH, Niemcy, Patrz Załącznik 8.5

### **Literatura referencyjna**

[18, Tempany, 2002, 31, Biowise, 2001] [124, Niemcy, 2003] [115, CETS, 2003] [113, Austria, 2003] Raport Niemieckiego Federalnego Ministerstwa Edukacji i Badań 01RW0189

## **4.11.13.5 Odwirowywanie kąpeli odtłuszczających**

### **Opis**

Odwirowywanie czystości kąpeli odtłuszczającą przez oddzielanie olejów. Zanieczyszczony roztwór odtłuszczający jest przepompowywany do wirówki. Olej jest usuwany i zebrane do odzysku oddzielnie do substancji stałych i wytwarzanych osadów. Czysty roztwór odtłuszczający jest następnie zwrócony do kąpeli odtłuszczającej.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Proces ten zmniejsza odrzucanie zużytych kąpeli z olejem i ciałami stałymi.

Zanieczyszczenia w kąpeli odtłuszczającej są utrzymywane na stałym, niskim poziomie, zmniejszając tym samym poziom drag-out i minimalizując wykorzystanie oraz zanieczyszczenie wody płucznej.

Olej jest odzyskiwany i koncentrowany na wyjściu separatora w celu ewentualnego odzyskania.

Osady gromadzone są oddzielnie.

Zmniejszenie częstotliwości odwadniania (między 30 i 80%) według wielkości, produkcji i wielu innych parametrów odnoszących się do instalacji, przy mniejszych wymaganiach ogrzewania i przestojów.

Nie ma strat środka powierzchniowo czynnego.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Energia elektryczna do pompowania i pracy wirówki.

### **Dane operacyjne**

Oczyszczanie kąpeli jest wyższe niż 98%. Według dostawcy, pozostała zawartość oleju jest mniejsza niż 2,5 g / litr.

Drag-out się zredukowany; a popłuczyny są mniej zanieczyszczone więc poprawia jest jakość uzdatniania.

Ograniczona obsługa i konserwacja (raz na 2000 godzin do automatów).

Odwirowanie pozwala wyeliminować dużą ilość oleju na ograniczonej przestrzeni.

Stosowane maszyny mogą być ruchome i mogą być stosowane w uzdatnianiu kąpeli różnego pochodzenia.

Jest to bardzo przydatne, gdy prędkość opadania cząstek jest bardzo niska.

Ręczne maszyny są wrażliwe na zanieczyszczenia przez osady i muszą być zarezerwowane dla kąpeli o stosunkowo niskiej zawartości osadów.

Konserwacja maszyn manualnych, które nie były wystarczająco chronione przed osadami może być nużące.

Czasami środki powierzchniowo czynne muszą być dodane w celu utrzymania efektywności kąpeli, ponieważ olej w mikro-emulsji nie jest oddzielany od fazy wodnej.

### **Zastosowanie**

Chemia środków powierzchniowo czynnych musi być dostosowana. Nie można uzdatnić bardzo kwaśnych kąpeli za pomocą wirówki (pH <2).

### **Ekonomia**

Jest to bardzo droga forma technologii, która kosztuje co najmniej 50000 EUR i może osiągnąć ponad 150000 EUR, kiedy wliczona jest w to instalacja, przechowywanie i gromadzenie kąpeli.

### Cel wdrożenia

Wysoka wydajność za pośrednictwem procesu odtłuszczenia.

Duży popyt na wysokiej jakości i spójne odtłuszczenie.

Wysoki koszt odrzucenia i przerabiania.

### Przykładowe zakłady

We Francji: Renault (Flingues, Cléon) Chan-t'eu et Maury (Lucé) Freudienne (Langres) Noiraud (Laon), Ronéo (Noyon)

### Literatura referencyjna

[46, Francja, 2003]

#### 4.11.13.6 Filtracja membranowa odtłuszcaczy emulgujących (mikro- lub ultrafiltracja)

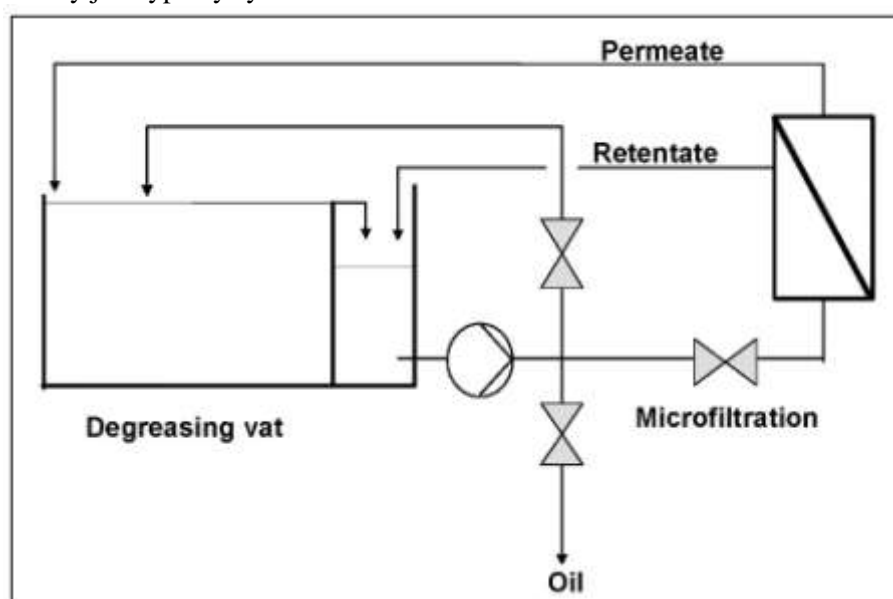
##### Opis

Technika ta może być stosowana, gdy z przyczyn technicznych, stosowanie silnie emulgujących systemów odtłuszczenia jest konieczne, a regeneracja roztworu czyszczącego przy pomocy innych metod może stać się kosztowna lub wręcz niemożliwa.

Technologia filtracji membranowej, zwłaszcza mikro i ultrafiltracji, jest procesem fizycznej separacji przy użyciu membran do separacji cząsteczek o 0,005 do 0,1 mikrometrów (oddzielenie mniejszych cząstek następuje za pomocą nanofiltracji lub odwróconej osmozy). Istnieje niewielka różnica w ciśnieniu tak, że ciecz przemieszcza się z jednej strony membrany na drugą.

Filtracji jest styczna, tak że płyn krąży równoległe z membraną, zamiast tradycyjnej filtracji, która jest prostopadła lub przednia (a więc ładująca cząsteczki do filtra). Filtracja styczna pozwala na gromadzenie się zanieczyszczonych cząstek, bez zabrudzenia powierzchni filtrującej.

Ciecz przechodząca przez błonę jest filtratem lub permeatem, i jest czystym roztworem zawierającym oczyszczony roztwór detergentu, który jest oddawany do kąpeli odtłuszczałej. Roztwór, który nie może przekroczyć membrany jest retentatem, zawierającym olej i materiał zawieszony. Na rysunku 4.28 przedstawiony jest typowy system.



**Rysunek 4.28: Obwodnica mikrofiltracji dla przedłużenia żywotności roztworu odtłuszczałej**

##### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zmniejszone zużycia chemikaliów i energii w odtłuszczeniu mocno zanieczyszczonych przedmiotów i substratów. Zwiększenie żywotności odtłuszczałej kąpeli (do 10 razy). Zmniejszenie zużycia detergentów o 50%.

Wysoka redukcja zanieczyszczeń, zmniejszenie ChZT od 30 do 70% według danych agencji wodnych. Jest mniejszy odrzut zużytych kąpeli (zwykle z poziomu oleju między 10 i 15 g/l).

##### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

· degreasing vat - kąpiel odtłuszczałej;



Pobór mocy do pompowania do mikrofiltracji, choć dla filtracji stycznej koszty będą niższe niż w przypadku systemu prostopadłego.

#### **Dane operacyjne**

Składniki powierzchniowo czynne mogą również zostać utracone przez przenika przez błony, a dla pomyślnego zastosowania mikrofiltracji, skład substancji chemicznych w filtrze musi być zachowany. Stężenie oleju w kąpieli zmniejsza się do 2 lub 3 g/l, i jest utrzymywane na stałym poziomie w zależności od szybkości filtrowania. Kąpiel jest filtrowana w sposób ciągły, a przy stałej wydajności kąpieli odtłuszczających (pomiędzy 500 i 800 mikronów), istnieje mniej problemów związanych z zanieczyszczeniem, gdy stosowane są one w systemach natryskowych.

Wybór błon musi być określany za pomocą testów, gdyż istnieje możliwość zabrudzenia w trakcie użytkowania.

#### **Zastosowanie**

W praktyce tylko kilku operatorów z powodzeniem zachowało jakość czyszczenia przez dłuższy czas. Z tego powodu sukces zastosowania systemu czyszczenia membraną dla odtłuszczania roztworów wymaga ścisłej współpracy operatorów, producentów sprzętu i dostawców chemikaliów.

Sukces opłacalności tej techniki opiera się na wykorzystaniu membrany najlepiej dostosowanej do szerokiej gamy zanieczyszczeń występujących w kąpielach odtłuszczających. Większość sprzętu jest zainstalowana w warsztatach wewnątrzzakładowych, gdzie skład olejów, które mają zostać usunięte jest bardziej stały.

#### **Ekonomika**

Koszt energii: Zużycie energii między 0,10 a 0,20 kWh na obrabiany m<sup>3</sup>.

Nieodprowadzanie w dół zużytych kąpieli oznacza mniejsze straty energii grzewczej.

Brak konieczności zatrzymania produkcji, aby wymienić kąpiele odtłuszczające.

Inwestycja jest stosunkowo kosztowna. Koszt instalacji ultrafiltracji zależy od konkretnej sytuacji firmy (kądzie wielko objętościowe, jakości odtłuszczania, ilość oleju do eliminacji, itp.). Koszt ten szacuje się w wysokości od 40000 do 200000 EUR, w tym łączną cenę jednostki ultrafiltracji (membrany, przechowywanie ultrafiltratu, a w niektórych przypadkach instalacja połączenia).

#### **Cel wdrożenia**

Gdzie mocno naoliwione / smarowane elementy wymagają silnie emulgującego systemu odtłuszczającego.

Wysoka wydajność za pośrednictwem procesu odtłuszczania.

Duży popyt na wysokiej jakości i spójne odtłuszczanie.

Wysoki koszt odrzucenia i przerabiania.

#### **Przykładowe zakłady**

We Francji: Renault (Sandoval, Clean), Renault Trucks (Plainville), Sausage Production Service (Pont Saint Maxime), STILL (Minatare), Sachs Aliquant (Mousy), Ago France (Beavers).

#### **Literatura referencyjna**

[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003] [19, Eurofer, 2003] [59, Francja, 2003] [121, Francja, 2003].

### **4.11.13.7 Wieloetapowe konserwacja roztworów odtłuszczających**

#### **Opis**

Wielostopniowe systemy stosują prostą metodę usuwania większości ropy naftowej i / lub smaru, a następnie filtrację membranową. Na przykład, filtracja grawitacyjna, a następnie ultrafiltracja.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wszystkie usuwają olej i przedłużają żywotność roztworów odtłuszczających.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie energii dla skimmerów, flotacji rozpuszczonego powietrza, jak również w celu późniejszego pompowania filtracji membranowej.

Chemikalia używane do demulgowania.

#### **Dane operacyjne**

Lepsza niezawodność procesów zarówno czyszczących, jak i kolejnych zabiegów.

Separacja grawitacyjna jest prostym systemem wymagającym niskiej konserwacji.

#### **Zastosowanie**

Gdzie duże ilości olejów i smarów są obecne na przychodzących elementach lub podłożu, gdzie

przepustowość linii technologicznej jest wysoka, i / lub gdy jakość odfuszczenia jest bardzo ważna dla następujących zabiegów.

#### **Ekonomika**

Wielkość kolejnych (i ewentualnie kosztownych) etapów, takich jak ultrafiltracja lub separacja mechaniczna za pomocą skimmera może być zmniejszona w trakcie wstępnej obróbki za pomocą prostych technik (patrz 4.11.13.2 takich jak separacja grawitacyjna (najprostsza i najtańsza metoda prosta).

#### **Cel wdrożenia**

Lepsze wyniki czyszczenia w celu poprawy wydajności i niezawodności kolejnych zabiegów powierzchniowych. To z kolei zmniejsza odrzucanie i przeróbki.

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003]

### **4.11.13.8 Konserwacja procesu odfuszczenia elektrolitycznego**

Te same procesy wykorzystywane do alkalicznych środków czyszczących mogą być stosowane do elektrolitycznego czyszczenia, biorąc pod uwagę, że ilość usuniętego oleju jest niewielka w porównaniu z tą usuwaną za pomocą czyszczenia namokowego.

### **4.11.14 Wytrawianie**

Roztwory wytrawiające tracą aktywność przez rozpuszczanie metali [124, Germany, 2003], jak również stałe dostawanie się wody płucznej z poprzednich etapów procesu, a więc muszą one być odnawiane po stosunkowo krótkim czasie. Obecnie nie istnieją w praktyce techniki przedłużające żywotność roztworów trawiących, chociaż mogą być brane pod uwagę dwa etapy lub drag-in poprzez zastosowanie roztworu wytrawiającego (patrz punkt 2.3.6).

Zapobieganie nadmiernemu trawieniu jest bardzo ważne. Nadmierne trawienie jest atakiem roztworu wytrawiającego na podstawę metalu, a technologia powierzchniowa jest niechcianym efektem ubocznym, ponieważ:

- prowadzi do zwiększonego zużycia kwasu przy zwiększonej erozji metali, a tym samym zwiększenia poziomu wytwarzania odpadów (z rozpuszczonego metalu wytrąconego w procesie oczyszczania ścieków i zwiększonej ilości wytwarzanych odpadów kwasowych)
- powoduje znaczne straty jakości w materiale podstawowym (kruchłość wodoru)
- może pogorszyć jakość powierzchni obrabianego przedmiotu i / lub negatywnie zmienić geometryczne pomiary obrabianego przedmiotu.

Nadmiernemu trawieniu można zapobiec poprzez dodanie tak zwanych inhibitorów trawienia, które są powszechnie stosowane [104, UBA, 2003].

#### **4.11.14.1 Działania na rzecz zmniejszenia zużycia kwasu wytrawiania**

##### **Opis**

Trzystopniowy układ kaskady kwasu solnego działający przy 0,5 l / min jest z powodzeniem stosowany do usuwania hartowanego kamienia z części przed platerowaniem. System jest identyczny z systemem kaskadowym płukania wodą, ale zamiast wody stosuje 32 % wytrawiający kwas solny.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Wydłużanie żywotności procesu chemicznego. Trzy-stopniowy system kaskadowy zmniejszył zużycie chemikaliów o 50% (zakład przykładowy, patrz poniżej, zanotował spadek użycia 32% kwasu solnego od dwóch do jednej tony za każdy dzień).

Mniejszy, ciągle przepływ kwasu solnego jest łatwiejszy do oczyszczania w typowej oczyszczalni ścieków, usuwając problemy spowodowane odprowadzaniem partii kwasu do uzdatniania

##### **Dane operacyjne**

Znaczna redukcja w odrzucaniu, ponieważ natężenie kwasu przez system kaskad pozostaje stały i efektywny, nie jak w przypadku systemów „obróbki partii i odrzucenia”, gdzie natężenie kwasu stale się zmniejsza do momentu całkowitego zastąpienia.

Może wymagać kilku etapów procesu na linii, a te będą w większości w korozyjnej części linii.

## **Zastosowanie**

Ma to zastosowanie, kiedy kilka lub wszystkie z poniższych warunków ma zastosowanie:

- zużycie kwasu wytrawiającego jest znaczne
- wytrawianie części odbywa się na dużą skalę
- jakość trawienia jest problemem, w przypadku takim, gdy powierzchnie traktowane są odporne na trawienie (np. skala hartowania, która wymaga ciągłego dopływu świeżego kwasu)
- odprowadzanie partii kwasu z wytrawiania do oczyszczalni ścieków ma zły wpływ na obróbkę.

## **Ekonomika**

Oszczędności w materiałach równoważą zwiększoną liczbę urządzeń niezbędnych do wielostopniowego trawienia.

Zmniejszone odrzucanie, patrz dane operacyjne powyżej.

Przykład obliczenia zmiany z trójstopniowego statycznego trawienia na płukanie kaskadowe znajduje się w załączniku 8.11.

## **Cel wdrożenia**

Dla wielostopniowego trawienia, zwiększenie stabilności procesu, zmniejszenie odrzutów i oszczędności.

## **Przykładowe zakłady**

Metal Colours Ltd, Slough, UK

## **Literatura referencyjna**

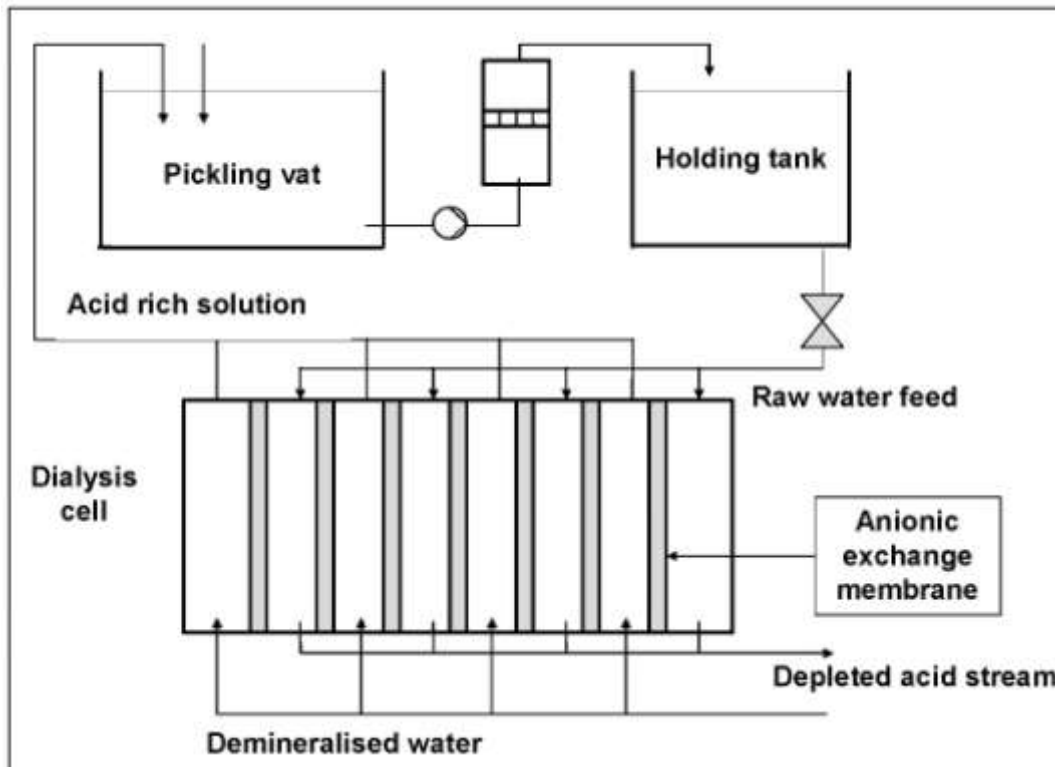
[18, Tempamy, 2002, 104, UBA, 2003] [124, Niemcy, 2003]

### **4.11.14.2 Przedłużanie żywotności roztworów wytrawiających za pomocą dializy dyfuzyjnej**

#### **Opis**

Jeżeli stężenie soli metali w roztworze trawiącym, utworzonej przez rozpuszczenie, staje się zbyt wysokie, nie ma możliwości osiągnięcia większego efektu trawienia nawet za pomocą dalszego dodawania kwasu. W tym momencie kąpiel trawiąca jest bezużyteczna i jest zwykle odrzucana. Dalsze korzystanie z roztworu trawiącego jest możliwe tylko poprzez selektywne rozdzielanie rozpuszczonych soli metali.

Dializa dyfuzyjna oddziela kwas od jego zanieczyszczeń metalowych za pośrednictwem gradientu pomiędzy dwoma przedziałami roztworów (zanieczyszczony kwas i woda dejonizowana), które są podzielone przez membranę anionowymienną, patrz rys. 4.29. Kwas jest rozpraszany przez błonę do wody dejonizowanej, natomiast metale są blokowane ze względu na ich zmiany i selektywności membrany. Kluczową różnicą między dializą dyfuzyjną i innymi technologiami membranowymi, takimi jak elektrodializa lub odwrócona osmoza, jest to, że dializa dyfuzyjna nie stosuje potencjału elektrycznego lub ciśnienia na membranie. Transport kwasu jest raczej spowodowany przez różnicę w stężeniu kwasu po każdej stronie membrany. Jako takie, wymagania energetyczne dla tej technologii są niskie.



Rysunek 4.29: Odzyskanie roztworów wtrawiających za pomocą dializy

Oddzielenie integralnych części	Parametry	Wsad		Emisje	
		Roztwór wytrawiający	Woda	Dyfuzat	Koncentrat
	Przepływ (l/h)	830	830	700	960
HCl, AlCl <sub>3</sub>	HCl (g/l)	100		85	25
	AlCl <sub>3</sub> (g/l)	30		0.7	26
	Przepływ (l/h)	20	20	14	26
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NiSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	32		27	12
	Ni (g/l)	1.7		<0.04	1.6

Tabela 4.16: Wyniki uzdatniania roztworów wytrawiających za pomocą dializy

#### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Przedłużenie żywotności roztworu chemicznego. Osiągane stężenia przedstawiono w tabeli 4.16.

Niższe zużycie energii niż przy użyciu technik ciśnieniowych

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Stężenie odzyskanego kwasu jest zazwyczaj niższe niż to kwasu wprowadzanego i istnieje konieczność dodania kwasu uzupełniającego, aby doprowadzić stężenie do poziomu procesowego.

pickling vat – kadź wytrawiająca; holding tank – zbiornik podtrzymujący; acid rich solution – roztwór bogaty w kwas; raw water feed – doprowadzenie wody surowcowej; dialysis cell – komórka dializowa; anionic exchange membrane – membrana anionowymienna; depleted acid stream – strumień kwasu zubożonego; demineralised water – woda zdeminielizowana

Kiedy wkład posiada znaczące stężenia, stężenie odzyskanego kwasu może przekraczać stężenie kwasu wkladowego.

Strumień odpadów kwasu zubożalego (po przetworzeniu dializy dyfuzyjnej) jest w przybliżeniu równy objętości przepływu w dopływie kwasu odpadowego. W zależności od zakresów usuwania kwasu uzależnionego od zastosowania oraz odrzucania metali, strumień odpadowego kwasu zubożalego (retentat) zazwyczaj zawiera 5 – 20 % kwasu i 60 do 95% metali z napływającego strumienia kwasu odpadowego. Strumień ten jest zazwyczaj przesłany do oczyszczalni ścieków.

### **Dane operacyjne**

Aby zapobiec blokadzie mechanicznej, kwasy trawiące muszą być wstępnie filtrowane przed zastosowaniem dializy.

Odnosnie przetwarzania dializy dyfuzyjnej, wzrost powierzchni membrany na jednostkę przepływu kwasu zwiększa szybkość odzyskiwania kwasu. Jeżeli prędkość przepływu wody dejonizowanej wzrasta, wzrasta zakres recyklingu kwasu, a stężenie kwasu recyklingowego maleje.

Systemy dializ dyfuzyjnych mogą być stosowane do okresowej lub ciągłej aplikacji przepływu.

Małe systemy są często konfigurowane jako jednostki mobilne.

Ograniczenia w stosowaniu dializy dyfuzyjnej, aby odzyskać kwasy procesowe wykańczania powierzchni obejmują:

- kwasy w niewielkim stopniu zdysocjowane (np. kwas fosforowy) nie będą dyfundować przez błonę
- skompleksowane aniony metali (np. aniony fluoro tytanu) mogą łatwo dyfundować przez błonę aniono wymienną i nie są skutecznie oddzielane od kwasu.

Chłodzenie jest zazwyczaj potrzebne, jeżeli temperatura wpływających odpadów kwasowych przekracza 50 ° C.

Ogrzewanie może być konieczne w przypadku wpływających odpadów kwasowych o niskiej temperaturze. Spadek temperatury o 2 °C zmniejsza zakres recyklingu kwasu o około 1,5%.

Rozpuszczalniki mogą powodować obrzęk błony.

Środki silnie utleniające (np. kwas chromowy) mogą spowodować pogorszenie membrany.

### **Zastosowanie**

Dializa dyfuzyjna to technologia oczyszczania/ recyklingu, która może być zastosowana w celu utrzymania lub odzyskania zużytego lub zanieczyszczonego kwasu, gdzie stężenia kwasu jest większe niż 3% według wagi. Dializa dyfuzyjna jest najczęściej stosowana tam, gdzie stężenie zanieczyszczonych metali jest mniejsze niż 1 gram na litr. Roztwory procesowe do wykończenia powierzchni, które nadają się do wykorzystania podczas dializy dyfuzyjnej obejmują:

- kąpiel piklująca z kwasu solnego (HCl) oraz roztwory usuwające
- roztwory do anodowania z kwasu solnego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- kąpiel piklująca siarkowa oraz roztwory usuwające
- kąpiel piklująca z kwasu azotowego (HNO<sub>3</sub>) oraz roztwory usuwające
- roztwory kwasu azotowego / kwasu fluorowodorowego (HNO<sub>3</sub>/HF) do wytrawiania stali nierdzewnej
- roztwory kwasu solnego / kwasu siarkowego (HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) do wytrawiania aluminium
- roztwory metanu sulfonowego (MSA).

### **Ekonomika**

Dializa dyfuzyjna może być kosztowna z punktu kapitałowego i kosztów eksploatacji dla prostych zastosowań oraz trudny do przeprowadzenia. Najbardziej efektywnym ekonomicznie jej zastosowaniem może być na przykład:

- gdzie istnieje bardziej znaczące wykorzystanie droższego oraz/ lub bardziej skoncentrowanego kwasu (np.: fosforowego)

- w kosztownych technikach wytrawiania, takich jak przy zastosowaniu metylowego kwasu sulfonowego z cyną oraz cyną / ołowiem.

#### **Cel wdrożenia**

Spójność i jakość procesu.

Redukcja świeżego kwasu, uzdatnianie kwasu odpadowego oraz koszty utylizacji.

#### **Literatura referencyjna**

[104, UBA, 2003], [154, NMFRC, ] [129, Hiszpania, 2003, 159, TWG, 2004, 162, USEPA, 2000]

#### **4.11.14.3 Odzyskiwanie miedzi z kąpieli trawiących**

##### **Opis**

W kąpieli dla wytrawiania miedzi (metale nieżelazne), miedz może być poddana recyklingowi za pomocą zwykłej elektrolizy (patrz punkt 4.12.1 do dyskusji) [113, Austria, 2003]

### **4.12 Odzysk metali procesowych**

Odnosi się to do systemów odzysku w instalacji, a nie do procesów zewnętrznych.

#### **4.12.1 Odzysk elektrolityczny**

##### **Opis**

Metale można odzyskać dzięki zastosowaniu elektrolizy. System ten jest powszechnie wykorzystywany do odzyskiwania metali wartościowych, jednak może być stosowany również do odzyskiwania innych metali, takich, jak nikiel lub chrom, z odpadów. Odpowiednie elektrolizery sprzedawane są w różnych rozmiarach i mogą działać nawet przy ilościach metali niższych niż 100 mg/l.

Metodę tę można stosować w połączeniu z innymi metodami w celu uzyskania niskich poziomów wydalania wody lub recyklingu wody używanej do płukania itp. Patrz Sekcja 4.7.12.

##### **Korzyści dla środowiska**

Odzysk metali do ponownego użytku.

Redukcja ilości metali w odpadach i wynikające z tego zmniejszenie ich stężenia w ściekach.

Przy elektrolitycznym oddzielaniu roztworów metali zawierających cyjanek, wraz z odzyskiem metalu następuje też anodowo-oksydacyjne zniszczenie cyjanku.

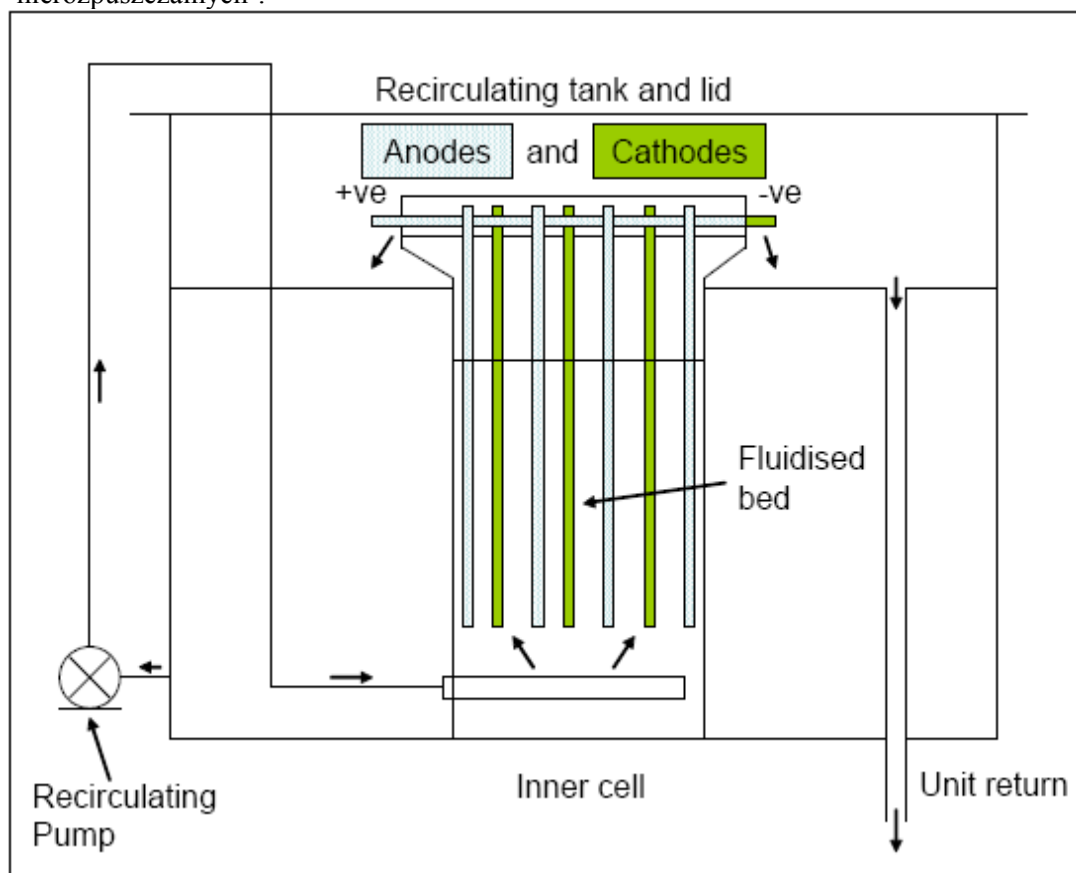
##### **Oddziaływanie na środowisko**

Niskie zużycie energii.

##### **Dane operacyjne**

Do elektrolitycznego odzyskiwania metali szlachetnych konieczny jest reaktor elektrolityczny, który pozwala zmniejszyć stężenie metali do bardzo niskiego poziomu (1 ppm lub mniej). Obecnie wydajność na tym poziomie jest bardzo niska. w teorii wystarczyłby prosta, płaska płyta katodowa, jednak gdy konieczna jest wysoka wydajność prądowa (zarówno dla metali szlachetnych, jak i przejściowych), potrzebny jest zaawansowany model katodowy (obrotowa tuba, katoda z włókna grafitowego) lub złożo fluidalne do zwalczania zmniejszenia powierzchni katod (patrz Rysunek 4.30). We wszystkich przypadkach (również oksydacji anodowej) anody muszą być z rodzaju

‘nierozpuszczalnych’.



**Rysunek 4.30: Zoptymalizowana kolumna wykorzystująca technologie złożeń fluidalnych  
Chemelec cell, BEWT Environmental Services Ltd.**

Katody występują zwykle w formie arkuszy, folii lub cząsteczek, najczęściej wykonane są z tego samego metalu, który ma być odzyskany, ale także ze stali nierdzewnej i innych metali, co pozwala na oddzielenie osadu od samej katody mechanicznie lub przy użyciu rozpuszczania anodowego. Przykładami powszechnie stosowanych materiałów mogą być żelazo, stal nierdzewna, porowaty węgiel, cząsteczki grafitu, szklane lub plastikowe metalizowane korale i metalizowane tkaniny. Wybór materiału katodowego zależy głównie od rodzaju obróbki po osadzeniu się metalu. Najważniejszymi środkami zwiększenia wydajności reaktora elektrolitycznego są jednak maksymalizacja powierzchni katod oraz proces dyfuzji.

Materiał anodowy obejmuje: grafit, ołów, stopy ołowiu z antymonem, srebrem lub cyną, stal nierdzewną, żeliwo, żelazokrzem oraz metale zaworowe (tytan, tantal, wolfram, niob) pokryte metalami szlachetnymi (irydem platyny) lub tlenkami metali szlachetnych (irydem, tlenkami rutenu).

Selekcja materiału anodowego to zwykle kompromis zależny od:

- zachowania przy przepięciach dla konkretnej reakcji lub materiału
- korozji anod, właściwości mechanicznych oraz postaci, w jakiej materiał jest dostępny
- ceny.

Recirculating tank and lid - Zbiornik recykulacyjny i pokrywa; Anodes and Cathodes – anody i katody; Fluidised bed – złożo fluidalne; unit return – zwrot jednostki; inner cell- komórka wewnętrzna; recirculating pump – pompa obiegowa

Warunki pracy różnią się w zależności od właściwości odzyskiwanego metalu; dla złota zalecane warunki to: minimalne pH 10, woltaż kolumny 8V, gęstość prądu 20 A/dm<sup>2</sup>, temperatura >60°C oraz odległość międzyelektrodowa od 8 do 16 cm.

Dalsza przewaga odzysku elektrolitycznego nad wymianą jonową to:

- nie wywołuje on wzrostu stężenia rozpuszczonej soli
- obecność innych metali w podobnych stężeniach nie wpływa na szybkość usuwania pożądanych typów
- może również powodować utlenianie niepożądanych elementów, na przykład cyjanku

Metale szlachetne, z powodu ich charakteru elektrododatniego, łatwiej poddają się elektroodzyskowi niż metale nieszlachetne.

Przy elektrolitycznym odzysku metali szczególnie odpowiednie są poniższe metody:

- wypłukiwanie koncentratów z galwanizowanego metalu
- wypłukiwanie koncentratów i używanych roztworów z chemicznego powlekania metali poza roztworami zawierającymi fosforan
- regeneraty kwasu siarkowego kationitów z obróbki wód po płukaniu: zawierają one metale nieżelazne.

Czystość wygenerowanych metali może pozwolić na bezpośrednie wykorzystanie w charakterze materiału anodowego w obrębie zakładu; w przeciwnym wypadku ponowne użycie polega na sprzedaży w charakterze złomu.

### Zastosowanie

Złoto i srebro jest odzyskiwane metodą elektrolityczną od ponad 50 lat.

Odzyskiwanie elektrolityczne można zastosować nie tylko dla metali szlachetnych: można je również wykorzystywać dla metali przejściowych, patrz badane fabryki w Załączniku 8.5 oraz Przykładowe fabryki poniżej.

Kolumny ze złożem fluidalnym zwiększają wydajność procesu.

### Kwestie ekonomiczne

Oszczędność przy metalach szlachetnych.

Możliwa oszczędność w przypadku metali przejściowych, na przykład tam, gdzie zmniejszają się koszty oczyszczania ścieków (koszty inwestycyjne i bieżące).

Elektroliza wykonywana na miejscu wiąże się z kosztami inwestycyjnymi oraz personelu (zarówno ich czas jak i umiejętności), a także ze znacznym zużyciem energii z powodu niskiej wydajności energii elektrycznej (kg/Ah). Może to wyrównać straty roztworów cyjanku tam, gdzie cyjanek jest równolegle niszczone.

W przypadku komórek złoża fluidalnego: chociaż technologię tę można zastosować dla większości metali, przyczyny ekonomiczne ograniczają jej stosowanie do metali cennych lub łatwych do ponownego użycia. Urządzenie może odzyskać od 1 kg/tydzień do 150 kg/tydzień elektrolitycznie czystego metalu z roztworu. Roztwory mogą być bardzo rozcieńczone, zwykle zawierając 100 – 500 cząstek na milion (0,1 – 0,5 mg/l). Typowe koszty przedstawiono w Tabeli 4.17.

Wydajność nominalna	Koszty inwestycyjne GBP	Typowe koszty operacyjne/rok GBP
<1,5 kg/tydzień	6500	<10
<5 kg/tydzień	14000	115



<30 kg/tydzień	24000	300
<150 kg/tydzień	68000	800

**Tabela 4.17: Typowe koszty inwestycyjne i operacyjne dla kolumny ze złożem fluidalnym**

#### **Główne przyczyny stosowania**

Patrz „Kwestie ekonomiczne” powyżej.

Przepisy dotyczące zanieczyszczenie wody i PARCOM.

#### **Przykładowe fabryki**

Nikiel i chrom: Townrow Hi-Tech Plating) Ltd, Sheffield, UK.

Złoto, srebro, rod, nikiel, odzysk miedzi; niszczenie cyjanku; ponowne użycie wody: Marigot Jewellery (Thailand), Samutprakarn 10280, Tajlandia.

Odzysk miedzi (Producent obwodów drukowanych): P.W. Circuits Ltd. South Wigton, UK.

Odzysk srebra z odpadów roztworów fotograficznych: Shannon Environmental Services Ltd., Shannon, Republika Irlandii.

#### **Źródło:**

[3, CETS, 2002, 18, Tempary, 2002] [110, BEWT, 2003] [12, PARCOM, 1992]

### **4.12.2 Wymiana jonowa – odzysk metali szlachetnych z wód płuczających**

#### **Opis**

Metale szlachetne z roztworów stężonych zwykle odzyskuje się elektrolitycznie (patrz Sekcja 4.12.1), jednak w przypadku roztworów bardziej rozcieńczonych, czasem w stężeniu nie większym niż kilka mg/l, stosuje się adsorpcję zawartego metalu przy użyciu żywic wykorzystywanych do wymiany jonowej.

Dzięki wymianie jonowej można uzyskać jedynie skoncentrowany metal w żywicy, a dalsze odzyskiwanie następuje w wyniku spalania żywicy lub uwolnienia metalu w formie rozpuszczonej, ale w wyższym stężeniu. Końcowe odzyskanie metalu następuje dzięki spalaniu w bogatej w tlen atmosferze przy 500 – 600 °C; metale znajdują się w pozostałym popiele. Metoda odzysku skuteczna w około 95%.

#### **Korzyści dla środowiska**

Odzysk cennych metali.

#### **Szkodliwość dla środowiska**

Emisje ze spalania żywicy.

Zwiększone stężenie soli przy regeneracji żywicy.

#### **Dane operacyjne**

W przypadku złota i metali szlachetnych metoda opiera się na obróbce wody z płukania przy użyciu silnej anionowej żywicy do wymiany jonowej typu podstawowego w postaci OH lub Cl. Nie sprawdza się to dla cyjanku alkalicznego lub płukanek na bazie chlorków. Podaje się, że żywice do wymiany jonowej posiadają wydajność 100 g złota na litr żywicy.

Zwykle sprzęt składa się z dwóch kolumn wymiany jonowej w seriach, gdzie pierwsza z nich przyjmuje główny ładunek, a kolumna strumienia dolnego przejmuje nadmiar. Żeby działać efektywnie, każda z kolumn musi zawierać co najmniej cztery litry żywicy do wymiany jonowej.

W przypadku stosowania dużych ilości wody do płukania, można zastosować zbiornik statyczny, przez który przechodzą elementy po opuszczeniu zbiornika galwanotechnicznego. Obróbka następuje

w kolumnie z żywicą w obiegu zamkniętym. Zapewnia to tak niskie stężenie złota w zbiorniku, że dalsze straty osadu w kolejnych etapach płukania kaskadowego mogą być ignorowane.

Odzyskiwanie srebra wymaga użycia słabych żywic anionowych do wymiany jonowej typu podstawowego, po których następuje regeneracja oraz odzyskiwanie elektrolityczne z regeneratu. Zwykle wydajność żywicy to 50 – 75 g srebra na litr żywicy. Inną możliwością jest wykorzystanie sprzętu do wymiany jonowej wbudowanego w pętlę płukania obiegowego z okresową regeneracją. Metal szlachetny odzyskuje się wówczas poprzez elektrolizę z koncentratu. Metoda ta jest z powodzeniem stosowana dla srebra.

Pallad wykorzystywany w przemyśle PCB odzyskuje się z roztworów kwasów zawierających chlorek (pH około 2), gdzie jest on obecny w postaci chloro kompleksu, przy użyciu silnej anionowej żywicy do wymiany jonowej typu podstawowego. Ten sam proces pozwala w prosty sposób oddzielić pallad od miedzi. Typowa wydajność żywicy (tego samego typu, co przy odzysku złota) waha się od 30 do 50 g Pd na litr żywicy.

#### **Główne przyczyny stosowania**

Zwrot kosztów.

#### **Źródła**

[3, SETS, 2002]

### **4.12.3 Chromianowanie**

#### **Opis**

Chrom sześciowartościowy wydalany jest z roztworów do chromowania po pewnym czasie. Roztwory rozpuszczają też i gromadzą cynk i inne metale, a w końcu tracą przydatność do pracy i muszą być odrzucone i odświeżone.

Podjęmowano liczne próby regeneracji roztworów do chromowania, głównie przy pomocy wymienniczy jonowych i technologii membranowych.

#### **Korzyści dla środowiska**

Dłuższa praca płukanki i odzysk metalu.

#### **Wpływ na środowisko**

Energia i chemikalia zużywane przy regeneracji.

#### **Kwestie ekonomiczne**

Regeneracja okazuje się korzystna finansowo zwykle jedynie dla dość stężonych i drogich roztworów, na przykład czarnych roztworów do chromowania zawierających srebro.

Nowy żółty roztwór do chromowania cynku kosztuje jedynie 3 do 4 euro za 100 litrów (2002). Z tego powodu trudno jest odzyskać koszty inwestycji, zużytej energii i konserwacji poniesione przy odzyskiwaniu.

#### **Źródła**

[104, UBA, 2003]

### **4.12.4 Wytrącanie**

Patrz Sekcje 4.16 i 4.17.

## **4.13 Procesy końcowe – techniki związane z określaniem BAT**

#### **4.13.1 Suszenie**

Istnieją takie możliwości, jak suszenie gorącą wodą, gorącym powietrzem, przy użyciu noży powietrznych (brak dalszych informacji).

#### **4.13.2 Usuwanie kruchości wodorowej**

##### **Opis**

Usuwanie kruchości wodorowej to obróbka termiczna wykonywana po zakończeniu niektórych procesów w celu uniknięcia niepożądanego kruchości spowodowanej uwieszeniem wodoru w strukturze krystalicznej metali będących substratami. Zachodzi to podczas trawienia, czyszczenia katodowego lub depozycji elektronowej metali przy wydajności prądu mniejszej niż 100% lub przy depozycji chemicznej (fosforyzacji). Temperatura i czas trwania procesu odkładania się wodoru zależą od substratu.

##### **Korzyści dla środowiska**

##### **Szkodliwość dla środowiska**

Duże zużycie energii przy podgrzewaniu.

##### **Główne przyczyny stosowania**

Specyfikacje końcowe elementu lub substratu.

##### **Źródła**

[159, TWG, 2004]

### **4.14 Wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach**

Wiele z użytych potencjalnie najlepszych dostępnych technologii (BAT) opisano w innym miejscu tego dokumentu i zaznaczono odnośnikami. Opisane tutaj technologie odnoszą się szczególnie do powlekania przy użyciu zwojnicy i/lub zawierają dodatkowe informacje [19, Eurofer, 2003]. Podane koszty dotyczą przetworzonej tony.

#### **4.14.1 Zastosowanie sterowania cyfrowego**

##### **Opis**

Cyfrowe systemy kontroli zbierają dane i reagują na procesy w czasie rzeczywistym, Patrz Sekcja 4.1.5.

##### **Korzyści dla środowiska**

Zwiększona wydajność fabryki i lepsza jakość produktu, a także zmniejszenie emisji.

##### **Szkodliwość dla środowiska**

Brak

##### **Zastosowanie**

Nowe i istniejące fabryki

##### **Kwestie ekonomiczne**

Wysoki koszt początkowy: >0,8 EUR/t instalacja oraz wysokie koszty operacyjne i utrzymania w wysokości >0,8 EUR/t.

##### **Główne przyczyny stosowania**

Wydajność procesu i wymogi jakościowe.

### **Przykładowe fabryki**

Wiele ciągłych linii galwanotechnicznych w fabrykach w UE.

### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.14.2 Szczelne tace olejowe**

### **Opis**

Korzystanie ze zgarniaczy oleju przeciwdziała wyciekom z systemów hydraulicznych do gleby, powierzchni i wód powierzchniowych.

### **Korzyści dla środowiska**

Minimalizuje ryzyko wycieku oleju do gleby i wody.

### **Zastosowanie**

Nowe i istniejące fabryki

### **Szkodliwość dla środowiska**

Brak

### **Dane operacyjne**

Korzystnie wpływa na bezpieczeństwo i stan zdrowia operatora, zmniejszając ryzyko poślizgu na tłustej podłodze.

### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty początkowe są niskie: 0,001 – 0,15 EUR/ t, koszty operacyjne również niskie: 0,001 – 0,15 EUR/t.

### **Główne przyczyny stosowania**

Wydajność procesu.

Zdrowie i bezpieczeństwo.

### **Przykładowe fabryki**

Wiele ciągłych linii galwanotechnicznych w UE.

### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.14.3 Wydajność energetyczna**

### **4.14.3.1 Wysokosprawne silniki**

#### **Opis**

Patrz Sekcja 4.4 – zastosowanie silników energooszczędnych tam, gdzie wykorzystuje się silniki.

#### **Korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie zużycia energii na linii.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Zastosowanie**

Można wykorzystać w nowych fabrykach lub w charakterze części zamiennych

#### **Kwestie ekonomiczne**

Koszt początkowy jest średni: 0,015 – 0,8 EUR/t

Koszty operacyjne są niskie: 0,001 – 0,15 EUR/t.

#### **Cele wdrożenia**

Wydajność procesu

#### **Przykładowe fabryki**

Wiele ciągłych linii galwanotechnicznych w UE.

#### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.14.3.2 Zwiększanie przewodności elektrolitu**

Patrz Sekcja 4.4.1.4.

### **4.14.4 Wydajne użycie wody**

#### **4.14.4.1 Recykling wody chłodzącej**

##### **Opis**

W celu uzyskania jasnej powłoki produktu po topieniu w procesie powlekania cyną, pas hartowany jest w wodzie. Woda ta poddawana jest oczyszczaniu i używana ponownie, dopóki nie stanie się konieczna jej utylizacja z powodu zbyt dużej zawartości cyny.

##### **Zastosowanie**

Do nowych i już istniejących fabryk.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Koszt początkowy to 0,015 do 0,8 EUR/t, a koszty operacyjne to 0,015 do 0,8 EUR/t.

##### **Cel wdrożenia**

Jakość procesu i wymogi klienta

##### **Przykładowe fabryki**

Wiele ciągłych linii galwanotechnicznych w UE.

##### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.4.2 Stosowanie systemów płukania kaskadowego**

Patrz Sekcje 2.9.10.4 i 4.7.10. Pierwsza woda ze spryskiwacza odzyskiwana jest z powrotem do etapów początkowych.

##### **Korzyści dla środowiska**

Znaczne zmniejszenie zużycia wody w obrębie procesu ze współmiernym zmniejszeniem ilości ścieków i ich obróbki.

##### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących fabryk do płukania.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Koszt początkowy to 0,015 do 0,8 EUR/t, a koszty operacyjne i utrzymania to <0,8 EUR/t.

#### **Cel wdrożenia**

Wydajność procesu

#### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.14.5 Wałki zbierające**

#### **Opis**

Patrz redukcja osadu, Sekcja 4.6. Resztki roztworów lub wody z płukania pozostałe na pasku usuwane są z niego przy pomocy wałków zbierających przed opuszczeniem danej sekcji. Dzięki temu ilość osadu z roztworu przeniesiony do następnej sekcji jest możliwie jak najmniejsza, jednocześnie minimalizowane są straty chemikaliów oraz zanieczyszczenie wody do płukania.

#### **Korzyści dla środowiska**

Znaczne zmniejszenie zużycia surowca. Jednocześnie zmniejsza to zapotrzebowanie na wodę do płukania i ilość ścieków. Dzięki temu zużywa się mniej chemikaliów potrzebnych do obróbki i produkuje mniej osadu w oczyszczalni ścieków.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Dane operacyjne**

Patrz emisje z procesów, osad, zużycie wody i surowców w Sekcji 3.4.1.

#### **Zastosowanie**

Nowe i istniejące fabryki po sekcji powlekania i pasywacji.

#### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty początkowe są średnie, około >0,015 – 0,8 EUR/t, a koszty operacyjne niskie, ok. 0,001 – 0,15 EUR/t.

#### **Cel wdrożenia**

Wydajność procesu, łącznie z kosztami i jakością.

#### **Źródło**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.14.6 Elektrolityczne odtłuszczanie taśmy**

Patrz Sekcja 4.9.14.8.

### **4.14.7 Zastosowanie ultrafiltracji do regeneracji kąpeli do odtłuszczania**

Patrz Sekcja 4.11.13.6.

### **4.14.8 Kaskadowe (wielostopniowe) użycie kąpeli do odtłuszczania**

Patrz Sekcja 4.11.13.1.

#### **4.14.9 Kontrola roztworu kwasu w sekcji trawienia**

Patrz Sekcje 4.8.1 i 4.11.14.

#### **4.14.10 Kontrola i nadzór nad zużyciem elektrolitów**

##### **Opis**

Patrz Sekcje 4.7.2 i 4.7.5.

W przypadku powlekania cyną: Po opuszczeniu sekcji powlekania, pasek przechodzi przez sekcję płukania. Aby zminimalizować utratę elektrolitu, elektrolit płukany jest natryskowo w rozcieńczonym roztworze PSA i cyny, a następnie wraca do zbiornika recyrkulacji elektrolitów. Następnie wykorzystywany jest parownik w celu skondensowania rozcieńzonego roztworu elektrolitu poprzez wyparowanie, po czym elektrolit zostaje ponownie wykorzystany w procesie.

W przypadku cynkowania galwanicznego w kąpeli kwasowej: Parownik w obiegu zamkniętym ze scrubberem (do kolumn powlekania) jak w zbiornikach elektrolitów cynku i kolumnach płukania kondensuje jony ( $Zn^{++}$ ,  $SO_4^{-}$ ) w osadach i wytwarza wodę destylowaną z pary. Skondensowane jony są ponownie wykorzystywane i wprowadzane do elektrolitu, a woda destylowana jest wykorzystywana ponownie w różnych procesach.

##### **Korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie zużycia surowców dzięki ponownemu wykorzystaniu elektrolitów. Zmniejszenie ilości ścieków i osadów z oczyszczalni ścieków.

##### **Szkodliwość dla środowiska**

Brak

##### **Dane operacyjne**

Patrz emisje z procesów, osad, zużycie wody i surowców w Sekcjach 3.4.1 i 3.4.2.

##### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących fabryk

##### **Kwestie ekonomiczne**

W przypadku cyny: Koszty początkowe to 0,015 do 0,8 EUR/t, a koszty operacyjne i utrzymania to 0,015 do 0,8 EUR/t.

W przypadku cynku: Koszty początkowe to >0,8 EUR/t, a koszty operacyjne i utrzymania to >0,8 EUR/t.

##### **Cel wdrożenia**

Wydajność procesu i jakość produktu.

##### **Przykładowe fabryki**

Wiele fabryk z ciągłymi liniami galwanotechnicznymi w UE.

##### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.11 Zmianianie biegunowości elektrod w procesach elektrolitycznych**

Patrz Sekcja 4.8.3.

#### **4.14.12 Optymalizacja odległości międzyelektrodowej**

##### **Opis**

Mechanizm dopasowywania odległości jako funkcja przetworzonego pasa (szerokość – grubość – płaskość).

#### **Korzyści dla środowiska**

Optymalizacja zużycia energii, zmniejszenie kontaktu między anodami a powierzchnią pasa, lepsza jakość i zmniejszenie odrzutów pasów.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Zastosowanie**

Do nowych linii

#### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty początkowe to 0,001 do 0,15 EUR/t, a koszty operacyjne i utrzymania to 0,001 do 0,15 EUR/t.

#### **Cel wdrożenia**

Wydajność procesu, zmniejszenie zużycia energii.

#### **Przykładowe fabryki**

Wiele fabryk posiadających ciągle linie galwanotechniczne w UE.

#### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.14.13 Polerowanie wałka prowadzącego**

#### **Opis**

Wirujące tarcze ściernie ciągle polerują powierzchnie rolek wiodących, aby zapobiec narastaniu warstwy cynku i/lub niklu.

#### **Korzyści dla środowiska**

Dłuższe działanie rolek wiodących, dłuższy czas pracy, minimalizacja wad na powierzchni pasa.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Dane operacyjne**

#### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących linii

#### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty początkowe to 0,015 do 0,8 EUR/t, a koszty operacyjne i utrzymania to 0,001 do 0,15 EUR/t.

#### **Cel wdrożenia**

Produktywność, długość życia rolek, wydajność pokrywania pasów i ich jakość.

#### **Przykładowe fabryki**

Wiele fabryk posiadających ciągle linie galwanotechniczne w UE.

#### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]



#### **4.14.14 Stosowanie polerki krawędziowej**

##### **Opis**

Usuwanie dendrytów cynku tworzących się na krawędziach pasa w kolumnach galwanizacji cynkiem wyposażonych w niewielkie przerwy anodowo-katodowe.

##### **Korzyści dla środowiska**

Minimalizacja wad na powierzchni pasów (wgnieceń).

Straty materiału.

##### **Dane operacyjne**

##### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących linii w UE.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty początkowe to 0,001 do 0,15 EUR/t, a koszty operacyjne i utrzymania to 0,001 do 0,15 EUR/t.

##### **Cel wdrożenia**

Wydajność powlekania pasów i jakość zgodna z wymaganiami klienta.

##### **Przykładowe fabryki**

Wiele fabryk posiadających ciągle linie galwanotechniczne

##### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.15 Stosowanie masek krawędziowych**

##### **Opis**

Maski krawędziowe poruszają się między anodami a pasami aby uniknąć dendrytów cynku oraz przenikania cynku (przy powlekanii tylko jednej strony) na krawędzie pasów.

##### **Korzyści dla środowiska**

Korzyści dla środowiska niewielkie.

Unikanie przewracania stron (straty materiału), minimalizacja wad na powierzchni pasa.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

##### **Zastosowanie**

Do nowych linii i linii istniejących, jeśli przerwa anodowo-katodowa jest wystarczająco szeroka.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Koszt początkowy oraz koszty operacyjne i utrzymania są na średnim poziomie.

##### **Główne przyczyny stosowania**

Wydajność powlekania pasów oraz ich jakość.

##### **Przykładowe fabryki**

Wiele fabryk posiadających ciągle linie galwanotechniczne w UE korzysta z tej technologii.

##### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.16 Minimalizacja zużycia oleju przez zastosowanie obudowanych smarownic elektrostatycznych**

##### **Opis**

Olej lekki ( antykorozyjny lub olej głęboko tłoczony) ogrzewany jest i elektrostatycznie osadzany na powierzchni. Waga warstwy oleju znajduje się w wąskim przedziale. Urządzenie jest zakryte i rozlany olej jest zebrany i ponownie wykorzystany. Zastosowanie elektrostatyczne jest bardziej wydajną i efektywną metodą powlekania minimalizującą ilość oleju zużytego w systemie.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Ograniczenie zużycia surowca, minimalizacja odpadów i i emisji spalin.

##### **Zastosowanie**

Nowe oraz istniejące zakłady, jeśli istnieje obszar do zagospodarowania.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Początkowa inwestycja wynosi  $>0.8/t$  EUR, przy instalacji wynoszącej 0.015 do 0.8/t EUR kosztów operacyjnych.

##### **Cel wdrożenia**

Podstawowe wymagania klienta, następnie wydajność procesów.

##### **Przykładowe zakłady**

Wiele zakładów stosujących ciągłą galwanotechnikę.

##### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.17 Konserwacja roztworów technologicznych**

Zobacz Sekcję 4.11., gdzie specyficzne przykłady zastosowań dla obróbki stali w zwojach są opisane.

##### **4.14.17.1 Oczyszczanie i recykulacja kąpeli do odtłuszczenia**

##### **Opis**

Zobacz Sekcję 4.11.13.

Zużyty roztwór do odtłuszczenia jest wyczyszczony; pozostałości oleju z urządzeń regeneracji są odzyskiwane w celu odzysku ciepła, przetwarzana kąpiel odtłuszczająca poddana jest recyklingowi podczas procesu odtłuszczenia.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Znaczne zmniejszenie zużycia zasadowych substancji chemicznych, zmniejszenie ilości wody i osadów w oczyszczalni ścieków

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększa zużycie energii

##### **Zastosowanie**

Nowe oraz istniejące zakłady, jeśli istnieje obszar do zagospodarowania.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Początkowa inwestycja wynosi  $>0.8/t$  EUR, przy instalacji wynoszącej 0.015 do 0.8/t EUR kosztów operacyjnych.

##### **Cel wdrożenia**

Przedewszystkim wydajność procesów.

#### **Przykładowe zakłady**

Wiele fabryk posiadających ciągle linie galwanotechniczne w UE-15 korzysta z tej technologii.

#### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.17.2 Ciągła filtracja i regeneracja kąpeli do cynkowania**

##### **Opis**

Boczne filtrowanie w przypadku regeneracyjnych kąpeli i recyklingu służy do oczyszczania kąpeli cynkowych.

##### **Korzyści dla środowiska**

Korzyści dla środowiska są na średnim poziomie.

Zmniejszenie wkładu (Zn, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), wydzielanie odpadów i ścieków.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Niewielka ilość zużytej energii przechodzącej przez filtry.

##### **Zastosowanie**

W nowych i istniejących liniach produkcyjnych, jeśli jest miejsce.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Początkowa inwestycja jest na średnim poziomie

[19, Eurofer, 2003]

#### **4.14.17.3 Ciągłe usuwanie żelaza z kąpeli do cynkowania**

##### **Opis**

Elektrolit cyrkuluje przez odłączony zbiornik i poddany obróbce przy udziale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w celu utlenienia Fe(II) do uzyskania Fe(III). Fe(OH)<sub>3</sub> uzyskiwane jest poprzez wytrącanie lub przez wymianę jonową.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zmniejszone zużycie Zn, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zużycie wody, mniejsze wydzielanie ścieków i osadów, mniej uszkodzeń taśmy.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

##### **Zastosowanie**

Linie nowe i istniejące

##### **Kwestie ekonomiczne**

Inwestycja początkowa wynosi 0,015 EUR do 0,8 t, w tym 0,015 EUR do 0,8 t koszty utrzymania i operacyjne.

#### **4.14.17.4 Oczyszczanie i regeneracja kąpeli do fosforanowania**

Zobacz Sekcję 4.11.12

#### **4.14.17.5 Oczyszczanie i regeneracja kąpeli do chromianowania**

Opis

Zobacz metody wymienione w Sekcji 4.11. Zużyta kąpiel chromianowa zostaje poddana filtracji; stężenie metalicznych jonów oraz pH jest odpowiednio dostosowane. Zregenerowany roztwór chromianowy jest ponownie używany.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Znaczne korzyści dla środowiska: zmniejszone zużycie substancji chemicznych, ograniczenie wydalania wody i osadów

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

W zależności od użytych technik regeneracyjnych

#### **Dane operacyjne**

##### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących zakładów, jeśli istnieje odpowiednia przestrzeń.

##### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty inwestowania wynoszą EUR 0.015 do 0.8/t i koszty instalowania oraz koszty operacyjne wynoszą EUR 0.001 do 0.15/t.

##### **Cel wdrożenia**

Przed wszystkim wydajność procesu

##### **Przykładowe zakłady**

Wiele linii galwanotechnicznych.

##### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.14.18 Ograniczanie emisji do powietrza**

### **4.14.18.1 Ekstrakcja i adsorpcja w skrubkach**

#### **Opis**

Zobacz sekcję 2.13.3. Dla przetwarzania w zwojach, aby utrzymać bezpieczeństwo pracy w miejscu pracy, powietrze może być ekstrahowane z procesu czyszczenia, trawienia, platerowania oraz obróki chemicznej. Instalacje skrubkowe używające mokrych skrubków i odmgławiacze używane są w celu usunięcia substancji zanieczyszczających.

#### **Korzyści dla środowiska**

Ograniczenie emisji do powietrza

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Wzrost zużycia energii. Wzrost ilości ścieków wymagających oczyszczenia.

#### **Dane operacyjne/jeśli takowe istnieją**

Zobacz emisje z procesu, osady, oraz zużycie wody, patrz Sekcja 3.4.1.

#### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących zakładów, jeśli istnieje odpowiednia przestrzeń.

#### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty inwestowania wynoszą EUR 0.015 do 0.8/t i koszty instalowania oraz koszty operacyjne wynoszą EUR 0.001 do 0.15/t.

#### **Cel wdrożenia**

Środowisko miejsca pracy, przepisy zdrowia i bezpieczeństwa

Unikanie uszkodzenia instalacji i budynków na skutek korozji.

#### **Przykłady zakładów.**

Wiele zakładów galwanicznych państw U-15

#### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

### **4.14.18.2 Przykrywane kąpiele technologiczne**

#### **Opis**

Zobacz Sekcję 4.18.2. Dobrą praktyką jest aby zakrywać wszystkie zbiorniki wyłączając te z ekstrakcją gazów.

Obróbka chemiczna i kąpiele płukające (odtłuszczające, trawienie, platerowanie, chromowanie) są przykrywane oraz pod wpływem podciśnienia aby uniknąć emisji spalin i niebezpiecznych wyziewów.

#### **Korzyści dla środowiska**

Znaczne korzyści dla środowiska: zmniejszenie nietrwałych emisji do powietrza

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących zakładów, jeśli istnieje odpowiednia przestrzeń.

### **Dane operacyjne**

Istnieją pewne utrudnienia w praktycznym zastosowaniu niektórych elementów, jak przestrzeń, odpowiednie utrzymanie, etc.

### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty inwestowania wynoszą EUR 0.015 do 0.8/t i koszty instalowania oraz koszty operacyjne wynoszą EUR 0.001 do 0.15/t.

### **Cel wdrożenia**

Środowisko miejsca pracy, przepisy zdrowia i bezpieczeństwa.

### **Przykłady zakładów.**

Wiele zakładów galwanicznych państw U-15

### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.14.19 Procesy oczyszczania ścieków**

Zobacz Sekcję 4.16 :opis technik.Dla powlekania w zwojach koszt wynosi EUR>0,8/t , w tym koszty operacyjne o wysokości >0,8/t.

## **4.14.20 Odzysk resztkowych metali ze zbiorników ścieków**

### **Opis**

Cyna ze zbiorników recykulacyjnych może być odzyskana za pomocą oczyszczania ścieków przez wytrącanie używając wapna, a następnie utylizację.

### **Korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie odpadów do wywiezienia oraz odzysk surowców

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Wapno użyte w procesie.

### **Zastosowanie**

### **Do nowych i istniejących zakładów**

### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty inwestowania wynoszą EUR 0.015 do 0.8/t i koszty instalowania oraz koszty operacyjne wynoszą EUR 0.001 do 0.15/t.

### **Cel wdrożenia**

Wydajność procesu i redukcja kosztów likwidacji odpadów

### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003]

## **4.15. Produkcja obwodów drukowanych**

Wiele technik stosowanych w produkcji obwodów drukowanych opisanych w tym dokumencie i są ze sobą powiązane. Dodatkowe informacje można znaleźć w cytowanych źródłach.

## **4.15.1 Wytwarzanie warstw wewnętrznych**

### **Opis**

Sekcja 2.11.2.6 opisuje procesy czarnego i brunatnego tlenku oraz odnosi się do nowych reakcji. Przy użyciu takich substancji chemicznych jak podchloryn sodu w wysokich temperaturach (ok.80°C) Coraz częściej jest on zastępowany procesami brunatnego tlenku, w których używa się mniej niebezpiecznych substancji chemicznych, takich jak kwas siarkowy, czy nadtlenek wodoru i biodegradowalnych dodatków organicznych w temperaturze ok. 30°C. Jednostkowa miedź utleniana jest do postaci miedzi (I) i zachowana za pomocą dodatków.

Wyłaniają się jednak nowsze procesy (nazywane alternatywnymi procesami utleniania). Rozwój tych procesów jest szybki i napędzany przez technologię.

### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Użycie mniej niebezpiecznych substancji.

Niższe temperatury.

Produkcja mniejszej ilości ścieków.(Zobacz Dane operacyjne poniżej)

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Po utworzeniu nowego roztworu (co jest konieczne raz na 24 miesiące), zużyty roztwór jest oczyszczany w kąpieli przez alkaliczne wytrącanie.

Powietrze z kwaśnych wyziewów jest neutralizowane przy użyciu dygestorium.

### **Dane operacyjne**

Stężenie poszczególnych składników utrzymane jest na tym samym poziomie przez uzupełnianie substancji chemicznych w zależności od objętości produktu. Uzupełnianie to wyrównuje straty pary, która jest następstwem parowania.

Stąd, generowane bardzo nieznaczne ilości ścieków.

### **Cel wdrożenia**

Jakość produktu

Bezpieczne i zdrowe miejsce pracy.

### **Przykładowe zakłady.**

Główni producenci PCB w Niemczech używają techniki brunatnego tlenku.

Alternatywne techniki używae są w Finlandii.

### **Źródła**

[122, UBA, 2003], [159, TWG, 2004]

## **4.15.2 Płukanie międzyoperacyjne**

Zobacz sekcje 4.6 I 4.7. PCB są zazwyczaj używane w poziomych liniowych modułach, ale te same techniki znajdują zastosowanie dla innych procesów. Co więcej, walce wyciskające używane są dla PCBs, co w dużym stopniu pomaga zapobiec wnoszeniu i wynoszeniu.

## **4.15.3 Bezprądowe (katalityczne) nakładanie metali**

Zobacz inne techniki przechowywania roztworu w Sekcjach 4.7, 4.9.1, 4.11. Dla obróbki EDTA zobacz Sekcję 4.16.8

#### **4.15.4 Elektrolityczne nakładanie metali**

##### **Opis**

Zobacz ogólne kwestie mające zastosowanie do w galwanizacji opisane w Sekcji d 4.5 do 4.11. W celu uzyskania możliwie równomiernego osadzenia metalu najnowocześniejszą metodą jest zastosowanie w pionowych instalacjach wtrysku powietrza, połączone z drganiami oraz wibracjami płytek. W dodatku, panel jest umieszczony w niższej części wanny, tak żeby optymalna wymiana elektrolitów w otworach była możliwa w całym panelu (zazwyczaj 600mm x 600mm). Poszczególne wanny obsługiwane są przez automatyczne nośniki.

##### **Osiągnięte efekty dla środowiska**

Minimalizacja ilości wybrakowanych produktów.

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zobacz mieszanie, Sekcja 4.3.4.

##### **Cel wdrożenia**

Jakość produkcji

##### **Źródła**

[122, UBA,2003]

#### **4.15.5 Wywoływanie suchego fotorezystu za pomocą węglanu sodu**

##### **Opis**

Sprzęt dla rozbudowy suchego fotorezystu składa się z jednostki wywoływania oraz mniejszej komory znajdującej się poniżej zawierającej świeży roztwór węglanu sodu (zobacz Sekcję 2.11.2.8)

W celu zmniejszenia drag-out zanieczyszczonego roztworu wywoływacza w kolejnych etapach płukania, powierzchnia panelu jest płukana w czystym roztworze wywoływacza.

Manifolds charakteryzują się drganiami w celu połączenia efekty mechanicznego dyszy spryskującej oraz lepszej wyminy roztworu. Dysze wachlarzowe należy zainstalować pod kątem około 30 - 40° poprzecznie w stosunku do kierunku procesu. W przypadku wielu pasków można je umieścić naprzeciwko siebie. Zużycie wody i substancji chemicznych jest ekonomiczne.

Zaleca się sprawdzanie stężenia roztworu wywoływacza (0.8 – 1.0 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) biorąc pod uwagę przewodnictwo, badając za pomocą analizy laboratoryjnej oraz uzupełniając w razie konieczności dodając świeżego roztworu. Zużyty roztwór jest zbierany jako ścieki w zbiorniku buforowym; świeży roztwór jest dodawany z mieszalnika z węglanem sodu (zawierającym 10% sody) oraz następnej kaskadzie płuczającej zgodnie z wymaganiami.

Należy oddzielnie oczyszczać ścieki zawierające fotomaskę, czyli materiał światłoczuły, zawierający żywicę. Jedną z wielu wykorzystywanych metod jest ultrafiltracja.

##### **Osiągnięte efekty dla środowiska**

Zminimalizowanie zużycia substancji chemicznych oraz wody.

Zminimalizowanie seryjnego wydzielania zanieczyszczeń do oczyszczalni ścieków.

##### **Zastosowanie**

Wszystkie wywoływacze suchego fotorezystu

##### **Kwestie ekonomiczne**

Zastosowanie ultrafiltracji przy oczyszczaniu ścieków może zależeć od ilości wydalonej wody. Odnotowano niższy koszt ultrafiltracji w porównaniu z wytrącaniem.



## **Przykładowe zakłady**

Schweizer Electronic AG, Ruwel AG, Germany.

## **Źródła**

[122, UBA, 2003]

## **14.15.6 Trawienie**

### **Opis**

Zobacz Sekcję 2.11.2.9. Należy kontrolować kwaśny odczynnik trawiący (HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) podczas procesu. Stężenie kwasu chlorowodorowego określa się przez titrator (miareczkowanie) i uzupełnia się go w razie potrzeby. Potencjał erdoks może być również monitorowany przez elektrodę erdoks oraz uzupełnianie nadtlenu wodoru.

Zasadowe wytrawianie przeprowadzane jest w poziomej linii produkcyjnej wyposażonej w oscylację oraz specjalne dysze do skutecznego usunięcia miedzi. Roztwór powstaje przez wprowadzeniu wytrawionej miedzi. Roztwór jest stopniowo uzupełniany. Roztwór uzupełniający zawiera, wśród innych substancji, sole amonu (chlorki, siarczany, węglany). Poprzez użycie amonu roztwór przystosowany jest do pH o wartości 8 – 9.5. Po zakończeniu procesu wytrawiania należy dokonać recyrkulacji wody płucnej pierwszek kaskady do kąpieli trawiącej. Parametry wytrawiania są utrzymywane na stałym poziomie tak długo, jak to możliwe poprzez ciągłe kontrolowanie oraz uzupełnianie roztworu materiałami regeneracyjnymi. Część roztworu jest nieustannie wydalana ze sprzętu do wytrawiania. Zanieczyszczenia pochodzące z chlorku miedzi (II) pochodzące z procesu wytrawiania zbierane są w specjalnych zbiornikach oraz przetworzone przez specjalne zakłady w sole miedzi oraz kwas chlorowodorowy.

Te podstawowe materiały mogą być ponownie wprowadzone do procesów przemysłowych.

Kwaśne spaliny mogą zostać usunięte poprzez skrubler powietrzny wypełniony roztworem zasadowym w celu neutralizacji.

### **Korzyście osiągnięte dla środowiska**

Optymalizacja zużycia substancji chemicznych oraz minimalizacja użycia wody

Odzysk miedzi oraz odczynników do wytrawiania ze zużytych roztworów

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Transport, przechowywanie oraz gospodarowanie ściekami.

Zasadowe roztwory skrublerów powietrznych mogą być oczyszczane w standardowych oczyszczalniach ścieków

### **Applicability**

Do wszystkich systemów wytrawiania.

### **Cel wdrożenia**

### **Jakość produktu**

Standardy jakości powietrza w miejscu pracy

### **Przykładowe zakłady**

Wszystkie zakłady wytwarzania PCB

### **Źródła**

[122, UBA, 2003]

#### 4.15.7 Recykling alkalicznego roztworu trawiącego z odzyskiem miedzi (metodą wymiany jonowej ciecz-ciecz)

##### Opis

Zasadowy roztwór amoniaku dowytrawiania może być regenerowany a rozpuszczona miedź odzyskiwana w zakładzie dostępnymi w handlu procesami. Opatentowana jednostka jest instalowana w zamkniętym układzie wewnątrz systemu zasadowego wytrawiania przedstawionego na Rysunku 4.31 oraz charakteryzuje się następującymi funkcjami:

- ciągła regeneracja zasadowej kąpieli współczynnika trawiącego
- niezakłócanym odzyskiem miedzi wytrawiającej w czystej formie
- oczyszczaniem wodu płucznej dla ponownego użycia po wytrawianiu

Użyty współczynnik do wytrawiania z 150 g/l miedzi przechodzi przez pierwszy nie mieszalny płyn organiczny ekstrakcji roztworu ( sprzęt do recyklingu, Rysunek 4.31) i powraca jako zregenerowany współczynnik trawiący z 110 g/l miedzi.

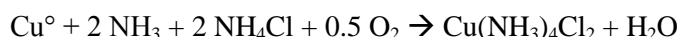
Rozpuszczanik jest napełniany 50 g/l miedzi. Zużyta woda płuczna z 5 g/l (5000 mg/l) miedzi przechodzi przez drugi nie mieszalny płyn organiczny ekstrakcji roztworu ( sprzęt do recyklingu, Rysunek 4.31) i wydostaje się jako zregenerowana woda płuczna o zawartości 5 – 6 mg/l miedzi. Nie mieszalny płyn pochodzący z tej drugiej ekstrakcji jest napełniany 5 g/l miedzi. Nie mieszalny płyn organiczny ekstrakcji roztworu przepuszczany jest przez trzeci aparat ekstrakcyjny zawierający elektrolit na bazie wody. Po usunięciu zawartości miedzi powraca do pierwszego aparatu ekstrakcyjnego. Po trzeciej ekstrakcji elektrolit jest napełniany 55 g/l miedzi. Miedź jest nakładana z elektrolitu na katodę w komórce do elektrolitycznego otrzymywania metali. .

##### Opis procesów chemicznych

Dla wytrawiania miedzi metalicznych z obwodów drukowanych :



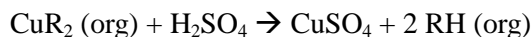
W skrócie:



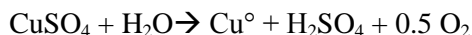
Dla ekstrakcji miedzi z użytego współczynnika do wytrawiania oraz zużytej wody płucznej ( gdzie R oznacza cząsteczkę w nie mieszalnym płynie organicznym ekstrakcji roztworu:

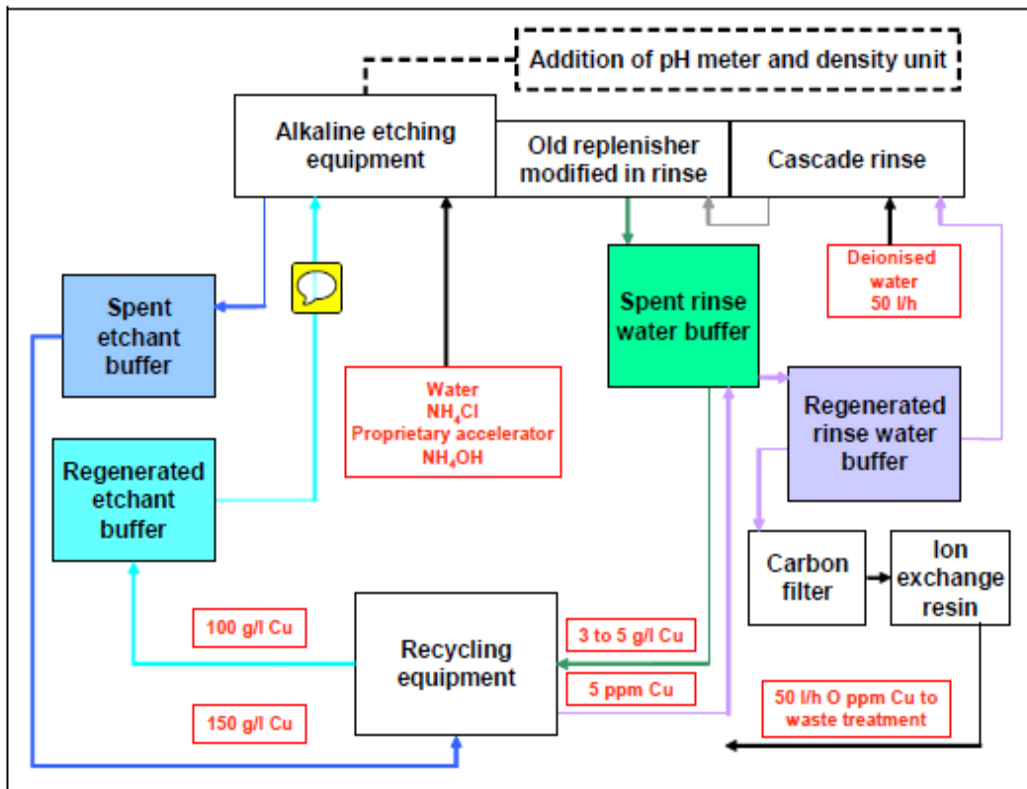


Dla ekstrakcji miedzi z organicznego płynu do elektrolitu:



Dla elektrolitycznego otrzymywania metalu miedzi z elektrolitu:





**Rysunek 4.31: Recykling alkalicznego wytrawiacza w produkcji płyty z obwodem drukowanym [49, France, 2003]**

### Korzyści osiągnięte dla środowiska

Ograniczenie amoniaku oraz miedzi w ściekach

Odzysk ok. 600kg miedzi wysokiej jakości miesięcznie (w przykładowym zakładzie)

Obniżony poziom hałasu w pobliżu lokalnych nieruchomości mieszkaniowych pochodzącego z dostawy i wywozu odpadów.

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Dodatkowe zużycie energii.

Odzyskana miedź charakteryzuje się za wysokim poziomem czystości do ponownego użycia zakładzie i jest sprzedawana dostawcy.

### Dane operacyjne

Sprzęt musi być utrzymany przez wykwalifikowanego operatora.

### Zastosowanie

Zasadowy współczynnik do wytrawiania miedzi

Opatentowane procesy

### Kwestie ekonomiczne

Inwestycja 100 000- 150 000 EUR ( 2003 rok)

· Addition of pH meter and density unit – dodatek pH metra oraz jednostki gęstości; Alkaline etching equipment- sprzęt do zasadowego wytrawiania; Old replenisher modified in rinse- stary wypełniacz zmodyfikowany podczas płukania; Cascade rinse- płukanie kaskadowe; Spent rinse water buffer- bufor zużytej wody płucznej; Spent etchant buffer- bufor zużytego współczynnika do wytrawiania; Regenerated etchant buffer- bufor zregenerowanego współczynnika do wytrawiania; Recycling equipment- sprzęt do recyklingu; Carbon filter- filtr węglowy; Ion exchange resin- żywice jonitowe; Deionised water- woda dejonizowana; Waste treatment- oczyszczanie ścieków; Proprietary accelerator – katalizator chemiczny

Zwrot: zwrot z ponadtrzyletniego okresu pochodzący z odspełnienia wysokiej jakości miedzi, ograniczonego oczyszczania ścieków oraz kosztów wypełniania kąpielni trawiącej

### **Cel wdrożenia**

Ulepszenie jakości produkcji płytek obwodów drukowanych ze względu na:

- stała moc współczynnika trawiącego umożliwia stałą prędkość w czasie procesu wytrawiania
- mniej trudności z zagospodarowaniem niebezpiecznych substancji chemicznych podczas powstawania i wywozu
- mniej dostaw cysternowych o podwyższonym poziomie hałasu

Inne korzyści

- zużyty współczynnik trawiący nie jest przechowywany
- roztwory współczynnika trawiącego nie są transportowane, zmniejszenie ryzyka związanego z transportem
- ograniczony poziom hałasu oraz lepsza przyswajalność procesu przez sąsiednie lokalne nieruchomości mieszkaniowe

### **Przykładowe zakłady:**

SOFRA PCB Mennecey, France

### **Źródła**

[49, France, 2003]

## **4.15.8 Usuwanie fotorezystu**

### **Opis**

Utwardzony na sucho fotorezyst usuwany jest poprzez roztwór chemiczny lub roztwór wodorotlenku sodu (ok. 20ml/l). Zobacz Sekcję 2.11.2.8. Kiedy roztwór jest rozpylony na fotorezyst wzbiera i schodzi w postaci płatów.

Chropowate cząstki mogą być oddzielone przez wirówkę i odrzucone jako odpady. Ścieki załadowane razem z fotorezystem mogą być usunięte bezpośrednio lub za pomocą zbiornika buforowego do sprzętu do ultrafiltracji oraz oczyszczone przez ostateczną regulację pH.

### **Korzyście osiągnięte dla środowiska**

Usunięcie ciał stałych ze ścieków.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Odpady generowane z fotorezystu

### **Zastosowanie**

Usuwanie fotorezystu w instalacjach płytek obwodów drukowanych, ale zobacz Kwestie ekonomiczne, poniżej

### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty wirowania i ultrafiltracji

### **Cel wdrożenia**

Plityka oczyszczania ściekw, ustawodawstwo

### **Przykładowe zakłady**

Wiele zakładów PCB, Niemcy

### **Źródła**

[122, UBA, 2003] [12, PARCOM, 1992]

## **4.15.9 Zdejmowanie warstwy cyny**

### **Opis**

W poziomych liniach produkcyjnych, kwaśny śrdek zawierający kwas azotowy jest stosowany metodą natryskową dla oddzielania fotomaski (zobacz Sekcję 2.11.2.10). Obecność organicznych współczynników kompleksujących, wiąże się z dodatkowymi etapami usuwania ścieków. Woda płuczna i koncentrat muszą być zebrane oddzielnie oraz oczyszczone przy udziale związku siarko organicznego. Osad może być poddany recyklingowi jako bogaty w cynę. Zużyte koncentraty mogą być wydalone na zewnątrz.

### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Oddzielna obróbka umożliwia oczyszczanie ścieków przed wydzieleniem.

Możliwość odzysku cyny z powstałego osadu.

### **Przykładowe zakłady**

Większość zakładów PCB w Niemczech

### **Źródła**

[12, PARCOM, 1992, 122, Uba, 2003]

## **4.15.10 Usuwanie zużytych roztworów**

### **Opis**

Niektóre kąpiele procesowe zawierają silne czynniki kompleksujące, np.:

- imersja lub bezpośrednie powlekanie, zobacz (miedź, nikiel, meale szlachetne)
- czarny lub brunatny tlenek

Powinno być one zidentyfikowane (zobacz Sekcję 4.16.1) oraz wymagają one spełnienia jednego z dwóch poniższych warunków:

- zniszczenia czynników kompleksujących (wewnątrz lub poza zakładem) przed obróbką metali (zobacz Sekcję 4.16.8)
- usunięcia poza zakład (z oraz bez odzysku, zobacz Sekcję 4.17)

### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Uniknięcie naruszenia system oczyszczania ścieków

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększona produkcja odpadów

### **Zastosowanie**

Wszystkie roztwory do bezpośredniego powlekania

### **Przykładowe zakłady**

Większość głównych producentów PCB w Niemczech i Finlandii

### **Źródła**

[122, UBA, 2003] [159, TWG, 2004]

#### **4.15.11 Emisje rozpuszczalników z nakładania maski lutowniczej**

##### **Opis**

Użyte soldermaski składają się z żywicy epoksydowej oraz akrylanowej. Zawierają one fotoinicjatory oraz wypełniacze. Coraz częściej używa się wodne zasadowe systemy lakiernicze. Przed wystawieniem rozpuszczane są one w wodnych roztworach zasadowych ; wywoływane są one w 1-3% roztworze węgla sodu. Ścieki można oczyszczać poprzez ultrafiltrację lub metodę wytrącania używając kwaśnego środka a następnie usuwając.

Jednakże nawet wodne zasadowe soldermaski mogą zawierać do 50% rozpuszczalników ( octan metoksypropylu) . W związku z tym, instalacje o rocznym zużyciu rozpuszczalników 5-15 ton/rok (dopuszczalna wartość) konfrontowane są z Dyrektywą Emisji Rozpuszczalników (SED) . W celu utrzymania wartości poniżej dopuszczalnej granicy, producent PCB może przekonać dostawcę do zwiększenia procentu zawartości substancji stałych wewnątrz systemu lakierniczego lub zainstalowania odpowiedniego systemu do obróbki do systemu uzdatniania powietrza (np. kondensację, spopielanie, filtry biologiczne)

##### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Zmniejszenie emisji LZO

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększone zużycie energii spowodowane dodatkowym sprzętem

##### **Zastosowanie**

Do soldermasek , szczególnie do posiadających ograniczenia SED

##### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty związane z dodatkowymi systemami uzdatniania powietrza

##### **Cel wdrożenia**

SED [97, EC, 1999]

##### **Przykładowe zakłady**

##### **Źródła**

[122, UBA, 2003]

#### **4.16 Techniki zmniejszania emisji ścieków**

Dane na temat dużej ilości emisji do środowiska z instalacji do obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych dla wody, patrz Sekcja 1.4.2. Minimalizacja (w tym minimalizacja wycieków), recykling oraz ponowne użycie SA istotnymi metodami zarządzania ściekami.[13,UNEP,et al. 2002] i zostały omówione Sekcji 4.4.5, 4.6 i 4.7.

Oczyszczanie ścieków omówiono dokładnie w innym miejscu , np. opis ogólny w BREF na temat ścieków i spalin.[ 87, EIPPCB] oraz szczegółowo dla tego sektora [6, IHOBE, 1997, 21 Agences de l'Eau de France, et. Al. 2002] Następne fragmenty będą zatem zwięzłym opisem odpowiednich technik.

Wody używane w procesie są zazwyczaj uzdatniane w oczyszczalniach ścieków, z zachowaniem odpowiedniej kolejności poszczególnych etapów, zobacz Sekcję 2.13.1 co również ilustruje standardową oczyszczalną ścieków. (Rysunek 2.42)

##### **4.16.1 Identyfikacja strumieni ścieków**

##### **Opis**

Zmiany w źródłach lub rodzajach procesów chemicznych mogą spowodować problemy w procesie oczyszczania ścieków poprzez nieświadome wprowadzenie substancji chemicznych, które zakłócają przebieg procesu uzdatniania. Są to zazwyczaj surfaktanty zakłócające flokulację i/lub procesy osadzania lub czynniki kompleksujące zapobiegające wytrącaniu się metali. Mogą być one przetestowane przed wprowadzeniem do produkcji.

#### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Zgodność oczyszczania ścieków z wymaganym poziomem

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak

#### **Dane operacyjne**

Zmiany w źródłach lub rodzajach procesów chemicznych mogą być testowane po prostu poprzez mieszanie standardowych próbek ścieków (pobranych przed osadzeniem, ale po regulacji pH oraz flokulacji) z oczekiwanymi rozcieńczonymi substancjami chemicznymi a następnie oczekiwanie na szkodliwe skutki, takie jak niewystarczający poziom osadzania, wyższy niż standardowy poziom zawartości metali w płynie supernatantu, itd.

W razie rozpoznania jakiegokolwiek problemu należy do wyboru:

- odrzucić nowy roztwór
- zmienić system oczyszczania ścieków

#### **Zastosowanie**

Wszelkie zmiany w źródłach lub rodzajach procesów chemicznych (zazwyczaj mieszaniny i/lub substancje właściwe). Nie dotyczy pojedynczych substancji, np. kwasów

#### **Kwestie ekonomiczne**

Niski koszt: jedynie koszt odpowiedniej analizy

#### **Cel wdrożenia:**

Oszczędności związane z rozwiązywaniem problemów oczyszczania ścieków oraz naruszenia warunków pozwolenia

#### **Przykładowe zakłady:**

Collini GmbH, Austria

#### **Źródła**

(Osobista komunikacja, Martin Peter, Collini GmbH) [159, TWG, 2004)

### **4.16.2 Eliminacja i/lub separacja poszczególnych zanieczyszczeń w miejscu ich powstawania**

#### **Opis**

Najskuteczniejszym sposobem traktowania niektórych substancji chemicznych jest obrabianie ich oddzielnie przed zmieszaniem z innymi ściekami.

Inne substancje, takie jak kwasy trawiące i chemiczne odtłuszczacze wydzielane są nieregularnie i w dużych ilościach, które mogą przekroczyć pojemność ciągłego przepływu oczyszczalni ścieków i może doprowadzić do naruszenia warunków pozwolenia. Można nimi zarządzać następującymi metodami:

- unikanie wycieków w dużej ilości (np. zobacz przeciwprądowe trawienie 4.11.14.1)

- przechowywanie w dużych ilościach oraz wypuszczanie do wewnętrznych pomieszczeń oczyszczalni ścieków przez pewien czas, aby pozostały w pojemności oczyszczalni) Uwaga: nie należy stosować tej techniki do wydzielania poprzez rozcieńczenie oczyszczalni odpadów komunalnych)
- przechowywanie w dużych ilościach oraz stosowanie roztworów zasadowych w celu zneutralizowania kwaśnych roztworów (takich jak odtłuszczacze alkaliczne do zneutralizowania kwaśnych roztworów trawiących)
- seryjne gospodarowanie oraz wydzielanie zanieczyszczeń
- usuwanie zanieczyszczonych roztworów, które nie mogą zostać skutecznie oczyszczone w oczyszczalni ścieków jako odzysk strony trzeciej (niezależnego producenta) lub jako odpady (zob. Sekcję 4.17.3)

W niektórych przypadkach substancje chemiczne mogą być przechowywane oddzielnie w celu ułatwienia odzysku strony trzeciej, jak również ograniczenia wymagań oczyszczalni ścieków, takie jak kwasy trawiące. (zob. Sekcję 4.17.3.)

### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

W przypadku niektórych substancji oczyszczanie oraz usunięcie substancji zanieczyszczającej jest możliwe tylko po oddzielnej obróbce.

Unikanie masowych wycieków przekraczających pojemność oczyszczalni oraz naruszania warunków pozwolenia.

Zużycie zanieczyszczonych roztworów zasadowych (np. odtłuszczaczy) w celu neutralizacji kwaśnych roztworów.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

W zależności od konkretnego przypadku.

### **Dane operacyjne**

Strumienie zawierające cyjanki, azotany i chromiany muszą być poddane obróbce wstępnej oddzielnie przed zmieszaniem z innymi ściekami. Na przykład:

- azotany mogą być utleniane lub redukowane ; oba rodzaje reakcji potrzebują nieco kwasowego roztworu (pH 3-4, zob. Sekcję 4.16.5)
- utlenianie cyjanków należy przeprowadzić w roztworze zasadowym (pH >10, zob. Sekcję 4.16.4)
- redukcja chromianu zachodzi w dla wartości pH <2.5 (Sekcja 4.16.6)

W celu ograniczenia zużycia dodatkowych środków chemicznych, kwaśne ścieki mogą zostać zneutralizowane ściekami będącymi zasadowymi roztworami ; nie mogą one jednak zawierać czynników kompleksujących.

Inne substancje mogą być obrabiane osobno w celu ograniczenia ilości wydzielanych substancji zanieczyszczających oraz ograniczenia i usunięcia potrzeby dalszego uzdatniania. Przykładami może być użycie przeciwpądowego płukania oraz parowania w celu zamknięcia pętli materiałowych dla powlekania miedzią, niklem i chromem oraz użycia komórek elektrolitowych wraz z nakładaniem powłok miedzi i chromu.

Procesy kadmu (i rtęci) ( zob. Sekcję 2.5.5) regulowane są innymi przepisami ( zob. Załączniki 8.1 i 8.3) W Niemczech prawo stanowi, że procesy te mają być przeprowadzane osobno a obróbka ma zgadzać się z Najlepszymi Dostępnymi Technikami przed zmieszaniem innymi zanieczyszczeniami. Podobne zasady obowiązują w Zjednoczonym Królestwie.

### **Zastosowanie**



Warto rozważyć przy każdorazowym wycieku podczas procesu czy obróbka (recykling albo ponowne użycie) czy lepiej przeprowadzić proces na oddzielnym strumieniu, przed zmieszaniem strumieni do następnego etapu obróbki.

Używając zanieczyszczonych strumieni zasadowych w celu zneutralizowania kwasów odpadowych, mogą być wymagane dodatkowe substancje chemiczne w celu osiągnięcia odpowiedniego współczynnika pH dla wycieku przez system flokulacji.

### **Kwestie ekonomiczne**

W wyjątkowych wypadkach kapitał i koszty obróbki mogą być znacznie zmniejszone oddzielną obróbką pojedynczego strumienia ścieków. Jednak zazwyczaj koszt oczyszczania oddzielnego strumienia jest wyższy.

### **Cel wdrożenia**

W zależności od rodzajów procesów chemicznych decydują tym które substancje chemiczne wymagają oddzielnej obróbki.

Oddzielnie obrabiane strumienie mogą być efektywniejsze i bardziej opłacalne.

### **Przykładowe zakłady**

Townrow (Hi –Tech) Plating, Ltd, Sheffield, Zjednoczone Królestwo dla płukania przeciwprądowego obróbki elektrolitycznej strumieni wynoszenia chromu i niklu.

Merrydale Industries Ltd, Wednesbury, UK dla płukania przeciwprądowego oraz parowania zamykania pętli dla powlekania miedzią, niklem i chromem

Frost Electroplating Co. Ltd, Birmingham, zamykanie pętli dla powlekania niklem przez czteroetapowe płukanie przeciwprądowe z parowaniem

UK Metal Colours Ltd, Slough, UK, dla trawienia przeciwprądowego

SGI, Plaisir, CIRE Bellegarde, i SOFRA-PCB, Champoreaux, France dla obróbkę poszczególnych strumieni następnie w dużych ilościach dla ostatecznej obróbki i osadzenie

### **Źródła**

[18, Tempamy, 2002, 156, France, 2003] [12, PARCOM, 1992, 13, UNEP, et al., 2002] [124, Germany, 2003].

## **4.16.3 Oddzielanie olejów i tłuszczów (węglowodorów) od ścieków**

Generalnie oddzielenie smarów następuje podczas pracy nad roztworami odtłuszczającymi. W wyjątkowych wypadkach, odtłuszczanie ścieków przed obróbką organiczną jest konieczne a obowiązującą procedurę tej czynności opisano w Sekcji 4.11.13.

### **4.16.4 Utlenianie cyjanków**

#### **Opis**

Cyjanki mogą zostać usunięte ze ścieków za pomocą kilku metod:

- utlenianie przy udziale różnych utleniaczy
  - podchloryn sodu
  - nadtlenek wodoru
  - tlen(O<sub>2</sub>)
  - ozon (O<sub>3</sub>)
  - eloksalowanie (elektroliza) zob. Sekcja 4.12.1
  - potas monopersulfate

- przejście do postaci nierozpuszczalnych związków metali ( np. Związki cyjanku żelaza)
- usunięcie przez wymianę jonową
- zniszczenie cyjanków przez reakcje cieplne
- utlenianie wspomagane promieniowaniem ( utleniacze oraz promieniowanie UV)
- utlenianie anodowe

W praktyce najczęściej stosuje się chemiczne utlenianie cyjanków

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zniszczenie cyjanków

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie substancji chemicznych oraz energii (dla technik anodowych, cieplnych lub wykorzystujących promieniowanie) i możliwe wytwarzanie AOX przy użyciu podchlorynu.

### **Dane operacyjne**

Użycie podchlorynu sodu wiąże się z powstaniem organicznych związków chloru, określanymi jako AOX. Z tego powodu stosowanie podchlorynu sodu jako utleniacza w utlenianiu cyjanków poddana jest dyskusji. Ponieważ jednak żadna z alternatywnych metod nie znalazła uniwersalnego rozwiązania dla skutecznego zniszczenia cyjanków, stosowanie podchlorynu sodu jest nadal najczęściej spotykana techniką. Utlenianie anodowe jest odpowiednią technologią dla usuwania związków cyjanku w roztworach zawierających cyjanek i wody płuczne z powlekania miedzią i cynkiem. Zawartość osadu cyjanku w wyniku utleniania anodowego wynosi poniżej 0.1 g/l.. Wartość dopuszczalna osiągana jest przez dodatkową obróbkę chemiczną przy użyciu podchlorynu sodu. Oprócz zniszczenia cyjanku, rozpuszczone metale są odzyskiwane i mogą być ponownie użyte. sodium hypochlorite. Additionally

### **Zastosowanie**

Chemiczne utlenianie jest szeroko rozpowszechnione. Nadtlenek wodoru może zastąpić podchloryn, ale koszty są wyższe.

### **Cel wdrożenia**

Polityka ochrony wody I przepisy prawa.

### **Przykładowe zakłady**

Źródła [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002] [12, PARCOM, 1992] [126, Netherlands, 2003] [113, Austria, 2003] [124, Germany, 2003] [104, UBA, 2003]

## **4.16.5 Usuwanie azotynów**

### **Opis**

Azotyny mogą być utlenione albo do azotanu lub zredukowane do azotu. Obie reakcje odbywają się w słabym kwaśnym pH około 4.

Korzyści osiągnięte dla środowiska Zniszczenie azotynu.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Możliwe tworzenie AOX w przypadku użycia podchlorynu jest niskie pH w wysokich stężeniach azotynów może prowadzić do powstawania NO<sub>x</sub>. Wszelkie nadwyżki podsiarczyny sodu mogą tworzyć związki z jonami metali.

### **Dane operacyjne**

W utlenianiu zazwyczaj używa się H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Podchlorynu sodu był używany najczęściej jako utleniacz azotynu, ale używa się go rzadziej z uwagi na możliwość tworzenia AOX. Środkiem redukującym jest

najczęściej kwas sulfaminowy. Wada tej reakcji wiąże się z wysokim stężeniem siarczanów w ściekach. Możliwe jest również użycie mocznika, jednak taka reakcja musi zachodzić w temperaturze 60 ° C. Jest możliwe użycie siarczynu wodoru ale nie jest często znajduje to zastosowanie, gdyż powoduje to wysokie stężenie siarczanów w ściekach.

W roztworze kwasu, azotyny można łatwo zredukować za pomocą kwasu amidosulfonowego. Zastosowanie podsiarczynu sodu i Fe (II) wyeliminuje niektóre oddziaływanie na środowisko. Może być konieczna ekstrakcja powietrza ponieważ obniżenie pH przy wysokich stężeniach azotynów prowadzi do tworzenia podtlenku gazów. Od azotu gazów źle się rozpuszcza w wodzie, powietrza wylotowego płuczki z roztworem alkalicznym może być konieczne, choć nie może usunąć wszystkich azotu gazy produkowane z wysokiej rozwiązania koncentracji. W leczeniu partii, może być należy dodać niewielką ilość środka utleniającego przed zmniejszeniem pH.

Ponieważ gazy azotowy trudno rozpuszczają się w wodzie może okazać się konieczny skruper ekstrakcji powietrza z roztworem zasadowym, chociaż może nie usunąć wszystkich gazów azotowych powstałych z roztworów o wysokim stężeniu. W obróbce seryjnej konieczne może się okazać dodanie niewielkiej ilości utleniacza przed obniżeniem pH.

#### **Zastosowanie**

Szerokie zastosowanie.

#### **Cel wdrożenia**

Ochrona przed zanieczyszczeniem wody.

**Źródła** [21, Agences de l'Eau

### **4.16.6 Usuwanie chromianów**

#### **Opis**

Związki chromu sześciowartościowego (chromiany lub dwuchromiany) są trudne do wytrącenia i zwykle ograniczone do trójwartościowych jonów (chrom (III)), które następnie są wytrącane jako wodorotlenek chromu (III) podczas neutralizacji.

Redukcja wykonana jest przy wartości pH poniżej 2,5. Najczęstszym środkiem redukującym jest siarczyn wodoru sodu (wodorosiarczynu). Jeśli tylko niewielką ilość chromu (VI) jest obecna przy wysokich wartościach pH, reakcja może być również przeprowadzone w zasadowym środowisku z podsiarczynem sodu lub żelaza II. Nie ma potrzeby dodawania się kwasu

#### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Redukcja i usuwanie chromu (VI)

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Należy ostrożnie postępować z siarczynem wodoru sodu (wodorosiarczynu), z uwagi na tworzenie oparów opary SO<sub>x</sub>. Może być wymagana wentylacja w miejscu pracy. Podczas używania żelaza (II), generowanych jest więcej osadów, a więc i odpadów i dlatego odpady będą generowane w oczyszczalniach ścieków. (jak wodorotlenek żelaza (III) ).

**Zastosowanie**Szerokie zastosowanie.

#### **Cel wdrożenia**

Ochrona przed zanieczyszczeniem wody.

**Źródła** [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002] [124, Germany, 2003]

### **4.16.7 Flokulacja i wytrącanie metali**

Pełną kontrolę procesu przebiega poprzez wytrącenie metali osobno (regulacja pH do optymalnej wartości metalu), ale nie jest to możliwe i ekonomicznie w wielu przypadkach. Jeśli istnieje wiele proce-

sów i kąpeli procesowych oraz rozdzielanie różnych strumieni ścieków sprawia trudność, metale można wytrącić jednocześnie (współstrącania) [120, Finlandia, 2003]. Mieszanina ścieków z procesów sprawia, że trudniej utrzymać optymalną wartość pH dla wytrącenia wszystkich rozpuszczonych metali. bilans opadów dla wszystkich metali rozpuszczonych.

Ważne jest, aby pamiętać, że całkowita zawartość jonów rozpuszczonych może mieć również wpływ na rozpuszczalność metali, a to może być zwiększone przez środki oszczędzania wody i wydalanie poprzez wymianę jonową. (Personalna komunikacja, Ministerstwo Środowiska, Słowenia).

Sprzątanie końcowe ścieków za pomocą chelatujących jonitów może być skuteczniejsze. Efektywność jonitów zależy również od pH ścieków. kationów chelatujące żywica może być więcej skuteczne. Efektywność kationową żywicą chelatujące zależy również od pH ścieków. Optymalna wartość pH jest różna dla każdego metalu.

#### **4.16.7.1 Wytrącanie wodorotlenków**

##### **Opis**

Jest to opisane w Sekcji 2.13.1.7. Usuwanie metali przejściowych odbywa się poprzez neutralizację i wytrącanie, przy wartości pH 9 - 11. Mieszanina wody i ciał stałych wynika z wytrącania, często nazywa się ją osadem galwanicznym (w zależności od działań źródła).

##### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Usunięcie metali przechodnych ze ścieków

##### **Dane operacyjne**

Połączenie różnych strumieni ścieków do strącania razem powoduje, że metale o słabych właściwościach wytrącania są wytrącane przez te wodorotlenki metali o silnych właściwościach wytrącających. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie lepszego wyniku z wspólnego wytrącania Na przykład, współstrącania niklu z innymi jonami metali, współstrącania kadmu i Fe (II) przy pH o wartości 9. Wartość emisji kadmu w tym przypadku może być niższa niż 0,1 mg / l. jeśli wytrąca się oddzielnie, nie jest możliwe osiągnięcie tak niskiego poziomu kadmu.

Z drugiej strony, niektóre metale ciężkie, np. kadm, ołów i nikiel potrzebują wysokiej wartości pH do wytrącania. W tykym wypadku, możliwe jest, że inne wodorotlenki metali, np. cynku, chromu, cyny i aluminium, ponownie rozpuszcza się, więc konieczne może okazać się oddzielne wytrącanie przy niższej wartości pH z innymi odczynnikami wytrącania, na przykład wapń lub wodorotlenek sodu.

Rozpuszczalność metali wzrasta wraz ze wzrostem stężenia soli neutralnych. Metale częściowo wytrącają się w postaci bardzo drobnych cząstek (szczególnie ołów i cyna), a zatem i dodanie flokulantów (żelaza (III) chlorek, wapno) i / lub polielektrolitu są niezbędne dla lepszej separacji i filtracji. Jednak to prowadzi do wzrostu ilości osadów (odpadów) produkowanych ponieważ związki żelaza i wapna należy dodać w znaczących ilościach. Polielektrolity mają znacznie większą gęstość ładunku i potrzebują znacznie niższe dawki.

Aby spełnić rygorystyczne dopuszczalne wartości emisji, może okazać się konieczna dokładna filtracja. precyzyjnego procesu filtracji może być również konieczne. Czasami potrzebna jest również obróbka wtórna, na przykład z siarczkiem i / lub selektywnymi wymiennicami jonowymi.

Kadm może być traktowany oddzielnie (patrz Sekcja 2.5.5).

##### **Zastosowanie**

Widely used. Settlement tanks need space and may be costly to install.

In all cases, the choice between precipitating separately or co-precipitating metal ions must be made after tests of treatment have been carried out.

##### **Cel wdrożenia**

Połyka ochrony wody, przepisy prawne

## Źródła

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002] [12, PARCOM, 1992] [126, Netherlands, 2003] [121, France, 2003, 124, Germany, 2003].

### 4.16.7.2 Wytrącanie siarczków

#### Opis

Jeśli wytrącanie wodorotlenku następujące po fazie oczyszczania i selektywnych wymienniczy jonowych nie jest wystarczające, aby spełniać wartości dopuszczalne dla wydalenia, wytrącanie siarczkiem sodu lub organosulphide może osiągnąć niższe poziomy, patrz Tabela 4.18. Ponieważ rozpuszczalność siarczku metalu jest na ogół znacznie niższa niż wodorotlenku metalu, mniejszych pozostałości osadów można osiągnąć poprzez wytrącanie siarczków.

Metal	Iloczyn rozpuszczalności (g/l)	
	Wodorotlenek	Siarczek
Aluminium	$2 \times 10^{32}$	-
Ołów	$1 \times 10^{11}$ to $10^{13}$	$3 \times 10^{28}$
Kadm	$1.3 \times 10^{14}$	$5.1 \times 10^{29}$
Chrom (III)	$3 \times 10^{28}$	-
Żelazo (II)	$2 \times 10^{15}$	$3.7 \times 10^{19}$
Żelazo (III)	$8.7 \times 10^{38}$	-
Miedź	$2 \times 10^{19}$	$8 \times 10^{45}$
Nikiel	$5.8 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{26}$
Srebro	$1.24 \times 10^8$	$1.6 \times 10^{49}$
Cynk	$4 \times 10^{17}$	$6.9 \times 10^{26}$
Cynk(II)	$6 \times 10^{25}$	$1 \times 10^{20}$

**Tabela 4.18 Produkty rozpuszczalności wodorotlenków metali i siarczków UBA**

#### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Niskie wartości emisji metali przechodnych.

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Unikanie środowisk kwasowych w celu zapobiegnięcia emisji siarkowodoru

Nadmiar siarczku należy wyeliminować przez użycie soli żelaza. Gospodarka osadami siarczku może być trudna w przypadku osadów o słabych właściwościach osadzania i filtracji.

#### Dane operacyjne

Dodatek flokulantu jest konieczny przy wytrącaniu siarczku ponieważ powstałe osady, jak również siarka koloidalna nie łatwo się osadzają czy filtrują.

#### Kwestie ekonomiczne

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]

#### Cel wdrożenia

Polityka ochrony wód i przepisów, niskiej emisji, gdzie lokalne środowisko standardów wymaga.

## Źródła

[82, Agences de l'Eau, 1996, 104, UBA, 2003], [113, Austria, 2003], [12, PARCOM, 1992, Netherlands, 2003 #126].

### 4.16.7.3 Inne flokulanty

#### Opis

Inne środki flokulacji

- sole nieorganiczne, takie jak Fe (III) i aluminium
- polimery organiczne o wysokiej masie cząsteczkowej (106 do 107), jonowe struktury (albo anionowe lub kationowe) i wysokiej gęstości ładunku. Dla przemysłu obróbki powierzchniowej, anionowe. Polimery są najczęściej używane.

#### Korzyści osiągnięte dla środowiska

Wzrost flokulacji i ulepszone wytrącanie.

#### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Sole nieorganiczne mogą zwiększyć ilość materiału do usunięcia lub gospodarowania w terminie późniejszym.

Oprócz flokulantów pomagających przy dalszych procesach odwadniania, nie potrzebne są żadne inne dodatki.

#### Operational data

Mieszanie w osobnym zbiorniku i wprowadzenie do systemu flokulacyjnego przed wytrąceniem.

#### Zastosowanie

Zastosowanie jest ustalane na podstawie testów przeprowadzanych w zakładzie.

#### Kwestie ekonomiczne

Może zwiększyć wydajność istniejącej oczyszczalni ścieków. Niski kapitał i koszty operacyjne.

#### Cel wdrożenia

Polityka ochrony wód i przepisów, niskiej emisji zgodnie z obowiązującymi normami

#### Źródła

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002] [12, PARCOM, 1992, Netherlands, 2003 #126]

### 4.16.8 Czynniki kompleksujące

#### Opis

Czynniki kompleksujące stosowane w niektórych procesach sprawiają, że wytrącanie metali przejściowych jest trudniejsze do osiągnięcia jeśli mieszane są one przed oczyszczaniem z innymi ściekami.

Miedź można wytrącić z kompleksów przez redukcję ditionianu sodu, ale nadmiar podsiarczynu aktywizuje miedź z wodorotlenku zapobiegając wytrącaniu i miedź wydzielana jest do ścieków. Za pomocą silniejszych środków redukujących, takich jak podfosforyn sodu, inne metale takich jak nikiel i cyna mogą być zredukowane. Metale są często wytrącane jako siarczki.

Związki kationów metali z amoniakiem lub aminami takimi jak trietanolamina oraz Quadrol można usunąć za pomocą słabych kwasowych wymiennaczy kationowych (na przykład selektywne jonity z grupami iminodiestowymi). Jednakże obróbka przy udziale wymiennaczy jonowych nie jest możliwa w roztworach z cytrynianem, kwasem EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowym) i kwasem NTA (nitrylotrioctowym).

Najczęściej spotykanymi czynnikami kompleksującymi są cyjanki, polifosforany, aminy, kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas glikonowy, amoniak, NTA, EDTA i Quadrol.

Używając innej metody, cały kwas jest zniszczony w obecności promieniowania UV oraz nadtlenu wodoru. Miedź w dużej mierze musi być wyeliminowana z roztworu przez separację elektrolityczną przed zastosowaniem tej techniki. Po zniszczeniu związku Cu/EDTA, wolna miedź jest wytrącana.

#### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Technika ta gwarantuje, że metale nie zostaną rozpuszczone i wprowadzone do miejskiej oczyszczalni ścieków lub, że nie zostaną ponownie rozpuszczone w szerszym środowisku wodnym.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Dodatkowe zużycie substancje chemiczne i energii zależy od zastosowanej techniki.

#### **Dane operacyjne**

Tam, gdzie stosuje się środki kompleksujące, szczególnie silne, wskazana jest jak największa separacja metali i środków kompleksujących przed innymi etapami obróbki (takich jak flokulacja i strącanie metali)

#### **Cel wdrożenia technik**

Polityka ochrony wód i przepisów, niskiej emisji, gdzie lokalne środowisko standardów wymaga.

#### **Źródła**

[12, PARCOM, 1992, Netherlands, 2003 #126, 104, UBA, 2003, 113, Austria, 2003]

### **4.16.9 Wytrącanie anionów**

#### **4.16.9.1 Wytrącanie fluorków**

##### **Opis**

Wolne jony fluoru można wytrącić z wapnia, na przykład podczas neutralizacji wapnem.

##### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Spełnianie standardów emisji fluorków.

##### **Dane operacyjne**

Wytrącanie fluorków może być przeprowadzane jedynie ilościowo jeśli najmniejszy odpowiednik wapnia jest obecny dla każdego odpowiednika fluorku. W przeciwnym wypadku dodatkowe jony wapnia muszą być dodane, na przykład chlorek wapnia.

##### **Zastosowanie**

Złożone fluorki, takie jak  $\text{BF}_4$ ,  $\text{AlF}_6$  or  $\text{SiF}_6$ , nie można zupełnie wytrącić ze związkami wapnia. związków.

##### **Cele wdrożenia**

Water pollution protection legislation.

##### **Źródła**

[3, CETS, 2002] [113, Austria, 2003]

#### **4.16.9.2 Wytrącanie fosforanów**

##### **Opis**

Może okazać się konieczne zmniejszenie stężenia fosforanów, gdy ścieki są odprowadzane do wód powierzchniowych lub do komunalnej oczyszczalni ścieków, które nie oczyszcza fosforanów. Wydzielanie 4 kg / dzień fosforu odpowiada wydzieleniu go przez 1000 mieszkańców (w UE-15).

Jednak, w takim wypadku, rzadko jest to problemem, ponieważ wystarczające jony metalu są prawie zawsze obecne w wodach obróbki powierzchniowej odpadów do postaci nierozpuszczalnych związków fosforu. W innej sytuacji można dodać związki żelaza lub glinu. Wytrącanie można osiągnąć przez użycie wapna, przy wartości pH ponad 10.

#### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Stosowanie się do granicznych wartości emisji fosforanu w stosownych przypadkach. Fosforan występuje jako główna przyczyna eutrofizacji. Wydziela kilka kilogramów fosforu może mieć silny wpływ na rzeki w zależności od wielkości strumienia.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Mogą być wymagane dodatkowe substancje chemiczne

#### **Dane operacyjne**

Wytrącanie polifosforanów i fosforanów jest trudne. W wielu przypadkach trudno jest spełnienie norm jakości środowiska dla fosforu (zwłaszcza, przy bezpośrednim rozładowaniu do wód powierzchniowych).

#### **Cele wdrożenia**

Polityka ochrony wód i przepisów, niskiej emisji, gdzie lokalne środowisko standardów wymaga.

#### **Źródła**

[121, France, 2003] [3, CETS, 2002, 159, TWG, 2004]

### **4.16.9.3 Wytrącanie siarczanów**

#### **Opis**

Leczenie siarczanu wymagane jest rzadko, choć kontrola siarczanu może być lokalnie ważne dla ochrony odbioru kanalizacji. W stosownych przypadkach dopuszczalne wartości zakończenia są zazwyczaj wysoko, około 1000 mg / l, i siarczanu jest łatwo wytrąca się w postaci siarczanu wapnia.

#### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Stosowanie się do granicznych wartości emisji fosforanu w stosownych przypadkach, zazwyczaj przy wydzielaniu do kolektora sanitarnego.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zużycie dodatkowych substancji chemicznych

Wytrącanie siarcznu powoduje wytworzenie więcej osadu do usunięcia. Może również powodować problemy z recyklingiem osadów, takich jak użycie osadu wodorotlenku aluminium.

#### **Dane operacyjne**

Zgodnie z iloczynem rozpuszczalności, siarczan wapnia ma rozpuszczalność wynoszącą 1404 mg / l w postaci siarczanu. Nasila się to wraz ze wzrostem stężenia soli neutralnych, tak żeby dla 1 val / l neutralnej soli (odpowiada to stężeniu około 58,5 g / l soli kuchennej) siarczan wytrąca się tylko w stężeniu 5000 mg / l, co odpowiada rozpuszczalności siarczanu wapnia.

Różne sole neutralne mają różny wpływ na wytrącanie.

#### **Zastosowanie**

Zazwyczaj nie jest konieczne wyeliminowanie siarczanu. Korozja w kanalizacji spowodowana jest w beztlenowych warunkach przez niektóre bakterie utylizujące tlen w siarczan i tworzące kwas siarkowy. W niektórych przypadkach ścieki w ilości ponad 1000 mg / l, warto zabezpieczyć lub zmienić materiały stosowane w kanalizacji na te o większej odporności na kwas, lub uzdatniania ścieków do leczenia ścieków do utrzymania warunków tlenowych ( dodając nadtlenu wodoru) Będzie to zależało



od materiałów użytych w konstrukcji systemu kanalizacyjnego oraz z innymi ściekami w oczyszczalni ścieków.

### **Cel wdrożenia**

Polityka ochrony wód i przepisów, niskiej emisji, gdzie lokalne środowisko standardów wymaga.

### **Źródła**

[3, CETS, 2002] [113, Austria

## **4.16.10 Obróbka końcowa przed odprowadzeniem ścieków**

### **Ogólny opis**

Po wytrąceniu niechcianych rozpuszczonych materiałów (głównie wodorotlenki metali), te i inne materiały w postaci zawiesiny oddziela się od cieczy za pomocą jednej z następujących technik:

- sedymentacji ( statyczny)
- flotacji
- filtracji

Tradycyjnie, sedymentacja była używana, po flotacji. Jednakże biorąc pod uwagę modernizację lub aktualizację oczyszczalni ścieków w celu spełnienia niższych granicznych wartości emisji a zwłaszcza w połączeniu z innymi celami recyklingu wody i osadów, filtracja jest coraz częściej brana pod uwagę

Wybór technik zależy więc od następujących czynników:

- wielkości i rodzaju cząstek, w tym ich właściwości osadzania
- istniejącej oczyszczalni ścieków
- istniejących lub planowanych zmian w produkcji (patrz Sekcja 4.7.12)
- objętość przepustowości ścieków
- dostępnej przestrzeni.

### **4.16.10.1 Osadzanie**

#### **Opis trzech statycznych**

##### **1) Zbiorniki do osadzania**

Również zwane zbiornikami sedymentacji lub płaskimi, o przepływie górnym (dla zbiorników okrągłych z wsadem centralnym), o przepływie poziomym (dla zbiorników prostokątnych) z płuczkami mających na celu przesuwanie osadu na dno.

- Zalety:
  - Dostosowane do wysokich przepływów
  - Łatwe gromadzenie osadów
  - Dobra inercja dla zmian jakości ścieków
- Wady:

- Trudne oddzielenie przepływu hydraulicznego w przepływie laminarnym
- Wielka struktura (o dużej powierzchni) oraz sprzęt do usuwania osadu mogą być skomplikowane, i dlatego też kosztowne
- wydobycie osadów mogą powodować turbulencje.

## 2) Dno zbiornika

Zwany także cylindro-stożkowy lub stożkowym. Strumień wpływający dostarczany przez środek i do dołu (ale wystarczająco daleko od osadu, aby nie wpływać na nagromadzony osad. Strome boki (kął stożka musi być  $> 60^\circ$ ) dlatego nie ma konieczności płuczki, wydobyte sekwencyjnie.

- Zalety:
  - Prosta konstrukcja i wyposażenie
  - Usunięcie osadów jest łatwe, ale szlam może gromadzić się na pochyłych bokach (co może być ograniczone przez centralnie prowadzone zgarniarki)
  - mniejsze koszty eksploatacji
- wady:
  - nieodpowiednie dla wysokich przepływów
  - ryzyko blokad z osadu.

## 3) Osadniki laminarne i rurkowe

Zbiorniki osadnikowe, gdzie stosowane są płyty w celu zwiększenia powierzchni sedymentacyjnej

- Zalety
  - Mała powierzchnia, wysoka wydajność
- Wady
  - Wrażliwe na jakość flokulacji i zmiany ładunku
  - Wyprodukowane osady nie są zbyt grube, więc konieczny jest zbiornik do osadów o dużej pojemności
  - Konieczne jest częste czyszczenie płyt.

### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Osiągnięcie wartości granicznych emisji ścieków.

Odzysk osadów zawierających metale

Niskie zużycie energii, zastosowanie jedynie pompowania w celu osiągnięcia wymaganej wysokości głowicy.

**Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska, dane operacyjne, zastosowania**

Patrz opis powyżej

**Ekonomia**

Specyficzne dla miejsca

**Cel wdrożenia**

Wymagane do ukończenia typowych oczyszczalni ścieków.

**Literatura**

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002, 87, EIPPCB,]

**4.16.10.2 Flotacja**

**Opis**

Cząsteczki stałe (lub cząsteczki ciekłe takie jak olej lub smar) są połączone z pęcherzykami powietrza tworzącymi cząsteczki / klastery powietrzem, które wypływają na powierzchnię zbiornika i są usuwane.

**Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Osiągnięcie wartości granicznych emisji ścieków.

Odzysk osadów zawierających metale

Możliwa redukcja środków przeciw pienieniu się, środki powierzchniowe oraz czynny węgiel.

**Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Może wymagać większej ilości koagulanta niż sedymentacja.

Wyższy pobór mocy niż przy sedymentacji.

**Dane operacyjne**

Stosowane są trzy metody:

- flotacja próżni, gdzie powietrze rozpuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym, po czym następuje spadek ciśnienia, aby umożliwić tworzenie się pęcherzyków
- indukowana floatacja powietrza (IAF), gdzie drobne pęcherzyki powstają i są wciągane do ścieków za pomocą urządzenia indukcyjnego, takiego jak płyty Venturiego lub kryza
- floatacja powietrza rozpuszczonego (DAF), gdzie sprężone powietrze rozpuszcza się w odpadach lub części odpadów, a następnie uwalnia się w postaci małego pęcherzyka.

Zalety i wady to:

- zalety
  - wysoka sprawność
  - prędkość flotacji większa niż ta uzyskana przez sedymentację statyczną, co oznacza mniejsze instalacje, niż w przypadku statycznej sedymentacji.
  - Wcześniejsze zagęszczanie osadów.
- Wady
  - Konieczność wysokiej jakości flokulacji, aby zagwarantować dobrą przyczepność pęcherzyków powietrza do zawieszin ciała stałego
  - Ustawienia (na hermetyzacji) wymagają monitoringu.

### **Zastosowanie**

Patrz opis powyżej.

Nowe i istniejące zakłady.

### **Ekonomia**

Specyficzne dla miejsca

Mniejszy rozmiar pozwala na więcej miejsca dla mocy produkcyjnej.

### **Cel wdrożenia**

Wymagane do kompletnej typowej oczyszczalni ścieków

### **Przykładowe zakłady**

Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villaorba, Włochy.

### **Literatura**

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002, 87, EIPPCB, ] (Personal communication, Lorenzo

Dalla Torre)

### **4.16.10.3. Filtracja**

#### **Opis**

Dla ścieków (bez odwadniania osadu) filtrację stosuje się aby

- uzyskania wartości emisji niższych niż w przypadku sedymentacji lub floatacji
- podczas planowania unowocześnienia lub zaktualizowania procesu oczyszczania ścieków i dla uzyskania wartości emisji niższych niż w przypadku sedymentacji lub floatacji

W połączeniu z innymi celami dla recyklingu wody i osadów

Lista i podsumowania zastosowań oraz źródła dotyczące opisów technik, zobacz Sekcja 4.10

Wyróżniamy dwie kategorie technik:

#### **1) Tradycyjne środki**

Filtry piaskowe, strumień skierowany do góry lub do dołu, przy użyciu siły ciężenia lub ciśnienia

Inne środki filtracyjne, takie jak celuloza (Sekcja 4.11.1)

#### **2) Techniki membrany filtracyjnej**

Filtracja styczna: mikrofiltracja i utrafiltracja (Sekcja 4.11.13.6)

Półprzepuszczalne membrany : nanofiltracja i odwrócona osmoza (Sekcja 4.7.8.2)

#### **Kwestie ekonomiczne:**

Specyficzne dla określonego zakładu

#### **Cel wdrożenia**

Niższe emisje ścieków

Mały rozmiar techniki

Umożliwia ponowne użycie wody i recykling

#### **Źródła**

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]

### **4.16.11 Techniki kombinowane**

Typowe oczyszczalnie opierają swoją działalność na połączeniu poszczególnych technik, zobacz Sekcję 2.13 oraz Sekcje 4.16 opisujące typową oczyszczalnię ścieków. Nowsze techniki mogą być połączone ze źródłowym punktem zastosowań oraz połączonymi strumieniami. (zobacz Sekcję 4.17.12)

### **4.16.12 Techniki bezściekowe (techniki zero ścieków)**

Istnieją rozmaite techniki, które można użyć w połączeniu z technikami minimalizującymi użycie wody (zobacz Sekcje 4.6, 4.7 oraz Załącznik 8.5.9), aby zminimalizować produkcję ścieków we wszystkich liniach produkcyjnych lub instalacjach do zera. Uwaga: różni się to od metody zamkniętej pętli dla jednego procesu chemicznego dla poszczególnej linii, zobacz Sekcję 4.7.11

Przykłady technik bezściekowych:

- termiczna
- membranowa
- wymiana jonów

### **Opis**

Poszczególne techniki opisano w Sekcjach 4.16.12.1 oraz 4.16.12.2.

### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Zmniejszenie wydzielanych zanieczyszczeń

Odzysk czystej wody dla zastosowań w procesie

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Energia dla procesów termicznych, pompy ciśnieniowe./ lub energia elektryczna dla technik membranowych

Jonity (z wymiany jonowej) wymagają zużycia innych jonów (Na, Cl, kwaśnych, zasadowych w zależności od rodzaju jonitów) o tej samej proporcji wartościowości jaką charakteryzowały się jony absorbowane.

Techniki mogą produkować odpady, które mogą być bardziej toksyczne i/lub trudniejsze do gospodarowania niż osady powstałe z typowej oczyszczalni ścieków.

### **Zastosowanie**

Generalnie jest łatwo i z korzyścią dla środowiska uzyskać zamkniętą pętlę dla poszczególnych procesów takich jak niklowanie czy chromowanie.

### **Kwestie ekonomiczne**

Chociaż koszty zależą od poszczególnych zakładów i procesów wykonywanych, ograniczenie produkcji ścieków znacznie zwiększa osiągnięte rezultaty.

## **4.16.12.1 Metody termiczne**

Tak jak klasyczne oczyszczanie ścieków za pomocą chemiczno-fizycznych procedur, możliwe jest zupełne uniknięcie wydzielania ścieków poprzez użycie technik parowania. Zamiast wodorotlenku metalu, mieszanina rozpuszczalnych w wodzie soli powstaje w wyniku parowania, a jej usunięcie wymaga osadzenia na odpowiednim wysypisku, możliwie z wystąpieniem krzepnięcia (zestalenia).

Obecnie, dostępne są dwie podstawowe techniki dla parowania ścieków:

- Wyparki próżniowe ze sprężaniem pary
- Wyparki na podczerwień

### **4.16.12.1.1. Wyparki próżniowe ze sprężaniem pary**

#### **Opis**

Użycie wyparek próżniowych ze sprężaniem pary umożliwia obniżenie zapotrzebowania na energię do poziomu opłacalnego ekonomicznie.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Bezściekowa technika może być w całej instalacji lub na niektórych etapach procesu

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Zwiększone zużycie energii w odparowywaniu oraz osuszanie koncentratu. Produkowane odpady mogą być trudniejsze do gospodarowania niż typowe osady

Cyjanki mogą być odparowane z wodą

### **Dane operacyjne**

Wyparka produkuje koncentrat wymagający dodatkowych procedur suszenia. Dlatego też koszty inwestycyjne i operacyjne wzrastają do stopnia, w którym technologia ta jest opłacalna tylko w niektórych przypadkach

Jakość wody jest bardzo wysoka, a przewodnictwo wynosi od 90  $\mu\text{S}$  do 200  $\mu\text{S}$

### **Zastosowanie**

**Możliwe jest techniczne zastosowanie metody tylko przy udziale ogromnego nakładu energii** oraz zainwestowania wysokiego kapitału. Mogą występować niewielkie albo żadne korzyści lub wymagania dotyczące oczyszczania ścieków zawierających neutralne sole (to jest, alkaliczne sole metali, Na, K, Ca) powstałe na skutek tradycyjnej obróbki.

Istnieją trzy możliwe przypadki:

- mała ilość ścieków : ilość ścieków może być radykalnie zmniejszona dzięki środkom powziętym przez zakład, zobacz Sekcje 4.6 i 4.7. Stężenie rozpuszczalnej zawartości wzrasta wówczas odpowiednio. Wtedy tradycyjna obróbka może okazać się trudna jak również osiągnięcie odpowiednich wartości stężenia dla ścieków i przepisów dotyczących kanalizacji. W takim wypadku odparowanie może być bardziej ekonomiczne niż konwencjonalna obróbka, pomimo zużycia energii.
- Składniki trudne do usunięcia tradycyjnymi środkami odczynniki kompleksujące, np. EDTA są trudne do zniszczenia w ściekach. Jednakże ich użycie jest niezbędne dla niektórych procesów i specyfikacji. Dla instalacji używających takich substancji chemicznych jedynym wyjściem może być odparowanie odpowiednich strumieni
- Przepisy: przedsiębiorstwo, którego produkcja nie prowadzi do powstania ścieków jest wolne lub mniej wystawione na nadzór władz lub organów kontrolnych i związanym z tym kosztów

### **Kwestie ekonomiczne:**

Zobacz Dane operacyjne

### **Cel wdrożenia**

Zobacz zastosowanie

### **Przykładowe zakłady**

Zobacz Załącznik 8.5.8. oraz 8.13

### **Źródła**

[104, UBA, 2003] [124, Germany, 2003, 128, Portugal, 2003].

## **4.16.12.1.2 Wyparniki na podczerwień**

### **Opis**

Płyn, który ma ulec odparowaniu umieszczany jest w stożkowym zbiorniku. Powierzchnia płynu jest następnie ogrzewana promieniowaniem podczerwonym produkowanym przez emiter światła podczerwonego. Kontrolowanie i parowanie pozbawione pęcherzyków osiągane jest przez absorpcję promieniowania, ponieważ płyn posiada bardzo cienką powłokę na płytkim dnie.

Wykryształizowane zawiesiny zapadają się w pozostałą ilość wody z powodu ich wyjątkowej sile ciężenia w zimnych powłokach wyparnika. Powstała mieszanka krystaliczna wydalana jest przez zawór do torby filtracyjnej. Filtracyjny ług macierzysty jest odprowadzony z powrotem do naczynia

wyparnika. Mieszanka pary i wody uchodzi z wyparnika za pomocą urządzenia wyciągowego gazów spalinowych.

### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Zero ścieków z całej lub części instalacji

Korzyści dla tej techniki:

- wytrzymała, odporna technologia
- bezpośrednie, bezstykowe ogrzewanie
- czysty gaz wydechowy dzięki parowaniu aerozolowym
- całkowicie automatyczne wydzielanie soli
- ograniczenie lub utlenianie atmosfery w wyparce, zgodnie z wymogami
- brak problemów z zanieczyszczeniem i/ lub inkrustacją
- brak konieczności użycia dodatkowych środków chemicznych, np. dla celów zachowania czystości
- wysoka przepustowość zakładu dzięki bezpiecznej eksploatacji
- możliwa redukcja Cr(VI) bez dodatkowych substancji chemicznych
- odparowywanie roztworów amoniaku bez problemu występowania ścieków
- proces nie wytwarzający hałasu

### **Zastosowanie**

Zobacz Sekcje 4.16.12.1.1.

### **Kwestie ekonomiczne**

Koszty kapitału są niższe niż dla typowej oczyszczalni ścieków funkcjonującej zgodnie z Najlepszymi dostępnymi Technikami. Wysokie koszty bieżącej eksploatacji, pomimo kombinacji wyparki na podcierwień oraz odwróconej osmozy zmniejszające koszty energii.

### **Cel wdrożenia**

Zobacz zastosowanie

### **Źródła**

[124, Germany, 2003] [104, UBA, 2003, 113, Austria, 2003]

## **4.16.12.2 Technologie membranowe i procesy fizyko-chemiczne**

Termiczne procedury przynoszą są bardzo korzystne jeśli chodzi o jakość obróbki (umożliwiają recykling) Jednakże koszty inwestycyjne i operacyjne są w tym przypadku ważniejsze.

[55, France,2003].

Klasyczne oczyszczanie ścieków stosujące procedury fizyczno-chemiczne można ulepszyć poprzez zastosowanie technologii membranowej. Obecnie istnieją dwie podstawowe techniki stosujące membrany:

- Ultrafiltracja, uzyskująca bardzo niskie stężenia w przypadku metali i związków organicznych (np. stężenie Ni po obróbce za pomocą ultrafiltracji może być niższe niż 0.1 mg/l); korzystniejsza niż klasyczne fizyko-chemiczne oczyszczanie, gdzie trudno jest osiągnąć 0.5 mg/l dla ścieków pochodzących z niklowania. Jednakże obróbka chemiczna jest konieczna przed ultrafiltracją, np. wytrącanie wodorotlenków lub siarczków
- połączenie ultrafiltracji z odwróconą osmozą umożliwiającą technikę zero ścieków.



#### **4.16.12.2.1 Oczyszczanie poprzez ultrafiltrację**

##### **Opis**

Główna różnica pomiędzy klasycznym fizyko-chemicznym oczyszczaniem oraz ultrafiltracją jest użycie membrany zamiast osadzania.

##### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zero ścieków dla całej lub części instalacji kiedy stężenie rozpuszczonych produktów umożliwia recykling

Brak zawiesin

Stężenie metali jest znacznie niższe przy zastosowaniu klasycznych procedur

Podnoszenie wydajności obróbki wymaga jedynie więcej ilości jednostek membranowych

##### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Problemy związane z zatkaniem w związku z membranami, które potrzebują innego zarządzania zakładem

Odpady generowane podczas obróbki

##### **Dane operacyjne**

Wykorzystanie małej przestrzeni w porównaniu z innymi technikami

##### **Zastosowanie:**

##### **Technikę można zastosować w przypadku:**

- wymagań bardzo wysokiej jakości obróbki (wymaganie recyklingu oraz rygorystyczne przepisy środowiskowe)
- średnie i duże projekty, technika ta zapewnia doskonałą jakość (ilość zawiesin bliska zeru, bardzo niska koncentracja metali, obniżone COD, itd)
- •stare oczyszczalnie ścieków są odnawiane ( ze względu na jakość ścieków/lub wydajność obróbki) I wdrażają ultrafiltrację w miejsce osadzania ponieważ zapewnia to wysoką jakość obróbki ze zmniejszonymi kosztami inwestycyjnymi I ograniczonym obszarem aktywności.

Technika ta znajduje mniejsze zastosowanie, w przypadku obrabiania mniejszych objętości lub dla ścieków o wysokim stężeniu. (wysokie TDS)

##### **Kwestie ekonomiczne**

Oszczędność kosztów inwestycyjnych I operacyjnych w porównaniu z procedurami termicznymi

##### **Cel wdrożenia**

Zobacz Zastosowanie powyżej

##### **Przykłady zakładów**

Okolo 80 zakładów działających przez 6 lat w zachodniej Europie.

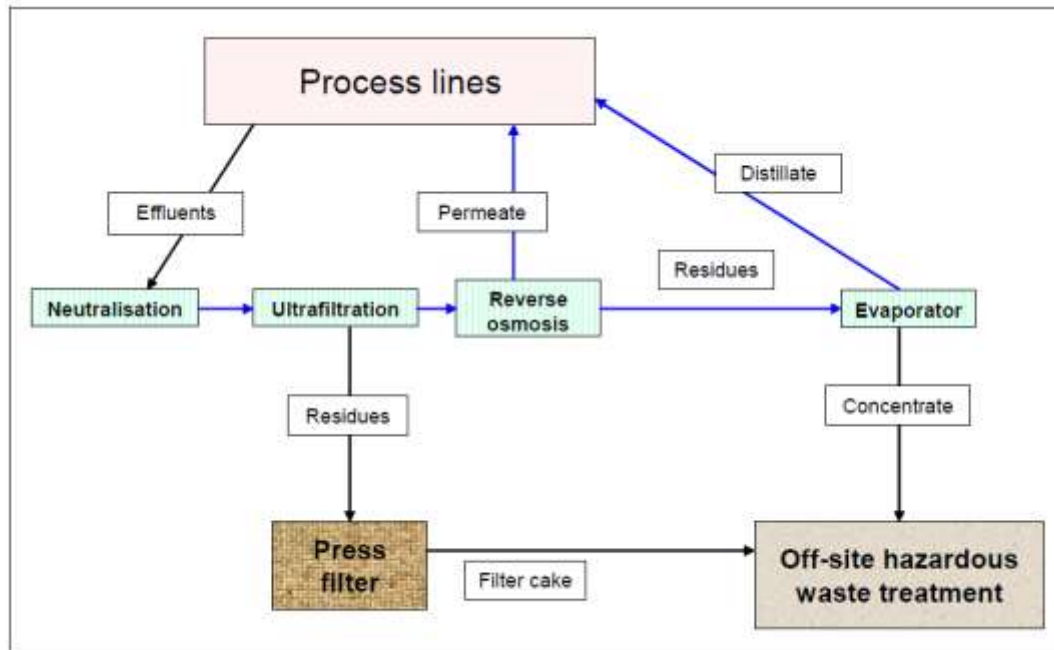
##### **Źródła**

[156, France, 2003]

#### 4.16.12.2.2 Obróbka przez ultrafiltrację połączoną z odwróconą osmozą

##### Opis

Pierwszy krok obróbki oparty jest na ultrafiltracji (zobacz Sekcję 4.16.12.2.1), a następnie na odwróconej osmozie, zobacz Rysunek 4.32. Zmniejsza to stężenie soli i substancji organicznych w celu uzyskania wysokiej jakości wody, pozwalając na recykling dla wrażliwego użycia.



Rysunek 4.32 Obróbka z użyciem ultrafiltracji i odwróconej osmozy

##### Korzyści osiągnięte dla środowiska

Zero ścieków

Generowane są dwa różne poziomy jakości wód poddawanych recyklingowi (średnia jakość dla drugorzędnych funkcji oraz wysoka jakość jako ostateczne płukanie poprzez natryskiwanie). Zmniejsza to koszty operacyjne.

##### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Bardziej skomplikowana metoda (różne etapy) Brak zastosowania w przypadku małych projektów lub wysokich stężeń.

Może produkować skoncentrowane odpady.

##### Dane operacyjne

##### Korzyści stosowania tej techniki

- bardzo wysoki poziom jakości
- niskie koszty inwestycyjne i operacyjne
- łatwość stopniowania w jakości obróbki (po ultrafiltracji odwrócona osmoza)
- możliwość rozwoju wydajności obróbki

· Process lines – linie technologiczne; Effluents- ścieki; Neutralisation- neutralizacja; Ultrafiltration- ultrafiltracja; Residues- pozostałości; Press filter- prasa filtracyjna; Filter cake- placek filtracyjny; Reverse osmosis- osmoza odwrócona; Permeate- przenikanie; Evaporator- wyparnik; Concentrate- koncentrat; off-site hazardous waste treatment- oczyszczanie niebezpiecznych odpadów poza zakładem

- bardzo zwarta jednostka (niska wysokość i/lub mały obszar gdzie są to czynniki ograniczające)

#### **Kwestie ekonomiczne**

Znaczne obniżenie kosztów inwestycyjnych i operacyjnych w porównaniu z procedurami termicznymi

#### **Cel wdrożenia**

Zobacz zastosowanie

#### **Przykładowe zakłady**

Cztery zakłady funkcjonujące we Francji wykorzystujące tę technikę ( pierwszy od 2001 r)

#### **Źródła**

[55, France, 2003]

### **4.16.13 Monitoring, końcowa kontrola i odprowadzanie ścieków**

Przed odprowadzeniem ścieków, sprawdza się czy odpowiadają lokalnym warunkom pozwolenia zgodnie z programem monitorowania, zobacz Załącznik 8.4, oraz BREF dotyczący ogólnych zasad monitoringu [91, EIPPCB, ].

Odprowadzanie ścieków może być:

- ciągle z:
  - ciągłym monitorowaniem online dla najważniejszych parametrów takich jak pH
  - częstym manualnym sprawdzaniu parametrów takich jak pH, metale, cyjanki (w zależności od czynności instalacji)
  - połączenie powyższych dwóch metod
- wydzielanie partiami z wcześniejszym sprawdzeniem najważniejszym parametrów takich jak pH, metale, cyjanki

Wymagania w Niemczech [124, Germany, 2003].

Obie opcje mogą stanowić część systemu zarządzania (zobacz Sekcję 4.1.1), a kiedy ścieki przekraczają wartości limitowe, mogą zostać podjęte działania. Może to zostać wywołane przez automatyczne alarmy systemów online lub ręcznie.

#### **Opis**

Zaleca się zaprojektowanie programu monitorującego w celu zapewnienia, że instalacja spełnia wymagania pozwolenia.

#### **Korzyści osiągnięte dla środowiska**

Spełnianie wymagań pozwolenia.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Dla ciągłych wydaleń ścieków, źle utrzymane i/lub nadzorowane systemy online lub niepoddawane regularnej manualnej inspekcji i analitycznym wynikom mogą doprowadzić przekroczenia wartości limitowych ścieków.

Dla seryjnego wydzielania ścieków, źle wyszkolona inspekcja lub nie posiadająca odpowiednich analitycznych wyników może doprowadzić przekroczenia wartości limitowych ścieków.

#### **Dane operacyjne**

Pracownicy pełniący tę funkcję potrzebują odpowiedniego szkolenia wspartego analitycznymi informacjami z monitorowania online, testów próbnych czy wyników laboratoryjnych.

Pracownicy odpowiedzialni za ręczny monitoring mogą łatwo ulec rozproszeniu przed dokończeniem testu I inspekcji.

Sprzęt do monitorowania online wymaga regularnej konserwacji i sprawdzeniu przez specjalnie wyszkoloną kadre.

### **Zastosowanie**

Wszystkie zakłady wydzielające ścieki do wodociągów lub publicznych oczyszczalni ścieków.

### **Kwestie ekonomiczne**

Ciągle wydzielanie ścieków z regularną manualną inspekcją może wydawać się najtańsze. Jednak należy porównać to z ryzykiem i kosztami złamania warunków pozwolenia. Sprzęt do monitorowania online musi być regularnie utrzymywany z tych samych powodów, ale może pomóc odzyskać koszty manualnej inspekcji w relatywnie krótkim czasie.

Seryjne wydzielanie ścieków wymaga dużej inwestycji

### **Cel wdrożenia**

Zgodność z przepisami środowiskowymi.

### **Przykładowe zakłady**

W Niemczech wszystkie zakłady do obróbki powierzchniowej odprowadzają ścieki partiami

Dla Francji, zobacz monitoring, Załącznik 8.4.

### **Źródła**

[124, Germany, 2003] [56, France, 2003, 91, EIPPCB, , 104, UBA, 2003]

## **4.17 Gospodarka odpadami**

### **4.17.1 Powstawanie odpadów i gospodarka odpadami**

Załącznik IV (punkt 3) do Dyrektywy IPPC wymaga, aby operator „*gdzie to możliwe, przyspieszał proces odzysku i recyklingu substancji wytwarzanych i wykorzystywanych w procesach, a także odpadów*”.

Produktem ubocznym procesów płukania uwzględnionych w instalacjach obróbki powierzchniowej są wody płuczące zawierające koncentraty. Poza wodami płuczającymi, poniższe strumienie ścieków również mogą zawierać metale:

- używane roztwory z procesów elektrochemicznych (elektrolity)
- używane roztwory z procesów powlekania chemicznego
- używane roztwory z procesów obróbki (z czyszczenia, trawienia, fosforanowania i przekształceń chemicznych)
- roztwory z procesów oddzielania i regeneracji, takich, jak wymiana jonowa, retardacja, dializa, elektroliza
- roztwory z czynności powiązanych, takich jak oczyszczanie oparów i filtracja, a także czyszczenie oczyszczalni.

Zwykle roztwory i ścieki odprowadzane są do systemu kanalizacji. Obróbka strumieni zawierających metale polega głównie na wytrącaniu rozpuszczonych jonów metalu w postaci związków nierozpuszczalnych. W wyniku normalnego wytrącania przy użyciu roztworu sody kaustycznej i/lub

wapna metale wytrącają się w postaci wodorotlenków i/lub hydratów tlenku; mogą się również wytrącać w postaci węglanów i siarczków. Powstały osad ściekowy zawiera około 95% wody i poddaje się go suszeniu w prasie filtracyjnej do zawartości około 60% wody i w tej formie podlega utylizacji jako osad.

Ilość osadu zależy od różnych czynników:

- zanieczyszczenia materiału wejściowego
- ilości tlenków metali rozpuszczonych lub naniesionych z powierzchni elementów/substratów
- utylizacji roztworu wykorzystywanego w procesie naniesionego przez element/substrat
- długości życia roztworów wykorzystywanych w procesach.

Oznacza to, że ilość wytwarzanego osadu ściekowego bez recyklingu wewnętrznego jest wprost proporcjonalne do ilości naniesionych roztworów i długości życia roztworów wykorzystywanych w procesach. Zwykle straty metali spowodowane nanoszeniem względem ilości metalu wprowadzonego do procesów to między 5% a 30%.

Osad z obróbki powierzchniowej to zwykle mieszanina wodorotlenków metali. Zawiera ona wszystkie metale nieżelazne wykorzystywane podczas procesów, żelazo i aluminium będące w składzie substratów, a także wapń, potas i sód ze związków wspomagających wytrącanie.

Zależnie od procesu powlekania, zawartość metali nieżelaznych (Cu, Ni) może wynosić do 30%, na przykład w przypadku osadów pojedynczych (tj. osadów tylko z jednego rodzaju procesu). Większość osadu galwanicznego to mieszanina zawierająca metale nieżelazne w ilości około 10%, jak pokazuje Tabela 4.19.

	% Cu	% Ni	% Zn	% Pb	% Cr	% Fe	% Ca	% Cl	% SO <sub>4</sub>	% wody
Osad z Cu	5 -10	1 -5	1 -5	0 - 1	0-2	5 -15	2 - 10	0 -3	0 - 20	50 - 70
Osad z Ni	0 - 2	10 - 15	1	0 - 1	0 -2	0 - 5	0 - 5	0 - 3	0 - 5	50 - 70
Mieszanina osadów	0 - 2	0 - 2	2 - 3	0 - 1	0 - 2	5 - 15	5 - 15	0 - 3	5 - 20	50 -70

**Tabela 4.19: Typowy skład osadu galwanicznego z różnych źródeł UBA**

Niektóre odpady płynne, takie jak elektrolity pod koniec przydatności do użycia lub roztwór do wymiany warstwy, mogą również być skoncentrowane i poddane obróbce w oczyszczalni ścieków.

Inne odpady można wykorzystać ponownie lub przekazać do recyklingu poza fabryką, patrz 4.17.3. Aby to umożliwić, warto rozdzielić niektóre strumienie odpadów w celu zwiększenia lub podtrzymania ich przydatności.

#### 4.17.2 Minimalizacja odpadów i ich unikanie

Istnieją cztery główne czynniki umożliwiające uniknięcie lub minimalizację produkcji odpadów w wyniku procesów obróbki powierzchniowej, które opisano w odpowiednich sekcjach:

- redukcja ilości niebezpiecznych materiałów w odpadach, patrz Substytucja w Sekcji 4.9
- wydłużenie okresu przydatności roztworów wykorzystywanych w procesach, patrz Konserwacja roztworów wykorzystywanych w procesach w Sekcji 4.11
- zmniejszenie ilości naniesionych resztek roztworów, patrz Sekcja 4.6
- przeniesienie naniesionych resztek roztworów do zbiorników, patrz Sekcja 4.7.

### 4.17.3 Wykorzystanie i recykling odpadów

#### Opis

Odpady, których nie można przetworzyć na terenie zakładu mogą zostać przekazane osobom trzecim do uzdatnienia.

Aby to ułatwić dobrze jest rozdzielić te strumienie odpadów, aby zachować stężenie chemikaliów umożliwiające odzysk lub aby zapobiec zanieczyszczeniu, na przykład zanieczyszczeniu osadu z wodorotlenku glinu metalami ciężkimi.

Poniżej wymieniono przykłady uzdatniania zewnętrznego:

- zakłady hydro i pirometalurgiczne zajmujące się rafinacją metali nieżelaznych. Część osadu galwanicznego może zawierać materiał o wysokiej wartości i w wielu przypadkach można przekazać go do recyklingu osobom trzecim. Recykling obejmuje rafinację miedzi, niklu, chromu i cynku z odpowiednich osadów galwanicznych w postaci metali i związków metali
- producenci użytkowych koncentratów metali
- kwasy fosforowy i chromowy, wykorzystane roztwory do wytrawiania itp.
- wodorotlenek glinu z anodyzacji może być poddany wytrącaniu i recyklingowi, na przykład w charakterze koagulantu do konserwacji kanalizacji (Uwaga: wody po płukaniu z procesów koloryzacji i uszczelniania mogą zawierać metale ciężkie i zaleca się osobne zbieranie osadu z tych strumieni ścieków, jeśli wymagane jest ponowne użycie)
- firmy zajmujące się chemią nieorganiczną i przemysł szklany i ceramiczny, w których do produkcji celowo wykorzystuje się metale lub związki metali.

Techniki, w których metale nieswoiście łączone są w matryce mineralne (szkło, ceramika, cement) nie są uważane za recykling, ale mogą stanowić rozwiązanie. Należy wiedzieć, że prawo europejskie obecnie reguluje zawartość sześciowartościowego chromu w cemencie.

W przypadku instalacji zajmujących się obróbką powierzchniową przy użyciu elektrolitów roztwory do powlekania i konwersji, które nie nadają się już do regeneracji, stają się odpadami płynnymi. Pod pewnymi warunkami roztwory takie można przekazać dostawcom środków chemicznych do ponownego wykorzystania w bezpośredniej produkcji nowych elektrolitów.

Głównym celem jest odzysk surowców do ponownego wykorzystania, tj. odzysk miedzi, niklu i cynku ze zbędnych elektrolitów. Teoretycznie metoda ta możliwa jest do stosowania dla pół-koncentratów, takich, jak zawartość kąpieli statycznych. Może być zalecana dalsza koncentracja tych silnych roztworów poprzez odparowanie lub inne techniki zwiększania stężenia, dzięki czemu obniżają się koszty transportu, a jednocześnie wzrasta zawartość cennych metali.

#### Korzyści dla środowiska

Odzysk surowców w postaci metali, które są konserwatywne (nie biodegradowalne).

Ponowne wykorzystanie produktów zamiast utylizacji.

Zastąpienie świeżych surowców ponownie wykorzystanymi.

#### Szkodliwość dla środowiska

Emisje z procesów odzyskiwania i wykorzystana przez nie energia.

Związki chemiczne użyte do uzyskania odpadów odpowiednich do przetworzenia.

### **Dane operacyjne**

Zaleca się uwzględnienie równowagi między odzyskiem i recyklingiem. Na przykład, w niektórych przypadkach ponowne wykorzystanie surowców w roztworach w obrębie procesu może przyczynić się do odzyskania niewielkiej ilości metalu, ale jednocześnie zmniejszyć zawartość metalu w osadzie produkowanym przez instalację poniżej limitów mających na uwadze stan środowiska oraz poziomu rentowności odzysku. Odprowadzony osad nadal może zawierać więcej metali, niż udało się odzyskać.

Jeśli strumienie ścieków oddzielane są w zależności od zawartości metali, preferowany jest recykling. Zakres rozdzielania zależy od wymogów firm przeprowadzających recykling.

Miedź, nikiel, chrom i cynk odzyskiwane są regularnie. Pojawiają się również niewielkie ilości metali szlachetnych, cyny, ołowiu i kadmu. Sód i wapń występują w postaci wytrąconych związków chemicznych. Ponowne wykorzystanie jest technicznie możliwe, jeśli osady produkowane są w wyniku odpowiednich technik obróbki, spełniających wymogi oczyszczalni ścieków w dziedzinie konsystencji i składu surowcowego. Wymogi te obejmują:

- parametry fizyczne, takie, jak konsystencja i zawartość wody
- osiągnięcie lub przekroczenie minimalnej zawartości metali nadających się do wykorzystania
- produkcję nadającą się do wykorzystania mieszaniny metali
- minimalną zawartość substancji zakłócających recykling.

Wymogi oczyszczalni ścieków dotyczące konsystencji i składu osadów galwanicznych znacznie się od siebie różnią, zależnie od rodzaju procesu recyklingu oraz wymagają oceny dla danego przypadku.

### **Zastosowanie**

Zależnie od dostępności odpowiednich opcji ponownego wykorzystania i przydatności osadu.

Na przykład w przypadku niektórych procesów odzyskane tlenki chromu z wysoką zawartością chlorku mogą się nie nadawać do odzysku chromu.

Transport (odległość od miejsca recyklingu) również może mieć znaczenie.

### **Kwestie ekonomiczne**

Zależnie od przypadku.

Koszt odprowadzenia odpadów z obróbki powierzchniowej, które zwykle klasyfikowane są jako niebezpieczne.

### **Główne przyczyny stosowania**

Rosnące koszty utylizacji niebezpiecznych odpadów.

### **Przykładowe fabryki**

WRZ GmbH, Wurzen (Niemcy)

### **Źródła**

[104, UBA, 2003], [30, EC, 2003, 152, ESTAL, 2004, 155, EIPPCB, ], [89, EIPPCB, ]

## **4.17.4 Miejscowy odzysk elektrolityczny**

Patrz Sekcja 4.11.9.

## 4.18 Techniki zmniejszania emisji do powietrza

W Rozdziale 2 wymieniono procesy, które przyczyniają się do problematycznych emisji, na przykład niektóre procesy związane z wytrawianiem, rozjaśnianie, niektóre zbiorniki do powlekania itp. Typowe substancje emitowane do powietrza wymieniono w Sekcji 3.3.3. Dla zdrowia i bezpieczeństwa pracowników często niezbędne jest ograniczenie niektórych emisji w obrębie instalacji do obróbki powierzchniowej: podczas gdy całkowita ilość emisji do środowiska nie ulega zmianie, techniki zmniejszania emisji takie, jak scrubbing, mogą mieć wpływ na środowisko (na przykład w kwestii ścieków i zużycia energii). Zapobieganie emisjom dodatkowo do dbałości o przepisy BHP jest korzystne dla środowiska.

Minimalizacja wilgoci i żrących oparów jest powszechną praktyką. Nie tylko chroni to zdrowie pracowników, ale również:

- chroni elementy poddawane obróbce i substraty w magazynie lub na różnych etapach produkcji, patrz Sekcja 4.3.1
- chroni infrastrukturę instalacji
- chroni systemy sterowania procesami i inny wrażliwy sprzęt (komputery itp.)

[80, INRS, , 104, UBA, 2003]

Niektóre lub wszystkie z tych środków mogą być wykorzystywane jednocześnie.

Gdy odsysane powietrze może zawierać substancje szkodliwe dla środowiska (jak omówiono w opisach odpowiednich procesów w Rozdziałach 2 i 4), powietrze można poddać obróbce metodami opisanymi w Sekcji 2.13.3.4.

### 4.18.1 Dodatki zmniejszające emisje

#### Opis

Zgodnie z danymi podanymi przez producenta, w roztworach trawiących tworzenie się jonów azotynu i jonów Cr(VI) powstrzymywane jest dzięki dodatkowym składnikom. Można również zmniejszyć emisje F i NO<sub>x</sub>, tak, że instalacja skrubera wydechowego nie jest konieczna.

Można również zmniejszyć lub wyeliminować emisje pary Cr(VI) ze zbiorników do chromianowania dzięki wykorzystaniu dodatków fluorowanych, jednak należy pamiętać, że są one na bazie PFOS, patrz Sekcja 1.4.4.4 i Załącznik 8.2. Można zapobiec parowaniu z trawienia alkalicznego lub anodyzacji dzięki wykorzystaniu środków powierzchniowo-czynnych. Dla obu procesów z powodzeniem stosuje się środki powierzchniowo-czynne niefluorowane.

#### Korzyści dla środowiska

Zmniejszenie tworzenia szkodliwych substancji, zmniejszając jednocześnie ich stężenie i emisje.

Zapobieganie tworzeniu szkodliwych mgieł lub oparów (zwłaszcza w przypadku powlekania przy użyciu Cr(VI)).

Odsysanie powietrza może nie być konieczne, ponieważ może się tworzyć warstwa piany, która wystarczająco minimalizuje emisje szkodliwych substancji do atmosfery.

#### Szkodliwość dla środowiska



Do powstrzymywania mgieł z Cr(VI) i innych celów wykorzystuje się PFOS (polifluorowany oktyl sulfonianu). Jest on toksyczny, zdolny do bioakumulacji i trwały (patrz Załącznik 8.2).

### **Dane operacyjne**

Jakość produktu może być zwiększona dzięki dodatkowym substancjom.

### **Zastosowanie**

Zobacz zastosowanie indywidualne.

### **Kwestie ekonomiczne**

W niektórych przypadkach można osiągnąć wystarczająco niskie emisje bez konieczności odsysania powietrza i/lub zmniejszyć rozmiary, złożoność i koszt sprzętu do odsysania.

### **Główne przyczyny stosowania**

Przepisy BHP w miejscu pracy, a także limity emisji.

### **Przykładowe fabryki**

### **Źródła**

[3, CETS, 2002, 113, Austria, 2003, 159, TWG, 2004]

## **4.18.2 Ekstrakcja (odciąganie) powietrza, pokrywy wanien i techniki obróbki**

### **Ogólny opis**

Zakrywanie zbiorników gdy konieczne jest przedłużenie czasu zanurzenia przyrządu obróbkowego lub cylindra, lub niekorzystanie z wanien minimalizuje emisje do atmosfery w miejscu pracy, a w związku z tym do środowiska. Ochrona powietrza nad zbiornikami wskutek korzystania z pokryw zmniejsza ilość powietrza wymagającego ekstrakcji i obróbki. W tej sekcji zawarto opisy niektórych opcji zakrywania, a Rysunek 4.33 przedstawia przykład.



**Rysunek 4.33: Linia przyrządów obróbkowych z pokrywami na zbiornikach i ekstrakcja powietrza**

#### **Graindorge S.A. i Agence de l'eau Seine-Normandie**

Zabezpieczanie omówiono w kilku BREF (patrz Źródła). Zabezpieczanie potencjalnych źródeł emisji minimalizuje ilość emisji i przepływ powietrza, choć przepływające powietrze może wymagać obróbki.

Zwykle aby spełnić wymogi BHP w miejscu pracy korzysta się z wydechu bocznego; różne konfiguracje opisano w Sekcji 4.18.3.

Ilość wydychanego powietrza odsysanego przez wydech boczny oraz ilość zanieczyszczeń, jakie ono zawiera, zależą od poniższych parametrów:

- wielkości zbiornika
- ciągłej lub przerywanej pracy wanny
- temperatury kąpieli
- fizyko-chemicznych charakterystyk stosowanych związków chemicznych
- klasyfikacji i dopuszczalnego stężenia w miejscu pracy
- wykorzystania w połączeniu ze składnikami dodawanymi do środków trawiących w celu zmniejszenia i/lub uniknięcia emisji HF i NO<sub>x</sub> w postaci gazowej i mgieł Cr(VI)
- procedury kontroli emisji itp.
- rodzaju, wielkości i gęstości cząstek stałych
- przestrzeni między rurami wydechowymi a powierzchnią zbiornika

- wykorzystanego sposobu poruszania kąpieli (jak na przykład powietrzem, pompowanego obiegu przepływu lub pompy strumieniowej parowej)

Tam, gdzie to konieczne do uzyskania standardów emisji, zanieczyszczenia emitowane z odessanym powietrzem oddziela się przy użyciu poniższych urządzeń do oczyszczania gazów odpadowych:

- skruberów do powietrza z materiałem wypełniającym i separatorem kropeł
- skruberów do powietrza z poniższymi połączeniami:
  - rozdzielanie cyjanku i kwasów w skruberze alkalicznym
  - tlenków azotu i fluorowodoru w skruberze kwasowym
  - powietrza z Cr(VI) przy użyciu separatorów kropeł
- filtrów do mgły wykorzystywanych dla mgieł i kropeł, takich jak z Cr(VI)
- separatorów kropeł dla mgieł i kropeł, takich jak z Cr(VI), po których możliwe jest poddanie filtracji
- cyklonów, elektrofiltrów lub zwykłych filtrów (na przykład dla pyłów z polerowania mechanicznego).

Opisano je w BREF na temat obróbki ścieków i gazów odpadowych dla systemów ekstrakcji w sektorze chemicznym.

Ta gałąź przemysłu zwykle produkuje niewielkie ilości NO<sub>x</sub>. Gazy te używane są głównie przy trawieniu i rozjaśnianiu, a przy użyciu typowych skruberów do powietrza emisje są niskie, bez konieczności wykonywania redukcji katalitycznej (patrz Kwestie ekonomiczne poniżej i Załącznik 8.12).

W przypadku niektórych połączeń różnych systemów mogą wystąpić lekkie odchylenia od wyżej opisanych sposobów oczyszczania powietrza.

### **Ogólne korzyści dla środowiska**

Dodatkowe substancje mogą zredukować tworzenie się gazów i mgieł z Cr(VI) i mogą przedłużyć życie kwasów do trawienia.

Dzięki użyciu pokryw zmniejsza się ilość gazów i mgieł emitowanych do atmosfery.

w Sekcji 3.3.3 wskazano, że zastosowanie prostych systemów ekstrakcji, wykorzystujących separatory kropeł i/lub skrubery przeciwpądowe, pozwala na osiągnięcie normalnych wartości docelowych.

Brak danych na temat wydajności ograniczania emisji w przypadku innych sposobów (dodatkowe substancje i pokrywy)

### **Ogólna szkodliwość dla środowiska**

Odsysanie powietrza może mieć znaczący wpływ na zużycie energii z trzech powodów:

- dodatkowe zużycie energii do zasilania wiatraków i pomp
- niepożądane straty podgrzanego powietrza z miejsca pracy, gdy temperatura na zewnątrz jest niższa niż około 12°C (może to mieć większe znaczenie w przypadku Europy Północnej i Centralnej)
- niepożądane chłodzenie roztworów wykorzystywanych w procesach w wyniku zwiększonego parowania, co wymaga dodatkowego zużycia energii.

Dodatki mogą być szkodliwe dla zdrowia i środowiska, patrz Sekcja 1.4.4.4 i Załącznik 8.2.

### Ogólne dane operacyjne

Sposoby zmniejszenia ilości odsysanego powietrza, a zarazem strat energii omówiono w Sekcji 4.18.3 poniżej.

### Ogólne zastosowanie

Jedna lub więcej z tych opcji nadaje się do wszystkich instalacji.

### Ogólne kwestie ekonomiczne

Instalacja redukcji katalitycznej dla  $\text{NO}_x$  nie jest korzystna finansowo, patrz Załącznik 8.12.

### Ogólne przyczyny stosowania

Bezpieczeństwo i higiena pracy.

### Źródła

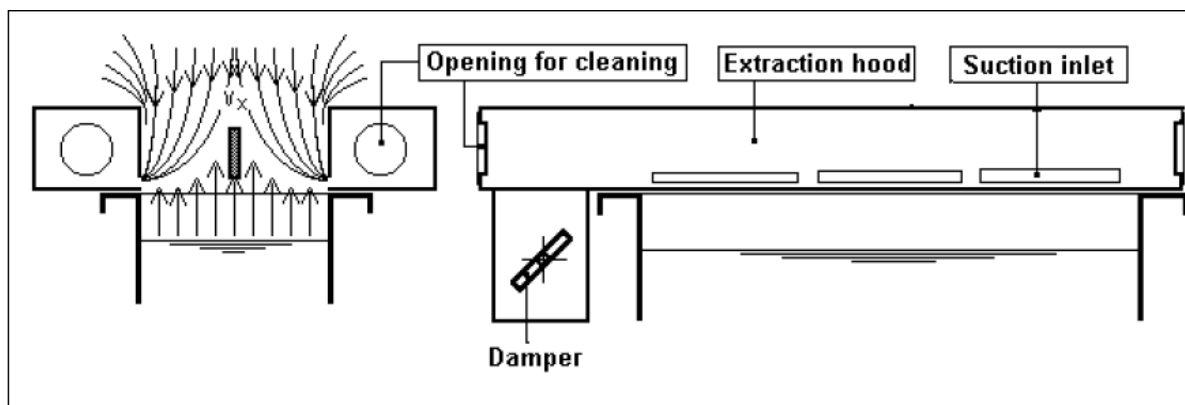
[66, PPRC, 2003, 80, INRS, 104, UBA, 2003] [87, EIPPCB, , EIPPCB, #155, EIPPCB, #86]

[90, EIPPCB, ].

## 4.18.3 Redukcja objętości odciganego powietrza

### Ogólny opis

Najpowszechniej stosowany system wykorzystuje okapy odsysające umieszczone po bokach wejścia w przypadku przyrządów obróbkowych na trawersach i beczek do powlekania nad zbiornikami, patrz Rysunek 4.34.



### Rysunek 4.34: Przykład odprowadzenia oparów nad zbiornikiem do obróbki

Wydajność odprowadzenia powietrza zależy od minimalnej prędkości powietrza ( $v_x$ ) koniecznej do pochwylenia unoszących się oparów lub mgieł z punktu położonego najdalej od okapu odprowadzającego.

Wartości dla  $v_x$  wahają się od 0,2  $\text{m}^3/\text{s}$  prędkości pochwylenia dla umiarkowanej pary wodnej do 0,5  $\text{m}^3/\text{s}$  dla mgieł z ciężkich roztworów do chromianowania.

Ilość odessanego powietrza zależy od wielkości wolnej powierzchni roztworu roboczego.

Można to obliczyć przy pomocy poniższych równań:

· Opening for cleaning - Otwór do oczyszczania; Extraction hood – okap odprowadzający; suction inlet –odsysanie; damper - przepustnica

Ekstrakcja jednostronna ( $W < 0,5 \text{ m}$ )  $V = 2 v_x L W (W/L)0.2$

Ekstrakcja dwustronna ( $W > 0,5 \text{ m}$ )  $V = 2 v_x L W (W/2L)0.2$

$V$  = ilość odprowadzonego powietrza,  $\text{m}^3$

$v_x$  = minimalna prędkość powietrza dla punktu  $x$ ,  $\text{m}^3/\text{s}$

$L$  = długość obszaru odprowadzenia w metrach

$W$  = szerokość obszaru odprowadzenia w metrach..

Ekstrakcja jednostronna stosowana jest zwykle dla zbiorników o szerokości  $W < 0,5 \text{ m}$ , patrz Rysunek 4.35, a ekstrakcja dwustronna – dla szerszych zbiorników ( $W > 0,5 \text{ m}$ ), patrz Rysunek 4.36.

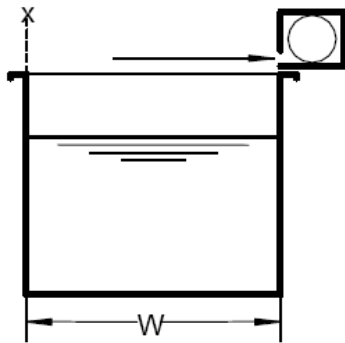


Figure 4.35: Single-sided extraction ( $W < 0.5 \text{ m}$ )

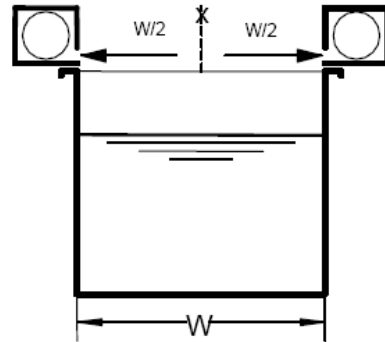


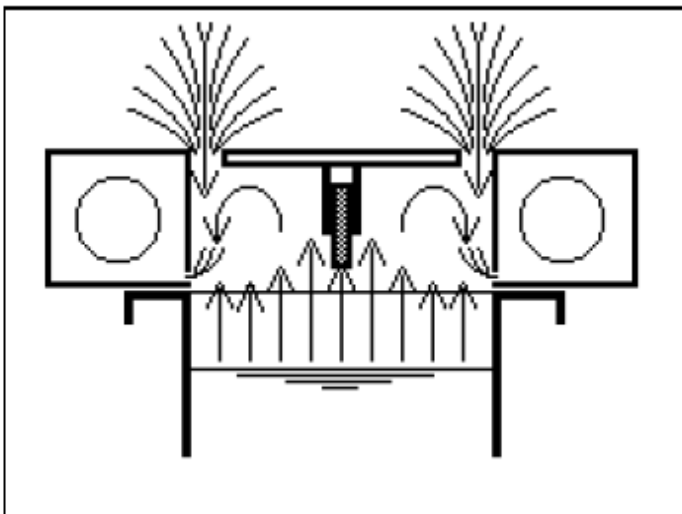
Figure 4.36: Double-sided extraction ( $W > 0.5 \text{ m}$ )

**Rysunek 4.35: Ekstrakcja jednostronna ( $W < 0,5\text{m}$ ) Rysunek 4.36: Ekstrakcja dwustronna ( $W > 0,5 \text{ m}$ )**

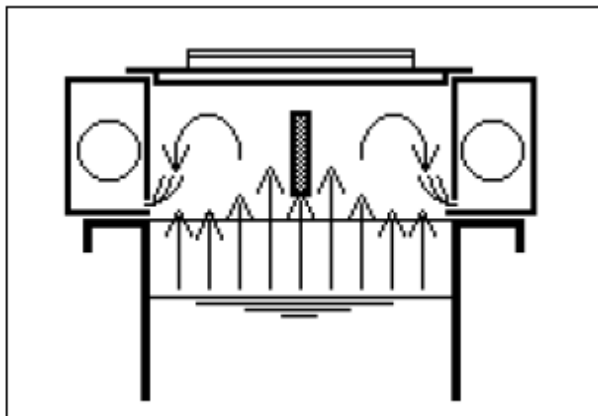
Istnieją trzy sposoby zmniejszania ilości odprowadzonego powietrza:

**(1) Redukcja wolnej przestrzeni nad zbiornikami**

Rysunki 4.37 i 4.38 pokazują różne sposoby minimalizacji ilości odprowadzonego powietrza, a w związku z tym zużycia energii.



**Rysunek 4.37: Pokrywa zabezpieczająca wolną powierzchnię, przymocowana do i poruszana za pomocą trawersy**



**Rysunek 4.38: Pokrywa zabezpieczająca wolny obszar nad okapem odprowadzającym, poruszana dzięki transporterowi**

Rysunek 4.37: Ponieważ niebezpieczne opary lub mgły tworzą się głównie podczas procesów, pokrywy przytwierdzone do i poruszane za pomocą trawers są odpowiednim środkiem zmniejszenia ilości odprowadzanego powietrza o 60 – 75% normalnej ilości bez zmniejszania powierzchni.

Rysunek 4.38: Pokrywy te zabezpieczają wszystkie stacje procesowe, gdzie zawsze poza załadunkiem i rozładunkiem stacji wytwarzają się opary i mgły. Zmniejszenie wzrostu ilości odprowadzanego powietrza może wynosić więcej niż 90% (niemiecki patent). Główną zaletą tego systemu jest to, że pokrywy nie potrzebują napędu, ponieważ poruszają się wraz z tacą ociekową transportera.

Pokrywy przymocowane do zbiorników przy pomocy zawiasów, napędzane indywidualnie i automatycznie otwierające się i zamykające gdy przyrządy obróbkowe i cylindry wchodzi i wychodzą ze zbiorników to kolejny skuteczny, ale drogi projekt. Zwykle system ten połączony jest z urządzeniem zaprojektowanym do automatycznego zwiększania ilości odsysanego powietrza przy otwarciu pokrywki. Można osiągnąć zmniejszenie ilości odsysanego powietrza do 90%.

## (2) System push-pull

Metoda ta zaprojektowana jest do tworzenia przepływu powietrza na powierzchni kąpieli. Działa ona dzięki okapowi odprowadzającemu naprzeciwko dmuchawy. Na powierzchni roztworu roboczego nie może być żadnych ram ani przeszkód dla przepływu powietrza. W związku z tym zastosowanie tej metody jest ograniczone.

## (3) Zamknięcie linii galwanotechnicznej

W ostatnim czasie dla niektórych instalacji udało się osiągnąć całkowitą segregację. Linia powlekania galwanicznego instalowana jest w wydzielonym obszarze, podczas gdy wszystkie czynności wykonywane w fabryce, systemy zarządzania fabryką i stacje ładunku/rozładunku znajdują się na zewnątrz; patrz Sekcja 4.2.3. Ponieważ znaczna ilość odprowadzonego powietrza jest nadal konieczna do przeciwdziałania korozji sprzętu w obrębie wydzielonego obszaru, nie można oczekiwać oszczędności energii większych, niż w przypadku innych metod.

## Korzyści dla środowiska

Zmniejszenie ilości odprowadzanego powietrza zmniejsza zużycie energii i innych procesów obróbki, chemikaliów, itp.

## **Zastosowanie**

Należy zwrócić uwagę na wydajność energetyczną wszystkich instalacji korzystających z systemów odsysania powietrza.

Sterowanie procesami jest wykonalne dla wszystkich instalacji. Inne opcje są zależne od miejsca.

Gdy linia produkcyjna jest zamknięta, konserwacja sprzętu i roztworów może stać się bardziej skomplikowana i czasochłonna. Metoda ta jest wydajniejsza w przypadku instalacji nowych, niż modernizowanych.

## **Kwestie ekonomiczne**

Zależnie od przypadku, ale zobacz przykładowe fabrykę wymienioną poniżej, gdzie oszczędności operacyjne oznaczały dwa lata zwrotu kosztów, lub jeden rok, jeśli wliczyć oszczędności kapitałowe.

## **Główne przyczyny stosowania**

Bezpieczeństwo i higiena pracy.

## **Przykładowe fabryki**

Patrz Załącznik 8.9, Goodrich Aerospace Landing Gear Division, Tullahoma, Tennessee, USA

## **Źródła**

[3, CETS, 2002, 113, Austria, 2003]

### **4.18.4 Obróbka odciąganego powietrza**

Możliwości obróbki opisano w Sekcji 2.13.3.

### **4.18.5 Metody kontroli odciąganego powietrza**

#### **Opis**

Dla danych roztworów odprowadzenie powietrza może działać na zasadzie okresów operacyjnych i gdy wymagają tego warunki, na przykład gdy roztwory wykorzystywane w procesach są podgrzane i w trakcie działania. Można zadbać o to, aby system odprowadzania powietrza nie działał wtedy, gdy nie jest potrzebny, zwłaszcza gdy temperatura na zewnątrz jest niska i/lub w miejscu pracy funkcjonuje klimatyzacja lub ogrzewanie. Można zainstalować czasomierze.

#### **Korzyści dla środowiska**

Oszczędność energii.

#### **Zastosowanie**

Sterowanie procesem jest możliwe dla wszystkich instalacji.

#### **Kwestie ekonomiczne**

#### **Główne przyczyny stosowania**

Oszczędność

#### **Źródła**

[3, CETS, 2002]

#### **4.18.6 Odzysk energii cieplnej z odciąganego powietrza**

##### **Opis**

Odprowadzone powietrze przechodzi przez wymiennik ciepła. Koszty początkowe i operacyjne są bardzo wysokie. Oszczędność energii to jedynie część z tych kosztów; aby upewnić się, że inwestycja jest opłacalna, niezbędne jest badanie możliwości przed instalacją, obejmujące kwestie ekonomiczne. Więcej informacji podano w BREF na temat Systemów zarządzania ściekami i gazami odpadowymi oraz Obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem rozpuszczalników.

##### **Korzyści dla środowiska**

Oszczędność energii

##### **Dane operacyjne**

Dla wszystkich instalacji korzystających z odprowadzania powietrza należy rozważyć wydajność energetyczną.

##### **Zastosowanie**

Ten sposób oszczędzania energii ma zastosowanie jedynie w przypadku dużych instalacji i/lub instalacji z odprowadzeniem dużych ilości ciepłego powietrza.

##### **Źródła**

[3, CETS, 2002, 87, EIPPCB, , 90, EIPPCB, ]

#### **4.19 Hałas**

##### **Opis**

Aby wpływ na otoczenie nie był istotny, dobrze jest zredukować hałas wydawany przez instalację. Można go wyeliminować lub ograniczyć u źródła (w obrębie procesu), na przykład odbierając wodór wytwarzany w wyniku elektrolizy, zapobiegając eksplozjom w górnych częściach zbiorników dzięki wykorzystaniu niektórych procesów elektrolitycznych. Hałas produkowany przez samochody dostawcze również może mieć lokalne znaczenie; można temu zaradzić ograniczając liczbę dostaw i/lub zarządzając ich czasem.

Tam, gdzie jest to wymagane, redukcję hałasu można osiągnąć dzięki inżynierskiej kontroli hałasu, na przykład instalując wyciszenie do dużych wiatraków, zastosowanie dźwiękoszczelnych kabin tam, gdzie jest to wskazane dla sprzętu o wysokim poziomie hałaśliwości itp.

Efektywne działanie fabryki uwzględnia zamknięcie drzwi do wnek.

##### **Korzyści dla środowiska**

Zmniejszenie poziomu hałasu.

##### **Szkodliwość dla środowiska**

Stosowanie sprzętu wyciszającego może prowadzić do większego zużycia energii wraz ze zmniejszeniem ciśnienia.

Zamykanie drzwi do wnek może zwiększyć zapotrzebowanie na wentylację i klimatyzację wewnątrz.

##### **Dane operacyjne**



Zależnie od miejsca

### **Zastosowanie**

Do nowych i istniejących fabryk

### **Kwestie ekonomiczne**

Zależnie od przypadku, ale zwykle koszty się nie zwracają. Zwiększenie kosztów wentylacji przy zamkniętych drzwiach pomieszczenia.

### **Główne przyczyny stosowania**

Zapobieganie składaniu skarg na poziom hałasu. Zgodność z przepisami BHP.

### **Przykładowe fabryki**

SOFRA-PCB, Mennecy, Francja.

### **Źródła**

[19, Eurofer, 2003], [115, CETS, 2003].

## 5. NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI

Aby zrozumieć treść tego rozdziału, użytkownik/czytelnik musi cofnąć się do przedmowy tego dokumentu, a w szczególności sekcji piątej przedmowy: 'Jak zrozumieć i wykorzystać ten dokument'. Techniki i związane z nimi poziomy zużycia i/lub emisji, lub ich zakresy, przedstawione w tym rozdziale oszacowane zostały w wyniku procesu iteracyjnego z uwzględnieniem poniższych kroków:

- identyfikacji głównych kwestii związanych ze środowiskiem dotyczących tego sektora – obróbki powierzchniowej metali i plastiku. Są one związane z:
  - systemami zarządzania i konstrukcją miejsca pracy
  - wykorzystaniem wody i surowców oraz emisjami
  - zastąpieniem niebezpiecznych substancji
  - zużyciem energii
  - skażeniem miejsca pracy po zakończeniu działania fabryki
- zbadaniem technik najbardziej istotnych z uwagi na te główne kwestie
- identyfikacją poziomów wydajności najlepszych dla środowiska na podstawie dostępnych danych z Unii Europejskiej i całego świata
- zbadaniem warunków, w jakich te poziomy wydajności zostały osiągnięte, pod kątem kosztów, wpływu na środowisko oraz głównych przyczyn wprowadzenia danej techniki
- wybraniem najlepszych dostępnych technik (BAT) i związanych z nimi poziomów zużycia i/lub emisji dla tego sektora w sensie ogólnym, wszystko zgodnie z Artykułem 2(11) i Załącznikiem IV do Dyrektywy.

Opinia ekspertów z Europejskiego Biura IPPC i odpowiedniej Technicznej Grupy Roboczej (TWG) odegrała kluczową rolę w każdym z tych działań oraz na sposób, w jaki tu przedstawiono informacje.

Na podstawie tej oceny w tym rozdziale przedstawiono techniki i w miarę możliwości poziomy zużycia i emisji związane z zastosowaniem BAT, uważane za odpowiednie dla sektora jako całości i w wielu przypadkach odzwierciedlające aktualną wydajność niektórych instalacji w obrębie sektora. tam, gdzie przedstawione są poziomy zużycia i emisji 'związanymi z najlepszymi dostępnymi technikami', należy rozumieć, że takie poziomy przedstawiają oddziaływanie 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. Jednak nie są one limitami ani zużycia, ani emisji i nie powinny być tak rozumiane. W niektórych przypadkach osiągnięcie lepszych poziomów emisji lub zużycia może być technicznie możliwe, ale ze względu na koszty lub szkodliwość dla środowiska, nie są one uważane za właściwe jako BAT dla sektora jako całości. Niemniej takie poziomy mogą być uznane za uzasadnione w bardziej konkretnych przypadkach, w których istnieją szczególne przyczyny.

Poziomy zużycia i emisji związane z wykorzystaniem BAT muszą być rozpatrywane wraz z uwzględnieniem wszelkich określonych warunków (np. okresów uśredniania).

Pojęcie "poziomy związanych z zastosowaniem BAT" opisane powyżej należy odróżnić od pojęcia "osiągalny poziom" stosowanego gdzie indziej w tym dokumencie. W przypadku, gdy poziom jest opisany jako "osiągalny" przy zastosowaniu danej techniki lub kombinacji technik, należy rozumieć,

że można oczekiwać osiągnięcia poziomu na przestrzeni dłuższego okresu w dobrze utrzymywanej i obsługiwanej instalacji lub procesie przy użyciu tych technik.

Dostępne dane dotyczące kosztów zostały podane razem z opisem technik omówionych w poprzednim rozdziale. W przybliżeniu daje to pojęcie o wysokości kosztów. Jednak rzeczywisty koszt zastosowania danej techniki będzie w dużym stopniu zależał od konkretnej sytuacji z uwzględnieniem, na przykład, wysokości podatków, opłat i właściwości technicznych danej instalacji. W dokumencie tym nie da się w pełni ocenić tych specyficznych dla danego miejsca czynników. W przypadku braku danych na temat kosztów, wnioski dotyczące ekonomicznej użyteczności technik zostały sformułowane na podstawie obserwacji istniejących instalacji.

Zakłada się, że ogólne BAT w tym rozdziale stanowią punkt odniesienia do oceny bieżącej wydajności istniejących instalacji lub propozycji powstania nowej instalacji. W ten sposób będą one pomagać w ustalaniu odpowiednich warunków 'opartych na BAT' dla danej instalacji lub w ustalaniu ogólnych zasad wiążących na mocy Artykułu 9 (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 dążyć do ogólnych poziomów BAT bądź osiągać lepsze wyniki, jeśli techniki zostałyby zastosowane w każdym przypadku.

Dokumenty referencyjne BAT nie ustalają prawnie wiążących norm, a raczej mają na celu podanie informacji na temat osiągalnych poziomów zużycia i emisji przy zastosowaniu określonych technik pomocnych dla przemysłu, Państw Członkowskich i społeczeństwa. Odpowiednie wartości dopuszczalne dla każdego konkretnego przypadku będą musiały być ustalone z uwzględnieniem celów Dyrektywy IPPC oraz uwarunkowań lokalnych.

BAT przedstawione poniżej mają zastosowanie w przypadku istniejących i nowych zakładów, chyba że podano inaczej. Możliwość stosowania danej techniki jest jednak zależna także od innych koniecznych do uwzględnienia czynników, takich jak stosunkowo wyższe koszty dla mniejszych instalacji, ograniczenia w przypadku niektórych technik, dostępnej przestrzeni i infrastruktury w danym miejscu (np. oczyszczalnie ścieków).

### **Niektóre główne odkrycia, pomocne dla użytkowników/czytelników tego dokumentu**

Podczas przygotowywania niniejszego dokumentu, kilka ważnych kwestii stało się jasne, przy rozważaniu kluczowych kwestii dotyczących ochrony środowiska:

- chociaż rozmiary i zakres działań przemysłu są złożone, te same główne kwestie dotyczące ochrony środowiska mają zastosowanie we wszystkich przypadkach. Techniki stosowane do rozwiązania tych problemów są również szeroko zakrojone, często możliwe do przeniesienia. Ta sekcja jest zatem podzielona na ogólne BAT oraz na te, które są specyficzne dla pewnych działań
- w wyjątkowych przypadkach, ogólne BAT nie mają zastosowanie dla niektórych szczególnych działań i zostało to zaznaczone
- zaleca się, aby poza tym rozdziałem przeczytać również Rozdział 4. Aby pomóc czytelnikowi, w niniejszym Rozdziale 5 uwzględniono odniesienia do Rozdziału 4.

Przy interpretacji poziomów zużycia i emisji lub zakresów związanych z BAT wymienionymi w tym rozdziale ważne jest, aby użytkownik / czytelnik rozumiał, że:

- zakresy zużycia lub emisji nie są takie same jak limity emisji (patrz wstęp do tego rozdziału powyżej)
- w całej UE, ELV są ustalane i wprowadzane na różne sposoby

- zmniejszenie poziomu emisji w obrębie zakresu zużycia lub emisji dla danej instalacji nie może stanowić całości BAT (przy rozważaniu kosztów i skutków dla środowiska) oraz że w obrębie BAT mogą istnieć sprzeczności, tj. obniżenie jednego parametru może oznaczać wzrost innego. Z tych powodów, instalacja nie może utrzymywać wszystkich parametrów na najniższym poziomie.

## 5.1 Ogólne zasady BAT

### 5.1.1 Techniki zarządzania

#### Systemy zarządzania środowiskowego, sprzątanie i konserwacja

Istnieje wiele technik związanych z ciągłym doskonaleniem kwestii związanych ze środowiskiem. Są one ściśle powiązane z dobrą praktyką w zakresie projektowania, budowy, eksploatacji i konserwacji instalacji w celu uzyskania optymalnej wydajności. Techniki te stanowią podstawę do identyfikacji, przyjęcia i zastosowania BAT, które, choć często związane z przyziemnymi kwestiami, są też istotne dla poprawy emisji do środowiska. Rzeczywiście, sprzątanie /konserwacja / techniki zarządzania często zapobiegają emisjom.

Wiele technik zarządzania określanych jest jako BAT. Zakres (np. poziom dokładności) i natura systemu (tj. na przykład SZŚ, niezależnie od tego, czy są standardowe lub nietypowe) zwykle odnosi się do natury, skali i złożoności instalacji, oraz możliwego wpływu na środowisko.

#### 5.1.1.1 Zarządzanie środowiskowe

BAT mają na celu wdrożenie i stosowanie systemu zarządzania środowiskowego (SZŚ), który stosownie do indywidualnych okoliczności obejmuje następujące elementy: (patrz Sekcja 4.1.1):

- określenie polityki środowiskowej dla instalacji przez kierownictwo wyższego szczebla (zaangażowanie kierownictwa jest uważane za warunek skutecznego stosowania innych funkcji SZŚ)
- zaplanowanie i ustanowienie niezbędnych procedur
- wdrożenie procedur, zwracając szczególną uwagę na:
  - strukturę i odpowiedzialność
  - szkolenia, świadomość i kompetencje
  - komunikację
  - zaangażowanie pracowników
  - dokumentację
  - efektywność kontroli procesów
  - programów konserwacji
  - gotowości i reagowania w nagłych sytuacjach
  - dbałość o przestrzeganie przepisów dotyczących ochrony środowiska
- sprawdzenie funkcjonowania i podejmowanie działań korygujących, zwracając szczególną uwagę na:
  - monitorowanie i pomiary (patrz również dokument referencyjny na temat Monitorowania emisji)

- działania korygujące i zapobiegawcze
- utrzymanie zapisów
- przeprowadzanie niezależnych (w miarę możliwości) audytów wewnętrznych w celu określenia, czy system zarządzania środowiskowego jest zgodny z wcześniejszymi ustaleniami i czy został właściwie wdrożony i poddawany konserwacji
- przegląd przez kierownictwo wyższego szczebla.

Kolejne trzy cechy, które mogą uzupełnić powyższe, są traktowane jako działania wspierające. Jednak ich brak nie jest generalnie sprzeczny z BAT. Te trzy dodatkowe etapy to:

- kontrola i zatwierdzenie systemu zarządzania i procedur audytu przez akredytowaną jednostkę certyfikującą lub zewnętrznego weryfikatora SZŚ
- przygotowywanie i publikacja (i ewentualnie zewnętrzna weryfikacja) regularnego raportu środowiskowego opisującego wszystkie istotne aspekty środowiskowe instalacji, pozwalającego na porównanie celów i zadań dotyczących środowiska, jak również wskaźników sektora z ostatnich lat
- wdrożenie i przestrzeganie międzynarodowo uznawanych systemów dobrowolnych, takich jak EMAS i EN ISO 14001:1996. Ten dobrowolny krok może dać SZŚ wyższą wiarygodność. W szczególności EMAS, który ucieleśnia wszystkie wyżej wymienione funkcje, daje większą wiarygodność. Jednak niestandardowe systemy mogą być w zasadzie równie skuteczne pod warunkiem, że są odpowiednio zaprojektowane i wdrożone.

W przypadku tego sektora przemysłu należy również wziąć pod uwagę następujące potencjalne cechy SZŚ:

- oddziaływanie na środowisko oraz ostateczną likwidację jednostki w przypadku projektowania nowego zakładu
- rozwój i wykorzystanie czystszych technologii
- jeśli to możliwe, regularne stosowanie benchmarkingu sektora, w tym wydajności energetycznej i oszczędności energii, oszczędności wody, wykorzystania i wyboru surowca, emisji do powietrza, utylizacji do wód i produkcji odpadów.

#### **5.1.1.2 Operacje porządkowe i konserwacyjne**

Do BAT należy wdrożenie programu sprzątnia i konserwacji, który obejmuje szkolenia i działania prewencyjne, jakie pracownicy muszą podjąć, aby zminimalizować konkretne zagrożenia dla środowiska naturalnego, patrz Sekcje 4.1.1 (c) i 4.1.1.1.

#### **5.1.1.3 Minimalizacja wpływu przeróbek**

Do BAT należy minimalizacja wpływu na środowisko przeróbek dokonywanych przez systemy zarządzania, które wymagają regularnego przeprowadzania ponownej oceny specyfikacji procesów i kontroli jakości wspólnie przez klienta i operatora (patrz punkt 4.1.2). Można to zrobić przez:

- upewnienie się, że specyfikacje są:
  - prawidłowe i aktualne
  - zgodne z przepisami
  - możliwe do wprowadzenia

- osiągalne
- odpowiednio dające się ocenić, aby spełnić wymogi jakościowe klienta
- wspólne naradzanie się klienta i operatora odnośnie wszelkich proponowanych zmian procesów i systemów przed wdrożeniem
- szkolenie operatorów w zakresie korzystania z systemu
- upewnianie się, że klienci zdają sobie sprawę z ograniczeń technologii i osiągniętych cech obróbki powierzchni.

#### **5.1.1.4 Stosowanie porównawczych wartości wskaźnikowych (benchmarking) instalacji**

Do BAT należy ustalenie poziomów odniesienia (lub wartości odniesienia), które umożliwiają monitorowanie wydajności instalacji na bieżąco, a także w porównaniu ze standardami zewnętrznymi (patrz Sekcja 4.1.3). Ten rozdział omawia benchmarki dla poszczególnych działań tam, gdzie istnieją dane. Podstawowe obszary analizy porównawczej to:

- zużycie energii
- zużycie wody
- zużycie surowców.

Notowanie i kontrola wszystkich wprowadzanych substancji według typu: prądu, gazu, LPG i innych paliw i wody, niezależnie od ich źródła i kosztu jednostkowego, patrz Sekcje 4.1.1 (j) i 4.1.3. Szczegóły i okres pomiaru – co godzinę, co zmianę, co tydzień, na metr kwadratowy przepływu lub inny - zależęć będzie od rozmiarów procesu i względnego znaczenia pomiaru.

Do BAT należy ciągła optymalizacja wykorzystania wprowadzanych substancji (surowców i innych materiałów użytkowych) względem kryterium. System wykorzystania danych obejmuje:

- wskazanie osoby lub osób odpowiedzialnych za ocenę i podejmowanie działań na podstawie danych
- podejmowanie działań w celu informowania osób odpowiedzialnych za wydajność zakładu, łącznie z szybkim i skutecznym ostrzeżeniem operatorów o odchyleniach od normy
- inne badania w celu ustalenia, dlaczego wydajność się zmienia lub przekracza kryteria ustalone zewnętrznje.

#### **5.1.1.5 Optymalizacja i kontrola linii technologicznej**

Do BAT należy optymalizacja poszczególnych działań i linii produkcyjnych poprzez wyliczenie teoretycznego wykorzystania i emisji materiałów pod kątem wybranych ulepszeń i porównywanie ich z tymi już osiąganymi, patrz Sekcja 4.1.4.

Można korzystać z informacji z benchmarkingu, danych przemysłowych, zaleceń zawartych w tym dokumencie i innych źródłach.

Dla linii automatycznych BAT jest korzystanie ze sterowania procesami w czasie rzeczywistym i optymalizacja, patrz Sekcja 4.1.5.

## **5.1.2 Projektowanie, budowa i eksploatacja instalacji**

Linie produkcyjne w tym sektorze połączone są z magazynem substancji chemicznych, a dokument na temat BAT dla Przechowywania omawia istotne metody [23, EIPPCB, 2002]. Do BAT należy projekt, konstrukcja i zarządzanie instalacją zapobiegającą zanieczyszczeniom poprzez identyfikację zagrożeń i ścieżek, prosta ocena potencjalnych zagrożeń i wprowadzanie trzyetapowego planu czynności mającego na celu zapobieganie zanieczyszczeniom (patrz Sekcja 4.2.1):

### **Krok 1:**

- wystarczające wymiary planu
- ochrona obszarów uznanych za zagrożone ryzykiem wycieku substancji chemicznych poprzez wykorzystanie odpowiednich materiałów uszczelniających
- zapewnienie stabilności liniom produkcyjnym i komponentom (łącznie ze sprzętem używanym tymczasowo i od czasu do czasu).

### **Krok 2**

- zapewnienie ochrony zbiornikom do przechowywania niebezpiecznych materiałów poprzez technologie konstrukcyjne takie, jak zbiorniki dwuwarstwowe lub poprzez umieszczanie ich w obszarze zamkniętym
- upewnienie się, że zbiorniki operacyjne na liniach produkcji znajdują się w obszarze zamkniętym
- tam, gdzie roztwory przepompowywane są z jednego zbiornika do drugiego, upewnienie się, że zbiorniki odbierające roztwór są odpowiednio duże, aby zmieścić przepompowywany roztwór
- montaż systemu rozpoznawania wycieku lub regularna kontrola obszaru zamkniętego w ramach programu konserwacji.

### **Krok 3**

- regularne kontrole i programy testowe
- plany awaryjne na wypadek możliwości wypadku, które obejmują:
  - plany dotyczące większych incydentów (odpowiednie do rozmiarów i lokalizacji fabryki)
  - procedury awaryjne na wypadek wycieku chemikaliów lub oleju
  - inspekcje zbiorników
  - wskazówki dotyczące zarządzania odpadami powstałymi w wyniku kontroli wycieków
  - identyfikację odpowiedniego sprzętu i regularne sprawdzanie, czy jest on dostępny i w dobrym stanie technicznym
  - upewnienie się, że pracownicy są uświadomieni odnośnie ochrony środowiska i przeszkoleni na wypadek wycieków i wypadków
  - identyfikację ról i obowiązków osób powiązanych.

#### **5.1.2.1 Magazynowanie chemikaliów oraz obrabianych wyrobów/ materiałów podłoża**

Poza kwestiami ogólnymi opisanymi w dokumencie dotyczącym Przechowywania [23, EIPPCB, 2002] poniższe kwestie uznano za BAT swoiste dla tego sektora (patrz Sekcja 4.2.2):

- unikanie powstawania wolnego cyjanku w stanie gazowym poprzez osobne przechowywanie kwasów i cyjanków
- osobne przechowywanie kwasów i zasad
- zmniejszenie ryzyka pożaru poprzez osobne przechowywanie palnych związków chemicznych i utleniaczy
- zmniejszenie ryzyka pożaru poprzez przechowywanie w suchych warunkach związków chemicznych, które mają właściwości wybuchowe w środowisku wilgotnym oraz osobno z utleniaczami. Należy zaznaczyć obszar przechowywania tych środków, aby uniknąć gaszenia ewentualnych pożarów wodą
- unikanie skażenia wód i gleby w wyniku wycieków substancji chemicznych
- unikanie lub zapobieganie korozji zbiorników do przechowywania, rur, systemów dostawy i sterowania w wyniku działania żrących związków chemicznych i ich oparów.

BAT do minimalizacji dodatkowego przetwarzania jest zapobieganie degradacji obrabianych wyrobów/ materiałów podłoża w magazynie (patrz Sekcja 4.3.1) poprzez jedną lub więcej z poniższych metod:

- skrócenie okresu przechowywania
- kontrolowanie żrących właściwości atmosfery w magazynie poprzez kontrolę jej wilgotności, temperatury i składu
- wykorzystanie warstwy antykorozyjnej lub opakowań chroniących przed korozją.

### 5.1.3 Mieszanie roztworów technologicznych

Do BAT należy mieszanie roztworów wykorzystywanych w procesach, aby zapewnić przemieszczenie świeżego roztworu po powierzchni obrabianych elementów (patrz Sekcja 4.3.4). Można to osiągnąć dzięki zastosowaniu jednej lub więcej z poniższych metod:

- wstrząsy hydrauliczne
- mechaniczne poruszenie obrabianych elementów
- systemy mieszania powietrzem o niskim ciśnieniu w:
  - roztworach, dla których powietrze wspomaga chłodzenie poprzez odparowywanie, zwłaszcza gdy używane przy odzysku materiałów (ale patrz Sekcja 5.1.4.3)
  - anodyzacji
  - innych procesach wymagających mocnych wstrząsów do osiągnięcia wysokiej jakości
  - roztworach wymagających utleniania lub dodatkowych substancji
  - sytuacjach, gdy konieczne jest usunięcie gazów reakcyjnych (takich, jak wodór).

Do BAT nie należy wykorzystywanie mieszania powietrzem o niskim ciśnieniu w przypadku:

- podgrzanych roztworów, dla których chłodzący efekt odparowywania zwiększa zapotrzebowanie na energię
- roztworów cyjanku, ponieważ zwiększa to produkcję węgla



- roztworów zawierających problematyczne substancje, gdy powoduje ono zwiększenie emisji do atmosfery (patrz Sekcja 5.1.10).

Do BAT nie należy wykorzystanie mieszania powietrzem o wysokim ciśnieniu z powodu dużego zużycia energii.

#### **5.1.4 Czynniki energetyczne - energia i woda**

Do BAT należy tworzenie kryteriów dla czynników energetycznych (patrz Sekcja 5.1.1.4). BAT dla większej wydajności w dziedzinie zużycia wody opisano dokładnie w Sekcjach 5.1.5 i 5.1.6.

##### **5.1.4.1 Energia elektryczna - zapotrzebowanie wysokonapięciowe i wielkopiędowe**

Sposoby zarządzania zapotrzebowaniem wysokonapięciowym i wielkopiędowym opisano w Sekcji 4.4.1. Do BAT należy zmniejszanie zużycia energii poprzez:

- minimalizację strat energii biernej dla wszystkich dostaw trzyetapowych przez coroczne przeprowadzanie testów, aby upewnić się, że  $\cos \Phi$  pomiędzy szczytowymi wartościami napięcia i prądu utrzymuje się na stałym poziomie 0,95.
- zmniejszenie spadku napięcia pomiędzy przewodami a złączami poprzez minimalizację odległości pomiędzy prostownikami a anodami (i rolkami przewodów w powlekanii w zwojach). Instalacja prostowników w bezpośrednim sąsiedztwie anod nie zawsze jest możliwa i może narazić prostowniki na poważne uszkodzenia i/lub konieczność konserwacji. Zamiast tego można też wykorzystać szyny na większym obszarze łączącym sekcje
- krótkie szyny, wystarczająco duży obszar łączący sekcje, a także odpowiednie chłodzenie przy użyciu wody tam, gdzie chłodzenie powietrzem nie wystarcza
- indywidualne zasilanie anod przy użyciu szyn ze sterowaniem do optymalizacji obecnych ustawień
- regularną konserwację prostowników i łączy (szyn) w systemie elektrycznym
- instalację nowoczesnych, elektronicznie sterowanych prostowników z lepszym współczynnikiem konwersji niż starsze typy
- zwiększenie przewodzenia roztworów wykorzystywanych w procesach przy użyciu dodatkowych substancji oraz poprzez konserwację roztworów (należy uwzględnić Sekcje 5.1.5.3, 5.1.5.3.1 i 5.1.6.1)
- wykorzystanie zmodyfikowanych fal (np. pulsacji, fal odwróconych) w celu ulepszenia depozytów metalu tam, gdzie istnieje odpowiednia technologia.

##### **5.1.4.2 Ogrzewanie kąpielii**

Różne metody ogrzewania opisano w Sekcji 4.4.2.

W przypadku korzystania z grzałek elektrycznych lub bezpośredniego ogrzewania zbiornika do BAT należy zapobieganie pożarom poprzez ręczną lub automatyczną kontrolę zbiorników, aby upewnić się, że nie wysychają.

##### **5.1.4.3 Redukcja strat ciepłych**

Do BAT należy redukcja strat ciepłych poprzez (patrz Sekcja 4.4.3):

- szukanie sposobów odzyskiwania ciepła
- zmniejszanie ilości powietrza odsysanego z powierzchni podgrzanych roztworów przy wykorzystaniu jednej z metod opisanych w Sekcjach 4.4.3 i 4.18.3
- optymalizację składu roztworu wykorzystywanego w procesach i zakresu temperatur. Odnośnie monitorowania temperatury procesów i kontroli w obrębie tych zoptymalizowanych zakresów, patrz Sekcje 4.1.1 i 4.4.3.
- izolację zbiorników zawierających podgrzany roztwór przy wykorzystaniu jednej lub więcej z poniższych technik:
  - korzystanie ze zbiorników dwuwarstwowych
  - korzystanie ze zbiorników izolowanych
  - stosowanie izolacji
- Izolację powierzchni ciepłych zbiorników przy użyciu sekcji izolacji pływającej, takich jak kule czy sześciokąty, z wyjątkiem, gdy:
  - obrabiane elementy na wieszakach są małe, lekkie i mogłyby zostać usunięte przez izolację
  - obrabiane elementy są na tyle małe, że mogłyby zebrać sekcje izolacyjne (na przykład karoseria pojazdów)
  - sekcje izolacyjne mogą powlec elementy lub w inny sposób zakłócić obróbkę w zbiorniku.

Do BAT nie należy korzystanie z mieszania powietrzem podgrzanych roztworów, gdy spowodowane tym parowanie zwiększa zapotrzebowanie na energię (patrz Sekcja 5.1.3).

#### **5.1.4.4 Chłodzenie**

Chłodzenie jest opisane w Sekcji 4.4.4. Do BAT należy:

- zapobieganie nadmiernemu chłodzeniu poprzez optymalizację składu roztworu roboczego i zakresu temperatury procesu. Odnośnie kontroli temperatury i kontroli w obrębie tych zoptymalizowanych zakresów, patrz Sekcje 4.1.1 i 4.1.3
- wykorzystanie zamkniętego systemu chłodzenia w chłodni, dla nowych lub wymienionych systemów chłodzenia
- usunięcie nadmiaru energii z roztworów wykorzystywanych w procesach przez odparowanie (patrz Sekcja 4.7.11.2) tam, gdzie:
  - konieczne jest zmniejszenie objętości roztworu w przypadku złożonych substancji chemicznych
  - odparowanie można łączyć z kaskadą i / lub zredukowane systemy płukania w celu zminimalizowania ilości odprowadzanej wody i materiałów z procesów (patrz Sekcje 5.1.5.4 i 5.1.6).
- instalacja parownika zamiast systemu chłodzenia, gdzie obliczenia bilansu energetycznego wykazują niższe zapotrzebowanie na energię w przypadku wymuszonego parowania niż dla dodatkowego chłodzenia i gdy skład chemiczny roztworu jest stabilny (patrz Sekcja 4.7.11.3).

Do BAT należy projektowanie, lokalizacja i utrzymanie otwartych systemów chłodzenia, aby zapobiec powstawaniu i rozprzestrzenianiu się bakterii legionelli (patrz Sekcja 4.4.4.1)

Do BAT nie należy wykorzystywanie systemów jednoprzepływowego chłodzenia wodnego z wyjątkiem gdy pozwalają na to lokalne zasoby wody lub gdzie woda może być ponownie użyta (patrz Sekcja 4.4.4.1).

### **5.1.5 Minimalizacja powstających ścieków i odpadów**

W tym sektorze większość strat surowców następuje wraz ze ściekami, dlatego minimalizacja strat wody i surowców opisane są wspólnie w poniższych sekcjach.

#### **5.1.5.1 Minimalizacja zużycia wody w procesach technologicznych**

Do BAT należy minimalizacja zużycia wody poprzez:

- monitorowanie wszystkich punktów zużycia wody i materiałów w instalacji, zapis informacji na bieżąco, w zależności od zużycia i wymaganych informacji o kontroli (patrz Sekcja 4.4.5.2). Informacje te są wykorzystywane do analizy porównawczej i dla potrzeb systemu zarządzania środowiskowego, patrz Sekcja 5.1.1.4.
- odzyskiwanie wody z roztworów do płukania przy wykorzystaniu jednej z technik opisanych w Sekcjach 4.4.5.1, 4.7.8, 4.7.12, o których mowa w Sekcji 4.10, i ponownego wykorzystania w procesie odpowiednim do jakości odzyskanej wody (patrz Sekcja 5.1.5.1)
- unikanie konieczności płukania między czynnościami dzięki wykorzystaniu kompatybilnych związków chemicznych w kolejnych czynnościach (patrz Sekcja 4.6.2).

#### **5.1.5.2 Redukcja wnoszenia (Drag-in)**

Do BAT w przypadku nowych lub zmodernizowanych linii należy redukcja wnoszenia resztek wody z wcześniejszego płukania dzięki użyciu zbiornika do eko-płukania (lub przed-zanurzeniowego), patrz Sekcja 4.5. Gromadzenie się cząstek może być dostosowane do wymaganego poziomu jakości dzięki filtrowaniu.

Wspomaga to również redukcję wnoszenia w połączeniu z innymi technikami dotyczącymi postępowania z nanoszeniem i płukania (patrz Sekcje 4.7.4, 4.7.11, 4.7.12 i 5.1.5.3).

Eko-płukanie (przed zanurzeniem) nie może być używane:

- tam, gdzie stwarza to problemy dla kolejnych procesów (takich jak częściowe wstępne powlekanie chemiczne)
- w karuzeli, liniach powlekania w zwojach oraz liniach reel-to-reel
- wraz z trawieniem lub odtłuszczaniem
- w liniach niklowania ze względu na rosnące problemy z jakością
- w anodowaniu, ponieważ materiał jest usuwany z podłoża (nie dodawany).

#### **5.1.5.3 Redukcja wynoszenia**

Do BAT należy wykorzystywanie jednej lub więcej metod opisanych w tej sekcji i w Sekcjach 5.2.2, 5.2.3 i 5.2.4 w celu minimalizacji ilości naniesionych składników roztworów wykorzystywanych w procesach (patrz Sekcja 4.6).

Wyjątkami są:

- kiedy nie jest to konieczne z powodu zastosowania innej BAT:

- gdy sekwencyjne systemy chemiczne są kompatybilne (patrz Sekcja 5.1.5.)
- po eko-płukaniu (przed zanurzeniem)
- kiedy reakcja powierzchniowa wymaga zatrzymania poprzez nagłe rozcieńczenie podczas:
  - (są to te same wyjątki od redukcji wskaźnika płukania wymienione w Sekcji 5.1.5.4)
- pasywacji chromem sześciowartościowym
- wytrawiania, rozjaśniania i utwardzania aluminium, magnezu i ich stopów
- zanurzania w cynku
- trawienia
- wstępnego zanurzania przy aktywacji plastiku
- aktywacji przed chromianowaniem
- rozjaśniania koloru przed cynkowaniem alkalicznym
- w trakcie osuszania, gdy opóźnienie powoduje dezaktywację lub uszkodzenie powierzchni pomiędzy jedną a drugą obróbką, na przykład nikiowanie, po którym następuje chromianowanie.

#### **5.1.5.3.1 Obniżanie lepkości**

Do BAT należy obniżanie lepkości poprzez optymalizację właściwości roztworów wykorzystywanych w procesach (patrz Sekcja 4.6.5):

- obniżenie stężenia substancji chemicznych lub stosowanie procesów wykorzystujących roztwory o niskim stężeniu
- dodawanie środków zwilżających
- upewnianie się, że substancje chemiczne wykorzystywane w procesach nie przekraczają zalecanych wartości
- upewnianie się, że temperatura jest zoptymalizowana zgodnie z zakresem dla danego procesu i wymaganą przewodnością.

#### **5.1.5.4 Płukanie**

Do BAT należy zmniejszanie zużycia wody poprzez stosowanie wielokrotnego płukania (patrz Sekcja 4.7.10).

Eko-płukanie (przed zanurzeniem, patrz Sekcja 5.1.5.2) może być łączone z innymi etapami płukania dla zwiększenia wydajności systemu wielokrotnego płukania, patrz Sekcja 4.7.11.

Wartość wzorcowa dla wody odprowadzanej z linii produkcyjnej wykorzystującej kilka BAT do minimalizacji zużycia wody to 3 – 20 l/m<sup>2</sup>/etap płukania. Etapy płukania i wyliczenia opisano w Sekcji 4.1.3.1. Wartość może być wyliczona w odniesieniu do innych czynników przepustowości (takich, jak ciężar złożonego metalu, ciężar przepływu substratów itp.) dla poszczególnych instalacji. Zarówno nowym, jak i istniejącym zakładom udaje się osiągać niższe wartości z zakresu dzięki wykorzystaniu technik opisanych w Sekcjach 4. i 4.10.

Techniki spryskiwania (patrz Sekcja 4.7.5) są istotne dla osiągnięcia niższych wartości z zakresu.

Instalacje produkujące PCB zwykle znajdują się powyżej tego zakresu i mogą mieścić się w granicach 20 – 25 l/m<sup>2</sup>/etap płukania lub wyższych. Niemniej redukcja ilości może być ograniczona przez wymogi jakościowe.

Do BAT należy konserwacja materiałów wykorzystywanych w procesach poprzez wykorzystanie wody z pierwszego płukania w roztworach wykorzystywanych w procesach (patrz Sekcje 5.1.6.3 i 5.1.6.1).

Redukcja odprowadzenia wody może być ograniczona z lokalnych przyczyn związanych z ochroną środowiska z powodu stężenia:

- boru
- fluorku
- siarczanu
- chlorku.

Szkodliwość dla środowiska w wyniku obróbki tych substancji w postaci zwiększonego zużycia energii i chemikaliów przewyższa korzyści ze zmniejszonego odprowadzenia wody.

Wyjątkami od tych BAT mających na celu redukcję zużycia wody są:

- kiedy reakcja powierzchniowa wymaga zatrzymania poprzez nagłe rozcieńczenie podczas:  
(są to te same wyjątki od redukcji wskaźnika płukania wymienione w Sekcji 5.1.5.4)
  - pasywacji chromem sześciowartościowym
  - wytrawiania, rozjaśniania i utwardzania aluminium, magnezu i ich stopów
  - zanurzania w cynku
  - trawienia
  - wstępnego zanurzania przy aktywacji plastiku
  - aktywacji przed chromianowaniem
  - kąpeli rozjaśniających kolor przed cynkowaniem alkalicznym
- w przypadku utraty jakości w wyniku zbyt obfitego płukania (Uwaga: ten wyjątek nie ma zastosowania w Sekcji 5.1.5.3).

### **5.1.6 Odzysk materiałów surowcowych i gospodarka odpadami**

Do BAT należą:

- prewencja
- redukcja
- ponowne wykorzystanie, recykling i odzysk.

Spośród powyższych, priorytet stanowią prewencja i redukcja strat materiału. Można zapobiec lub znacznie zmniejszyć utratę zarówno metali, jak i składników niemetalicznych dzięki stosowaniu BAT w procesie produkcji (patrz sekcje poniżej oraz Sekcje 4.6 4.7, 4.7.8, 4.7.10, 4.7.11 i 4.7.12).

Metale z osadu można odzyskać poza zakładem, patrz Sekcja

Techniczna Grupa Robocza przeanalizowała wydajność materiału podaną w Sekcji 3.2.3 i opracowała limity podane w Tabeli 5.1 dla niektórych procesów powiązanych z wieloma technikami opisanymi w Sekcji 5.1.6.

<b>Proces</b>	<b>Wydajność wykorzystania materiałów w procesach w %</b>
Cynkowanie	70% z pasywacją (wszystkie procesy)
	80% bez (wszystkie procesy)
	95% dla powlekania w zwojach
Niklowanie elektrolityczne (obieg zamknięty)	95%
Niklowanie elektrolityczne (nie obieg zamknięty)	80 – 85%
Powlekanie miedzią (proces z użyciem cyjanku)	95%
Powlekanie miedzią (nie obieg zamknięty)	95%
Powlekanie chromem sześciowartościowym (obieg zamknięty)	95%
Powlekanie chromem sześciowartościowym (nie obieg zamknięty)	80 – 90%
Powlekanie metalami szlachetnymi	98%
Kadm	99%

**Tabela 5.1: Poziomy wydajności materiału w procesach**

### **5.1.6.1 Zapobieganie stratom i ich redukcja**

Do BAT należy zapobieganie stratom metali i innych surowców, zatrzymując zarówno metale, jak i niemetale. Można to osiągnąć dzięki redukcji strat w wyniku wyniesień pozostałości na elementach, opisanych w Sekcjach 4.6 i 5.1.5.3 oraz zwiększeniu ilości materiału odzyskanego z wyniesień, jak opisano w Sekcjach 4.7, 4.7.11 i wspomniano w Sekcji 4.10, łącznie z wymianą jonową, membraną, odparowywaniem i innymi technikami mającymi na celu stężenie i ponowne wykorzystanie wyniesionych substancji i recykling wód do płukania.

Do BAT należy zapobieganie stratom materiału w wyniku nadmiernego dawkowania. Osiąga się to dzięki:

- monitorowaniu stężenia substancji chemicznych wykorzystywanych w procesach
- notowaniu zużycia i przeprowadzaniu analizy porównawczej (patrz Sekcja 5.1.1.4)
- zgłaszaniu odchyłeń od ustalonych norm odpowiedzialnej osobie i wprowadzanie poprawek w celu utrzymania roztworu w granicach ustalonych limitów.

Najbardziej konsekwentnie można to osiągnąć dzięki stosowaniu kontroli analitycznej (zwykle jako Statystyczna Kontrola Procesu, SPC) i automatycznego dozowania (patrz Sekcja 4.8.1).

### **5.1.6.2 Ponowne wykorzystanie**

Do BAT należy odzysk metalu jako materiału anodowego przy wykorzystaniu technik opisanych w Sekcji 4.12 oraz w połączeniu z odzyskiem wyniesionych pozostałości (Sekcja 4.7 i Sekcje 5.1.6.4 i 5.1.6.3). Może to znacznie wspomóc zmniejszenie zużycia wody i jej odzysk do ponownego wykorzystania na dalszych etapach płukania.

### 5.1.6.3 Odzysk materiałów i zamknięte obiegi materiałowe

Do BAT należy ochrona materiałów wykorzystywanych w procesach poprzez przeniesienie wody z pierwszego płukania do roztworu roboczego. Można to osiągnąć dzięki połączeniu technik opisanych w Sekcjach 4.7, 4.7.8, 4.7.10, 4.7.11 i 4.7.12). Możliwe jest zwiększenie czynności konserwacyjnych dla roztworów, chociaż większość nowoczesnych systemów wymaga zwiększonej konserwacji (często online). Odpowiednie metody kontroli narastania ilości metali omówiono w Sekcji 5.1.6.5, a inne metody konserwacji podano w Sekcji 5.1.7.

Kiedy wszystkie materiały wracają wraz z wodą po płukaniu w obrębie procesu udaje się osiągnąć obieg zamknięty (patrz Sekcja 4.7.11). Zamykanie obiegu odnosi się do związków chemicznych w obrębie jednej linii produkcyjnej, nie całości instalacji.

Do BAT należy zamknięcie obiegu dla:

- sześciowartościowego ciężkiego chromu
- kadmu.

Zamknąć obieg substancji chemicznych używanych w procesach można stosując odpowiednie połączenie technik, jak na przykład: płukania kaskadowego, wymiany jonowej, technik z użyciem membrany, odparowywania (patrz Sekcja 4.7.11).

Obieg zamknięty nie oznacza zerowych emisji: mogą powstawać małe ilości produktów ubocznych obróbki roztworów i obiegu wody (na przykład z regeneracji przy wymianie jonowej). W czasie konserwacji utrzymanie obiegu zamkniętego może nie być możliwe. Produkowane są również gazy odpadowe/opary. W innych częściach linii produkcyjnej również mogą powstać odpady.

Dzięki wprowadzeniu obiegu zamkniętego można uzyskać wysoki współczynnik utylizacji surowców, a zwłaszcza:

- ograniczenie stosowania (a więc i kosztów) surowców i wody
- w ramach techniki obróbki w punkcie początkowym można uzyskać niskie wartości emisji
- zmniejszenie zapotrzebowania na końcowe oczyszczanie ścieków (np. oddzielanie niklu od ścieków zawierających cyjanek)
- zmniejszenie całkowitego zużycia energii w połączeniu z odparowywaniem aby zastąpić systemy chłodzenia
- ograniczenie stosowania środków chemicznych do uzdatniania odzyskanych materiałów, które inaczej byłyby odprowadzane w ściekach
- ograniczenia strat materiałów tradycyjnych, takich jak PFOS, tam, gdzie są one używane.

Na niektórych powierzchniach udało się z powodzeniem stosować obieg zamknięty dla:

- metali szlachetnych
- kadmu
- niklowania bębnowego
- miedzi, niklu i chromu sześciowartościowego do dekoracyjnego powlekania na ramach
- sześciowartościowego chromu dekoracyjnego
- sześciowartościowego chromu twardego

- trawienia miedzi z PCB.

Szczegóły podano w Sekcji 4.7.11; dla niklu (przy użyciu odwróconej osmozy) patrz Sekcja 4.7.11.5, a dla chromu (przy odparowaniu) patrz Sekcja 4.7.11.6.

#### **5.1.6.4 Recykling i odzysk**

Po zastosowaniu metod zapobiegania i redukcji strat (patrz punkt 5.1.6.4 powyżej), do BAT należy (patrz rozdział 4.17.3):

- identyfikacja i segregacja odpadów i ścieków w trakcie procesu lub podczas oczyszczania ścieków w celu ułatwienia odzysku lub ponownego wykorzystania
- odzyskanie i / lub recykling metali ze ścieków, jak opisano w Sekcji 4.12 i 4.15.7
- tam, gdzie pozwala na to jakość i ilość wyprodukowanych elementów, ponowne wykorzystanie materiałów zewnętrznie, takie jak wykorzystanie zawiesiny wodorotlenku aluminium z obróbki powierzchniowej aluminium do wytrącania fosforanu ze ścieków końcowych w komunalnej oczyszczalni ścieków
- odzysk materiałów na zewnątrz, na przykład kwasu fosforowego i kwasów chromowych, zużytych roztworów trawiących, itp.
- zewnętrzne odzyskiwanie metali.

Można zwiększyć całkowitą wydajność dzięki recyklingowi poza fabryką. Niemniej jednak, kontakty z osobami trzecimi nie zostały zatwierdzone przez TWG z powodu ich wpływu na środowisko lub ich wydajności odzysku.

#### **5.1.6.5 Inne techniki optymalizacji użycia materiałów surowcowych**

##### **Różna wydajność elektrod**

W galwanizacji, gdzie wydajność anody jest wyższa niż wydajność katody, a stężenie metali stale rośnie, do BAT należy kontrola stężenia metali zgodnie z elektrochemią (patrz Sekcja 4.8.2) przez:

- zewnętrzne rozpuszczenie metalu z pomocą galwanizacji, korzystając z anod obojętnych. Obecnie główne zastosowanie jest dla bezcyjankowego cynkowania alkalicznego
- zastąpienie pewnych rozpuszczalnych anod anodami membranowymi z oddzielnym dodatkowym obwodem i sterowaniem. Anody membranowe są łamliwe, dlatego może nie być możliwe wykorzystanie tej techniki w powlekanii na zasadzie podwykonawstwa, gdzie wciąż zmieniają się kształty i rozmiary części do powlekania (przez co możliwy jest kontakt i złamanie membrany)
- wykorzystywanie nierozpuszczalnych anod, dla których technologia jest już sprawdzona.

#### **5.1.7 Podstawowe procesy konserwacji kąpielii**

Do BAT należy wydłużenie żywotności kąpielii procesowej, jak również utrzymanie jakości, szczególnie w przypadku systemów blisko końca lub na końcu obiegu materiałów (patrz Sekcja 5.1.6.3) poprzez:

- określenie krytycznych parametrów sterowania
- utrzymanie ich w ustalonych dopuszczalnych granicach poprzez usuwanie zanieczyszczeń.



Odpowiednie procesy są opisane w Sekcjach 4.10 i 4.11.

### **5.1.8 Emisje ścieków**

Ogólny przegląd technik przedstawiono w Sekcji 4.16. Konkretnie BAT do obróbki ścieków i odpadów opisano poniżej.

#### **5.1.8.1 Minimalizacja wielkości strumienia oczyszczanych ścieków**

Do BAT należy minimalizacja zużycia wody dla wszystkich procesów, jednak istnieją sytuacje, w których zmniejszenie zużycia wody może być ograniczone z powodu rosnącego stężenia anionów trudnych do obróbki, patrz Sekcja 5.1.5.

Do BAT należy eliminacja lub minimalizacja zużycia i strat materiałów, zwłaszcza substancji priorytetowych, patrz Sekcje 4.6 i 4.7 (zobacz też techniki zamykania obiegu materiałów dla wody i surowców, Sekcja 5.1.6.3). Zamienniki i/lub sposoby kontroli niektórych niebezpiecznych substancji zawarto w Sekcji 5.2.5.

#### **5.1.8.2 Badanie, identyfikacja i separacja niektórych strumieni ścieków**

Przy zmianie rodzaju lub źródeł roztworów chemicznych oraz przed ich zastosowaniem w produkcji, do BAT należy zbadanie ich wpływu na istniejące (w zakładzie) systemy oczyszczania ścieków (jak opisano w Sekcji 4.16.1). Jeśli test wykazuje potencjalny problem należy:

- odrzucić roztwór, lub
- zmienić system oczyszczania ścieków aby rozwiązać problem.

Do BAT należy identyfikacja, oddzielenie i obróbka przepływów, które są problematyczne w połączeniu z innymi ściekami (patrz Sekcje 4.16.1 i 4.16.2), takich jak:

- oleje i smary (patrz Sekcja 4.16.3)
- cyjanek (patrz Sekcja 4.16.4)
- azotyny (patrz Sekcja 4.16.5)
- chromiany (CrVI) (patrz Sekcja 4.16.6)
- środki kompleksujące (Sekcja 4.16.8)
- kadm (Uwaga: chociaż zaleceniem Parcom [12, PARCOM, 1992] jest oddzielenie kadmu od innych ścieków przed obróbką, to BAT obejmują umieszczenie procesów z użyciem kadmu w obiegu zamkniętym, bez utylizacji do wody, patrz Sekcja 5.1.6.3).

#### **5.1.8.3 Odprowadzanie ścieków**

BAT obejmują monitorowanie i utylizację ścieków zgodnie z Sekcją 4.16.13.

Poziomy emisji podane w Tabeli 5.2 osiągnięto w przykładowej instalacji zajmującej się obróbką powierzchniową. Pochodzą one z Sekcji 3.3.1 i Tabeli 3.20 i pokazują, co można osiągnąć przy zastosowaniu połączenia BAT i połączenia technik w obrębie procesu opisanych w Sekcjach od 4.5 do 4.12 i Sekcji 4.16, a także w BREF na temat obróbki/zarządzania ściekami i gazem odpadowym [87, EIPPCB, ]. BAT dotyczące zastępowania mniej niebezpiecznymi substancjami i procesami podano w Sekcji 5.2.5 i omówiono w Sekcji 4.9.

W przypadku konkretnej instalacji te poziomy stężenia należy rozpatrywać w połączeniu z ciężarem emisji z instalacji, specyfikacjami technicznymi instalacji, np. przepustowością, a także z innymi BAT, zwłaszcza mającymi na celu zmniejszenie zużycia wody. Należy zwłaszcza zauważyć, że sposoby zmniejszania przepływu mogą też zmniejszyć obciążenie, aż do momentu gdy zwiększone stężenie rozpuszczonych soli wzmaga rozpuszczalność niektórych metali, takich jak cynk (patrz Sekcje 3.3.1 i 5.1.5.1).

Sekcja 3.3.1 wykazuje, że podczas gdy niższe wartości z tych zakresów mogą być regularnie osiągnięte przez niektóre instalacje, nie można założyć, że uda się je osiągnąć w 100% przypadków i dla 100% normalnego działania.

BAT mogą być optymalizowane dla jednego parametru, ale nie musi to oznaczać, że będą optymalne dla innych (na przykład dla indywidualnych metali nie można zoptymalizować flokulacji i osadzania metali w obróbce ścieków). Oznacza to, że nie można w tym samym czasie osiągnąć wszystkich najniższych wartości z zakresu. W przypadku niektórych fabryk lub substancji oddzielna obróbka może być konieczna.

BAT powiązane z wartościami emisji przewidywane są dla próbek przygotowywanych codziennie.

Należy zauważyć, że jedynie istotne substancje (tj. te wykorzystywane w procesach lub będące ich produktami) mają zastosowanie w przypadku poszczególnych instalacji.

<b>Poziomy emisji niektórych fabryk stosujących zakres BAT</b>				
Wartości te dotyczą próbek przygotowywanych codziennie, niefiltrowanych przed analizą i pobranych po obróbce ale przed rozcieńczeniem, na przykład wodą chłodzącą, czy innymi wodami				
Wszystkie wartości w mg/l	Przyrządy obróbkowe, zwoje na małą skalę, motoryzacja, PCB i inne procesy nie w zwojach stalowych na wielką skalę		Powlekanie w zwojach stalowych na wielką skalę	
	Utylizacja do ścieku komunalnego (PS) lub wód powierzchniowych (SW)	Dodatkowe wyznaczniki mające zastosowanie tylko w przypadku utylizacji do wód powierzchniowych	Cyna lub ECCS	Zn lub Zn-Ni
Ag	0,1 – 0,5			
Al.		1 – 10		
Cd	0,1 – 0,2			
Wolny CN	0,01 – 0,2			
Cr (VI)	0,1 – 0,2		0,0001 – 0,01	
Cr łącznie	0,1 – 2,0		0,03 – 1,0	
Cu	0,2 – 2,0			
F		10 – 20		
Fe		0,1 – 5	2 – 10	
Ni	0,2 – 2,0			
Fosforan jako P		0,5 – 10		
Pb	0,05 – 0,5			

Sn	0,2 – 2		0,03 – 1,0	
Zn	0,2 – 2,0		0,02 – 0,2	0,2 – 2,2
COD		100 – 500	120 – 200	
HC łącznie		1 – 5		
VOX		0,1 – 0,5		
Zawiesiny		5 – 30	4 – 40 (tylko wody powierzchniowe)	

**Tabela 5.2: Zakresy emisji do wód powiązane z niektórymi BAT dla niektórych instalacji**

#### 5.1.8.4 Techniki bezściekowe (techniki zero ścieków)

Zerową emisję ścieków można osiągnąć dla całej instalacji w oparciu o połączenie technik; omówiono to w Sekcji 4.16.12.

Zerowa emisja to nie BAT, ponieważ zwykle obejmuje duże zużycie energii i może wytwarzać odpady, które trudno utylizować. Połączenie technik koniecznych do osiągnięcia zerowej emisji oznacza również wysokie koszty początkowe i operacyjne. Korzysta się z nich w wyjątkowych przypadkach z konkretnych powodów.

#### 5.1.9 Odpady

BAT minimalizacji produkcji odpadów podano w Sekcji 5.1.5, a dla odzysku materiałów i zarządzania odpadami w Sekcji 5.1.6.

#### 5.1.10 Emisje do powietrza

W przypadku emisji LZO ze sprzętu do odfuszczenia na parę, np. tri chloroetylen i chlorek metylenu, zobacz dokumentację na temat obróbki powierzchniowej przy użyciu rozpuszczalników [90, EIPPCB, ] oraz zarządzania/obróbki ścieków i gazów odpadowych w sektorze chemicznym [87, EIPPCB, ], a także Dyrektywę dotyczącą emisji rozpuszczalników [97, EC, 1999].

Tabela 5.3 wymienia substancje i/lub czynności, których emisje ulotne mogą mieć lokalnie wpływ na środowisko oraz warunki, w których wymagają one odsysania powietrza. W niektórych przypadkach jest to związane z kwestią bezpieczeństwa i higieny w miejscu pracy.

Inne procesy również mogą wymagać odsysania, a opisy poszczególnych procesów znajdują się w Rozdziałach 2 i 4.

W przypadku stosowania odsysania powietrza, BAT jest korzystanie z technik opisanych w Sekcji 4.18.3, aby zminimalizować ilość odprowadzanego powietrza.

<b>Rodzaj roztworu lub czynności</b>	Roztwory wymagające odprowadzenia
<b>We wszystkich przypadkach:</b>	
Cyjanek	
Kadm	
Sześciowartościowy chrom posiadający jedną lub więcej z następujących cech:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• roztwory galwaniczne</li> <li>• podgrzane lub samogrzejące</li> <li>• mieszane powietrzem</li> </ul>
Roztwory niklu	Gdy mieszane powietrzem
Amoniak	Roztwory emitujące amoniak, zarówno gdy jest on komponentem,

	jak i produktem rozpadu	
Czynności wytwarzające pył, na przykład polerowanie i szlifowanie		
Korzystanie z anod nierozpuszczalnych	Wszystkie: powstaje wodór i/lub tlen, co grozi deflagracją	
<b>Roztwory kwaśne</b>		
	<b>Roztwory nie wymagające odprowadzenia</b>	<b>Roztwory wymagające odprowadzenia</b>
Procesy z wykorzystaniem kwasu azotowego z emisją NOx		Procesy obróbki powierzchniowej metali, które mogą powodować emisję do powietrza tlenków azotu tworzących kwasy, co obejmuje: <ul style="list-style-type: none"> <li>• chemiczne rozjaśnianie aluminium</li> <li>• rozjaśnianie zanurzeniowe w polerowaniu chemicznym stopów miedzi</li> <li>• trawienie przy użyciu kwasu azotowego, mogącego też zawierać kwas chlorowodorowy</li> <li>• czyszczenie przy użyciu kwasu azotowego</li> <li>• chemiczne złączanie przy użyciu kwasu azotowego</li> </ul>
Trawienie i złączanie przy użyciu kwasu chlorowodorowego	Kwas chlorowodorowy używany w temperaturze pokojowej i w stężeniu poniżej 50% v/v jakości technicznej, z wodą zwykle nie tworzy gazu lub oparów HCl, które wymagałyby odprowadzenia z przyczyn zdrowotnych	Kwas chlorowodorowy używany w większym stężeniu i/lub w wyższych temperaturach wytwarza znaczne ilości gazu lub oparów HCl, które wymagają odsysania z przyczyn zdrowotnych oraz aby zapobiec korozji w miejscu pracy. (jakość techniczna 31 – 36% HCl, dlatego 50% rozcieńczenie równa się roztworowi około 15 – 18% HCl. Roztwory o silniejszym stężeniu wymagają odsysania)
Trawienie i złączanie przy użyciu kwasu siarkowego	Kwas siarkowy używany w temperaturze niższej niż 60°C zwykle nie tworzy kwaśnych mgieł, które wymagają odprowadzenia z przyczyn zdrowotnych	Kwas siarkowy używany w temperaturach wyższych niż 60°C tworzy drobną kwaśną mgiełkę, która wymaga odprowadzenia z powodów zdrowotnych oraz aby zapobiec orozji w miejscu pracy
Trawienie kwasem chlorowodorowym		We wszystkich przypadkach
<b>Roztwory zasadowe</b>		
Wodne czyszczenie zasadowe	Zasadowe związki chemiczne do czyszczenia nie są lotne i nie wymagają odsysania oparów z przyczyn	Zbiorniki do czyszczenia alkalicznego działające w temperaturze wyższej niż 60°C mogą tworzyć znaczne ilości

	zdrowotnych lub z powodu miejscowych przepisów	pary wodnej i mogą być odprowadzane z uwagi na komfort operatora i przeciwdziałanie korozji
--	--	---

**Tabela 5.3: Roztwory i czynności, które mogą wymagać powstrzymania emisji lotnych**

Poziomy emisji ukazane w Tabeli 5.4 osiągnięto w przykładowej instalacji zajmującej się obróbką powierzchniową. Pochodzą one z Sekcji 3.3.3 i z Tabeli 3.28 i pokazują, co można osiągnąć przy zastosowaniu połączenia technik w obrębie procesu opisanych w Sekcji 4.18, a także w BREF na temat obróbki/zarządzania ściekami i gazem odpadowym [87, EIPPCB, ]. BAT dotyczące zastępowania mniej niebezpiecznymi substancjami i procesami podano w Sekcji 5.2.5 i omówiono w Sekcji 4.9.

Emisje w mg/Nm <sup>3</sup>	Zakresy emisji dla niektórych instalacji w mg/Nm <sup>3</sup>	Zakresy emisji dla niektórych czynności w zwojach stalowych na szeroką skalę w mg/Nm <sup>3</sup>	Niektóre techniki wykorzystywane aby dostosować emisję do lokalnych wymogów dotyczących środowiska
<b>Tlenki azotu (całkowity gaz jako NO<sub>2</sub>)</b>	<5 – 500	nd	Skrubery lub wieże adsorbujące zwykle dają wartości poniżej około 200 mg/l i niższe przy skrubkach alkalicznych
<b>Fluorowodór</b>	<0,1 – 2	nd	Skruber alkaliczny
<b>Chlorowodór</b>	<0,3 – 30	Procesy z użyciem cyny lub chromu (ECCS) 25 - 30	Skruber wodny <i>Patrz Uwaga 2</i>
<b>SO<sub>x</sub> jako SO<sub>2</sub></b>	1,0 – 10	nd	Wieża przeciwprądowa ze skrubem alkalicznym
<b>Amoniak jako N – NH<sub>3</sub></b>	0,1 – 10 Uwaga: Dane dla niklu bezprądowego. Brak danych dla produkcji PCB	nd	Skruber na mokro
<b>Cyjanowodór</b>	0,1 – 3,0	nd	Pobudzenie bez powietrza Procesy w niskich temperaturach Procesy bez cyjanku Niższe wartości z zakresu do osiągnięcia dzięki wykorzystaniu skrubera alkalicznego
<b>Cynk</b>	<0,0, - 0,5	Procesy z wykorzystaniem cynku lub cynku-niklu 0,2 – 2,5	Skruber wodny <i>Patrz Uwaga 2</i>
<b>Miedź</b>	<0,01 – 0,02	nd	<i>Patrz Uwaga 2</i>
<b>Cr(VI) i związki jako</b>	Cr(VI) <0,01 – 0,2	nd	Zastąpienie Cr(VI)

<b>chrom</b>	Cr łącznie <0,1 – 0,2		przez Cr(III) lub technologie bez chromu (patrz Sekcja 5.2.5.7) Separator kropeł Skrubery lub wieża adsorbująca
<b>Ni i jego związki jako nikiel</b>	<0,01 – 0,1	nd	Kondensacja w wymienniku ciepła Skruber wodny lub alkaliczny Filtr <i>Patrz Uwaga 2</i>
<b>Pył</b>	<5 - 30	Procesy z użyciem cyny lub chromu (ECCS) 1 - 20	W przypadku pyłów by osiągnąć niższe wartości z zakresu konieczna może być obróbka, np.: Skruber na mokro Cyklon Filtr W przypadku procesów na mokro, dolne wartości z zakresu osiąga się dzięki stosowaniu skrubarów na mokro lub alkalicznych <i>Patrz Uwaga 2</i>
<i>Uwaga 1: nd = brak danych</i> <i>Uwaga 2: w niektórych przypadkach operatorom udaje się to osiągnąć bez EoP</i>			

**Tabela 5.4: Orientacyjne zakresy emisji do powietrza osiągnane przez niektóre instalacje**

### 5.1.11 Hałas

Do BAT należy identyfikacja źródeł hałasu i potencjalnych narażonych w okolicy. Do BAT należy również redukcja hałasu tam, gdzie jego skutki byłyby znaczne, przy użyciu odpowiednich środków (patrz Sekcja 4.19), takich jak:

- wydajne działanie fabryki, na przykład:
  - zamykanie drzwi śluzowych
  - minimalizacja dostaw i dostosowanie ich pór, patrz Sekcja 4.18
- metody inżynierskie takie, jak instalacja wyciszenia do dużych wiatraków, stosowanie wydzielonych pomieszczeń tam, gdzie jest to wskazane dla sprzętu o wysokim poziomie hałasu itp.

### 5.1.12 Ochrona wód gruntowych i zdawanie terenu po likwidacji instalacji

Do BAT należy ochrona wód gruntowych i wspomaganie likwidacji fabryki poprzez:

- rozważenie ewentualnej likwidacji na etapie projektowania lub modernizacji instalacji, patrz 4.1.1 (h).

- usytuowanie materiałów w obszarach zamkniętych, przy użyciu technik projektowania i zapobiegania wypadkom i radzenia sobie z nimi opisanymi w Sekcji 5.1.2
- rejestrowanie historii (o ile jest znana) priorytetowych i niebezpiecznych substancji chemicznych w instalacji, a także gdzie były one używane i przechowywane (patrz Sekcja 4.1.1.1).
- aktualizacja informacji co roku, zgodnie z SZŚ (patrz Sekcja 4.1.1)
- korzystanie z uzyskanych informacji do wsparcia likwidacji instalacji, usuwanie sprzętu, budynków i pozostałości ze stanowisk pracy, zobacz 4.1.1 (h).
- podjęcie działań naprawczych dla potencjalnego skażenia wód gruntowych lub gleby (patrz Sekcja 4.1.1).

## **5.2 Zasady BAT dla poszczególnych procesów**

Ogólne zasady BAT z Sekcji 5.1 mają zastosowanie dla linii zawieszkowych, bębnowych i manualnych. Poniższe dokładne BAT również mają zastosowanie.

### **5.2.1 Zawieszki**

W przypadku linii zawieszkowych, zgodnie z BAT przyrządy obróbkowe mocuje się w taki sposób, aby zminimalizować straty obrabianych elementów, a maksymalnie zwiększyć wydajność pracy, patrz Sekcja 4.3.3.

### **5.2.2 Linie zawieszkowe - redukcja wynoszenia (Drag-in)**

Do BAT należy zapobieganie wynoszeniu pozostałości roztworów w liniach zawieszkowych, łącząc poniższe techniki (patrz Sekcja 4.6.3 i poszczególne odnośniki):

- organizacja obrabianych elementów w celu uniknięcia zatrzymania płynów używanych w procesach poprzez osadzenie pod kątem i osadzenie elementów w kształcie kielicha do góry nogami
- maksymalizacja czasu osuszania, gdy wieszaki są wycofane. Orientacyjne wartości odniesienia dla osuszania przyrządów podano w Tabeli 4.2. Jest to ograniczone przez:
  - rodzaj roztworu wykorzystywanego w procesie
  - wymaganą jakość (długi okres suszenia może doprowadzić do zaschnięcia roztworu na powierzchni elementu)
  - czasu pracy transportera dla automatycznych linii
- regularna kontrola i konserwacja przyrządów, aby nie było szczelin lub pęknięć zatrzymujących roztwór oraz aby powłoki przyrządów zachowały swoje właściwości hydrofobowe
- uzgodnienie z klientami produkcji części z minimalnymi przestrzeniami, w których mogłyby zatrzymywać się roztwór lub którymi mogłyby wyciekać
- umieszczenie tac zbierających pomiędzy zbiornikami pochylonych z powrotem do zbiornika procesu.
- rozpylacze zwracają nadmiar roztworu z powrotem do zbiornika (patrz Sekcje 4.6.6 i 4.7.5). Może to być ograniczone przez:

- rodzaj roztworu używanego w procesie
- wymaganą jakość.

Natrysk może prowadzić do nadmiernego spryskiwania, mgieł z substancji chemicznych i zbyt szybkiego suszenia, powodując uszkodzenia. Można im zapobiec przez:

- rozpylanie w zbiorniku lub innym obszarze zamkniętym
- wykorzystanie spryskiwaczy niskociśnieniowych (płukanie rozpryskowe).

Istnieje możliwość, że bakterie Legionella mogą zainfekować aerozole. Jednak można to kontrolować dzięki projektowi i konserwacji.

### 5.2.3 Linie bębnowe - redukcja wynoszenia

Do BAT należy zapobieganie wynoszeniu pozostałości roztworów używanych na linii bębnowej dzięki połączeniu poniższych technik (patrz Sekcja 4.6.4):

- budowy beczek z gładkiego plastiku hydrofobowego i regularnej kontroli w poszukiwaniu zniszczonych obszarów, uszkodzeń, wgłębień lub wypukłości, które mogą zatrzymać roztwór
- upewnienie się, że otwory w bębnach mają wystarczającą średnicę w stosunku do wymaganej grubości paneli, aby zminimalizować efekt kapilarny
- upewnienie się, że ilość otworów w bębnach jest tak wysoka, jak to możliwe, do odwadniania przy jednoczesnym zachowaniu wytrzymałości mechanicznej
- wymianę otworów na wtyczki siatkowe (choć może nie być możliwe dla ciężkich obrabianych elementów).

Przy wycofywaniu bębna to BAT zapobiega wynoszeniu pozostałości roztworów w liniach bębnowych:

- powolne wycofanie bębna, aby zmaksymalizować ociekanie, patrz Tabela 4.3
- przerywane obracanie
- zraszanie (płukanie przy użyciu rur wewnątrz bębna)
- montaż rynien pomiędzy zbiornikami odwróconych z powrotem do zbiornika
- w miarę możliwości pochylając bębny na jedną stronę.

Orientacyjne wartości dla suszenia bębnow podano w Tabeli 4.3.

Należy zauważyć, że podczas gdy techniki te zmniejszają ilość naniesionych pozostałości, odzysk z następującej po tym pierwszej kąpieli jest bardziej skuteczny (patrz Sekcje 5.1.5 i 5.1.6).

### 5.2.4 Linie ręczne

Zgodnie z BAT podczas nadzorowania linii należy:

- stosować techniki dotyczące przyrządów obróbkowych z Sekcji 4.3.3 podczas pracy z ich wykorzystaniem
- zwiększyć szybkość odzysku wyniesionych pozostałości dzięki technikom opisanym w Sekcjach 5.1.5, 5.1.6 oraz 5.2.2 i 5.2.3.



- podtrzymywać przyrząd obróbkowy lub bęben na półce, aby zapewnić mu odpowiedni czas schnięcia i zwiększyć wydajność płukania natryskowego, patrz Sekcje 4.7.6 i 5.1.5.4.

### **5.2.5 Substytucja i ograniczanie stosowania niebezpiecznych substancji**

Ogólną zasadą BAT jest używanie mniejszej ilości niebezpiecznych substancji (patrz Sekcja 4.9).

Konkretne przypadki, w których można używać mniej niebezpiecznych substancji i/lub procesów. Jeśli trzeba użyć niebezpiecznej substancji, poniżej opisano techniki minimalizacji jej użycia i/lub redukcji emisji. W niektórych przypadkach wiąże się to ze zwiększaniem wydajności procesu i/lub minimalizacją użycia lub emisji materiałów w czynnościach.

#### **5.2.5.1 EDTA**

Do BAT należy unikanie użycia EDTA i innych silnie chelatujących środków dzięki:

- korzystaniu z biodegradowalnych substytutów, takich, jak te oparte na kwasie glukonowym (patrz Sekcja 4.9.1)
- korzystaniu z metod alternatywnych, takich, jak bezpośrednie powlekanie w produkcji PCB (patrz Sekcja 9.15)

Gdy używa się EDTA, do BAT należy:

- minimalizować emisje EDTA przy wykorzystaniu technik oszczędzania materiałów i wody (patrz Sekcje 5.1.5 i 5.1.6)
- upewnić się, że nie emituje się EDTA do wód, korzystając z technik obróbki opisanych w Sekcji 4.16.8.

Cyjanek jest silnym środkiem chelatującym, ale omówiono go oddzielnie w Sekcji 5.2.5.3.

#### **5.2.5.2 PFOS (sulfonian perfluorooktanu)**

Możliwości zastąpienia PFOS są ograniczone, natomiast zdrowie i bezpieczeństwo może być wyjątkowo istotnym czynnikiem.

Gdy używa się PFOS, do BAT należy minimalizacja wykorzystania poprzez:

- monitorowanie i kontrolowanie dodatków zawierających PFOS przez pomiar napięcia powierzchniowego (patrz Sekcja 4.9.2)
- minimalizację emisji do powietrza za pomocą izolacji pływającej (patrz Sekcja 4.4.3)
- kontrolowanie emisji niebezpiecznych oparów do powietrza jak opisano w Sekcji 4.18.

Gdy używany jest PFOS, do BAT należy minimalizacja jego emisji do środowiska za pomocą technik ochrony materiałów, takich jak zamknięcie obiegu materiału, patrz Sekcja 5.1.6.3.

W zakładach przeprowadzających anodyzację, BAT zalecają używanie wolnych środków powierzchniowo-czynnych PFOS, patrz Sekcja 4.9.2

W innych procesach, do BAT należy dążenie do stopniowego wycofywania PFOS. Istnieją ograniczenia do opcji opisanych we wskazanych sekcjach:

- stosowanie procesów bez PFOS: substytuty dla bezcyjankowego cynkowania alkalicznego Sekcje 4.9.4.2, a dla procesów z użyciem sześciowartościowego chromu, patrz Sekcja 4.9.6

- dołączenie procesu lub odpowiedniego zbiornika do automatycznych linii, patrz Sekcje 4.2.3 i 4.18.2.

### **5.2.5.3 Cyjanki**

Nie można zastąpić cyjanku we wszystkich sytuacjach, patrz Tabela 4.9. Tam, gdzie roztwory cyjanku muszą być wykorzystane, do BAT należy korzystanie z obiegu zamkniętego z procesami z cyjankiem, 5.1.6.3.

Niemniej odtluszczanie cyjanku nie wchodzi w skład BAT (patrz Sekcje 4.9.5 i 4.9.14).

Gdy trzeba zamieszać roztwór zawierający cyjanek, korzystanie z poruszania powietrzem o niskim ciśnieniu nie należy do BAT, ponieważ zwiększa produkcję węgla (patrz Sekcja 5.1.3)

### **5.2.5.4 Cyjanek cynku**

Do BAT należy zastępowanie roztworów cyjanku cynku używając (patrz Sekcja 4.9.4):

- kwaśnego cynku dla optymalnego wykorzystania energii, zmniejszenia emisji do środowiska oraz dla jasnych wykończeń dekoracyjnych (patrz Sekcje 4.9.4.3)
- zasadowego cynku bezcyjankowego, gdzie dystrybucja metalu jest istotna (patrz Sekcja 4.9.4.2, ale może ona nie omawiać PFOS, patrz Sekcja 5.2.5.2)

### **5.2.5.5 Cyjanek miedzi**

Do BAT należy zastępowanie cyjanku miedzi kwasem lub pirofosforanem miedzi (patrz Sekcja 4.9.5) z wyjątkiem:

- powlekania wstępnego stali, cynkowych odlewów ciśnieniowych, aluminium i stopów aluminium
- gdy powlekanie miedzią stali lub innych powierzchni następuje po uprzednim powlekanii wstępnym.

### **5.2.5.6 Kadm**

Do BAT należy powlekanie kadmem w obiegu zamkniętym, patrz Sekcja 5.1.6.3.

Do BAT należy powlekanie kadmem w osobnych, wydzielonych pomieszczeniach, z oddzielnym monitoringiem poziomów emisji do wód.

### **5.2.5.7 Chrom Cr(VI)**

Substancje zastępcze dla chromu sześciowartościowego omówiono w Sekcji 4.9.8, a bardziej szczegółowo w Załączniku 8.10: BAT opisano w poniższych sekcjach. Istnieją ogólne ograniczenia dla substytucji: chrom trójwartościowy nie jest używany na skalę przemysłową w powlekanii stali na szeroka skalę i nie może być wykorzystywany do zastosowań dla twardego chromu. Anodyzacja z użyciem kwasu chromowego ma ograniczone zastosowanie, głównie w przemyśle lotniczym, elektronicznym i innych specjalistycznych dziedzinach. Nie ma zamiennika.

#### **5.2.5.7.1 Chromowanie dekoracyjne**

Dla zastosowań dekoracyjnych do BAT należy zastępowanie chromu (VI) przez:

- powlekanie chromem trójwartościowym. Tam, gdzie wymagana jest dodatkowa ochrona przed korozją, można użyć roztworu chromu (III) i rozbudowanej powłoki niklowej pod spodem i/lub

zastosować pasywację organiczną (dla roztworów Cr(III) w oparciu o chlorek, patrz Sekcja 4.9.8.3, a dla roztworów Cr(III) w oparciu o siarczan, 4.9.8.4).

Lub:

- wykorzystanie techniki bez chromu, na przykład stopu cyny i kobaltu, tam, gdzie pozwalają na to specyfikacje (patrz Sekcja 4.9.9)

Jednak na poziomie instalacyjnym mogą istnieć powody, dla których chrom (VI) wykorzystywany jest do wykończeń dekoracyjnych, na przykład gdy specyfikacje klienta tego wymagają dla:

- koloru
- dużej odporności na korozję
- twardości lub odporności na zniszczenia.

Do BAT nie należy wykorzystywanie chromu (III) do powlekania cylindrów stalowych na szeroką skalę, ponieważ nie jest to technicznie przebadane. Skład elektrolitu prawdopodobnie zredukuje wydajność powlekania do poziomu niższego niż wydajny dla szybkości linii.

Systemy powlekania takie, jak dla chromu sześciowartościowego to istotna inwestycja, która obejmuje specjalistyczny sprzęt taki, jak anody, a także roztwory. Roztworu nie można po prostu zmienić dla nowej partii dla innego klienta. Jednak aby zminimalizować ilość wykorzystywanego chromu (VI) można wykorzystywać technologię zimnego chromu (patrz Sekcja 4.9.8.2), a tam, gdzie jest więcej niż jedna linia pracująca z użyciem chromu sześciowartościowego w obrębie tej samej instalacji, istnieje możliwość uruchomienia jednej lub więcej linii dla chromu sześciowartościowego i jednej lub więcej linii dla chromu trójwartościowego

Przy zmianie na roztwór chromu trójwartościowego lub inny, do BAT należy sprawdzenie, czy nie zawiera on środków kompleksujących, które mogłyby zakłócić oczyszczanie ścieków, patrz Sekcja 5.1.8.2.

#### **5.2.5.7.2 Chromowanie w kąpielach opartych na chromie Cr(VI)**

Przy korzystaniu z chromowania chromem (VI), BAT zalecają:

- redukcję emisji do powietrza korzystając z jednej lub więcej technik poniżej:
  - zakrywanie roztworu do powlekania w trakcie trwania procesu, mechanicznie lub ręcznie, zwłaszcza gdy czas powlekania jest długi oraz podczas okresów niepracujących
  - korzystanie z odprowadzenia powietrza z kondensacją mgieł w parowniku dla systemu odzysku materiałów z obiegu zamkniętego. Może zajść konieczność usunięcia substancji, które zakłócają proces powlekania z kondensatorów przed ponownym wykorzystaniem, lub pozbyć się ich podczas konserwacji kąpeli (patrz Sekcja 4.7.11.6)
  - dla nowych linii lub przy przebudowie linii produkcyjnej oraz tam, gdzie elementy powlekane są wystarczająco zbliżone rozmiarami, można dołączyć linię powlekania lub zbiornik do powlekania (patrz Sekcja 4.2)
- pracę z użyciem roztworów chromu sześciowartościowego w obiegu zamkniętym (patrz Sekcje 4.7.11.6 i Sekcję 5.1.6.3 powyżej). Zatrzymuje to PFOS i Cr(VI) w roztworze używanym w procesie.

### **5.2.5.7.3 Chromowe powłoki konwersyjne (pasywacja chromianowa)**

Redukcje wykorzystania pasywacji Cr(VI) regulowane są przez dyrektywy dotyczące Końca życia pojazdów i RoHS [98, EC, 2003, 99, EC, 2000]. Jednak w czasie przygotowywania tego BREF (2004) TWG podawała, że obecne alternatywy są nowe i nie można ustalić żadnych BAT. Można stosować pasywację chromem (III), ale wymaga to aż do dziesięciu razy większego stężenia chromu, a także większego zużycia energii. Nie udaje się też uzyskać większej odporności na korozję, jaką osiągają brązowa, oliwkowa i czarna pasywacja z wykorzystaniem Cr(VI) bez dodatkowych powłok. Na temat systemów bezchromowych nie ma wystarczających danych i mogą one zawierać substancje szkodliwe dla środowiska.

### **5.2.5.7.4 Powłoki fosforano-chromianowe**

Do BAT należy zastępowanie sześciowartościowego chromu systemami nie wykorzystującymi chromu (VI), patrz Sekcja 4.9.12.

### **5.2.6 Substytucja polerowania**

Do BAT należy wykorzystanie kwaśnej miedzi zamiast mechanicznego polerowania. Jednak nie zawsze jest to technicznie możliwe. Zwiększone koszty mogą być wyrównane potrzebą technik redukcji pyłów i hałasu, patrz Sekcja 4.9.13.

### **5.2.7 Substytucja i dobór odtłuszczenia**

Operatorzy obróbki powierzchniowej, zwłaszcza zakłady kontraktowe, nie zawsze są dobrze poinformowani przez klientów na temat typu oleju lub smaru na powierzchni powlekanych elementów. Do BAT należy porozumienie z klientem lub operatorem poprzedniego procesu (patrz Sekcja 4.3.2) w celu:

- minimalizacji ilości oleju lub smaru

i/lub

- wyboru olejów, smarów lub systemów, pozwalających na wykorzystanie najbardziej przyjaznych dla środowiska systemów odtłuszczenia.

BAT określają, że w przypadku nadmiaru oleju zaleca się wykorzystanie fizycznych metod jego usunięcia, na przykład centryfugi (Sekcja 4.9.14.1) lub noża powietrznego (Sekcja 4.9.15). W przypadku dużych, dobrych jakościowo i/lub cennych części można zastosować czyszczenie ręczne (patrz Sekcja 4.9.15).

#### **5.2.7.1 Odtłuszczenie cyjankowe**

Do BAT należy zastępowanie odtłuszczenia cyjankowego innymi technikami, patrz Sekcje 5.2.5.3 i 4.9.5.

#### **5.2.7.2 Odtłuszczenie rozpuszczalnikowe**

Odtłuszczenie przy użyciu rozpuszczalnika można zastąpić innymi metodami (patrz Sekcja 4.9.14 i szczególnie 4.9.14.2) we wszystkich przypadkach w tym sektorze, ponieważ kolejne etapy opierają się na obróbce wodnej i nie ma problemów z niezgodnością. Mogą istnieć lokalne powody stosowania systemów w oparciu o rozpuszczalniki na poziomie instalacyjnym, na przykład:

- gdy system wykorzystujący wodę może uszkodzić powierzchnię poddawaną obróbce

- klient ma konkretne wymagania dotyczące jakości.

### **5.2.7.3 Odtłuszczenie wodne**

BAT polegają na redukcji wykorzystania środków chemicznych i energii przy wodnych systemach odtłuszczenia przez stosowanie długo działających systemów z regeneracją roztworu i/lub ciągłą konserwacją, poza linią lub na linii (patrz Sekcje 4.9.14.4, 4.9.14.5 i 4.11.13).

### **5.2.7.4 Odtłuszczenie wysoko wydajne**

W przypadku wymagania wysoko wydajnego czyszczenia i odtłuszczenia, zgodnie z BAT należy skorzystać z połączonych technik (patrz Sekcja 4.9.14.9) lub specjalistycznych technik, takich, jak suchy lód lub czyszczenie ultradźwiękowe (patrz Sekcje 4.9.14.6 i 4.9.14.7).

### **5.2.8 Konserwacja kąpeli do odtłuszczenia**

Aby zmniejszyć zużycie materiałów i energii, do BAT należy skorzystanie z jednej lub więcej technik konserwacji i przedłużania życia roztworów do odtłuszczenia. Odpowiednie techniki omówiono w Sekcji 4.11.13.

### **5.2.9 Trawienie i inne stężone roztwory kwaśne – techniki przedłużania okresu**

#### **ich użytkowania oraz ich odzysku**

Gdy zużycie kwasu do trawienia jest duże, do BAT należy przedłużanie życia kwasu poprzez stosowanie jednej z technik opisanych w Sekcji 4.11.14 lub przedłużenie życia elektrolitycznych kwasów trawiących korzystając z elektrolizy do usunięcia metali ubocznych i utlenienia niektórych składników organicznych (patrz Sekcja 4.11.8).

Kwasy trawiące i inne silne kwasy mogą być również odzyskiwane lub ponownie wykorzystane poza fabryką, patrz Sekcje 4.17.3 i 5.1.6.4, ale nie we wszystkich przypadkach będzie się to zaliczać do BAT.

### **5.2.10 Odzysk roztworów chromu używanych do pasywacji chromianowej**

Do BAT należy tylko odzysk sześciowartościowego chromu ze stężonych i drogich roztworów, takich, jak czarny roztwór do chromowania zawierający srebro. Odpowiednie techniki takie, jak wymiana jonowa lub elektroliza membranowa stosowane w sektorze w skali standardowej opisane są w Sekcjach 4.10, 4.11.10 i 4.11.11. W przypadku innych roztworów złożony koszt nowych związków chemicznych to jedynie 3-4 EUR/l.

### **5.2.11 Anodowanie**

Poza ogólnymi BAT, wszelkie dokładne BAT dotyczące procesów i substancji chemicznych (opisane powyżej) mają zastosowanie w przypadku anodyzacji. Poza tym poniższe BAT odnoszą się szczególnie do anodyzacji:

- odzysk ciepła: do BAT należy odzysk ciepła z kąpeli anodowych do utrwalania przy użyciu jednej z technik opisanych w Sekcji 4.4.3.
- odzysk żrących substancji do wytrawiania: do BAT należy odzysk żrących substancji do wytrawiania (patrz Sekcja 4.11.5) jeśli:

- występuje duże zużycie roztworu żrącego
- nie korzysta się z żadnych dodatków, które mogłyby zakłócić wytrącanie aluminium
- powierzchnia po poddaniu wytrawianiu jest zgodna ze specyfikacjami.
- płukanie w obiegu zamkniętym: do BAT dla anodyzacji nie należy płukanie w obiegu zamkniętym z wymianą jonową, ponieważ usunięte substancje chemiczne mają podobny wpływ na środowisko oraz są w podobnej ilości do środków chemicznych potrzebnych do regeneracji
- wykorzystanie środków powierzchniowo-czynnych bez PFOS (patrz Sekcja 5.2.5.2.).

### **5.2.12 Wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach**

Poza ogólnymi BAT opisanymi w Sekcji 5.1 wszelkie istotne BAT odnoszące się do procesów i substancji chemicznych (opisane powyżej w Sekcjach 5.1 i 5.2) mają zastosowanie dla wielkoseryjnej obróbki taśm stalowych w zwojach. Poniższe BAT odnoszą się szczególnie do przetwarzania w zwojach:

- wykorzystanie sterowania procesami w czasie rzeczywistym dla ciągłej optymalizacji procesu (patrz Sekcja 4.1.5)
- wykorzystanie wydajnych energetycznie silników, gdy wymieniane są stare lub do nowego sprzętu, linii lub instalacji (patrz Sekcja 4.4.1.3)
- wykorzystanie wałków dociskających, aby zapobiec przenoszeniu pozostałości roztworów lub zapobiec rozcieńczeniu roztworów przez nanoszenie wody z płukania (patrz Sekcje 4.6 i 4.14.5)
- regularna zamiana biegunów elektrod w procesach elektrolitycznego odtłuszczenia i trawienia (patrz Sekcja 4.8.3)
- minimalizacja zużycia oleju poprzez wykorzystanie zakrytej oliwiarki elektrostatycznej (patrz Sekcja 4.14.16)
- optymalizacja przerwy między anodami a katodami w procesach elektrolitycznych (patrz Sekcja 4.14.12)
- optymalizacja wydajności rolek wiodących dzięki polerowaniu (patrz Sekcja 4.14.13)
- wykorzystanie polerek krawędziowych do usunięcia metalu nagromadzonego na krawędzi pasa (patrz Sekcja 4.14.14)
- wykorzystanie masek krawędziowych, aby zapobiec przewracaniu, gdy powlekana jest tylko jedna strona (patrz Sekcja 4.14.15).

### **5.2.13 Produkcja obwodów drukowanych (PCB)**

Poza ogólnymi BAT opisanymi w Sekcji 5.1 wszelkie istotne BAT odnoszące się do procesów i substancji chemicznych (opisane powyżej w Sekcjach 5.2 i 5.3) mają zastosowanie dla produkcji obwodów drukowanych. Poniższe BAT odnoszą się szczególnie do produkcji PCB:

- płukanie: w trakcie płukania między etapami należy korzystać z wałków dociskowych (wycierających) do redukcji pozostałości, ze spryskiwaczy i technik wielokrotnego płukania opisanych dla innych procesów w Sekcjach 4.6, 4.7, a szczególnie 4.7.5)

- produkcja warstw wewnętrznych: Ten obszar zmienia się błyskawicznie, gdyż rozwój technologiczny wpływa na specyfikacje dostarczane przez klientów. Należy korzystać z technik mających niewielki wpływ na środowisko, takich, jak techniki alternatywne do wiązań tlenków, patrz Sekcja 4.15.1.
- suchy rezyst: przy wywoływaniu suchego rezystu (patrz Sekcja 4.15.5) należy:
  - zredukować przenoszenie pozostałości poprzez płukanie świeżym roztworem do wywoływania
  - optymalizować rozprowadzanie środka do wywoływania
  - kontrolować stężenie roztworu do wywoływania
  - oddzielać wywołany rezyst od ścieków, na przykład przy użyciu ultrafiltracji.
- wytrawianie, ogólne: należy wykorzystać techniki zdejmowania pozostałości i wielokrotnego płukania opisane w Sekcjach 4.6 i 4.7.10. Płyn z pierwszego płukania dodaje się do roztworu trawiącego
- trawienie kwasem: należy regularnie monitorować stężenie kwasu i nadtlenu wodoru i utrzymywać optymalne stężenie (patrz Sekcja 4.15.6)
- trawienie zasadami: należy regularnie monitorować stężenie środka trawiącego i miedzi i utrzymywać optymalne stężenie. Dla trawienia amoniakiem należy poddać środek trawiący regeneracji i odzyskać miedź, jak opisano (patrz Sekcja 4.15.7)
- zdejmowanie rezystu: należy oddzielić rezyst od ścieków przy użyciu filtracji, centryfugi lub ultrafiltracji, zależnie od wielkości przepływu (patrz Sekcja 4.15.8)
- zdejmowanie warstwy cyny: należy zebrać wody z płukania i oddzielnie poddać je stężeniu, a następnie wytrącić bogaty w cynę osad galwaniczny i wysłać do odzysku poza zakładem (patrz Sekcja 4.15.9)
- utylizacja zużytych roztworów: wiele roztworów zawiera środki kompleksotwórcze, tak jak te wykorzystywane do:
  - zanurzania lub powlekania bezpośredniego
  - procesów oksydacji czarnym lub brązowym tlenkiem dla warstw wewnętrznych
 Do BAT należy ich ocena i utylizacja zgodnie z Sekcją 4.15.10.
- aby zmniejszyć emisje z nakładania maski lutowniczej: należy użyć dużej ilości części stałych i małej ilości żywicy LZO (patrz Sekcja 4.15.11).

## **6 NOWE TECHNIKI OBRÓBKI POWIERZCHNI METALI I TWORZYW SZTUCZNYCH**

Powstająca technika jest rozumiana w tym dokumencie, jako nowa technika, która jeszcze nie została zastosowana w żadnym sektorze przemysłowym na zasadach komercyjnych. Ten rozdział zawiera takie techniki, które mogą pojawić się w najbliższej przyszłości i które mogą być stosowane do obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych w procesach elektrolitycznych lub chemicznych.

### **6.1 Platerowanie zintegrowane z procesem**

#### **Opis**

Projekt został zainicjowany w celu zintegrowania procesów galwanicznych na linii produkcyjnej, aby zminimalizować koszty procesu i oddziaływanie na środowisko (w języku niemieckim określane jako FIO).

Technologia ta szczególnie nadaje się do produkcji jednolitych cylindrycznych elementów roboczych wytwarzanych w dużej ilości. Anoda jest następnie formowana wokół materiału obrabianego (katody), pozostawiając niewielkie przestrzenie pomiędzy katodą i anodą, tworząc niezwykle wysoką natężenie pola. Podczas galwanizacji, anoda obraca się szybko, co powoduje zawirowania w elektrolicie, zapobiegając w ten sposób przenoszeniu się jonów w warstwie dyfuzji, co jest czynnikiem ograniczającym.

Połączenie tych dwóch czynników sprawia, że proces galwanizacji przebiega błyskawicznie, pozwalając na włączenie go do linii produkcyjnej.

Automatyczny zamknięty system wprowadza elektrolit oraz usuwa go, gdy ten się wyczerpie. Oddzielny centralny system przetwarzania zwróconych elektrolitów zapewnia czystość linii produkcyjnej od odpadów i ścieków. Automatyzacja procesu oznacza, że pracownicy nie są narażeni na działanie żadnych chemikaliów.

#### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Proces galwanizowania wolny od odpadów i ścieków na linii produkcyjnej.

Usuwanie etapów produkcji z ładunkiem zanieczyszczonym, takich jak odtłuszczanie i wytrawianie.

#### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak danych

#### **Zastosowanie**

Ścisła współpraca (współzależności) między operatorami i dostawcami środków chemicznych.

Proces wymaga użycia chemikaliów zastrzeżonych, a wszystkie zużyte chemikalia muszą zostać zwrócone do dostawcy.



## **Cel wdrożenia**

Elementy obrabiane muszą być przeniesione z linii produkcyjnej na linię galwanizacyjną w celu pokrycia powłoką, a następnie zwrócone do dalszego przetwarzania lub montażu. To przysparza dodatkowej pracy, jak również zwiększa liczbę kroków generujących zanieczyszczenia, na przykład smarowanie, odtłuszczanie i wytrawianie.

## **Ekonomika**

Brak danych

## **Przykładowe zakłady**

W chwili obecnej, technika FIO nie jest w użyciu. Jednakże, próby pilotażowe były wspierane przez Niemieckie Ministerstwo Nauki i Technologii:

- usługi przetwórstwa tworzyw sztucznych KVS GmbH: KVS, deweloperzy i producenci techniki FIO, nie mogli ugruntować FIO na rynku. Największym problemem była współzależność pomiędzy użytkownikiem i dostawcą środków chemicznych. Wielu przedsiębiorców uważa poziom zależności od dostawców środków chemicznych za zbyt wysokie ryzyko
- Siemens Corporation, Centralny Departament Produkcji i Logistyki: Srebrna galwanizacja miedzianych rur została włączona do procesu produkcyjnego w celach eksperymentalnych. Obiecujący początek nie został przekazany do produkcji masowej z powodu sprzedaży tej części produkcji innej firmie
- Bosch: Procedura była technicznie możliwa, jednakże z nieznanych powodów nie została przekazana do produkcji masowej. Niepełne wyniki projektu badawczego (niektóre technologie recyklingu) są nadal w użyciu w firmie.

## **Materiały Źródłowe**

BMBF Verbundvorhaben (wspólny projekt) 'Manufacturing-integrated surface treatment (FIO)' FKZ 01ZH9503; 01ZH9504/4; 01ZH95098 [104, UBA, 2003]

## **6.2 Zastąpienie chromowania sześciowartościowego przez chromowanie trójwartościowe w zastosowaniu twardego chromu przy użyciu zmodyfikowanego napięcia pulsowego**

### **Opis**

W procesie galwanizacji wykorzystuje się uproszczony roztwór trójwartościowego chromu, oparty na siarczanie chromu. Kształt fali jest zastrzeżony (postępowanie patentowe w toku) i obejmuje prąd o odwrotnej polaryzacji impulsu. Chrom został pomyślnie zaaplikowany do grubości 250µm i może być zaaplikowany do dowolnej grubości. Twardość, tempo odkładania się i obróbka wykańczająca grube powłoki są takie same jak w przypadku chromu z roztworu sześciowartościowego. Kolor warstw cienkich jest taki sam (chrom-niebieski) jak w przypadku chromu sześciowartościowego. Proces zachowuje zalety roztworu Cr III, takie jak niższe stężenie, wyższą wydajność prądu oraz tolerancję

na siarczany i chlorki pochodzące z jakichkolwiek innych etapów nikiowania. Brak dodatków organicznych zredukuje lub wyeliminuje zachowanie roztworu z aktywnym węglem.

	Prędkość galwanizacji $\mu\text{m}/\text{min}$	Wydajność prądu	Twardość (VHN*) przed i po utwardzaniu	Przebieg procesu
Motoryzacyjny OEM** Cr(VI)	0.8	24 %	772	3-stopniowe mycie wstępne Galwanizacja 1-stopniowa obróbka wtórna
Proces Cr(III)	1.2	30 %	777	3-stopniowe mycie wstępne Galwanizacja 1-stopniowa obróbka wtórna
Uwaga: * VHN = Wartość Twardościomierza Vickersa (pomiar twardości) ** OEM = Właściwy Producent Sprzętu				

Tabela 6.1: Porównanie chromowania twardego przy użyciu tradycyjnej metody Cr(VI) oraz zmodyfikowanego prądu pulsowego Cr(III)

### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zastępuje roztwory chromu sześciowartościowego zredukowanym oczyszczaniem gazu i ścieków.

Stężenia roztworów są takie same, jak istniejące chemikalia Cr(III) i nawet dziesięciokrotnie niższe niż roztwory Cr(VI).

Wyższa wydajność prądowa, oznacza mniejsze zużycie energii.

Brak elektrolitu chlorku, oznacza brak produkcji chloru.

Nie wymaga żadnych dodatków, aby powstrzymać tworzenie się chloru, lub takich jak PFOS, aby powstrzymać formowanie się mgły lub w celu poprawy skoku, itp.

Kolejny etap rozwoju potwierdzi, czy może działać jako system obiegu zamkniętego.

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Żadne

### Dane operacyjne: Stan rozwoju

Proces został opatentowany i jest na etapie przed weryfikacyjnym produkcji w trzech kluczowych projektach:

Badania porównawcze (galwanizowanych elementów Cr(VI)) 11" (28cm) wirników pomp, pracujących z odpadami ściernymi (takimi, jak w górnictwie, wydobywaniu oleju oraz obróbki cementu). Ukończenie lato 2004

rolki w dużej walcowni stali. Ukończenie Lato 2004

zgodność ze specyfikacjami wojskowymi poprzez zatwierdzony projekt Technologia handlowa dla działań konserwacyjnych (CTMA) z udziałem amerykańskiego Departamentu Obrony i składów wojskowych z Narodowego Centrum Produkcji Przemysłowej (Michigan, USA; CTMA promuje nowe techniki, które redukują zagrożenia dla zdrowia, bezpieczeństwa i środowiska naturalnego w zastosowaniach wojskowych). Ukończenie w 2005

### **Zastosowanie**

Zamierzone zastosowanie jest pełnym ekwiwalentem chromowania Cr(VI) w obróbce twardym chromem.

### **Ekonomia**

Prawdopodobne przyszłe koszty operacyjne: System jest oparty na siarczanie chromu, który obecnie jest nieco droższy niż istniejące chemikalia CrIII (zwiększone zużycie może zmniejszyć cenę rynkową). Jednakże nie stosuje się organicznych dodatków, redukujących koszty i konserwację. Jest prawdopodobne, że koszty energii elektrycznej będą połową obecnych kosztów. Redukcja chemikaliów stosowanych do uzdatniania, oraz możliwa redukcja wytwarzanych odpadów.

Prawdopodobne przyszłe koszty kapitałowe:

Zasilanie: do dwóch razy kosztu tradycyjnego źródła prądu stałego. Zmniejszone wymagania dotyczące spalin i sprężu uzdatniania wody.

### **Cel wdrożenia**

Rozwój alternatyw dla stosowania w galwanizacji roztworów chromu sześciowartościowego jest napędzany przez bezpieczeństwo i higienę pracy oraz toksyczność dla środowiska naturalnego (metal chromowany na powierzchniowo nie ma żadnego wpływu na zdrowie). Patrz Sekcja 4.9.6.

### **Przykładowe zakłady**

Patrz Dane operacyjne

### **Źródła**

<http://www.nttc.edu/resources/funding/awards/epa/pollution00/Phase2/renz.asp>

<http://www.newmoa.org/prevention/p2tech/> [108, NEWMOA, 2003]

## **6.3 Zastępowanie konwersyjnych powłok chromowych (VI) konwersyjnymi powłokami chromowymi (III)**

### **Opis**

Sekcja 4.9.6 opisuje powody zmian w obróbce pasywacyjnej Cr(VI). Są one podsumowane w Motywacji do wprowadzenia poniżej.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Redukcja Cr(VI) w zrzucie ścieków.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Wyższa temperatura procesu i zużycie energii.

Może wymagać dodatkowych warstw organicznych (lakier).

Substancje kompleksujące mogą mieć negatywny wpływ na uzdatnianie ścieków zakładu.

### **Dane operacyjne**

W projekcie badań, wspieranym przez Ministerstwo Nauki i Badań Naukowych, Surtech GmbH opracował procedurę produkcji warstw chromu o grubości 300 µm (III) dla żelaza galwanicznego (tzw. Chromitierung). Warstwa obróbki jest całkowicie wolna od chromu sześciowartościowego i ma zielonkawy wygląd. Ten zielony kolor (spowodowany przez zakresy interferencji) znika po dodaniu warstwy organicznej. Grubość warstwy "Chromitierung" jest osiągnięta przez wysokie stężenie chromu w roztworze, zwiększoną temperaturę pracy 60 ° C oraz zastosowanie odpowiedniego kompleksu ligandów. Przez zastosowanie ciemnego pigmentu w warstwach obróbki "Chromitierung" mogą one zostać zabarwione na kolor czarny, porównywalny z czarnym Cr(VI) wykończeniem chromianem. Elementy galwanizowane niklem lub kobaltem również mogą być traktowane warstwami chromu (III).

W próbie we mgle solnej, ochrona przed korozją obu systemów okazała się przybliżona.

### **Cel wdrożenia**

Rozwój alternatyw dla stosowania w galwanizacji roztworami chromu sześciowartościowego jest napędzany przez bezpieczeństwo i higienę pracy oraz toksyczność dla środowiska naturalnego (metal chromowany na powierzchniowo nie ma żadnego wpływu na zdrowie). Patrz Sekcja 4.9.6.

### **Przykładowe zakłady**

#### **Cel wdrożenia**

Oprócz kwestii dotyczących zdrowia zawodowego, związanych ze stosowaniem Cr(VI), stosowanie Cr(VI), jako warstwy pasywacji (konwersji) znajduje się pod presją z powodu jego ograniczenia w nowych pojazdach przez dyrektywę ELV i zakaz stosowania w sprzętach elektrycznych i elektronicznych nałożonego przez dyrektywę RoHS, patrzeć 4.9.6.

## **Materialy Źródłowe**

Projekt badawczy niemieckiego Ministerstwa Nauki i Technologii „zastępowanie Chromu VI w pasywacji cynku” Foerderkennzeichen 01ZH9414/7

[98, EC, 2003], [99, EC, 2000]

[http://www.faradaytechnology.com/tech-briefs/Cr\(III\)%20Electroplating%20TECH%20Brief.pdf](http://www.faradaytechnology.com/tech-briefs/Cr(III)%20Electroplating%20TECH%20Brief.pdf)

## **6.4 Galwanizacja aluminium i stopem aluminium z elektrolitów organicznych**

### **Opis**

Możliwość galwanizacji stali aluminium na skalę produkcji jest atrakcyjne, ze względu na wysoką odporność na korozję, jaką daje taki system. Pozwoliłoby to również zastąpić bardziej toksyczne metale, takie jak kadm, cynk i nikiel, jak również chrom stosowany w pasywacji cynku, itp.

Jednakże, galwanizacja elementów stalowych z roztworu wodnego czystym aluminium jest niemożliwa.

Problemem, który nie został rozwiązany na skalę przemysłową, jest nałożenie równej warstwy czystego aluminium na element obrabiany, bez obciążania go termicznie. Ze względu na ujemne napięcie  $-1.7\text{ V}$  dla aluminium w serii elektromotorycznych elementów, depozycja elektrochemicznego roztworu wodnego jest niemożliwa do wykorzystania w zakładzie galwanicznym.

Technologia galwanizacji z rozpuszczalników niewodnych była opisywana przez wiele lat na skalę laboratoryjną i pilotażową. Obecnie została ona opracowana na skalę przemysłową po raz pierwszy dla galwanizowania aluminium i stopów aluminiowo-magnezowych, jako pierwsze w Niemczech. To pokazuje, że technologia ta jest ekonomicznie wykonalna.

Wybudowany został zakład produkcyjny posiadający 3 m<sup>3</sup> zbiornik procesowy, który może pomieścić elementy do obróbki do 1500 x 600 mm. Przy pracy na trzy zmiany maksymalnie 30 platform może być obrabionych dziennie, co odpowiada zdolności średniej wielkości jednostki galwanizacyjnej.

Po konwencjonalnej obróbce wstępnej (odtłuszczenie, wytrawianie) elementy obrabiane są suszone przy pomocy wysokowrzących estrów. Ze względu na wysoką reaktywność elektrolitów z powietrzem i wodą, etap procesu musi zachodzić w zakładzie całkowicie zamkniętym. Osadzarka jest umieszczana w pojemniku procesowym za pośrednictwem śluzy powietrznej

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Zastąpienie bardziej toksycznych metali takich jak kadm, cynk i nikiel przez aluminium. Brak oporu poza elektrolitem, płukaniem lub jakimikolwiek ściekami i odpadami.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Ze względu na wysoką reaktywność elektrolitów, galwanizacyjna część zakładu musi być idealnie zamkniętym systemem.

Emisje do wody, powietrza i/lub odpady mogą być:

- ściekami z konwencjonalnego odtłuszczenia i wytrawiania
- toulaniem ze śluzy powietrznej oraz źródeł rozproszonych
- odpadami takimi jak zużyte elektrolity.

Stosowany roztwór procesowy jest trudny w obsłudze i jest obsługiwany poza miejscem, gdzie jakiegokolwiek związane z tym emisje toluenu, itd., mogą się pojawić.

### **Dane operacyjne**

Jako elektrolit stosuje się związek kompleksowy aluminiowo-akrylowy rozpuszczony w toluenie. Anody składają się z super-czystego aluminium lub stopu aluminiowo-magnezowego. Obecna wydajność wynosi prawie 100 %, a szybkość osadzania wynosi około 10  $\mu\text{m}$  na godzinę. Trwałość elektrolitów wynosi w przybliżeniu sześć miesięcy. Obecnie, powleka się głównie stalowe części, takie jak śruby, nakrętki, sprężyny, itd., dla przemysłu motoryzacyjnego.

Gospodarowanie elektrolitami łatwopalnymi i wybuchowymi wymaga zupełnie nowych środków ostrożności, które znacznie wykraczają poza normy standardowego zakładu galwanizacyjnego.

### **Ekonomia**

Brak danych

### **Cel wdrożenia**

Wysoka odporność na korozję oferowana przez powłoki aluminiowe. Zastąpienie bardziej toksycznych metali aluminium.

### **Przykładowe zakłady**

Patrz Materiały Źródłowe.

### **Materiały Źródłowe**

Projekty finansowane przez niemieckie Federalne Ministerstwo Nauki i Technologii "Rozwój i badanie technologii małodopadowej dla elektro depozycji aluminiowych powłok na wszystkich materiałach bazowych mających techniczne znaczenie" (Sedec Galvano Aluminium KG; FKZ 01ZH 0326 i FKZ 01ZH8501) oraz projekt UBA: "Rozwój i powiększanie przyjaznych środowisku procesów galwanizacyjnych osadzania na częściach metalowych warstw aluminium o wysokiej czystości" (Aluminal Oberflächentechnik GmbH; FKZ 30441-5/41). [104, UBA, 2003]

## **6.5 Tablice obwodu drukowanego**

### **6.5.1 Laser direct imaging**

Mogą pojawić się poważne problemy z nieuporządkowaniem lub zakłóceniami w produkcji obrazu głównego lub warstw wewnętrznych lub zewnętrznych, powodując problemy z rozkładem otworów. Laser direct imaging jest stosowany przy produkcji obrazu głównego, ale technika ta jest zbyt wolna dla dużej produkcji. Jest ona głównie stosowana do produkcji prototypów i mniejszych serii.

Laser Direct Imaging jest również opracowywany dla obrazowania maski lutowniczej, ale obrazowane laserowo maski do lutowania nie są obecnie dostępne (w połowie roku 2004).

### **Korzyści dla środowiska**

Proces przetwarzania obrazu nie wymaga żadnych taśm filmowych.

Brak rozwijających się mediów i procesów płukania z filmów diazo i srebrno-halogenkowych  
Bardziej precyzyjne obrazowanie i mniej odrzutów przy lepszym wykorzystaniu materiału.

### **Materiały Źródłowe**

[122, UBA, 2003] [159, TWG, 2004]

## **6.5.2 Wysoka gęstość połączeń (HDI)**

### **Opis**

Technologia HDI osiąga większą gęstość upakowania elektronicznych podzespołów. Gęsty obraz główny jest osiągany dzięki użyciu nowych typów generacji otworów, dających mniejsze średnice otworów i mniejszą szerokość ścieżki.

Mniejsze otwory mogą być generowane za pomocą laseru, plazmy lub foto-procesów. Prace projektowe rozpoczęto na początku lat 1990, ale nie zostały one jeszcze zakończone.

### **Korzyści dla środowiska**

Mniejsze podzespoły wymagające mniej materiału.

### **Materiały Źródłowe**

[122, UBA, 2003]

## **6.5.3 Podzespół bierny wbudowany**

### **Opis**

Podzespół bierny wbudowany to technologia, która umożliwia produkcję mniejszych płytek o większej funkcjonalności oraz ulepszonej wydajności przy wysokich częstotliwościach. Główną zasadą jest usuwanie oddzielnych rezystorów i kondensatorów z powierzchni i wbudowywanie ich wewnątrz płytki drukowanej.

Istnieje kilka różnych dostępnych technologii wbudowywania podzespołów biernych, od materiałów typu cienkiego laminatu, do różnych rodzajów pasty".

### **Materiały Źródłowe**

[159, TWG, 2004]



## 7 UWAGI KOŃCOWE

### 7.1 Czas pracy

Pierwsze spotkanie plenarne TWG odbyło się w kwietniu 2002. Pierwszy projekt został wysłany do konsultacji w sierpniu 2003 roku. Uwagi zostały ocenione i załączone do dokumentu, a drugi projekt, łącznie z propozycjami ukończenia BAT, został wysłany w kwietniu 2004r. Końcowe spotkanie plenarne TWG miało miejsce we wrześniu 2004r. Po spotkaniu końcowym, zostały udostępnione dodatkowe dane dotyczące emisji do wody i powietrza związane z BAT. Miały miejsce również krótkie konsultacje dotyczące części zmodyfikowanych odnoszących się do zakończenia BAT oraz w sprawie uwag końcowych i streszczenia.

### 7.2 Źródła informacji

Wiele dokumentów zostało przekazanych przez państwa członkowskie i przemysł oraz ponad 160 źródeł informacji było w sumie wykorzystanych. Dokumenty dotyczące BAT uzyskane od przemysłu i z Niemiec mogą być uznawane za podstawę rozdziału pierwszego zawierającego techniki, jakie należy wziąć pod uwagę przy określaniu BAT (rozdział 4). Zostały one uzupełnione wskazówkami dotyczącymi BAT oraz dobrych praktyk w ochronie środowiska z Francji, Hiszpanii, Belgii, Holandii i Wielkiej Brytanii. Cenne informacje na temat zużycia wody, oczyszczania ścieków i emisji oraz innych szczególnych technik oraz ich wdrażania w przykładowych zakładach przemysłowych były udostępnione przez Francję i Włochy. Stowarzyszenia branżowe dostarczyły ważnych informacji na temat konkretnych obszarów i technik. Niemcy dostarczyły wyniki badań instalacji stosujących wiele najlepszych technik. Inne kraje udzieliły szczegółów na temat konkretnych technik, a Wielka Brytania (jako lider grupy zadaniowej projektu OECD) dostarczyła nowych danych na temat toksyczności PFOS (sulfoniany perfluorooktylu). Z pośród nowych państw członkowskich, Czechy i Węgry udostępniły członków TWG i udzieliły informacji na temat konkretnych zagadnień. Wizytacje zostały przeprowadzone w Wielkiej Brytanii, Hiszpanii, Francji i Belgii. W trakcie realizacji projektu miała miejsce ogólnie dobra i otwarta komunikacja z ekspertami z przemysłu i organów regulacyjnych. Podczas serii konsultacji eksperci udzielili konkretnych informacji zwrotnych na temat stosowania i wdrażania technik i dodatkowych danych operacyjnych.

Brakowało danych ilościowych dla sfinalizowania BAT w niektórych obszarach. Mało było również danych (z odnotowanymi wyjątkami) dotyczących zużycia i emisji w krajach członkowskich. Tematy te są omawiane poniżej w Rekomendacjach dotyczących przysłej pracy.

Jakości danych w tym dokumencie brakuje spójności i kompletności, co powoduje, że trudno jest wyciągnąć wnioski: na przykład, poziomy zużycia i emisji wspomniane w Rozdziale 3 oraz 4 mają zakres od danych pochodzących z badań dotyczących konkretnych procesów w UE-15, do danych obejmujących kilka przykładowych zakładów lub konkretnych danych dotyczących konkretnych zakładów. Ważne dane dotyczące procesu, takie jak rodzaj lub wydajność procesu, były często pomijane, a dane pochodzące z badań niekompletne. Najbardziej przydatnymi parametrami mierzenia i porównywania technik przy uzyskiwaniu BAT dla tego sektora jest zużycie lub emisje na m<sup>2</sup>. Jednakże, mimo że przemysł zajmuje się obróbką powierzchni, istnieje mało dostępnych danych dotyczących wydajności powierzchni dla procesów w instalacji. Jest to spowodowane trudnościami w obliczaniu powierzchni kształtów złożonych obrabianych części, a także różnorodnością części obrabianych w wielu instalacjach. Jednostki z czasem używane lub emitowane (np. na godzinę), na kilogram użytego metalu (metal zdeponowanego, nie substratu), lub tonę przepustowości substratu, są również istotne, gdy podane, ale również wymagają danych kwalifikacyjnych.

Wszelkie udostępnione dane zazwyczaj odnoszą się do linii lub instalacji technologicznych, a nie do indywidualnych technik na liniach technologicznych. Brak szczegółowych danych dla poszczególnych procesów oznacza, że tam gdzie zostały podane wartości zużycia wody i efektywność materiałów procesowych, są one powiązane z kombinacjami BAT. Poziomy emisji do powietrza i wody są również związane z kombinacjami poszczególnych BAT.

Rozwój procesu w przemyśle jest głównie kierowany przez dostawców chemii procesowej oraz sprzętu, ponieważ przemysł składa się w dużej części z małych i średnich przedsiębiorstw. Jednakże, z wyjątkiem indywidualnych ekspertów i firm (zwłaszcza w dziedzinie chromowania), dostawcy nie przyczynili się do wymiany informacji. To ograniczyło dostęp do informacji na temat niektórych procesów oraz najnowszych odkryć, zwłaszcza w wypadku wymiany na mniej toksyczne chemikalia i procesy, różnych rodzajów sprzętu (takich, jak do wstrząsania roztworów procesowych, zwłaszcza zasysaczy), systemów chłodzenia i grzania dla procesów i budynków oraz uzdatniania wody przed użyciem lub ponownym użyciem.

Miała miejsce znacząca wymiana zdań oraz walidacja dotycząca zastąpienia w elektropalierowaniu chromu sześciowartościowego przez chrom trójwartościowy. Jednakże, dane dotyczące opcji zamiany dla pasywacji chromem sześciowartościowym były ograniczone do kilku przedsiębiorców. Nie uzyskano żadnych danych z projektu Ecochrome UE, który zajmuje się problemami powiązаныmi z elektroplatingiem chromem VI, mimo że nawiązanych zostało kilka kontaktów.

Nie otrzymano również żadnych informacji na temat anodyzacji aluminium jako cewki na dużą skalę, mimo że istnieją dowody wysokiej przepustowości, zwłaszcza w produkcji płytek dla przemysłu poligraficznego.

W czasie sprawdzania informacji dostarczonych przez członków TWG bardzo mało publicznie dostępnych danych można było znaleźć w Europie. Informacje zostały potwierdzone poprzez bezpośredni kontakt ze źródłem informacji, indywidualnymi ekspertami lub firmami, bądź dzięki danym otrzymanym głównie z USA.

### **7.3 Osiągnięty stopień porozumienia**

Na spotkaniu inauguracyjnym TWG, omawiano 30m<sup>3</sup> próg dla sektora oraz dla celów wymiany informacji zgodzono się, że była to suma objętości wszystkich zbiorników procesowych w instalacji. Obejmowało to spraye, mimo że opinie dotyczące włączenia czynności odtłuszczania były różne. Jednakże, zgodzono się, że interpretacja tego progu jest ważniejsza dla ustalenia, czy instalacja potrzebuje zezwolenia, niż ustalania, które procesy powinny być uwzględnione w dokumencie. Dlatego też, dokument obejmuje procesy, które mogą wystąpić w dowolnej skali, ponieważ objętości jakichkolwiek zbiorników procesowych spełniających warunek „elektrolityczne lub chemiczne” są do siebie dodawane (patrz Załącznik I Dyrektywy IPPC).

Ogólny poziom konsensusu był dobry. Wnioski z pracy zostały uzgodnione na końcowym spotkaniu TWG we wrześniu 2004 i osiągnięte zostało pełne porozumienie we wszystkich wnioskach związanych z BAT, nie zarejestrowano też żadnych podzielonych opinii.

### **7.4 Zalecenia dotyczące przyszłej pracy**

Wymiana informacji i jej wynik, tj. niniejszy dokument, stanowią ważny krok naprzód w osiągnięciu zintegrowanego zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń pochodzących z obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych. Jednakże, w niektórych tematach, lepsze informacje pozwoliłyby na wyciągnięcie bardziej dokładnych, i przez to, bardziej pomocnych wniosków związanych z BAT.

Niektóre kwestie zostały określone w Sekcji 7.2, i są przedstawione poniżej, razem z innymi kwestiami wskazanymi podczas wymiany informacji.

## **Aktualne informacje na temat rozwiązań technologicznych i rozwoju techniki**

- PFOS jest nowo zidentyfikowanym stwarzającym problemy zanieczyszczeniem i prawdopodobnie będzie kontrolowany w całej UE i na świecie. Jest powszechnie stosowane jako piany tłumiąca i surfaktant, zwłaszcza w zapobieganiu powstawania mgły w galwanizacji sześciowartościowym chromem i alkalicznym cynkiem bez zawartości cyjanku, jak również poprawie jakości innych procesów. Należy zgromadzić dane dotyczące skuteczności opcji w praktycznej eksploatacji, jak również na temat użycia PFOS i poziomów emisji
- pasywacja chromu sześciowartościowego (Cr(VI)) na galwanicznej warstwie cynku jest jednym z najczęściej stosowanych obróbek. Jednakże, ilość Cr(VI) pozostawiana na powierzchni części dla dóbr przemysłu motoryzacyjnego, elektronicznego i elektrycznego jest obecnie kontrolowana przez dwie dyrektywy. Dostępne dane wykazały, że obecne alternatywy miały oddziaływanie na środowisko, takie jak toksyczność i/lub większe wymagania energetyczne, więc TWG doszło do wniosku, że żadne BAT nie mogły być osiągnięte względem tych alternatyw. Wymagane są informacje dotyczące nowych opcji i związane z nimi zużycia i poziomów emisji
- należy zgromadzić dane dotyczące projektu Ecochrome UE.

## **Dane ilościowe dotyczące osiągniętych korzyści dla środowiska, ekonomii i oddziaływania na środowisko**

- Przemysł i państwa członkowskie powinny gromadzić i wymieniać dane z tych dziedzin na temat opisanych technik, zwłaszcza systemów chłodzenia i wykorzystania/ ponownego wykorzystania wody. Przy technikach ogrzewania, również są potrzebne pełne dane operacyjne na temat wszelkich opcji (patrz rozdział 4). Umożliwiłoby to zakwalifikowanie bardziej szczegółowych i pomocnych BAT oraz wyciągnięcie wniosków, takich jak, czy BAT ma zastosowanie w nowych lub istniejących przedsiębiorstwach. Gromadzenie danych tego typu może wymagać projektu obejmującego więcej niż jedno państwo członkowskie (prawdopodobnie zorganizowane jako „Klub”, patrz „przekazanie do dalszych prac” poniżej).

## **Dane dotyczące zużycia ilościowego i emisji**

Przemysł i państwa członkowskie muszą zgromadzić więcej informacji odnoszących się do technik związanych ze zużyciem i emisją (takich jak opisane w załączniku 8.5). Istniejące dane pokazują, że niektóre procesy są stosunkowo nieefektywne. Ujednolicone porównywalne zestawy danych, zwłaszcza dotyczące danych źródłowych, powinny być gromadzone w więcej niż jednej instalacji stosującej daną technikę, aby określić poziomy operacyjne związane z poszczególnymi BAT, jak również z grupami BAT, które są klarowne. I znowu, może to wymagać projektu obejmującego więcej niż jedno państwo członkowskie (prawdopodobnie zorganizowane jako „klub”, patrz „przekazanie do dalszych prac” poniżej), co pozwoliłoby ustalić poziomy zużycia i emisji związane z BAT, jak również uzyskać lepsze informacje na temat efektywności poszczególnych procesów.

## **Oprogramowanie do optymalizacji procesów**

Został zgłoszony co najmniej jeden pakiet oprogramowania do optymalizacji procesu, który wykorzystuje standardowe formuły, i gdzie większość parametrów może się zmieniać. Inne takie pakiety powinny być zidentyfikowane. Takie oprogramowanie pozwala operatorom na stwarzanie symulacji zakresu BAT przed przystąpieniem do zobowiązań finansowych, a istnieje zapotrzebowanie na takie oprogramowanie w innych językach niż angielski oraz obejmujące szereg działań i scenariuszy.

## **Aktualizacja dotycząca postępu i stosowania nowych procesów i technik**

Należy zgromadzić dane na temat stosowania i powodzenia technik określonych w rozdziale 6. Następnie, może nastąpić wymiana informacji w sprawie BAT oraz warunków, w jakich techniki stają się technicznie i ekonomicznie opłacalne.

### **Inne zalecenia**

Będąc poza zakresem tego dokumentu, następujące zalecenia powstały w wyniku wymiany informacji i mogłyby pomóc przemysłowi w realizacji BAT, jak również w zwiększeniu jego ogólnej trwałości. Zaleca się państwu członkowskiemu, organom regulacyjnym i przemysłowi stosowanie tych inicjatyw

- **strategia dla celów ochrony środowiska oraz badania i rozwój sektora**

Sektor obróbki powierzchniowej służy wielu różnym przemysłom i nie jest jednomyślny w kształtowaniu świadomości i pozyskiwaniu środków finansowych na badania, rozwój i inne projekty. Większość przedsiębiorców w tym sektorze to MŚP, a badania i rozwój są w dużym stopniu przeprowadzane przez dostawców. W USA, aby rozwiązać ten problem, grupa robocza reprezentująca operatorów, dostawców, profesjonalistów z branży oraz organ regulacyjny, stworzyła dwa strategiczne dokumenty. Równoległe dokumenty mogą być łatwo opracowane w Europie, co wpłynęłoby korzystnie na wprowadzenie BAT poprzez dostarczenie danych dla przyszłych projektów tego dokumentu oraz wsparcia ogólnego postępu w stronę zrównoważonego rozwoju, takich jak:

- strategiczne cele środowiskowe dla sektora. Krótka lista konkretnych celów środowiskowych (w Stanach Zjednoczonych zostało zidentyfikowanych siedem), mogłaby stanowić podsumowanie korzyści środowiskowych, jakie może osiągnąć sektor jako całość poprzez stosowanie najlepszych dostępnych technik BAT, łącznie z priorytetami i ramami czasowymi w których mogą być one osiągnięte
- branżowa lista priorytetów badawczych. Lista priorytetów badawczych WE dla sektora, która jest publicznie dostępna w celach informacyjnych dla uniwersytetów, ośrodków badawczych, innych programów badawczych, itp. To powinno wskazać luki w wiedzy w tym dokumencie

- **przekazanie do dalszych prac**

W Europie, kilka spółdzielni lub „klubów” już wspomaga MŚP w osiąganiu celów związanych z ochroną środowiska. Ten rodzaj „klubowego” podejścia może być wykorzystany w celu wykonania dalszej określonej pracy:

- w Wielkiej Brytanii i Holandii, działania „klubowe” zostały zorganizowane tak, aby umożliwić MŚP uzyskać wzajemne korzyści, takie jak dzielenie kosztów doradztwa w zakresie pozwoleń i regulacji dotyczących ochrony środowiska. W obu przypadkach udało się to przy współpracy z organami regulacyjnymi, które również odniosły korzyści w formie znacznej oszczędności czasu.
- we Włoszech, ECOMETAL jest stowarzyszeniem non-profit mającym na celu ukierunkowanie całego sektora wykańczania metali w stronę zrównoważonego rozwoju. Te rodzaje działania mogą być wykorzystywane w celu przekazywania niektórych z propozycji tutaj.

- **przyspieszenie przywrócenia rentowności osób postronnych**

Mimo, że jest poza zakresem tego dokumentu, przywrócenie i dysponowanie rentownością musi być stosowany w wielu przypadkach. Fragmentaryczny charakter działalności prowadzi do usuwania odpadów, jako niebezpieczne, ponieważ ilości są poniżej ekonomicznego odzysku. Rodzaje odpadów, ich ilość i lokalizacje muszą być zidentyfikowane, tak aby mogły być odzyskane w większych ilościach. Taki rozwój sytuacji również nadaje się do podejścia „klubowego”. Udział mógłby pomóc w kwestiach regulacyjnych, takich jak transgraniczny transport odpadów, uznanie działań na rzecz odzysku i unieszkodliwiania odpadów.

- **opracowanie koncepcji nieskończonego recyklingu**

Włoskie stowarzyszenie non-profit ECOMETAL rozpoczęło projekt etykietowania towarów "nieskończenie odnawialne". Celem projektu jest:

- aktualizacja wiedzy na temat recyklingu wyrobów z metali
- badania alternatywnych procesów, które są w stanie zwiększyć odsetek metali które są odzyskiwane
- potwierdzić to, że metalowe części nadają się do recyklingu przez wytwórców, producentów oraz konsumentów.

Wyjściem przeznaczone dla dwóch pierwszych zadań jest opracowanie protokołów ustalenia cech, które zarówno bazy i powierzchnie metalowe, muszą spełniać, aby nadawać się do recyklingu za pomocą prostych, ekonomicznych i niezawodnych technik.

- **rozwój standardów opartych na wynikach w celu zwiększenia akceptacji nowych technik**

Barierę dla przyjęcia przez klientów sektora technik i procesów zastępczych został zidentyfikowany w trakcie tej wymiany informacji: umowy do obróbki powierzchni regularnie określają proces. Określanie procesu ogranicza wykorzystanie procesu zastępczego, który wykorzystuje mniej toksyczne materiały, oraz/lub ma inne korzyści dla środowiska, takie jak niższe zużycie energii. W rzeczywistości wymagania odnoszą się do wyników, takich jak odporność na korozję, kolor i twardość, itp. Istnieją pewne programy rozwoju standardów opierających się na wynikach, ale muszą być one kontynuowane i w towarzystwie rozwoju pakietów szkoleniowych dla przedsiębiorców i klientów, w celu zwiększenia przyjęcia tych standardów.

## **7.5 Proponowane tematy przyszłych projektów badawczo-rozwojowych**

### **Bezprądowy nikiel i miedź**

Bezprądowe rozwiązania procesowe mają bardzo ograniczoną żywotność, w przeciwieństwie do rozwiązań galwanicznych. Jest to opisane przez liczbę razy zastosowania danej ilości metalu w roztworze (obroty metali, MTO). MTO wynosi zwykle 6 - 8 razy lub mniej, w zależności od wymaganej jakości. Proces bezprądowy jest również ze swej natury mniej stabilny niż roztwory elektrolityczne, przy większej ilości roztworu odrzuconego ze względu na problemy. W wielu przypadkach, roztwory są odrzucane jako odpady niebezpieczne, podczas gdy zawierają znaczne ilości metali. Badania powinny być przeprowadzane w celu:

- przedłużenia żywotności kąpieli w zakresie MTO
- rozwoju technik do recyklingu lub ponownego wykorzystania roztworów
- poprawy opcji odzyskiwania dla metalu ze zużytych kąpeli.

### **Techniki i sprzęt w modulowaniu prądu**

Techniki galwanizacyjne wykorzystujące prąd modulowany są wykorzystywane w zastosowaniach wysoce precyzyjnych, takich jak płytki obwodów drukowanych. Opisana jest nowa technika, będąca w fazie testów przedprodukcyjnych dla powlekania twardym chromem korzystając z roztworu trójwartościowego chromu. Podczas gdy szacuje się, że koszty wyposażenia są podwójne, technika upraszcza wymagania chemiczne i znacznie ogranicza zużycie energii i chemikaliów. Istnieje potrzeba dalszych badań technik z wykorzystaniem prądu modulowanego, jako że koszt sprzętu spadł w ujęciu realnym, ze względu na zwiększone zastosowanie w produkcji PCB.

### **Nowe techniki pomiaru powierzchni i czynniki przepustowości**

Jak wspomniano powyżej, chociaż przemysł zajmuje się obróbką powierzchni, zwykle powierzchni składnika nie jest poznana. Przemysł mógłby poprawić kontrolę surowców i energii, jak również poprawa jakości powierzchni, a przez to wydajność procesu, mogą być łatwo zmierzone. Potrzebne są metody, które są dostępne i tanie w eksploatacji, zarówno fizyczne, fizyko-chemiczne, jak i oprogramowanie, które pomagają w obliczeniach. Metody muszą również ustalić relacje pomiędzy powierzchnią i innymi czynnikami wydajności, takimi jak waga zastosowanego materiału anody, waga przepustowości substratu, itd.

### **Poprawa efektywności procesów**

Dostarczone dane wykazały słabą wydajność niektórych procesów (patrz rozdział 3). Konieczne są badania w celu poprawy efektywności procesu lub określenia odpowiednich substytutów.

WE inicjuje i wspiera, w ramach swoich programów badań naukowych, szereg projektów zajmujących się czystymi technologiami, nowymi technologiami obróbki i recyklingu ścieków oraz strategiami zarządzania. Projekty te będą mogły wnieść pozytywny wkład do przyszłego przeglądu dokumentów. Czytelnicy są proszeni o informowanie Europejskiego Biura IPPC o wszelkich wynikach badań, które odnoszą się do zakresu niniejszego dokumentu (patrz również przedmowa do niniejszego dokumentu).

### **Zamienniki dla pasywacji za pomocą chromu sześciowartościowego**

Stosowanie sześciowartościowego chromu z pasywacji obecnego w głównych grupach produktów jest ograniczone lub zakazane przez dwie dyrektywy (mające zastosowanie do pojazdów wycofanych z eksploatacji oraz zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego). TWG nie było w stanie zidentyfikować substytutów będących BAT, więc dalsza praca jest potrzebna w tej dziedzinie, zarówno w celu identyfikacji substytutów sześciowartościowej pasywacji, które mają mniejszy wpływ na środowisko lub do identyfikacji systemów obróbki powierzchni, które mogą być stosowane zamiast systemów wymagających pasywacji.



## ŹRÓDŁA

- 1 EC (1996). "Dyrektywa Rady 96/61/WE z dnia 24 września 1996 r. dotycząca zintegrowanego zapobieganiu zanieczyszczeniom i ich kontroli ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich (Dz. U.), L257 vol. 39, s. 15.
- 2 EC (2000). "Decyzja Komisji z dnia 17 lipca 2000 r. w sprawie wprowadzenia Europejskiego rejestru emisji zanieczyszczeń (EPER) zgodnie z Artykułem 15 dyrektywy Rady 96/61/WE dotyczącej zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli C (2000) 2004 ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 192.
- 3 CETS (2002). "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik dla obróbki powierzchniowej tworzyw sztucznych i metali przy użyciu procesu elektrolitycznego lub chemicznego ", CETS.
- 4 Cramb, AW "Krótka historia metali", Mellon University Carnegie, <http://neon.mems.cmu.edu/cramb/Processing/history.html>.
- 5 Hook, P. and Heimlich, J. E. (2003). "A History of Packaging", Ohio State University, <http://ohioline.osu.edu/cd-fact/0133.html>.
- 6 IHOBE (1997). "Recubrimientos Electroliticos", Gobierno Vasco.
- 8 Nordic-Council (2002). "DEA pomocy w identyfikacji BAT w przemyśle obróbki powierzchniowej powierzchni nieorganicznych", TemaNord, Nordycka Rada Ministrów, TemaNord 2002:525.
- 9 ESTAL (2002). "Prezentacja ESTAL" ESTAL, Sewilla.
- 11 Tempany, P. (2002). " inauguracja raportu ze spotkania STM TWG " inauguracja spotkania STM TWG Sewilla.
- 12 PARCOM (1992). "Zalecenie PARCOM 92 / 4 w sprawie ograniczenia emisji z przemysłu galwanicznego ", PARCOM, 92 / 4.
- 13 UNEP; MAP i RAC / CP (2002). "Alternatywy do zapobiegania zanieczyszczeniom w przemyśle obróbki powierzchniowej ", RAC / CP (Regionalne Centrum Aktywności Czystszej Produkcji Śródziemnomorskiego Planu Działania), UNEP, WAP, Ministerstwo Środowiska Hiszpanii, Rząd Katalonii Ministerstwo Środowiska,.
- 16 RIZA (1999). "Najlepsze praktyki w zakresie bezpieczeństwa w celu zapobiegania ryzyku nieplanowanej emisji", RIZA.
- 18 Tempany, P. (2002). "Sprawozdania z wizytacji Misja 1 UK", EIPPCB, DG-JRC, EC.
- 19 Eurofer (2003). "Projekt Dokumentu referencyjnego dotyczącego najlepszych dostępnych technik dla ciągłego, elektrolitycznego galwanizowania stali", Eurofer.

- 20 VITO (1998). "Beste Beschikbare Technieken voor het Elektrolytisch behandelen, chemisch behandelen en ontvetten", VITO.
- 21 Agences de l'Eau de France; SITS; SATS; CETIM and Ministère de L'Amenagement du Territoire et de l'Environnement (2002). "Obróbka Powierzchniowa Oczyszczanie ścieków", Agence de l'Eau Rhone-Mediterranée-Corse, 2-9506252-3-1 (EN), 2-9506252-2-3 (FR).
- 22 Fraunhofer (2002). "Kompleksowe badania wstępne i wnioski dotyczące metod strategii zmniejszania ryzyka EDTA ", Fraunhofer ISI i Fraunhofer IME, UBA.
- 23 EIPPCB (2002). "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w zakresie emisji ze składowania", EIPPCB, EC.
- 24 UBA-Austria (2001). "Stan techniki dla produkcji kwasu azotowego w odniesieniu do dyrektywy IPPC ", UBA-Austria.
- 26 Envirowise (2003). " narzędzie do optymalizacji wydajności zakładu galwanizacyjnego", DEFRA, <http://www.envirowise.gov.uk/envirowisev3.nsf/Key/CROD4TGK79?OpenDocument>
- 28 DG-RTD, E. (2002). "Warsztaty UE w sprawie zapobiegania powstawaniu odpadów i kwestii chromu w ściekach przemysłowych "Warsztat UE dotyczące zapobiegania powstawaniu odpadów i kwestii chromu w ściekach przemysłowych, Lulea, Szwecja.
- 29 EA (2001-3). "IPPC: Tymczasowe wytyczne dla obróbki powierzchni metali lub tworzyw sztucznych - metodami chemicznymi lub elektrolitycznymi oznacza, Projekt ", Agencja Ochrony Środowiska dla Anglii i Walii, SEPA, NIESH.
- 30 EC (2003). "Dyrektywa Rady 2003/53/WE z dnia 18 czerwca 2003 r. poprawiająca 26 raz dyrektywę Rady 76/769/EWG w sprawie ograniczeń obrotu i stosowania niektórych substancji i preparatów (Nonylofenolu, nonylofenolu etoksylowanego oraz cementu) ", Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej (Dz.U.), s. 4.
- 31 Biowise (2001). "Biologiczne rozwiązanie dla tańszego czyszczenia metalu", Ministerstwo Handlu i Przemysłu , Studium przypadku 6.
- 34 Brett, P. C. (2002). "Procesy elektrolityczne ", IUPAC, komunikacja osobista.
- 35 Columbia (2002). "Elektroliza", Elektroniczna Encyklopedia Columbia 6 Edycja
- 36 IUPAC (1997). "Kompendium Technologii Chemicznej: Rekomendacje IUPAC, 2-ga edycja 1997", IUPAC, ISBN 0865426848.
- 38 Ullmann (2002/3). "Encyklopedia Chemii Przemysłowej Ullmana, 6 edycja, 2001 wydanie elektroniczne ".
- 39 (1993). "Dictionary of Science", Penguin, 0-14-051262-4.
- 41 (2003). "Gold facts", Fine Things, [www.finethingsjewelry.com](http://www.finethingsjewelry.com).
- 42 SEA (2001). "Kodeks Dobrych Praktyk bezpieczeństwa dla przemysłu Wykończenie powierzchni", Stowarzyszenie Inżynierii Powierzchni, Agencja Ochrony Środowiska, SEPA, HSE.

- 43 SEA (2001). "Chromu trójwartościowy dla bezpieczniejszego miejsca pracy i środowiska", SEA.
- 44 France, T. (2003). "Wypadki", francuska narodowa techniczna grupa robocza w IPPC zajmująca się obróbką powierzchni metali i tworzyw sztucznych.
- 45 France, T. (2003). "Anodowanie aluminium".
- 46 France, T. (2003). "Rozwiązań Czyszczenia i odtłuszczenia przy pomocy wirówki".
- 47 France, T. (2003). "Chemiczny przemiał".
- 48 France, T. (2003). "Chromowanie w zamkniętej pętli".
- 49 France, T. (2003). "Odzysk miedzi przez elektro osadzanie".
- 51 France, T. (2003). "Poziomy emisji".
- 53 France, T. (2003). "Systemy odzyskiwania aluminium z anodowania".
- 55 France, T. (2003). "Odzysk niklu metodą odwróconej osmozy".
- 56 France, T. (2003). "Samokontrola".
- 57 France, T. (2003). "Statyczny separator do czynności odtłuszczenia".
- 58 France, T. (2003). "Francuskie przepisy dla działalności obróbki powierzchni".
- 59 France, T. (2003). "Ultrafiltracja roztworów do odtłuszczenia".
- 60 Hemsley, D.(2003)." Regulacje PPC i ich wpływ na chemiczną inżynierię procesu w zakładach galwanicznych "Transakcje z Instytutu obróbka metali (UK), 81(3), pp. 4.
- 61 EC (2002). "Definicja małych i średnich przedsiębiorstw (MŚP) ", Europejski Komisja, [http://europa.eu.int/comm/enterprise/consultations/sme\\_\\_](http://europa.eu.int/comm/enterprise/consultations/sme__).
- 62 France, T. (2003). "Systemów odzyskiwania aluminium przy Anodowaniu".
- 65 Atotech (2001). "Zintegrowane systemy pionowe do produkcji płytek drukowanych - Aurotech".
- 66 PPRC (2003). "Zbiorniki do chromowania i anodowania", Pacific Northwest Pollution Resource Center, [www.pprc.org/pprc/sbap/facts/chrome.html](http://www.pprc.org/pprc/sbap/facts/chrome.html).
- 67 IAMS (2003). "Podręcznik zapobiegania zanieczyszczeniom dla wykańczających metale", Institute of Advanced Manufacturing Sciences, Inc.
- 68 USEPA (2003). "Badania na rzecz przemysłu wykończeniowego metali" USEPA,

[www.epa.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/metal\\_finishing.htm](http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/metal_finishing.htm).

69 NCDPPEA (2003). "Przegląd Przemysłu Wykańczania Metalu", Północna Karolina Dział Zapobiegania Zanieczyszczeniom i Pomocy Środowiskowej [www.p2pays.org/ref/03/02454/overview.htm](http://www.p2pays.org/ref/03/02454/overview.htm).

70 Ellis, J. B. (2001). " Infiltracja / eksfiltracja ścieków i interakcje przepływu ścieków i jakości wód podziemnych "Interurba II, Lizbona, Portugalia.

71 BSTSA "wstępna obróbka metali".

73 BSTSA "Nikiel Bezprądowy".

74 BSTSA "Twardy chrom".

75 BSTSA "Metale Szlachetne".

76 BSTSA "lakierów do wykańczania Metal".

77 BSTSA "galwaniczne elementy tworzyw sztucznych".

78 BSTSA "cynkowanie".

80 INRS "Guide pratique de ventilation: Cuves de traitementsde surface", 2.

81 INRS (1998). "Ateliers de traitement de surface: Prévention des risques chimiques", ED 827.

82 Agences de l'Eau (1996). "Prevention des pollutions accidentelles dans les industries de la chimie, du traitement de surface, etc."

EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik dla przemysłowych systemów chłodzenia, EC.

86 EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w przemyśle przetwarzania metali żelaznych, EC.

87 EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w oczyszczaniu ścieków i spalin w sektorze Chemicznym", EC.

88 EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w zakresie ekonomii i przenoszenia zanieczyszczeń- Pomędzy elementami środowiska", EC.

89 EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w przemyśle przetwarzania odpadów, EC.

90 EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik obróbki powierzchniowej za pomocą rozpuszczalników ", EC.

- 91 EIPPCB "Dokument referencyjny w sprawie ogólnych zasad monitorowania" WE.
- 92 EC (1991). "Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie odpadów niebezpiecznych", Oficjalny Dziennik Wspólnot Europejskich L377.
- 93 EC (2000). "Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej polityki ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, L 327, s. 72.
- 94 EC (1999). "Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, 182.
- 95 EC (1986). "Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, L181.
- 96 EC (2003). "Dyrektywa 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 r. w sprawie sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, L37.
- 97 EC (1999). "Dyrektywa Rady 1999/13/WE z dnia 11 marca 1999 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych węgla w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w pewnych działaniach i instalacjach ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich (Dz.U.), L85.
- 98 EC (2003). "Dyrektywa 2002/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003 w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich (Dz.U.).
- 99 EC (2000). "Dyrektywa 2000/53/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 września 2000 r. w sprawie z eksploatacji pojazdów ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich (Dz.U.), L269.
- 100 EC (2000). "Lista odpadów niebezpiecznych: Decyzja Komisji (2000/532/WE) z dnia 3 maja 2000 r. zastępującej decyzję 94/3/WE ustanawiającą wykaz odpadów zgodnie z art 1 (a) Dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz Dziennika Urzędowego ...", Wspólnot Europejskich, L 226.
- 101 CEN (2000). "Ochrona przed korozją metali i stopów - do obróbki powierzchniowej, metalowych i innych powłok nieorganicznych - Terminologia: EN 12508", CEN, 0 580 34230 1.
- 103 EC (1991). "Dyrektywa Rady z dnia 18 marca 1991 r. zmieniająca dyrektywę 75/442/EWG w sprawie odpadów ", Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L78.
- 104 UBA (2003). "Niemiecki Projekt BREF: Obróbka powierzchni metalowych i niemetalowych przy użyciu procedów chemicznych i elektrochemicznych", UBA.
- 105 EC (1967). "Dyrektywa Rady 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, przepisów wykonawczych i administracyjnych odnoszących się do

klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych (z późniejszymi zmianami) ", Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej Wspólnot, P 196, 16/08/1967 s. 0001-0008.

106 NCMS (2003). "Ostatnie Alternatywy dla powłok chromianowych", Narodowe Centrum Produkcji przemysłowej w USA, <http://chromate.ncms.org/about.htm>.

108 NEWMOA (2003). "Trójwartościowy chrom zastępuje sześciowartościowy chrom w procesie galwanizacji, North East Waste Management Officials' Organisation.

109 DEFRA (2004). "Strategia redukcji ryzyka sulfonianu perfluoktanu oraz analiza wad i zalet i ocena zagrożeń dla środowiska - Etap 3 raport ", DEFRA,j454/PFOS RRS.

110 BEWT (2003). "Komórka Chemelec", BEWT, komunikacja osobista.

111 ACEA (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

112 Assogalvanica (2003). "Komentarze do STM BREF draft1".

113 Austria (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

114 Belgia (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

115 CETS (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

116 Czechy (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

118 ESTAL (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

119 Eurofer (2003). "Komentarze do STM BREF draft1".

120 Finlandia (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

121 Francja (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

122 UBA (2003). "Niemiecki Projekt BREF: Produkcja płytek drukowanych", ÜBA.

123 UBA (2004). "Niemieckie zakłady referencyjne", UBA Niemcy, komunikacja osobista.

124 Niemcy (2003). "Komentarze do STM BREF draft1".CETS (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

125 Irlandia (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

126 Holandia (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

127 Oekopol (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

128 Portugalia (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".

- 129 Hiszpania (2003). "Komentarze do STM BREF draft 1".
- 131 OSPAR (od 2002r.). "Wykaz substancji potencjalnie niebezpiecznych", OSPAR, 2002-17.
- 132 Sheasby, P.G i Pinner, R. (2002). "Obróbka powierzchniowa i wykańczanie aluminium i jego stopów 6-ta edycja Vol. 1 ", Finishising Publications Ltd., SG1 4BL Wielka Brytania, ASM International, Ohio 44073-0001 USA, ISBN 0904477231.
- 133 Hensel, K. B. (2002). "Elektropolerowanie, wykańczanie metali - przewodnik i katalog, Vol.100, 1A".
- 134 CEN/BSI (1997). "Elektropolerowanie", CEN, BSI, PN-EN 3769: 1997.
- 135 Swain, J. (1996). "Elektropolerowanie stali nierdzewnej dla przemysłu farmaceutycznego, spożywczego i napojów ", Surface World, May 1996.
- 136 Webber, J. i Nathan, S. (2000). "Proces z polerowaniem", Process Engineering, Kwiecień 2000 roku.
- 137 ISO/BSI (2000). "Elektropolerowanie", ISO, BSI i inne organizacje normalizacyjne, BS ISO 15739: 2000.
- 138 QUALANOD (1999). "Wymagania dotyczące znaku jakości dla anodowych powłok Kutego aluminium do celów architektonicznych ", Qualanod, wydanie: październik 1999.
- 139 Wikipedia (2004). "Płytki drukowane", Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Printed\\_circuit\\_board](http://en.wikipedia.org/wiki/Printed_circuit_board).
- 140 Atotech (2003). "Zintegrowane zakłady chromowania - Dynachrome".
- 142 EC (1996). "Dyrektywy Rady w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi, ze zmianami 2003/105/WE ", Dz.U.
- 143 EC (2001). "Decyzja Komisji 2455/2001/WE ustanawiająca wykaz priorytetowych substancji w środowisku wodnym ", Dz.U..
- 144 EC (1976). "Dyrektywa Rady z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do ograniczeń na 7/769/EEC obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych ", Dz.U., Dz.U. L 262 z 27.9.1976, s. 201. 145
- 145 LeCarre(2004). "Obliczanie powierzchni", Agence de l'Eau Seine Normandie, komunikacja personalna.
- 146 ZVO (2003). "Chromowanie dekoracyjne o wysokim połysku oraz chromowanie funkcjonalne", ZVO.

- 147 CETS (2004). "Techniczne argumenty chromowanie przy zastosowaniu trójwartościowych i sześciowartościowych elektrolitów", CETS.
- 148 HTMLA (2003). "Arkusze informacyjne: galwanizacja chromem trójwartościowym", Biuro materiałów niebezpiecznych i toksycznych, Zarząd Robót Publicznych, miasta Los Angeles, <http://es.epa.gov/techinfo/ca-htm/htmfact9.html>.
- 149 PPT (2004). "Zastępowanie sześciowartościowego chromu", <http://www.nam.org?PPT/autopanelpresentation.ppt>.
- 150 Rowan (2003). "Alternatywy dla chromowania", Rowan Technology Group, <http://www.rowantechnology.com/Tech-Info.htm>.
- 152 ESTAL (2004). "TWG ESTAL informacje dodatkowe", ESTAL, komunikacja personalna.
- 154 NMFRC (2004). "Technologie zapobiegania i kontroli zanieczyszczeń dla źródeł galwanizacji (NCMS-NAMF Blue Book)", National Metal Finishing Resource Centre, <http://www.nmfrc.org/bluebook/tocmain.htm>.
- 155 EIPPCB "Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik w nieżelaznym przemyśle metalowym", EC.
- 156 France, T. (2003). "Uzdatnianie wody".
- 157 ACEA (2004). "Komentarze do STM BREF draft 2".
- 158 Portugalia (2004). "Komentarze do STM BREF draft 2".
- 159 TWG (2004). "Komentarze do STM BREF draft 2".
- 160 ESTAL (2004). "Komentarze do STM BREF Draft 2".
- 161 Assogalvanica (2004). "Uwagi w sprawie STM Draft 2".
- 162 USEPA (2000). "Bliskie zerowych emisji przy wykańczaniu powierzchniowym", USEPA, EPA/625/R-99/008.
- 163 Gock i Schlmroszyk (2004). "Aufbereitung von Phosphatierschlämmen aus der Automobilindustrie", Stoffstrommanagement, pp. 895-899.
- 164 Wittel (2004). "Fosforanowanie", Chemetall GmbH, komunikacja personalna.
- 165 Tempany (2004). "Sprawozdanie końcowe ze spotkania TWG".
- 166 RIZA (2004). "Analiza oddziaływania na środowisko i wstępna kalkulacji kosztów ponownego wykorzystania wody procesowej w niklowaniu chemicznym", RIZA RIZA werkdoucnent nr. 2004.096x.



# SŁOWNICZEK

## Ogólny Słowniczek

### 1. Ogólne terminy, skróty, akronimy i substancje

TERMIN	ZNACZENIE
A	amper
ABS	każda klasa tworzyw sztucznych bazowana na kopolimerach akrylonitryl-butadien-styren
A/dm <sup>2</sup> , A/m <sup>2</sup>	amperów na decymetr kwadratowy, w amperów na metr kwadratowy. Miara gęstości prądu na elektrodzie.
AC	prąd zmienny
kwas	donor protonów. Substancja, mniej lub bardziej łatwo, wydziela protony wodoru w roztworze wodnym
ACGHI	Amerykańska Konferencja Rządowych Higienistów Przemysłowych. Organizacja ta generuje różnorodne standardy higieny / bezpieczeństwa w miejscu pracy w przemyśle
Osiągnięte korzyści dla środowiska (Patrz rozdział 4)	główny wpływ na środowisko (a) do podjęcia przez technikę (proces lub redukcję), w tym osiągnięte wartości emisji i efektywności Korzyści dla środowiska zastosowania techniki w porównaniu z innymi
poważny wpływ	negatywny wpływ na każdy żywy organizm, przy którym ciężkie objawy rozwijają się szybko i często ustępują po ustaniu kontaktu z substancją .
ostre zanieczyszczenia	zanieczyszczenia wynikające z rzadkich zdarzeń, zdarzeń nieplanowanych lub wypadków ( Patrz także: długotrwałe zanieczyszczenia )
toksyczność ostra	negatywne skutki wynikające z pojedynczej dawki lub jednej ekspozycji na substancję chemiczną; jakiegokolwiek trujące działanie wytworzone w krótkim okresie, zwykle krótszym niż 96 godzin. Termin ten jest zwykle używany do opisu efektów na zwierzętach doświadczalnych.
napowietrzanie	Mieszanie się cieczy z powietrzem (tlenem).
tlenowcowy	proces biologicznym, który występuje w obecności tlenu
nóż powietrzny	urządzenia stosujące wysokie objętości powietrza pod niskim ciśnieniem, emitowanego przez precyzyjne szczeliny, tworzące laminarną kurtynę powietrzną. Komponenty mogą przechodzić przez tą kurtynę, ręcznie, na taśmociągu, lub w formie cewki. Powietrze nagrzewa się z powodu kompresji i ruchu w systemie, i to ogrzewa oleje i smary, wspomagając ich usuwanie. Zarówno ruch powietrza i temperatura ułatwia suszenie elementów
alkalia	akceptor protonu. Substancja, mniej lub bardziej łatwo, przyjmuje jony wodoru w roztworze wodnym .
beztlenowcowe	proces biologiczny, który występuje przy braku tlenu.
anion	ujemnie naładowany jon; który jest przyciągany w kierunku anody w reakcjach elektrochemicznych
anoda	elektroda dodatnia
anodowanie	utlenianie anodowe. Proces elektrolityczny, w których warstwa wierzchnia metali, takich jak aluminium, magnez i cynk jest konwertowany na powłokę, zwykle tlenek, o właściwościach ochronnych, dekoracyjnych lub funkcjonalnych [101, CEN, 2000]
AOCI	adsorbowalne organiczne związki chloru

AOX	adsorbowalne organiczne związki halogenowe. Całkowite stężenie w miligramach na litr, wyrażone jako chlor we wszystkich związkach halogenowych (z wyjątkiem fluoru) obecnych w próbce wody, które są zdolne do adsorpcji w węglu aktywnym.
-----	--

APE	toksyny alkilofenolu
zastosowania (patrz Rozdział 4)	Uwzględnienie czynników związanych ze stosowaniem i modernizacją techniki (np. dostępność miejsca, konkretnych procesów)
warstwa wodonośna	wodonośna warstwa skały (włączając żwir i piasek), która przenosi wodę w ilości użytkowej do studni lub źródła .
zdolność asymilacyjna	zdolność naturalnego akwenu od przyjmowania ścieków lub toksycznych materiałów bez szkodliwych skutków i bez szkody dla życia wodnego
ATBC	acetylo cytrynian tributylu
powlekanie autokatalityczne	osadzanie powłok metalicznych poprzez kontrolowaną redukcję chemiczną, katalizowaną przez metal lub stop, który zostanie zastosowany [101, CEN, 2000]
środek bakteriobójczy	pestycydy używane do kontrolowania lub niszczenia bakterii
bęben	Zwany także lub tłumaczona jako bęben. Obrotowy pojemnik zawierający przedmioty obrabiane, gdy są obrabiane masowo :
przetwarzanie bębnowe	czynności obróbki powierzchni przeprowadzone przy użyciu bębnow. Na przykład, czyszczenia bębnowe, galwanizacja bębnowa
BAT	najlepsze dostępne techniki
kąpiel	roztwór substancji chemicznych do konkretnego zastosowania obróbki powierzchni, np. Kąpiel trawiąca. Odnosi się również do odpowiednich wanien lub stacji roboczych w sekwencji procesu
BF	flokulacja partii materiału
big bag, lub bulk bag	duży worek do przechowywania i / lub dostaw substancji stałych. Zwykle zawiera około jednej tony w zależności od gęstości materiału i ma na celu zgodność z systemem paletowym
biodegradowalny	mogący być podzielony fizycznie i / lub chemicznie przez mikro- organizmy. Na przykład, wiele substancji chemicznych, resztki żywności, bawełna, wełna i papier ulegają biodegradacji.
BZT	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen: ilość rozpuszczonego tlenu wymagana przez drobnoustroje w celu rozłożenia materii organicznej. Jednostką miary jest mg O <sub>2</sub> /l. W Europie, BZT mierzy się zazwyczaj po 3 (BZT3), 5 (BZT5) lub 7 (BZT7) dniach.
BREF	Dokument referencyjny BAT
bulk bag	patrz big bag
caroat	mono nadsiarczan potasu
CASS	przyspieszone badanie działania korodującego rozpylonej soli na miedz. Standardowy test korozyjny
katoda	elektroda ujemna
kation	jon naładowany dodatnio: jon przyciągany w kierunku katody reakcjach elektrochemicznych
CF	ciągła flokulacja
CNC	komputerowe sterowanie numeryczne
COD	chemiczne zapotrzebowanie na tlen: ilość dwuchromianu potasu, wyrażona jako tlen, wymagana w celu utleniania chemicznego, w temperaturze około 150 °C, substancji zawartych w ściekach. Jednak CODCr również zawiera wszelkie obecne nie organiczne środki redukujące .. Duża zawartość chlorków (>1000mg/l również wpływa na wyniki. Standard ISO dla COD to ISO 15705:2002. TOC jest także miarą związków organicznych w ściekach
CPI	płyta zbiorcza z blachy falistej - urządzenie do rozdzielania ropy naftowej z wykorzystaniem pochyłych płyt z blachy falistej do oddzielania niezemulgowanych oleju i wody w oparciu o różnicę ich gęstości
związek chelatujący	związek zdolny do chelatacji z jonami metali .

chelatacja	tworzenie zamkniętego pierścienia atomów poprzez dołączenie związków lub rodników do centralnego wielowartościowego jonu metalu (czasami niemetalu).
trwale zanieczyszczenia	zanieczyszczenia powstające w wyniku regularnych lub ciągłych wydarzeń, takich jak zrzut ścieków (patrz ostre zanieczyszczenia)
przetwarzanie cewki	przetwarzania ciągłych zwojów substratu. Największa skala działalności stosowana jest dla stali (do 2080 mm szerokości) lub aluminium, chociaż miedź, mosiądz, nikiel i cynk są również przetwarzane w zwojach. Cewki występują również na mniejszą skalę (kilka mm) do dekoracyjnego wykończenia
SZŚ	systemu zarządzania środowiskowego
środek kompleksujący	patrz środek chelatujący
Ograniczony obszar ochronny	(Dodatkowe) ograniczenie odnosi się do dodatkowej ochrony przed wyciekami ze zbiornika oprócz naturalnej ochrony zapewnianej przez sam zbiornik. Istnieją dwa główne rodzaje drugorzędnej ochrony przed wyciekami, czyli te, które są częścią konstrukcji zbiornika, takie jak podwójne dno zbiornika (tylko dla zbiorników naziemnych), zbiorniki z podwójną powłoką, i podwójnymi ścianami, oraz nieprzepuszczalne przegrody umieszczone na powierzchni gleby pod zbiornikami[90, EIPPCB]
korozja	powierzchniowa reakcja chemiczna, zwłaszcza w przypadku metali, w wyniku działania wilgoci, powietrza i chemikaliów..
oddziaływanie środowisko (patrz Rozdział 4)	na wszelkie skutki uboczne i wady spowodowane przez realizację techniki. Szczegóły na temat problemów ochrony środowiska przy stosowaniu tej techniki w porównaniu z innymi.
DAF	flotacja ciśnieniowa
DC	prąd stały (zasilanie elektryczne)
DDC	ditiokarbaminian
gradowanie	usuwanie zadziorów, ostrych krawędzi przez elektropolowanie, szlifowanie, szlifowanie taśmowe lub wytrawianie
DEA	Metoda otoczki danych; metoda porównywania /analizowania danych
zmniejszanie kruchości	proces przeciwdziałający zwiększaniu kruchości metalu lub stopu spowodowanemu absorpcją atomów wodoru, na przykład, podczas galwanizacji, czyszczenia katodowego procesu trawienia i przejawiającego się opóźnionym pękaniem, kruchym pękaniem lub zmniejszeniem plastyczności [101, CEN, 2000]
Opis (patrz Rozdział 4)	Opis techniczny techniki
dializa	technika separacji: separacja koloidów w roztworze od innych substancji rozpuszczonych przez selektywną dyfuzję przez membranę
rozproszone emisji	emisje wynikające z bezpośredniego kontaktu lotnych lub lekko zapylnych substancji ze środowiskiem (atmosferą, w normalnych warunkach pracy). Mogą one wynikać z: <ul style="list-style-type: none"> <li>• urządzeń (np. filtry, suszarki, itp.)</li> <li>• warunków pracy (np. podczas przenoszenia materiału między pojemnikami)</li> <li>• rodzaju operacji (np. prace konserwacyjne), lub</li> <li>• stopniowego uwalniania do innych mediów (np. wody chłodzącej lub ścieków).</li> </ul> Emisje niezorganizowanej są podzbiorem emisji rozproszonych.

źródła rozproszone	źródła podobnych emisji rozproszonych lub bezpośrednich, które są różnorodne i rozprowadzony wewnątrz zdefiniowanego obszaru
Powłoka przemieszczeniowa	patrz powłoka zanurzeniowa
DNC	bezpośrednie lub rozproszone sterowanie numeryczne. System, w którym program NC jest przesyłany z komputera do maszyny CNC.
DOS	sebacynian dioxylu
drag-in	ciecz (z poprzedniej kąpiel) przeniesiona do kąpeli przez przedmioty lub substraty wprowadzone w trakcie obróbki
drag-out	cieczy wynoszona z kąpeli przez przedmioty lub substraty podczas obróbki
siła napędowa dla realizacji (patrz Rozdział 4)	powody, dla wprowadzenia techniki (np. inne przepisy, poprawa jakości produkcji)
DS	suche substancje stałe (zawartość). Masa materiału pozostałego po suszeniu według standardowej metody badań
DSA	stabilne wymiarowo anody. Anody metalowe, które nie są trawione podczas użytkowania, jak anody grafitowe, a więc stabilne wymiarowo .
EC50	efektywne stężenie 50. Stężenie, przy którym obserwuje się efekty w 50% badanej populacji po zaaplikowaniu pojedynczej dawki. Efekty to unieruchomienie rozwiłtki, zahamowanie wzrostu, podziału komórkowego, produkcji biomasy, lub produkcji chlorofilu przez algi.
ECCS	elektro-chemiczne chromowanie
Ekonomika (patrz Rozdział 4)	dane na temat kosztów (Inwestycji i eksploatacji) oraz ewentualnych oszczędności (np. zmniejszenia zużycia surowców, opłat za odpady), jak również związanych z możliwościami techniki
EDT	
EDTA	kwasy etylenodiaminotetraoctowy. Ważnym czynnikiem chelatującym
EDDS	dwubursztynian etylenodiaminy
eko płukanie	statyczny zbiornik płukania, gdzie przedmioty przechodzą przez przed i po galwanizacji, dzięki czemu zebrany drag-out się być ponownie wykorzystane jako drag-in
odciek	fizyczny płyn (powietrze lub woda wraz z zanieczyszczeniami) tworzące emisja
EIPPCB	Europejskie Biuro IPPC
elektroda	przewodnik, w którym prąd elektryczny wchodzi lub opuszcza elektrolit w elektro-chemicznej reakcji (lub łuku elektrycznym lub lampie próżniowej) [101, CEN, 2000], Patrz anoda i katoda
elektrogalwanizowanie	termin często używany do tłumaczenia niemieckiego galvanische Metallabscheidung lub innych podobnych terminów z innych języków. Nie powinien być stosowany w języku angielskim, ponieważ łatwo go pomylić z galwanizowaniem na gorąco.
powlekania bezprądowe	zobacz powlekanie autokatalityczne. Używania tego terminu odradza [CEN, 2000 # 101
elektrolit	substancję, która jest w stanie przewodzić prąd elektryczny w roztworze lub stanie skondensowanym
galwanotechnika	elektro osadzanie przylegających powłok metalicznych na elektrodzie w celu nadania powierzchni właściwości lub wymiarów różniących się od tych metalu podstawowego (patrz elektrogalwanizowanie, galwanizowanie. Niemiecki = galvanische Metallabscheidung). Uwaga: powłoka sama w sobie nie mogą być używane w tym sensie. [101, CEN, 2000]

elektropolerowanie	wygładzanie i rozjaśnianie powierzchni metalu przez czynienie go anodowym w odpowiednim roztworze [101, CEN, 2000]
nowe techniki	Nowe techniki, które są istotne dla dokumentu (patrz zarys BREF-u i przewodnik). Nazwa standardowego rozdział w BREF-ach gdzie identyfikowane są nowe techniki.
emisja	bezpośrednie lub pośrednie uwolnienie substancji, wibracji, ciepła lub hałasu z punktowych lub rozproszonych źródeł w instalacji, do powietrza, wody lub ziemi poziomy zużycia i emisji związane z zastosowaniem BAT
wartości limitu emisji	masa wyrażona w postaci pewnych szczególnych parametrów, stężenie i / lub poziom emisji, które nie mogą być przekroczone w ciągu pojedynczego lub kilku okresów
Rozwiązanie "końca rury"	technika, która zmniejsza końcowe emisje lub zużycia stosując dodatkowy proces, ale nie zmienia podstawowego działania procesu podstawowego. Synonimy: "techniki wtórne", "techniki ograniczania". Antonimy: "technika zintegrowana z procesem ", " technika podstawowa "(technika, która w jakiś sposób zmienia sposób, w jaki działa proces podstawowy zmniejszając w ten sposób emisje lub zużycie)
ENSA	etoksylogowany alfa-naftalowy kwas sulfonowy
EOP, EoP, eop	rozwiązanie "końca rury"
EP	elektrofiltr
trawienie	Ogólnie rzecz biorąc, usunięcie części powierzchni metalu w wyniku działania kwasu lub zasady. Może być stosowane do opisu usunięcia górnej powierzchni metalu, wraz z brudem i tlenkami itp., przed dalszą obróbką. Zastosowane przed anodowaniem, trawienie wykorzystuje roztwór zasadowy, gdzie aktywność mikro-galwaniczna powierzchni stopu prowadzi do wytworzenia matowego wyglądu. [118, ESTAL, 2003]
UE-15	15 państw członkowskich na dzień 26 czerwca 2002 roku. Większość danych w tym dokumencie pochodzi z okresu przed UE-25. Dane z nowych państw członkowskich, są oznaczone, w razie wystąpienia .
eutrofizacja	zanieczyszczenie wód przez ścieki, nawozy zmywane z łąd i odpady przemysłowe (nieorganiczne azotany i fosforany). Te związki stymulują wzrost glonów, zmniejszanie zawartości tlenu w wodzie, a więc zabijają zwierzęta z wysokim zapotrzebowaniem na tlen.
przykładowe zakłady (patrz Rozdział 4)	odniesienie do zakładu, gdzie zgłoszono wykorzystanie techniki
istniejąca instalacja	instalacja działająca lub zatwierdzona zgodnie z prawodawstwem istniejąca przed dniem, w którym niniejsza dyrektywa staje się prawomocna, instalacja autoryzowana lub w opinii właściwego organu będąca przedmiotem pełnego wniosku o zatwierdzenie, pod warunkiem, że instalacja ta została oddane do eksploatacji nie później niż rok po dniu, w którym ta Dyrektywa wejdzie w życie
Trawers	konstrukcja wykorzystywana zarówno do przesuwania przyrządów przez etapy podstawowego procesu, jak też (w przypadku gdy proces zależy od prądu elektrycznego) do przewodzenia prądu elektrycznego do przyrządu

flokulacja	koagulacja rozdrobnionych cząstek na cząstki, z większą masą [39, 1993]
emisje ulotne	emisje spowodowane przez nieszczelne urządzenia / wycieki: emisje do środowiska wynikające ze stopniowej utraty szczelności z urządzenia przeznaczonego do utrzymywania płynu w zamknięciu (gazu lub cieczy). Zasadniczo spowodowane różnicą ciśnienia i wynikłą nieszczelnością. Przykłady emisji ulotnych: wyciek z kołnierza, pompy, zamkniętego lub naprężonego sprzętu ...
galwanizacja	W Brytyjskim angielskim: galwanizacja na gorąco (niem. Schelztauchüberzug; Francuski: galvanisation à chaud). Termin często używany błędnie do tłumaczenia niemieckiego galvanische Metallabscheidung, lub podobnych słów z innych języków. Termin ten powinien być przetłumaczony na język angielski jako powlekanie elektrolityczne
globalne ocieplenie	efekt cieplarniany: krótkofalowe promieniowanie słoneczne przechodzi przez Ziemią atmosferę, ale po odbiciu od jej powierzchni, w formie promieniowania podczerwonego, część jest pochłaniana przez gazy w atmosferze, powodując wzrost temperatury (tzw. globalne ocieplenie. Szacuje się, że 55% globalnego ocieplenia jest spowodowane przez absorpcję energii przez CO <sub>2</sub> . Pozostałe 45% jest spowodowane głównie przez pochłanianie energii przez metan i uszkodzenia warstwy ozonowej w wyniku stosowania różnych VOX
HC	Węglowodór
HDI	Połączenia wysokiej gęstości. Typ płytki drukowanej z wieloma warstwami i dużą gęstością połączeń między nimi.
IEF	Forum Wymiany Informacji (nieformalny organ konsultacji w ramach dyrektywy IPPC)
powłoka kontaktowa	metal produkowany w reakcji wymiany, w której jeden metal jest zastępowany przez inny z roztworu [101, CEN 2000]. Na przykład $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$ ( Znany również jako powłoka przemieszczenia ) metal produkowany w reakcji wymiany, w której jeden metal jest zastępowany przez inny z roztworu [101, CEN 2000]. Na przykład $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$
instalacja	( Znany również jako powłoka przemieszczenia ) według dyrektywy IPPC, stacjonarna jednostkę techniczna, gdzie wykonywana jest jedna lub więcej czynności wymienionych w załączniku I , oraz wszystkie inne bezpośrednio związane działania, które mają techniczny związek z działalnością prowadzoną w tym miejscu i które mogłyby mieć wpływ na emisje i zanieczyszczenie
IPPC	zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontrola
Platforma (Jig)	Rama do zawieszania elementów podczas czynności obróbki powierzchniowej. Przy działaniach elektrochemicznych, platforma przewodzi również prąd do elementów.
JIT	dokładnie na czas; techniką zarządzania produkcją, gdy elementy dostarczane są do kolejnego etapu montażu gdy tylko są one potrzebne, i nie są składowane
producent jednostkowy,	specjalistyczna firma obróbki powierzchniowej działająca jako podwykonawca jako producent jednostkowy w przemyśle maszynowym
Knoop	Jednostka Knoop jest miarą twardości
LAS	liniowy sulfonian alkil benzenowy
LC50	stężenie śmiertelne 50. Najniższe stężenie substancji w wodzie lub powietrzu w miligramach na litr wystarczające, aby spowodować śmierć

	50% populacji badanej w określonym czasie (np. 96 godzin dla ryb, 48 godzin dla rozwielitek).
LD50	dawka śmiertelna 50. Najniższa dawka substancji podawana gatunkom takich jak myszy i szczury wystarczająca, aby spowodować śmierć 50% populacji testowej w określonym czasie (nie więcej niż 14 dni), wyrażona w mg badanej substancji na kilogram masy ciała.
legionella	rodzaju pałeczek Gram-ujemnych, które obejmuje gatunki, które powodujące Chorobę legionistów (légionellose, francuski; Legionärskrankheit, Niemiecki, legionela czasami w języku hiszpańskim)
LZO	lotne związki organiczne (w tym VOX i związki bez VOX)



szlifowanie taśmowe	kierunkowe szlifowania płaskich powierzchni za pomocą środków ściernych przytwierdzonych do ciągłego elastycznego pasa (US: uziarnienie) [101, CEN, 2000]
pętlownica	urządzenie w powlekanii zwojowym, który zawiera pętle ciągłego substratu. Chwytnaczach wejściowych długość pętli jest zmniejszona, dzięki czemu do końcówka substratu pozostaje nieruchome podczas podłączania nowej cewki, w chwytnaczach wyjściowych długość pętli jest zwiększona utrzymując otrzymaną cewkę nieruchomą podczas odcinania końca ukończonej cewki
LPG	gaz płynny. Mieszanki gazów, zazwyczaj propanu i butanu, przechowywanego pod ciśnieniem w postaci ciekłej
MAC	maksymalne dopuszczalne stężenie
moc makro-wyrzucania	zdolność roztworu elektrolitycznego do wytwarzania powłok o powierzchni gładziej niż ta substratu. por. głębokość [101, CEN, 2000]
metalizacja	nakładanie metalowych powłok na powierzchnię materiału niemetalicznego Uwaga: Zaleca się ograniczyć termin metalizacji do tego znaczenia a w szczególności nie wykorzystywać go jako synonim metalizacji natryskowej lub w przypadku nakładania warstwy metalicznej na podłoże metaliczne [101, CEN, 2000]
mikroelektronika	dziedzina elektroniki zajmująca się miniaturowymi elementami
mikro szorstkość	mikroskopijne nierówności powierzchni materiału
Zdolność-wypełniania	wypełniania porów zdolność roztworu galwanicznego w szczególnych warunkach do osadzania metalu w porach lub zadrapania Uwaga: Dobra zdolność wypełniania porów nie musi oznaczać dobrej mocy makro-wyrzucania [101, CEN, 2000]
MLB	płytki wielowarstwowej. Płytki drukowane z więcej niż jedną warstwą.
monitoring	Proces mające na celu ocenę lub określenie rzeczywistej wartości i rodzajów emisji lub innych parametrów, na podstawie procedur systematycznego, okresowego lub miejscowego nadzoru, kontroli, pobierania próbek i pomiaru lub innej metody oceny mającej zapewnić informacje o emitowanych ilościach i / lub trendach emitowanych zanieczyszczeń
MSA	kwas sulfonowy metanu
MTO	obrót metalu. Ilość razy, kiedy pierwotna ilości metalu wkapieli jest uzupełniana (lub obracana) przez dodatki
multi-media effects	gdzie skutki mogą dotyczyć więcej niż jednego medium, np. powietrza i wody. Zobacz oddziaływanie na środowisko
n/a	nie dotyczy lub nie jest dostępny (w zależności od kontekstu )
NC	sterowany numerycznie
n/d	brak danych
NOx	tlenki azotu
NPE	nonylofenylo etoksylian
NTA	Kwas nitrylotriooctowy
O&M	eksploatacja i utrzymanie, w tym dokumentacja. (Może także oznaczać organizację metod, w odniesieniu do prac planistycznych)
OEM	właściwy producent sprzętu. firma, która dostarcza sprzęt innych firmom do odsprzedaży lub włączenia do innych produktów przy użyciu marki sprzedawcy , np. producent komponentów dla dużych producentów samochodów

Dane operacyjne (patrz Rozdział 4)	dane operacyjne dotyczące emisji / odpadów i konsumpcji (surowce, (Patrz rozdział 4) woda i energia). Wszelkie inne użyteczne informacje na temat obsługi, utrzymania i kontroli techniki, w tym aspektów bezpieczeństwa, operatywności ograniczeń tej techniki, jakości, itp.
operator	każda osoba fizyczna lub prawna, która eksploatuje lub kontroluje instalację lub, jeżeli jest to przewidziane w ustawodawstwie krajowym, któremu przyznano decydujące uprawnienia ekonomiczne w kwestii technicznego funkcjonowania instalacji zostały przekazane
OSPAR	Konwencja OSPAR w 1992 r. połączyła Konwencję z Oslo z 1972 dotyczącą usuwania odpadów na morzu i PARCOM (patrz poniżej). Prace w ramach Konwencji są zarządzane przez Komisję OPSAR
PARCOM	Paryska Konwencja dotycząca lądowych źródeł zanieczyszczeń mórz z 1974 r. Komisja PARCOM stanowiła forum, dzięki któremu Umawiające się Strony współpracowały. Obecnie została zastąpiona w 1992 r. przez Konwencję OSPAR (patrz wyżej)
Pcb, PCB	(i) płytki drukowane. Układ elektroniczny, w którym okablowanie pomiędzy komponentami i pewne stałe elementy same w sobie są wydrukowane na płycie izolacyjnej. (Uwagi: 1. To jest główne zastosowanie w tym dokumencie. 2. Elastyczne filmy i inne substraty mogą być zastosowane zamiast płyty izolacyjnej) [39, 1993] (ii) polichlorowany bifenylny. Chlorowane pochodne bifenylny. Bioakumulacyjne, toksyczne związki używają żywicy syntetycznych oraz jako izolatorów elektrycznych. Jedyne zastosowanie w tym dokumencie to omawianie chemikaliów potencjalnie stosowanych w instalacjach tego sektora (patrz punkt 4.1.1.1) [39, 1993]
PFOS	Sulfonian perfluoro-oktanu: środek powierzchniowo czynny. Patrz załącznik 8.2
trawienie	W przypadku metalu: usuwanie tlenków lub innych związków z powierzchni metalu przez chemicznego lub elektrochemicznego działania [101, CEN, 2000] W przypadku tworzywa sztucznego: mieszanina kwasu chromowego i siarkowego stosowana do powierzchni z tworzyw sztucznych typu ABS w celu utlenienia i rozpuszczenia składnika butadienu, generując tym samym mikro szorstkość powierzchni w ramach przygotowań do procesów jak powlekanie autokatalityczne
zakład	maszyny lub fabryka. Duży element sprzętu lub zespół urządzeń, np. zakład do sub-kontaktowej obróbki powierzchni, zakład chromowania galwanicznego
galwanizacja	Powszechnie używany skrót od "powlekanie elektrolityczne", które jest bardziej prawidłowym terminem
PSA	kwas fenylo sulfonowy
PI	zintegrowane z procesem
polerowanie, mechaniczne	wygładzanie powierzchni metalu w wyniku działania cząstek ściernych
polutant	poszczególne substancje lub grupy substancji, które mogą zaszkodzić lub wpłynąć na środowisko
podstawowy środek/technika	technika, która w jakiś sposób zmienia sposób, w jaki działają podstawowe procesy a tym samym zmniejsza zużycie surowców lub emisji (patrz technika końca rury)
Profile architektoniczne	elementy i substraty produkowane według konkretnych wymiarów przekroju i przycinane na wymiar do montażu i użytkowania w przemyśle branży

	budowlanej. Na przykład, drzwi i ramy okien
PS	przeznaczony; użyte w tym dokumencie w odniesieniu do płyt litograficznych, które są obrabiane powierzchniowo światłoczułą powłoką jako część procesu produkcji, przed dystrybucją.
PTFE	politetrafluoroetylen
pth	powlekania przez otwór. Jest to technika dla płytek drukowanych. Platerowanie przez otwory dostarcza połączeń przewodzących prąd między płaszczyznami przewodzącymi po obu stronach dwustronnych płytek lub pomiędzy wieloma płaszczyznami przewodzącymi wielu płytek warstwowych (MLB) Uwaga: nie mylić z budowy przez otwór, która jest rodzajem Konstrukcji PCB, gdzie przewody elementów przeprowadzone są przez otwory wywiercone w płycie. Ta metoda w dużej mierze została zastąpiona przez elementy montowane powierzchniowo.
QAC	czwartorzędowy związek amoniowy
QMS	system zarządzania jakością
platforma	Rama do zawieszania elementów podczas czynności obróbki powierzchniowej. Przy działaniach elektrochemicznych, platforma przewodzi również prąd do elementów
warunki referencyjne	warunki, które są określone, np. w związku z procesem eksploatacji, pobierania próbek, itp.
przetop	topienie galwanicznej powłoki w celu uzyskania połysku
rektyfikacja	Rektyfikacja jest przeróbką produktów z niespełniających wymagań jakości obróbki powierzchni według wymaganej specyfikacji. W praktyce, terminy przerabianie i rozbieranie są często mylone i mogą być używane do określenia obu czynności.
kryterium płukania	Zakładany stosunek zanieczyszczeń do rozpuszczalnika, zwykle wody
Rz	Pomiar chropowatości powierzchni
Wtórny środek/technika	patrz rozwiązanie "końca rury"
sekwestracja	Proces "uwięzienia" jonów metali w związkach koordynacji w celu ich zdezaktywowania. środki sekwestrujące, użyte do tego celu są zwykle środkami chelatującymi
MŚP	małe i średnie przedsiębiorstwa, patrz [61, EC, 2002]
ilość czyn rozpuszczalności	ilość stężeń jonów rozpuszczonego elektrolitu
emisje właściwe	emisji związane z podstawą odniesienia, taką jak zdolność produkcyjna, lub rzeczywista produkcja (np. masa na tonę lub na jednostkę wyprodukowaną)
SPC	statystyczna kontrola procesu; techniki zarządzania procesami. Regularne pomiary parametrów procesu (np. temperatura kąpiel, pH, stężenie kluczowych elementów procesu) są analizowane w sposób ciągły w celu zapewnienia zgodności z parametrami statystycznymi (takimi jak 3 x odchylenie standardowe) w celu kontroli jakości procesu
SS	zawiesiny (zawartość) (w wodzie) (patrz także TSS)
strip, stripping	proces lub roztwór stosowany do usuwania powłoki z metalu podstawy lub podkładu
STM	Obróbka Powierzchni Metali i Tworzyw Sztucznych. . Odnosi się do tematów w zakresie niniejszego dokumentu
TA Luft	Niemieckie Federalne rozporządzenie w sprawie kontroli zanieczyszczeń powietrza

TDS	wszystkie rozpuszczone ciała stałe
wgłębność	poprawa rozprzewodzenia powłoki (zwykle metali) nad tą zapewnioną przez rozkład prądu pierwotnego na elektrodzie (zwykle katoda) w danym roztworze, w określonych warunkach. Uwaga: termin ten może być również wykorzystywane dla procesów anodowych, dla których termin jest analogiczny, tak jak: mocy makro-wyrzucania
TOC	całkowita zawartość węgla organicznego: ilość związków organicznych w ściekach. Nie zawiera innych środków redukujących w ustalaniu (w przeciwieństwie do CODCr). Europejska normatywna metoda dla całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) to; EN 1484
TS	całkowita masa sucha (zawartość). Zawartość cząstek stałych przed suszeniem materiału
TSS	Całość zawiesin (zawartość) (w wodzie) (Patrz także SS)
bębnowanie	całościowe obrabianie w bębnach albo w obecności materiałów ściernych, lub drobin polerujących w celu poprawy wykończenia
TWG	techniczna grupa robocza
nieplanowane uwolnienie	emisje, których nie planowano, a zatem które nie są dozwolone przez zezwolenia. Na przykład, wyciek cieczy, która przedostaje się do wód powierzchniowych, wód gruntowych, lub oczyszczalni ścieków, który przekracza planowaną zdolność oczyszczania. Może być ostre (tj. mające miejsce w krótkim czasie, często nazywany przypadkową emisją, jak wyciek) lub przewlekłe (tzn. dzieje się przez długi okres czasu, jak wyciek ze zbiornika)
US	Amerykański Angielski Stany Zjednoczone Ameryki
uv	promieniowanie ultrafioletowe
waloryzować	podwyższanie wartości uzyskać wartość lub dodać wartość do czegoś. Na przykład, podwyższyć wartość osadów zawierających metale, stosując osad jako surowiec w zakładzie hutniczym (hucie), i odzyskując metale
VHN	Twardość Vickersa (pomiar twardości)
vs.	kontra: używane do porównywania dwóch pomysłów lub zestawów danych, itp..
V.I.	wskaźnik lepkości
VOX	lotne, organiczne związki fluorowcowane
WHB	kocioł ciepła odpadowego
WWTP	oczyszczalnia ścieków
roztwór emulgujący	slabo emulgujący roztwór stosowany do odtluszczania. Oleje mogą być łatwo usunięte z roztworu, umożliwiając jego ponowne użycie (demulgen jest nazwą handlową)
środek zwilżający	substancja, która zmniejsza napięcie powierzchniowe cieczy. Pozwala to na łatwiejsze i bardziej równomierne rozprzestrzenianie płynu na powierzchni ciała stałego

## 2. Powszechnie stosowane jednostki, pomiary i symbole

TERMIN	ZNACZENIE
A	amper
AC	Prąd zmienny
ACkWh	kilowatogodziny (prąd zmienny)
amp	amper
A/dm <sup>2</sup> ,	amperów na decymetr kwadratowy, w amperach na metr kwadratowy
A/m <sup>2</sup>	Miara gęstości prądu na elektrodzie
atm	normalna atmosfera (1 atm = 101325 N / m <sup>2</sup> )
bar	bar (1013 bar = 1 atm)
barg	manometr bar (bar + 1 atm)
°C	stopień Celsjusza
cgs	centymetr gram sekunda. System miar teraz w dużej mierze zastąpiony przez SI.
cm	centymetr
cSt	centistokes = 10 <sup>-2</sup> stokes
d	Dzień
DC	Prąd stały
g	gram
GJ	gigadzul
Hz	herc
h	godzina
ha	hektar (104 m <sup>2</sup> ) (=247105 akrów)
J	Dżul
K	kelvin (0 °C = 273.15 K)
kA	kiloamper
kcal	kilokaloria (1 kcal = 4.19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilodżul (1 kJ = 0.24 kcal)
kPa	kilo paskal
kt	kilotona
kWh	kilowatogodzina (1 kWh = 3600 kJ = 3.6 MJ)
l	Litr
m	metr
m <sup>2</sup>	metr kwadratowy
m <sup>3</sup>	metr sześcienny
mg	miligram (1 mg = 10 <sup>-3</sup> gram)
MJ	megajoule (1 MJ = 1000 kJ = 106 joule)
ml	mililitr
mm	milimetr (1 mm = 10 <sup>-3</sup> m)
m/min	metry na minutę
Mt	megatona (1 Mt = 106 ton)
Mt/rok	megatona na rok
mV	miliwolt
MWe	megawaty (energia) elektryczna
MWth	megawaty (energia) termiczna
ng	nanogram (1 ng = 10 <sup>-9</sup> gram)
Nm <sup>3</sup>	normatywny metr sześcienny (101325 kPa, 273 K)
Pa	paskal
Puaz	miara lepkości: 1 Puaz = 0.1 Paskalosekunda
ppb	części na miliard
ppm	części na milion (wagowo)
ppmv	części na milion (objętościowo)

s	sekunda
S	siemens, jednostka przewodności układu miar SI
St	stokes. Stara, jednostka kinematycznej lepkości CGS. 1 St = 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s
t	metryczna tonę (1000 kg lub 106 gram)
t/d	tona na dobę
t/rok	tony rocznie
V	wolt
vol-%	Procent objętości. (Również % v / v)
W	wat (1 W = 1 J/s)
wt-%	procent wagowo. (Również % w / w)
yr	rok
val/l	wartościowość na litr
	około; mniej więcej
AT	wzrost temperatury
μm	mikrometr (1 μm = 10 <sup>-6</sup> m)
Q	ohm, jednostka oporu elektrycznego
Q cm	centymetro ohm, jednostka oporu właściwego
% v/v	Procent objętości. (Również % obj.)
% w/w	Procent wagowo. (Również % wag)

### 3. Wykaz pierwiastków chemicznych

NAZWA	SYMBOL	NAZWA	SYMBOL
aktyn	Ac	Rtęć	Hg
aluminium	Al	Molibden	Mo
ameryk	Am	Neodym	Nd
antymon	Sb	Neon	Ne
argon	Ar	Neptun	Np
arsen	As	nikiel	Ni
astat	At	Niob	Nb
bar	Ba	Azot	N
berkel	Bk	Nobel	No
beryl	Be	Osm	Os
bizmut	Bi	Tlen	O
bor	B	Pallad	Pd
brom	Br	Fosfor	P
kadm	Cd	Platyna	Pt
wapń	Ca	Pluton	Pu
kaliforn	Cf	Polon	Po
węgiel	C	potas	K
Cer	Ce	prazeodym	Pr
cez	Cs	Promet	Pm
Chlor	Cl	Protaktyn	Pa
Chrom	Cr	Rad	Ra
kobalt	Co	radon	Rn
Miedź	Cu	Ren	Re
Kiur	Cm	Rod	Rh
Dysproz	Dy	Rubid	Rb
Einstein	Es	ruten	Ru
Erb	Er	Rutherford	Rf
Europ	Eu	Samar	Sm

Ferm	Fm	Skand	Sc
Fluor	F	Selen	Se
Frans	Fr	Krzem	Si
Gadolin	Gd	Srebro	Ag
Gal	Ga	sód	Na
German	Ge	Stront	Sr
Złoto	Au	Siarka	S
Hafn	Hf	Tantal	Ta
hel	He	Technet	Tc
Holm	Ho	Tellur	Te
Wodór	H	Terb	Tb
Ind	In	Tal	Tl
jod	I	Tor	Th
Íryd	Ir	Tul	Tm
Żelazo	Fe	Cyna	Sn
krypton	Kr	tytan	Ti
Lantan	La	Wolfram	W
Lorens	Lr	Uran	U
Olów	Pb	Wanad	V
Lit	Li	ksenon	Xe
Lutet	Lu	Iterb	Yb
Magnez	Mg	Ítr	Y
Mangan	Mn	cynk	Zn
mendel	Md	cyrkon	Zr

## 8 ZAŁĄCZNIKI

### 8.1 Metale i związki w odpowiednich przepisach prawnych i umowach

Związki metali ►	Kadm	Miedź	Chrom	Ołów	Nikiel	Cynk
Dyrektywa Europejska, rozporządzenie, lub Traktat						
Decyzja Komisji w sprawie wdrożenia Europejskiego rejestru emisji zanieczyszczeń (EPER) dla IPPCD [2, EC, 2000]	Powietrze progowe kg/rok: 10 Woda progowa kg/rok: 5	100 50	100 50	200 20	50 20	200 100
Dyrektywa Rady 67/548/EWG z późniejszymi zmianami: Klasyfikacja, pakowania i etykietowanie [105, EC, 1967]	Proponowana klasyfikacja zdrowia ludzkiego to: Rakotwórcze kategorii 2, R49 (mogą powodować raka gdy wdychane); R48/23/25 (toksyczny: niebezpieczeństwo poważnego zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego kontaktu przez wdychanie lub w razie połknięcia); Mutagenne kategorii 3, R68 (możliwe ryzyko nieodwracalnych zmian); działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 3, R63 (Możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki) oraz ewentualnie R37 (działa drażniąco na układ oddechowy). Proponuje się sklasyfikowanie tego związku jako niebezpiecznego dla środowiska: bardzo toksycznego dla organizmów wodnych i mogącego powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym(R50/53).	Nie	Obecnie proponowana klasyfikacja: CrO3: Toksyczne /bardzo toksyczne (Rakotwórcze kategorii 1) No Na2Cr2O7, Chrom (VI) związki (z wyjątkami): Rakotwórcze kategorii 2	/Związki ołowiu określone gdzie indziej: /Czynnik rakotwórczy Działające szkodliwie na rozrodczość kategoria 1	Tlenki niklu i siarczki: wyjątkiem sytuacji, występują siarczki: Rakotwórcze kategoria 1	Chromiany cynku (Cr (VI) są substancjami kontrolowanymi):Czynnik rakotwórczy kategoria 1



Rozporządzenie Komisji (WE) nr 143/97 z dnia 27 stycznia 1997 dotyczące trzeciego wykazu substancji priorytetowych na podstawie rozporządzeń Rady (EWG) nr 793/93 (Przegląd ryzyka i strategii redukcji ryzyka)	Kadm, tlenek kadmu	Nie	Trójtlenek chromu Dwuchromian potasu Chromian sodu Dwuchromianu sodu Dwuchromian amonu	Nie	Nikiel Siarczan niklu	Nie
Dyrektywa Rady 96/82/WE w sprawie kontroli poważnych awarii zagrożeń z udziałem niebezpiecznych substancji (Dyrektywa Seveso II)	Toksyczny: wyzwała Seveso II przy 100 tonach		Bardzo toksyczne: wyzwała Seveso II przy pięciu tonach			

Metale i związki ►	Kadm	Miedź	Chrom	Ołów	Nikiel	Cynk
Dyrektywa Europejska, rozporządzenie, lub traktat międzynarodowy						
Dyrektywa Rady 76/769/EWG z późniejszymi zmianami: Ograniczenia w zakresie marketingu i wykorzystania [144, EC, 1976]	Tak: mogą być używane tylko w sektorze lotniczym, górniczym, morskim i jądrowym. Ponadto w niektórych urządzeniach bezpieczeństwa w transporcie, oraz stykach elektrycznych w każdym sektorze.	Nie	Jako chrom sześciowartościowy	Tak, ale nie może być stosowany w STM	Nikiel i jego związki: Nie do zastosowania w biżuterii lub zapieciach odzieży z pewnymi wyjątkami	Nie może być stosowany w STM
Dyrektywa Rady 86/278/EWG: osady ściekowe stosowane w rolnictwie [95, EC, 1986]	Tak	Tak	Tak	Tak	Tak	Tak
Decyzja 2455/2001/WE: Ustanawiająca wykaz priorytetowych substancji w dziedzinie jakości wody [143, EC, 2001]	Tak (X)	Nie	Nie	Tak (X ***)	Tak	Nie
X = priorytetowa substancja niebezpieczna, mająca być wyeliminowana ze zrzutów, emisji i strat w ciągu 20 lat. *** = Przedmiot badania w celu identyfikacji jako priorytetowa substancja niebezpieczna.						
Dyrektywa 2002/95/WE: Ograniczenie wykorzystywania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym [2, EC, 2000]	Tak	Nie	Jako chrom sześciowartościowy	Tak w stopach lutowniczych	Nie	Nie
Dyrektywa 2000/53/WE: Pojazdy wycofane z eksploatacji [99, EC, 2000]	Nie	Nie	Jako chrom sześciowartościowy	Tak (z wyjątkiem zbiornika na benzynę i płytek PCB)	Nie	Nie

Lista Konwencji OSPAR substancji potencjalnie niebezpiecznych[131, OSPAR, 2002 – aktualne]	Tak	Nie	Nie	Nie	Nie	Nie
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabela 8.1: Metale i związki w świetle odpowiednich przepisów

## 8.2 PFOS (sulfonian perfluoro oktanu) w obróbce powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych

[109, DEFRA, 2004] związki podobne do PFOS są polimerami o dużej masie cząsteczkowej w których PFOS jest tylko ułamkiem polimeru i produktu ostatecznego. Mają właściwości powierzchniowo czynne i wysoką odporność na utlenianie, co czyni je przydatnymi w wielu aplikacjach. Niniejszy załącznik, oraz sprawozdania do których się odnosi, dotyczy PFOS i tych substancji, które rozkładają się do PFOS.

W obróbce powierzchniowej metali są one stosowane w dodatkach do zmniejszenia napięcia powierzchniowego i aby zapobiec tworzeniu się mgły przez wydzielanie gazu na elektrodach podczas powlekania. Są one szeroko stosowane przy powlekanii sześciowartościowym chromem w celu zmniejszenia koncentracji powietrza sześciowartościowego chromu. Są one również stosowane w podobny sposób w anodowaniu i trawienie kwasem.

Inne znane zastosowania w wykańczaniu powierzchniowym to:

- w miedziowaniu, zapobieganie mgłę przez regulację piany i poprawę stabilności kąpieli przy jednoczesnym zwiększeniu połysku i przyczepności
- w niklowaniu, jako niepieniący środek powierzchniowo czynny, do zmniejszenia napięcia powierzchniowego i zwiększenia siły galwanizacji eliminując pęcherze, pęknięcia i łuszczenie
- w cynowaniu tworzenie jednorodnej grubości powłoki
- do nadania dodatniego ładunku cząstkom fluoropolimeru i do pomocy przy galwanizacji polimerów (np. PTFE) na stal.

Ogólnie rzecz biorąc zastosowanie w UE-15 w wykańczaniu metalu szacuje się na 9 ton rocznie.

Główny światowy producent PFOS (3M, USA) podjął w 2000 r. dobrowolne działania w celu wycofania większości zastosowań substancji z rynku.

USA i Wielkiej Brytanii wspólnie uzgodniły, w połączeniu z grupą zadaniową OECD w sprawie Istniejących Chemikaliów, by współpracować przy ocenie zagrożenia: USA pracowało nad zdrowiem ludzi, a Wielka Brytania nad środowiskiem. Taka ocena zagrożenia, została zakończona, a następnie zatwierdzona przez OECD TF (pod koniec 2002 roku). Wnioski są takie, że PFOS jest trwałe, zdolne do bioakumulacji i toksyczne, i jest to powodem do niepokoju dla środowiska i ludzi.

Biorąc pod uwagę te naturalne właściwości i dowodów ekspozycji, została zainicjowana strategia zmniejszania ryzyka (RRS) w Wielkiej Brytanii. Choć jest to działalność Wielkiej Brytanii, przestrzega Europejskich wskazówek, jak określono w Istniejące rozporządzenie Wytycznych Technicznych Substancji. W ten sposób, jest w zamiarze Wielkiej Brytanii, aby uczynić go użytecznym dla innych państw członkowskich, a także innych krajów, które mogą chcieć wykorzystać rezultaty.

Choć RRS jawnie jest aktywnością tylko Wielkiej Brytanii, UE oraz kilku państw członkowskich UE wyraziło zainteresowanie tym projektem.

Strategia będzie sfinalizowana i opublikowane przez Wielką Brytanię w marcu 2004 roku.

### 8.3 Przykłady regulacyjnych wartości granicznych

	PARCOM	Belgia	Francja <sup>1</sup>	Niemcy	Anglia i Walia <sup>2</sup>	Włochy <sup>3</sup>	Holandia	Hiszpania	Portugalia
Zrzut do sieci kanalizacyjnej(PS) lub wód powierzchniowych (SW)	PS lub SW		SW		Orientacyjne wartości BAT dla PS	SW			
Ag	0.1	0.1		0.1	0.1		0.1		
Al		10.0	5.0	3.0		1.0		1.0-2.0	5.0
Cd	0.2 <sup>4</sup>	0.6	0.2	0.2	0.01	0.02	0.2	0.1-0.5	0.2
(bez) CN	0.2		0.1	0.2	0.2	0.5	0.2	0.5-1.0	0.1
Cr(VI)	0.1 <sup>5</sup>	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2-0.5	0.1
Całość Cr	0.5 <sup>5</sup>	5.0	3.0	0.5	1.0	2.0	0.5	Cr(III) 2.0-4.0	Cr(III) 3.0
Cu	0.5 <sup>5</sup>	4.0	2.0	0.5	2.0	0.1	0.5	0.2-10.0	2.0
F		10.0	15.0	50		6		6.0-12.0	15.0
Fe		20.0	5.0	3.0		2.0		2.0-10.0	5.0
Hg	0.05 <sup>4</sup>		0.1			0.005	0.05	0.05-0.1	0.05
Ni	0.5 <sup>5</sup>	3.0	5.0	0.5 -1	1.0	2.0	0.5	2.0-10	5.0
NO <sub>2</sub>			1.0			0.6			1.0
P		2.0	10	2		10	15	10-20	10
Pb	0.5 <sup>5</sup>	1.0	1.0	0.5		0.2		0.2-0.5	1.0
Sn	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10	2.0	10.0	2.0
Zn	0.5 <sup>5</sup>	7.0	5.0	2.0	2.0	0.5	0.5	3.0-20	5.0
COD		300	150	400		160			150
EDT				0			0		
HC Całkowite			5.0	0.1	0.1	5	0.1	20-40	
VOX	0.1			1.0	0.1		0.1		
Zawiesiny opadające					50				60
Całkowita zawartość soli			Brak limitów regionalnych	Bez ograniczeń			Bez ograniczeń		

			częściowo na siarczany						
Całkowita ilość metali ciężkich	(patrz uwaga 5)		15	Bez ograniczeń			50kg/rok/zakład, 20kg/rok/metal	3	Suma wszystkich metali 15-20 mg/l
<p>HC: Węglowodory</p> <p>1. Francja: zużycie wody: 8 litrów na metr kwadratowy obrabianej powierzchni dla każdego etapu płukania.</p> <p>2. Agencja Ochrony Środowiska Anglii i Walii: są to orientacyjne standardy BAT z wytycznych do wydawania pozwoleń, które mają zostać osiągnięty poprzez zastosowanie najlepszych dostępnych technik BAT.</p> <p>3. Niższe limity są przewidziane przez prawo w niektórych obszarach (np. zlewni Zalewu Wenecji) [112, Assogalvanica, 2003]</p> <p>4. PARCOM: dla strumieni ścieków traktowanych specjalnie [12, PARCOM, 1992]</p> <p>5. Zakłady PARCOM uwalniają małe ładunki metali (zdefiniowane jako: suma całości chromu, miedzi, ołowiu, niklu i cynku mniejsza niż 200 g / dzień przed obróbką końca rury wykazaną przez wnioskodawcę) mogą być przedmiotem wartości dopuszczalnych do maksymalnie czterokrotnej ilości całkowitego chromu, miedzi, ołowiu i niklu. Ma to być udzielone przez właściwy organ</p>									

Tabela 8.2: Dopuszczalne limity wartości dla powierzchniowej obróbki ścieków w Europie (wartości w mg/l) (CETS)

W Finlandii nie ma krajowych dopuszczalnych wartości emisji dla zrzutów z zakładów obróbki powierzchniowej. Zwykle ścieki z oczyszczalni zakładów obróbki powierzchniowej są odprowadzane do kanalizacji publicznej i każdy zakład ustala swoje własne wartości dopuszczalne dla ścieków przemysłowych. Jednakże wartości dopuszczalnych emisji stosowanych przez Helsinki Water Company są powszechnie stosowane w innych zakładach wodociągowych. Ponadto istnieje zalecenie HELCOM (23/7) dotyczące zrzutów i emisji z obróbki metalu, które jest wykorzystywane przy sporządzaniu pozwoleń środowiskowych. Poza ograniczeniem stężenia (mg/l), ładunek (kg/d) jest zwykle także określany. Ładunek jest ustalany w każdym przypadku. Tabela 8.3 przedstawia wartości emisji, które są wykorzystywane w Helsinki Water Company i wartości podane w zaleceniu Helcom:

Substancja	Przykład dopuszczalnych wartości emisji dla Helsińskiej oczyszczalni ścieków	Zalecenia Helcom i wytyczne (23/7)
Kadm	0.01 mg/l	0.20 mg/l
Rtęć	0.01 mg/l	0.05 mg/l
Chrom (Cr-łącznie)	1.0 mg/l	0.7 mg/l
Chrom (VI)	0.1 mg/l	0.2 mg/l
Miedź	2.0 mg/l	0.5 mg/l
Ołów	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Nikiel	0.5 mg/l	1.0 mg/l
Srebro	0.2 mg/l	0.2 mg/l
Cynk	3.0 mg/l	2.0 mg/l
Cyna	2.0 mg/l	
Niezwiązany cyjanek		0.2 mg/l
Cyjanek (łącznie)	0.5 mg/l	
Lotne związki organiczne chlorowców (VOX)		0.1 mg/l
Siarczan, tiosiarczan, siarczyn (łącznie)	400 mg/l	

Tabela 8.3: Limity wartości emisji dla ścieków przemysłowych Helsinki Water Co. i Helcom

Substancja	Klasyfikacja	Numer referencyjny Materiału niebezpiecznego (Niemcy)	Maksymalne stężenie robocze	TA Luft
Tlenki azotu (NO <sub>x</sub> )	podtrzymujące ogień korodujące	TRGS 900	5 mg/m <sup>3</sup>	350 mg/m <sup>3</sup>
Fluorowódor (HF)	bardzo toksyczny korodujące	TRGS 900	2.5 mg/m <sup>3</sup>	3 mg/m <sup>3</sup>
Chlorowódor (HCl)	• korodujące	TRGS 900	8 mg/m <sup>3</sup>	30 mg/m <sup>3</sup>
Kwas siarkowy (SO <sub>x</sub> )	• korodujące	TRGS 900	1 mg/m <sup>3</sup>	350 mg/m <sup>3</sup>
Aerozole z NaOH	• korodujące	TRGS 900	2 mg/m <sup>3</sup>	n/a
Związki Chromu (VI)	toksyczne niebezpieczne dla środowiska	TRGS 900	0.1 mg/m <sup>3</sup>	0.05 mg/m <sup>3</sup>

Tabela 8.4: Zanieczyszczenia powietrza w obróbce powierzchniowej [104, UBA, 2003]

## Hałas

Francuskie przepisy nakładają wartości emisji hałasu, w zależności od lokalnego środowiska; poziom hałasu od 3 do 6 dB (A) powyżej poziomu tła jest zalecany poza zakładem [121, Francja, 2003].

## PCB (plytki drukowanej) stężenia zanieczyszczeń w ściekach

Tabela 8.5 pokazuje najczęściej spotykane stężenia zanieczyszczeń w ściekach z typowej produkcji PCB, która odprowadzana odpady do sieci kanalizacyjnej.

Parametr	Niemieckie wartości dopuszczalne w mg/l (zgodnie z przepisami lub zbiorowe z dwóch godzin)
AOX	1
Arsen	0.1
Ołów	0.5
Chrom	0.5
Chrom VI	0.1
Cyjanek	0.2
Miedź	0.5
Nikiel	0.5
Srebro	0.1
Siarczek	1
Cyna	2

Tabela 8.5: Typowe wartości dopuszczalne dla zrzutu ścieków z produkcji PCB do sieci kanalizacyjnej

W przypadku zrzutu do cieków wodnych, oprócz wartości opisanych powyżej, wymagane są również następujące wartości:

Parametr	Niemieckie wartości dopuszczalne w mg/l (zgodnie z przepisami lub zbiorowe z dwóch godzin)
Azot ze związków amonu	50
Chemiczne zapotrzebowanie na tlen	600
Żelazo	3
Fluor	50
Węglowodory	10
Fosfor	2
Toksyczność dla ryb	6

Tabela 8.6: Typowe wartości dodawania parametrów dla zrzutów z produkcji PCB do cieków wodnych

### 8.3.1 Przepisy dotyczące obróbki powierzchniowej we Francji

Zanieczyszczeń i uciążliwości spowodowane obróbką powierzchniową głównie w wyniku korzystania i obchodzenia się z toksycznymi produktami, które wymagają również przyjęcia ścisłych środków bezpieczeństwa i higieny w zakładach.

Główne zanieczyszczenia są określone w sekcji 1.4.

Z tych powodów, obróbka powierzchniowa podlega bezpośrednio lub pośrednio działaniu różnych przepisów, w szczególności tych wynikających z prawa o instalacjach klasyfikowanych ze względu na ochronę środowiska, ale także prawa wodnego i ustawy o produktach chemicznych. W niektórych przypadkach, przepisy urbanistyczne mogą również zapobiec budowy zakładu obróbki powierzchniowej.



Główne przepisy krajowe przedstawione poniżej bezpośrednio lub pośrednio dotyczą obróbki powierzchniowej. Przepisy te, podlegające zmianom, to te obowiązujące od daty budowy instalacji. Nie naruszają również żadnych konkretnych regulacji, mogących obowiązywać lokalnie. Z tych powodów, dla każdego projektu w zakresie tworzenia, modyfikacji lub nawet zamknięcia zakładu, zaleca się kontakt z organem inspekcji instalacji (Oddział regionalny przemysłu, badań naukowych i środowiska), który jest odpowiedzialny za określenie przepisów, które faktycznie odnoszą się do rozpatrywanego przypadku.

### **Ograniczenia wynikające z gospodarki przestrzennej**

Budowa sklasyfikowanej instalacji zwykle wymaga pozwolenia na budowę, które musi być zastosowane w tym samym czasie, co zezwolenia, na podstawie przepisów dotyczących instalacji lub składania deklaracji.

### **Przepisy dotyczące klasyfikowanych instalacji**

Zapobiegania zanieczyszczeniom związanym z instalacjami przemysłowymi jest objęte ramami legislacyjnymi, czyli przepisami dotyczącymi instalacji sklasyfikowanych do ochrony środowiska (Art. przepisy środowiskowe. L.511-1 i następne - były prawo z dnia 19 lipca 1976).

- **Systemy udzielania zezwoleń i deklaracji**

Czynności obróbki powierzchni objęte systemem zezwoleń, muszą spełniać wymagania zamówień prefektury sporządzony w szczególności na podstawie minimalnych wymogów określonych na szczeblu krajowym przez ministra z dnia 26 września 1985 roku.

- **Nakaz z 26 września 1985**

Wydany w ramach artykułu 7 ustawy z dnia 19 lipca 1976 r. (L.512-5 przepisy środowiskowe), Rozporządzenie ministra z 26 września 1985 (Dziennik Urzędowy z dnia 16 listopada 1985) ustanawia ramy regulacji mających zastosowanie do zakładów obróbki powierzchniowej podlegające autoryzacji. Jest to wynikiem odzwierciedlenia regulacji zainicjowanych w roku 1972 (okólnik z 4 lipca 1972, a następnie okólnik z 22 marca 1983).

- **Standardowe postanowienie 2565**

Postanowienie z dnia 30 czerwca 1997 ustanawia ramy regulacji dla zakładów obróbki powierzchniowej objęte sekcją 2565, które są przedmiotem deklaracji.

### **Prawo wodne**

Przepisy dotyczące wody (przepisy środowiskowe - art. L.210-1 i następne) są przeznaczone do zapewnienia zrównoważonego zarządzania zasobami wodnymi.

### **Prawodawstwa w dziedzinie zdrowia**

Pozbywanie się ścieków innych niż bytowe do publicznej sieci kanalizacyjnej jest dość powszechną praktyką, zwłaszcza w przemyśle spożywczym. W praktyce, rozwiązanie to jest dość często stosowane przez małe firmy lub małe obiekty przemysłowe, w tym zakłady obróbki powierzchniowej.

### **Odpady**

Przemysł obróbki powierzchniowej produkuje znaczne ilości szlamu wodorotlenków metali, które stanowią specjalne odpady przemysłowe (SIW), jak określono w dekrete nr 97-517 z dnia 15 maja 1997 r. odnoszącym się do klasyfikacji odpadów niebezpiecznych. Około 175000 ton rocznie osadu wodorotlenku jest produkowany przez Francję, a około 1000000 ton rocznie przez Unię Europejską [źródło: Cetim].

### **Zanieczyszczenia gleby**

Zakłady obróbki powierzchniowej są często przyczyną poważnego zanieczyszczenia gleb i wód gruntowych. Miejsca, w których gleba jest zanieczyszczona przez działalność przemysłową są zarządzane w ramach przepisów dotyczących klasyfikacji instalacji

### **Substancje zanieczyszczające**

Rozporządzenie z dnia 26 września 1985 reguluje jasno określone działania, a mianowicie obróbkę powierzchniową (podejście sektorowe).

### **Rozpuszczalniki**

- **Rozpuszczalniki szkodliwe dla środowiska wodnego**

Rozporządzenia z 2 Październik 1991 regulują unieszkodliwianie w wodzie trójchloroetylenu tetrachloroetylenu (Perchloroetylenu), oraz 1,2-dichloroetanu, (Chlorek metylenu), w tym ich zastosowania jako produkty odtłuszczenia powierzchni, według dyrektywy 76/464/CEE.

- **Lotne związki organiczne**

Dyrektywa Rady Europejskiej 99/13/EC z dnia 11 marca 1999 ma na celu ograniczenie emisji ze względu na zastosowanie rozpuszczalników w przemyśle o 57% do 2007 r. Zakłady obróbki powierzchniowej mogą wchodzić w zakres niniejszej dyrektywy poprzez wykonywanie procesów czyszczenia i odtłuszczenia metalu i stosowanie niektórych farb i lakierów. Transpozycji niniejszej dyrektywy do prawa francuskiego dla tych działań wymaga zezwolenia jest dokonywana przez poprawkę rozporządzenia z dnia 2 lutego 1998 r. (postanowienie z dnia 29 maja 2000 r. i przyszłe).

### **Zarządzanie ochroną środowiska**

Oprócz aspektu przepisów, podkreśla się znaczenie dobrowolnych działań mających na celu stałą poprawę wyników firmy w zakresie ochrony środowiska. Istnieje wiele powodów (image, odpowiedzialność, długoterminowa strategia) by szef firmy zaangażował się w politykę zarządzania ochrony środowiska.

## **8.4 Monitoring**

Dokument referencyjny na temat ogólnych zasad monitoringu [91, EIPPCB,] zapewnia szeroki wachlarz informacji w zakresie poradnictwa na temat wszystkich aspektów monitorowania. Szczegóły na temat obliczania zużycia wody podane w punkcie 3.2.2 niniejszego dokumentu. Niektóre zagadnienia specyficzne dla sektora podane są w poniższych sekcjach.

## **8.4.1 Ogólne zagadnienia dotyczące monitorowania w powierzchniowej obróbce metali i tworzyw sztucznych**

### **8.4.1.1 Węgiel organiczny**

W niektórych przypadkach, oprócz chemicznego zapotrzebowania na tlen (COD) również całkowita zawartość węgla organicznego (TOC) może być określona na podstawie ścieków. TOC opisuje ilość związków organicznych w ściekach, które mogą być biodegradowalne lub też nie. Metoda COD utlenia się prawie wszystkie rodzaje związków organicznych i nieorganicznych oraz większość środków redukujących. Wysokie stężenie chlorków (1000 mg / l) w ściekach może zakłócać określanie COD. EN 1484 jest europejską standardową metodą całkowitego węgla organicznego (TOC), a normą ISO dla COD jest ISO 15705: 2002.

### **8.4.1.2 Monitoring powietrza**

W sekcji 3.3.3, dane z CETS z Wielkiej Brytanii pochodzą z próbek pobranych zgodnie z następującymi procedurami:

Prędkość przepływu, pomiary temperatury i całkowitego pyłu zawieszonego (w tym chromu) zostały wykonane zgodnie z PN-EN 13284:2002 i PN-ISO 9096:2003. Próbek cząstek stałych, zostały pobrane przy pomocy urządzenia próbkującego Stackmite 9096. Pomiary chromu dokonane były metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Okresowe pobieranie próbek halogenków (chlorków) odbyło się za pomocą kalibrowanej pompy podłączonej do urządzenia próbkującego impinger zawierającego roztwory 0,1 N kwasu siarkowego i 0.1N wodorotlenku sodu, na podstawie USEPA 26. Analiza została przeprowadzona przy pomocy chromatografii jonowej. Pobieranie próbek i prace laboratoryjne zostało przeprowadzone przez wykonawcę akredytowanego zgodnie z ISO 9002, a wykonawca posiada akredytację dla większości metod laboratoryjnych (z wyjątkiem chlorku) w UKAS.

## **8.4.2 Samodzielne monitorowanie płynnych ścieków z obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych**

### **Wstęp**

[56, Francja, 2003] Stosowanie samokontroli opiera się na regularnych analizach ścieków i ma dwa cele:

- zgodność z stężeniem różnego rodzaju substancji i ich przepływów, których granice są określone przez organ władzy publicznej (regulatora)
- podejmowanie działań korygujących w razie potrzeby.

Określanie obciążenia zanieczyszczeń wymaga:

- pomiaru ciągłego przepływu
- próbkowania
- analizy.

### **Pomiar ciągłego przepływu**

Pomiary ciągłych przepływów są ważne, szczególnie ich precyzja i ich niezawodność. Gruntowną wiedzę na temat przepływu wody umożliwia korzystanie z urządzeń do pobierania próbek do obliczania ładunków zanieczyszczeń oraz określania właściwych wymiarów dla sprzętu oczyszczania ścieków.

Niezależnie od rodzaju używanego urządzenia, pomiar musi zawierać zapis przepływów i sumę objętości. Wszystkie urządzenia pomiarowe muszą być skalibrowane i regulowane przez organizację lub wykwalifikowaną osobę co najmniej raz w roku.

Istnieją dwie metody pomiaru:

- otwarty kanał
- zamknięta, rury lub obwód.

Pomiar przepływu w kanale otwartym jest kwestią uzyskania związku między przepływem i poziomem wody w urządzeniu pomiarowym (kanały Venturi, śluzy lub spływy, wskaźniki) które tworzą stały słup wody do pomiaru. Przepływ obliczany jest jako pomiar poziomu wody lub pomiar ciśnienia. Najczęściej stosowane czujniki to:

- miernik pęcherzykowy, które mają dobrą dokładność pomiaru, ale są wrażliwe i wymagają ostrożnej obsługi
- USG (ultradźwiękowe) czujniki nie są w kontakcie ze ściekami, ale nie działają gdy piana lub kondensacja pary wodnej znajduje się na głowicy ultradźwiękowej, może powodować zakłócenia
- głębokościomierze pływakowe.

Pomiar przepływu w zamkniętych systemach:

- elektromagnetyczna aparatura pomiarowa
- ultradźwiękowa aparatura pomiarowa
- aparatura pomiarowa efektu wiru.

Ich dokładność może zależeć od cząstek stałych i porwanych pęcherzyków powietrza lub piany w rurociągu.

### **Próbkowanie**

Urządzenie musi umożliwiać reprezentatywne próbkowanie ścieków. Miejsce punktu poboru musi być tak dobrane, by:

- prędkość ścieków nie była modyfikowana przez przewężenia i przeszkody
- ścieki muszą być jednorodne

- punkt poboru musi znajdować się w odpowiedniej odległości od ostatniego połączenia z linią dla odpowiedniego mieszania.

W razie potrzeby stacja mieszania może być zastosowana bez zmiany jakości wydawanej wody.

Pobieranie próbek powinno być proporcjonalne do przepływu ścieków, z wyjątkiem przypadku stałego przepływu za zbiornikiem buforowym, na przykład:

- rodzaje urządzeń próbkujących: za pomocą ssani i pompowania
- muszą one umożliwić odpowiednią prędkość pobierania (wyższą lub równą 0,5 m / s)
- muszą być wyposażone w rury ssania i uciskowe o minimalnej wewnętrznej średnicy 9 mm
- muszą być wyposażone w system sekwencyjnego oczyszczania przewodu ssawnego
- muszą być wyposażone w obudowy izolowane termicznie lub chłodzone do 4 ° C, w razie konieczności (np. przy analizie BOD) dla poprawnego zachowania próbek.

Inne próbki powinny być pobierane w razie potrzeb w celu zapewnienia zgodności ścieków z dopuszczalnymi warunków, takimi jak stężenie maksymalne lub wartości (np. pH).

Próbki nie powinny być filtrowane przed analizą [12, PARCOM, 1992].

### **Walidacja**

Operator powinien przeprowadzić powtórzną analizę wykonaną na tej samej próbce przez upoważnione laboratorium, co najmniej raz w roku.

Proces zewnętrznej walidacji opiera się na:

- sprawdzaniu linii przepływu i pobieraniu próbek (kontrola co najmniej raz w roku )
- analityczna kontrola linii (raz do czterech razy w roku w zależności od wielkości instalacji)
- wybraniu dwóch serii próbek z tej samej partii i wysłaniu partii, do zatwierdzonego laboratorium (w takich samych warunkach, jednocześnie rozpoczęcie analiz).

### **Analizy próbek**

Metody referencyjne są następujące:

#### **1. Spektrofotometria absorpcji cząsteczek lub kolorymetria**

Oczekiwany element lub grupa, łączy się z odczynnikiem tworząc lub niszcząc barwny związek kompleksowy. Ten kompleks jest rozpuszczalny w wodzie lub w fazie organicznej. Wiązka światła jest przekazywana przez roztwór do analizy. Ułamek przypadkowego światła jest zatrzymywany lub wchłaniany przez roztwór proporcjonalnie do stężenia substancji absorbującej. Proporcja

absorpcyjnego światła o określonej długości fali jest ustalana za pomocą urządzenia optycznego (monochromatora) związanego z elektronicznym pomiarem.

### **Zalety**

- bardzo prosta technika
- niektóre sprzęty są przenośne
- metoda jest zazwyczaj wystarczająco czuła, by osiągnąć nałożone limity emisji.

### **Wady**

- podatna na zakłócenia, ponieważ nie zawsze dokładna dla konkretnych typów, do określenia (elementy prowadzące mogą reagować z odczynnikiem albo jednostki lub elementy do przystosowania mogą znaleźć się w obecności elementów barwionych)
- może nie być wystarczająco wrażliwe dla wartości granicznych (np. Kadm).

## **2. Spektroskopia absorpcji atomowej**

Element mający być poddany analizie przy wysokiej temperaturze w wyniku przerwy wiązań molekularnych i tworzenia wolnych atomów. Atomy te mają zdolność do absorbowania światła widzialnego lub ultrafioletowego promieniowania w odpowiednim zakresie długości fal. Absorpcja jest proporcjonalna do ilości atomów, przez które przepływa promieniowanie dające dostęp do stężenie pierwiastka.

Źródło jonizacji składa się z płomienia, w którym roztwór jest nebulizowany lub elektrotermicznego systemu (pieca), do którego roztwór jest wstrzykiwany.

### **Zalety:**

- dobra metody stosowana do szacowania ogółu kationów metali, jest bardziej selektywna, bardziej czuła i szybsza niż inne, bardziej kosztowna, ale też oszczędna w rozsądnym czasie, kiedy wymagana jest duża liczba analiz.

### **Wady**

- metoda może być stosowana tylko w laboratorium.

## **3. Indukcyjna spektrometria plazmy emisyjnej**

Zjonizowany gaz (argon) w palniku (rura z kwarcem), otoczony induktorem podłączonym do generatora wysokich częstotliwości działającego przy stałej częstotliwości.

Próbki areozolu do analizy są wstrzykiwane do tej plazmy przy pomocy pneumatycznego nebulisatora. Promieniowanie atomowe jest rozkładane w liniach widmowych przez widmo dyfrakcyjne.

Natężenie światła tych linii jest konwertowane w stężeniu wymaganych pierwiastków chemicznych.

**Zalety:**

- osiąga bardzo niski próg detekcji, jednoczesne dozowanie elementów śladowych oraz elementów silnie skoncentrowanych, tłumienie zakłóceń, dozowanie Cr.

**Wady:**

- bardzo kosztowny sprzęt
- metoda może być stosowana tylko w laboratorium.

**4. Chromatografia jonowa**

Metoda ta polega na chromatografii ciekłowej z separacją na żywicy jonowymiennej, a następnie różnych rodzajach detekcji (konduktometrii, amperometrii, spektrofotometrii UV, fluorescencji). Próbkę cieczy jest wprowadzana do kolumny analitycznej w strumieniu eluentu pozwalając na migrację substancji jonowych, co jest ich specyficzną, właściwą funkcją ich z żywicą. Kolumna dzieli się na poszczególne jony w zależności od ich czasu retencji. Czas obserwowanych pików jest porównany z tymi z mieszaniny standardowej (Wysokość i powierzchnia pików pozwala na ilościowy pomiar. Integrowanie dokonuje automatycznego pomiaru.

**Zalety:**

- badania metalu i kationów alkalicznych ziemi za pomocą detektora
- badanie cyjanku, siarkowodoru, jodku i bromku amperometrycznym detektorem.

**Wada:**

- metoda może być stosowana tylko w laboratorium.

**5. Podstawowe (lub miejscowe) techniki**

Wszystkie te metody oparte są na kolorymetrii, z wyjątkiem mierników pH. Wiele urządzeń jest dostępnych na rynku. Można je podzielić na cztery grupy:

**• Paski testowe**

Są to plastikowe paski z podkładką z bibuły na końcu, zawierającą odczynnik. Po umieszczeniu w roztworze testowym, podkładka zmienia kolor, a gęstość jest proporcjonalna do stężenia substancji, która ma być mierzona. Ich czułość i dokładność jest niska, więc służą one jedynie do kontroli efektywności procesu lub w przypadku przypadkowego zanieczyszczenia.

Podobne paski mogą być również wykorzystywane do testowania pH, zarówno w szerokim, jak i wąskim zakresie.

**• Komparatory**

Stosowany jest system z dwoma wiązkami. Jedna z nich przechodzi przez próbkę z dodanymi odczynnikami, a druga skierowana jest na barwną skalę. Barwna skala jest dostosowana do koloru badanej próbki, a to daje stężenie pierwiastka poddanego pomiarom.

- **Fotometry**

Tworzą optyczny system izolujący różne długości fal przy pomocy filtrów zakłócających. Źródło generuje światło wielobarwne, incydentalne światło obejmuje albo całe widoczne widmo lub część albo pasmo pomiędzy dwoma długościami fal. Sygnał świetlny jest przekształcany w prąd elektryczny, który jest przekształcany i wyświetlany na galwanometrze przez igłę lub urządzenie cyfrowe. Następnie stężenia mogą być bezpośrednio odczytane.

- **mierniki pH**

Mogą one być przenośne lub laboratoryjne.

**Wniosek:**

Zakres analitycznego sprzętu jest technicznie odpowiedni do celów samokontroli.

Trudność polega na złożoności ścieków i zapotrzebowaniu na próbki, które są proporcjonalne, tj. reprezentują dokładnie skład uwalnianych ścieków.

Wyniki są zgodne, z wyjątkiem cyjanków (które mogą wymagać stabilizacji przed transportem do laboratoriów weryfikujących, lub gdy upłynęło dużo czasu przed analizą).

Zbiór i przygotowanie proporcjonalnych próbek (w tym stabilizacja), złożoność ścieków, a także rodzaj i stopień skomplikowania analiz wymaga odpowiednio wykwalifikowanego i przeszkolonego personelu.

**Źródła:**

[56, France, 2003] Dokument referencyjny dotyczący Ogólnych Zasad Próbkowania [91, EIPPCB, ]



## **8.5 Przykładowe zakłady w Niemczech**

Uwaga: Żadne dane nie zostały podane z zakładów B oraz I.

### **8.5.1 Zakład referencyjny A**

#### **Wiek zakładu**

20 lat.

#### **Liczba zatrudnionych przy obróbce powierzchniowej**

22 pracowników (18 w produkcji, 4 w administracji).

#### **Typ zakładu**

Zakład wewnętrzny.

#### **Jednostki produkcyjne całej firmy**

- odlewnia plastiku i cynku (ciśnieniowe nalewanie)
- zabiegi mechaniczne (prasowanie i obróbka)
- lakiernia
- galwanizernia
- montaż.

#### **Procesów produkcyjne w tej jednostce galwanizacji**

Zakład galwanizacyjny technologii bębnowej dla małych przedmiotów z następującymi etapami procesu:

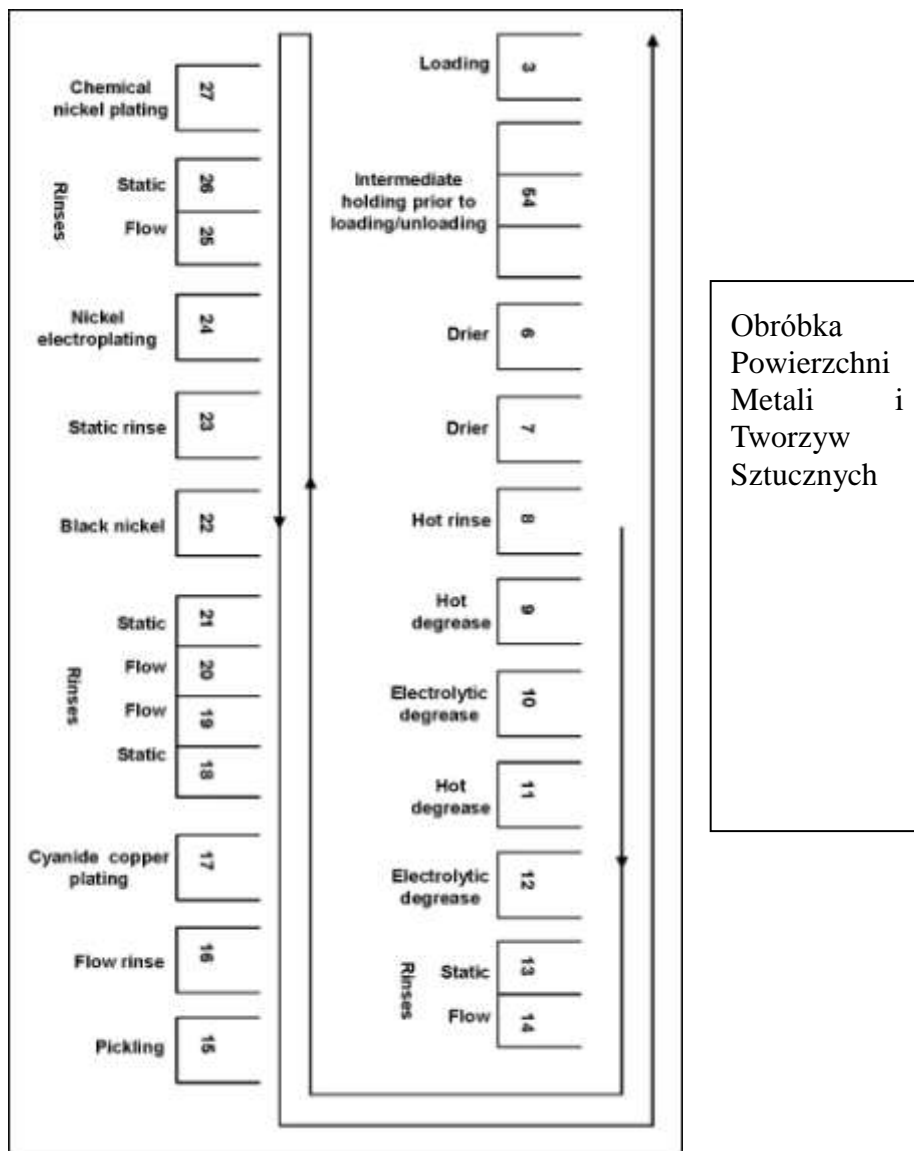
- odłuszczenie na gorąco
- odłuszczenie elektrolitycznego
- miedziowanie cyjankowe
- niklowanie na czarno
- niklowanie na półpołysk
- niklowanie chemiczne.

Surowce elementów poddanych obróbce to w przybliżeniu:

- 60 % odlewu cynkowego
- 30 % stali
- 10 % mosiądzu i miedzi.

#### **Przepustowość**

- 54000 m<sup>2</sup>/ rok dla małych artykułów, obejmujące:
  - 5000 godzin pracy rocznie
  - 5000 do 10000 do 10000 bębnow / rok
  - elementów obrabianych 100000 kg/rok.



Rysunek 8.1: Zakład A Diagram przebiegu procesu

Chemical nickel plating- niklowanie chemiczne; rinses – płukanie; static – statyczne; flow –strumieniowe, nickel electroplating – galwanizacja nikiem, static rinse – płukanie statyczne; black nickel – nikiel czarny; cyanide copper plating – galwanizacja cyjankiem miedzi; flow rinse – płukanie strumieniowe; pickling – trawienie; loading – ładowanie; intermediate holding prior to loading/ unloading – przytrzymywanie bezpośrednio przed ładowaniem/ rozładowaniem; drier – suszarnia; hot rinse – płukanie na gorąco; hot degrease – odtłuszczanie na gorąco; electrolytic degrease – odtłuszczaie elektrolityczne;

Zastosowane substancje chemiczne, w tym nazwy handlowe	Etap procesu	Ilość lub objętość kąpieli w litrach	Stężenie	Roczne zużycie
Rivolta BRX	Odtłuszczanie na gorąco	300	50 g/l	220 kg
Bonder V358	Odtłuszczanie na gorąco	320	100 g/l	325 kg
Enfetter 2032	Elektryczne odtłuszczanie	320	150 g/l	450 kg
Cyjanek sodu Cyjanku miedzi Dodatek część 3 Dodatek część 4 Dodatek część 5 Anody miedziowe	Cyjanek miedzi	320	25 g/l 55 g/l (Cu+) 13.4 ml/l 6.8 ml/l n/d n/a	400 kg 300 kg 90 kg 30 kg 30 kg 900 kg
Początkowy roztwór Sole ołowiu Dodatek BP Dodatek 67 Środki zwilżające	Czarny nikiel	250	140 ml/l 60 g/l 10 ml/l 5 ml/l n/d	600 kg 100 kg 400 kg 40 kg n/d
Siarczan niklu Chlorek niklu Kwas borowy środek zwilżający Anody niklowe z dodatkiem rozjaśniacza	Pół-jasny nikiel	320	65 g/l (Ni2+) 25 g/l (Cl") 40 g/l 5 ml/l 20 ml/l n/a	900 kg 400 kg 300 kg 90 kg 150 kg 500 kg
Roztwór C-A1 Roztwór C-A2 Roztwór C-A3 Regenerat C-A5 Roztwór C-A6 Regenerat C-A8 Kwas azotowy	Nikiel chemiczny stacja 27	320	67.2 ml/l 67.2 ml/l 0.75 ml/l 18.56 l/MTO n/d utrzymanie pH	300 kg 150 kg 15 kg 300 kg 180 kg 230 kg 1260kg
Związki chemiczne	Etap procesu	Ilość / objętość	Operacyjne stężenie	Roczne zużycie
NaOH NaOCl HCl Kwas aminosulfonowy Czynniki kłaczkujące Wapno, stałe	oczyszczanie ścieków przed odprowadzeniem do systemu ścieków komunalnych			20980 kg 38000 kg* 2082 kg 700 kg 540 kg 175 kg

\*zużycie NaOCl od 1 czerwca 99 wyniosło jedynie 9.770 kilogramów, ponieważ obróbka azotynami została zmieniona na amidosulfonową kwasem  
n / d = nie określono  
n / a = nie dotyczy

Tabela 8.7: Zakład A surowce

Etap procesu	Materiał	Ilości wkładu	Cykl ponownego napełniania	Analityczny cykl kontrolny

Odftuszczenie na gorąco	Rivolta BRX	4.4 kg/w		Tygodniowo (w)	Tygodniowo
Odftuszczenie na gorąco	Bonder V358	6.3 kg/w		Tygodniowo (w)	Tygodniowo
Elektryczne odftuszczenie	Entfetter 2032	9 kg/w		Tygodniowo (w)	Tygodniowo
Cyjanek miedzi	Cyjanek sodu miedzi	1.6	kg/d	Dziennie (d)	Dziennie
	Cyjanek	1.2	kg/d		
	Dodatek część 3	360	g/d		
	Dodatek część 4	120	g/d		
	Dodatek część 5	120	g/d		
	Anody miedziane	3.6	kg/d		
Czarny nikiel	Początkowy roztwór	2.4	kg/d	Dziennie (d) notabene *	Dziennie
	Sole ołowiu	400	g/d		
	Dodatek BP	1.2	kg/d		
	Dodatek 67	160 g n.b.*			
	Środki zwilżające				
Pół-jasny nikiel	Siarczan niklu	18	kg/w	Tygodniowo (w)	Tygodniowo
	Chlorek niklu	8	kg/w		
	Kwas borowy	6	kg/w		
	środek zwilżający	1.8	kg/w		
	Dodatek nablyszczający	3	kg/w		
	Anody niklowe	10	kg/w		
Nikiel chemiczny	Roztwór C-A1	1.2	kg/d	Dziennie (d)	Dziennie
	Roztwór C-A2	600	g/d		
	Roztwór C-A3	60	g/d		
	Regenerat C-A5	1.2	kg/d		
	Roztwór C-A6	720	g/d		
	Regenerat C-A8	920	g/d		
	Kwas azotowy	5	kg/d		

Tabela 8.8: Zakład A żywotność wsadów, cykle monitoringu i uzupełnienia substancji chemicznych

### Substytuty dla zastosowanych materiałów problemowych

Bez cyjanekowe materiały systemu miedzianowania ciśnieniowego odlewu cynku nie są dostępne.

Próby zastąpienia utleniania cyjanu w ściekach przez podchloryn sodu (w celu uniknięcia Problemu AOX) przez utlenianie wspierane promieniowaniem nie powiodły się. W celu utrzymania niskiej ilości użytego NaOCl, obróbka azotynami została przestawiona na redukcję kwasem amidosufonowym, w wyniku czego osiągnięto oszczędność około 50% ilość roztworu podchlorynu sodu używanego poprzednio.

Oznaczenie	Surowce	Stężenie (g/l)	Temperatura (°C)	Żywotność
Odftuszczenie na gorąco	Rivolta BRX	50	60	1 miesiąc
Odftuszczenie na gorąco	Bonder V358 M	100	60	1 miesiąc
Elektrolityczne odftuszczenie	Entfetter 2032	150	60	3 miesiące
Cyjanek	NaCN	25	50	Rzadko zmieniane
	Cu	55		

Czarny nikiel	Początkowy roztwór soli ołowiu	760	60	Rzadko zmieniane
Pół-jasny nikiel	Ni <sup>2+</sup> Cl- H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	65 25 40	60	Rzadko zmieniane
Nikiel chemiczny	Ni <sup>2+</sup> środek redukujący	4.7 24.4	90	2 miesiące

Tabela 8.9: Zakład A żywotność kąpielii procesowej

### Metody przedłużania żywotności kąpielii procesowej

Żywotność elektrolitów niklu i miedzi - z wyjątkiem roztworów niklu chemicznego - jest praktycznie nieskończona, ponieważ drag-out jest na tyle wysoki, że zanieczyszczenia nie osiągają stężeń szkodliwych. Specjalne środki bezpieczeństwa kąpielii nie są konieczne. Zanieczyszczenia są usuwane z roztworu elektrolitycznego i czarnego niklu poprzez filtrowanie w systemie by-pasu. W przypadku pozostałych wsadów, żadne specjalne środki bezpieczeństwa nie są stosowane; żywotność uzyskanych usług jest uznawana za wystarczającą.

### Metody redukcji drag-out

Bębny tej linii są specjalnie zaprojektowane, aby osiągnąć lepsze odprowadzanie cieczy w bębnie. Po podniesieniu z kąpielii, bęben jest obracany, w celu najlepszego możliwego odprowadzania. Ogólny czas ociekania wynosi pięć sekund, z wyjątkiem zbiorników galwanizacji niklem i miedzą, gdzie czas ociekania wynosi 15 sekund.

Zakład prowadzi szereg programów. W konsekwencji, czas ociekania dla przygotowania powierzchni i płukank jest ograniczony do pięciu sekund.

### Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów

Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów są pozyskiwane w następujący sposób:

- straty parowania elektrolitów są dopełniane poprzez uzupełnianie z płukank statycznych
- płukanie wstępne (eko płukanie) w płukance statycznej po tym, jak miedź, czarny i pół-jasny nikiel zwróci drag-out do kąpielii. Elektrolit niklu chemicznego nie może być znacząco zawracany, ponieważ jednoczesne gromadzenie się zanieczyszczeń drastycznie zmniejszyłoby żywotność usługi.

Systemy parowania wody płuczącej dla mechanizmu zwrotnego wyciągniętych elektrolitów nie są wykorzystywane w tej firmie.

### Technologia płukania

Powszechnie stosowanym systemem płukania jest "płukanie statyczne/ płukanie przepływowe", ale tylko w dwustopniowej technologii płukania, gdzie przepływ płukania jest prowadzony przez jonowe cykle wymiany. Ponieważ przerób elementu obrabianego wynosi jeden na dwa bębny na godzinę, a drag-out jest bardzo mały, ścieki powstają w bardzo niewielkiej ilości. Statyczne płukanki są odnawiane jedynie raz na tydzień, a ich nagromadzona ilość odpadów wodnych wynosi około 1.1 m<sup>3</sup>/tygodniowo; do tego dochodzi jeszcze niewielka ilość ścieków z eluatu wymiennicy jonowych.

Zakład zajmujący się wymianą jonową dla wody płuczącej funkcjonuje jako centralny zakład dla wszystkich jednostek obróbki powierzchni przedsiębiorstwa. Obecnie, w cyklu realizowanych jest 17 płukań, pięć z nich z opisanej jednostki miedziano-niklowej. Zakład zajmujący się wymianą jonów ma wydajność 20 m<sup>3</sup>/h i składa się z kolumn wymiennika, z których każda zawiera 500 litrów żywicy. Co siedem dni roboczych wymienniki kationowe i anionowe są regenerowane. Daje to ilość ścieków równą 8 m<sup>3</sup>/tygodniowo.

Statyczne płukanie po miedziowaniu jest prowadzone w by-pasie poprzez komórkę elektrolizy w 150 l/h, w celu odzyskania obecnej miedzi. Żywotność płukania wzrasta do około sześciu miesięcy, a tym samym 120 kg / rocznie miedzi odzyskuje się elektrolitycznie. Zużycie energii przez komórkę elektrolitową wynosi około 950 kWh rocznie.

### Oczyszczanie ścieków

Istnieje centralny zakład oczyszczania ścieków dla wszystkich obszarów produkcji, a więc zakład miedziano-niklowy reprezentuje jedynie małą część całego spektrum oczyszczanych ścieków.

Cyjanek niklu/ żelaza zawierający ścieki kwasowe lub alkaliczne jest odławiany i obrabiany oddzielnie.

Oczyszczalnia ścieków składa się z dwóch zbiorników oczyszczania statycznego o pojemności 10 m<sup>3</sup> każdy. Standardowe oczyszczanie istnieje w celu oddzielnego oczyszczania cyjanku i Cr(VI).

Strumienie zawierające cyjanki i azotyny są mieszane potem z pozostałymi koncentratami w celu neutralizacji i wytrącania metali ciężkich. W postępowaniu po obróbce, uzdatniona woda jest przeprowadzana przez filtry żwirowe i selektywne wymiennicze jonowe zanim zostanie odprowadzona do systemu ścieków komunalnych.

### Strumienie ścieków:

- 10 m<sup>3</sup>/ tygodniowo zawiera cyjanek
- 1.5 m<sup>3</sup>/ tygodniowo zawiera nikiel/ żelazo
- 20 m<sup>3</sup>/ tygodniowo strumienie kwasowe/ alkaliczne
- 5.7 m<sup>3</sup>/ tygodniowo wymiana jonów eluatu, średnio eluat.

### Poziomy emisji metali ciężkich w ściekach

Parametr	Wartości graniczne	Wewnętrzna kontrola pomiarów	Analiza zewnętrzna	Analiza zewnętrzna
Miedź	0.5 mg/l	0.13 mg/l	0.63 mg/l	0.18 mg/l
Nikiel	1.0 mg/l	0.13 mg/l	0.20 mg/l	0.34 mg/l
Cynk	2.0 mg/l	0.24 mg/l	0.15 mg/l	0.05 mg/l

Tabela 8.10: Poziomy emisji metali ciężkich zakładu produkcyjnego A

Przy 35 - 40 m<sup>3</sup> ścieków tygodniowo oraz przy średniej wartości 0.25 mg/l Cu, 0.25 mg/l Ni oraz 0.15 mg/l Zn, roczny ładunek metali ciężkich wynosi od 440 do 500 g miedzi, 440 do 500 g niklu oraz 260 do 300 g cynku.

### Ilość odpadów

Odpady to głównie siedem ton osadów galwanicznych produkowanych rocznie ze uzdatniania wody. Niektóre koncentraty alkaliczne są obrabiane zewnętrznie. Istnieją również małe ilości materiałów absorbujących i filtracyjnych.

Rodzaj odpadu	Odpady europejskie Katalog Na	Ilość rocznie	Unieszkodliwianie lub recykling	Koszty włączając transport
Osady ściekowe zawierające substancje niebezpieczne	11 01 09	7.02 t	Pirometalurgiczna utylizacja niklu	225 EUR za tonę
Roztwory kaustyczne	11 01 07	2.0 t	Obróbka fizykochemiczna	450 EUR za tonę
Wchłanianie i materiały filtracyjne przy niebezpiecznych zanieczyszczeniach	15 02 02	0.15 t	Obróbka fizykochemiczna	420 EUR za tonę

Tabela 8.11: Ilość odpadów w zakładzie A

Galwaniczne osady z oczyszczalni ścieków są całkowicie wykorzystywane jako surowiec wtórny w zakładach prowadzących utylizację pirometalurgiczną. Skład przedstawiono w tabeli 8.12.

Osad galwanizacyjny			
Kationy	Zawartość	Aniony	Zawartość
Wapń	55.1 g/kg	Siarka	10.7 g/kg
Żelazo	37.3 g/kg	Chlorek	9.1 g/kg
Nikiel	49.5 g/kg		
Miedź	26.9 g/kg		
Cynk	38.1 g/kg		
Tytan	1.0 g/kg		
Składniki śladowe			
Chrom	109.9 mg/kg		
Mangan	33.3 mg/kg		
Molibden	458.1 mg/kg		
Bar	79.7 mg/kg		
Wolfram	253.9 mg/kg		
Ołów	319.3 mg/kg		

Tabela 8.12: Składniki metalowe w składzie galwanicznym zakładu A

### Koszty

Nakłady inwestycyjne wyniosły:

- 150000 EUR na zakłady galwanizacji bębnowej



- 125000 EUR na oczyszczalni ścieków
- 15000 EUR na elektrolityczne odzyskiwanie miedzi z płukanki statycznej
- 4000 EUR na filtr do czyszczenia podajnika wody.

Utrzymanie i koszty utrzymania wynoszą:

- 5000 EUR      rocznie za zakład galwanizacji beczkowej
- 2500 EUR      rocznej dla oczyszczalni ścieków.

Wysokość wydatków na personel pracujący w systemie zmianowym wynosi rocznie do 45000 EUR.

### **Ekonomia zakładu zajmującego się odzyskiem elektrolitu miedzi**

Całkowity koszt zakładu obliczany jest mniej więcej na podstawie następujących czynników, gdzie koszty energii są ustalane na kwotę 0.08 EUR/kWh:

- koszty inwestycyjne = 8 %                               600 EUR/rok
- utrzymanie / konserwacja (część mierzona)         300 EUR/rok
- wydatki na energię = 950 KW x DEM 0.16/kWh =     976 EUR/rok
- Suma rocznych kosztów =                               976 EUR/rok

Oszczędności te wynikają z zaoszczędzonej ilości wody (mniejszy zrzut statycznego płukania), oszczędności w wytwarzaniu odpadów, zysku ze zutyliczowanej miedzi i ograniczenia stosowania chemikaliów neutralizujących. Oszczędności jednostek:

- świeża woda   3 EUR / m<sup>3</sup>
- przychodów dla miedzi                                     0.9 EUR/kg
- 50% NaOH   0.23 EUR/kg.

### **Oszczędności rocznie**

- oszczędności na wodzie pitnej = 10 m<sup>3</sup>/rok x 3 EUR/m<sup>3</sup>         =       30 EUR/rocznie
- wpływy z miedzi = 90 kg/rocznie x 0.9 EUR/kg                 =       78.8 EUR/rok
- oszczędność na chemikaliach wytrącających się (NaOH):  
    133.3 kg: 0.76 kg/l x 23 EUR/l =                                 33.5 EUR/rocznie
- oszczędność na kosztach utylizacji osadu:

0.345 t x 275 EUR/t = 95 EUR/rocznie

Suma rocznych oszczędności = 237 EUR/rocznie

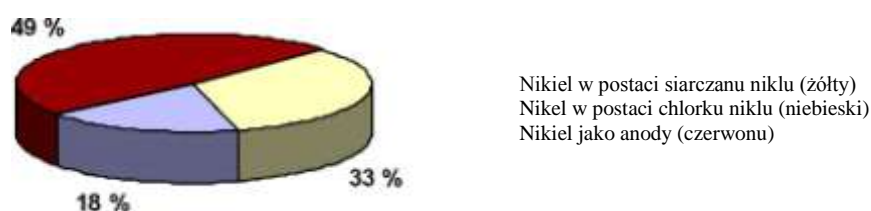
Ponieważ roczny koszt przekroczył roczne oszczędności, nie ma ekonomicznych pobudek dla tej techniki. Fakt ten jest już dla przedsiębiorcy znany.

### Ocena nakładu i produkcji

Dla zakładu A następujące dane mogą być określone na podstawie dostępnych danych:

Ilość wkładu niklu = około 1023 kg/rocznie, składającego się z:

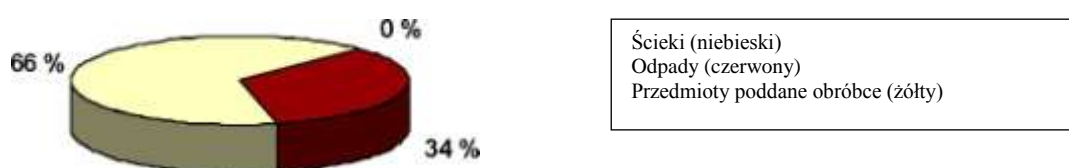
- siarczan niklu 900 kg/rok, zgodnie z 341.5 kg Ni/rok
- chlorek niklu 400 kg/rok, zgodnie z 181.2 kg of Ni/rok
- anody niklu 500 kg/rocznie.



Rysunek 8.2: Wkład niklu w zakładzie A

Ilości emitowanego niklu = 347 kg/rocznie, 34 % stosowanego surowca, składającego się z

- 0.5 kg/rocznie w ściekach
- 346.5 kg/rok jako odpady.



Rysunek 8.3: Produkcja niklu w zakładzie A

Ilość wkładu miedzi = 1065 kg/rocznie, składającego się z:

- cyjanek miedziowy 300 kg/rok, równa się 165 kg Cu/rok
- anody miedzi 900 kg/rok.

Ilości emitowanej miedzi = około 189 kg/rocznie, równa się 18 % stosowanego materiału, składającego się z:

- 0.5 kg/rocznie w ściekach
- 188.3 kg/rocznie w odpadach.

Ponieważ wszystkie odpady zawierające metal są przetwarzane w zakładach metalurgicznych, całkowite straty metali są zminimalizowane. Jedynymi pełnymi stratami z systemu są te z emisji w ściekach oraz z niewydajności pieców do wytopienia, co może stanowić 30 %.

### **8.5.2 Zakład referencyjny C**

#### **Wiek zakładu**

Brak danych

#### **Rodzaj zakładu**

Zakład wewnętrzny

#### **Liczba pracowników**

180

#### **Jednostki produkcyjne przedsiębiorstwa**

- odlewnia tworzyw sztucznych (wtryskiwanie) i cynku (formowanie pod ciśnieniem)
- obróbka mechaniczna
- galwanizacja
- montaż.

#### **Proces produkcyjny w jednostce zakładowej**

- miedziowanie
- niklowanie
- chromowanie.

razem ze wszystkimi koniecznymi procesami wstępnymi i po obróbce

#### **Podstawowy materiał**

Odewania cynku i mosiądzu

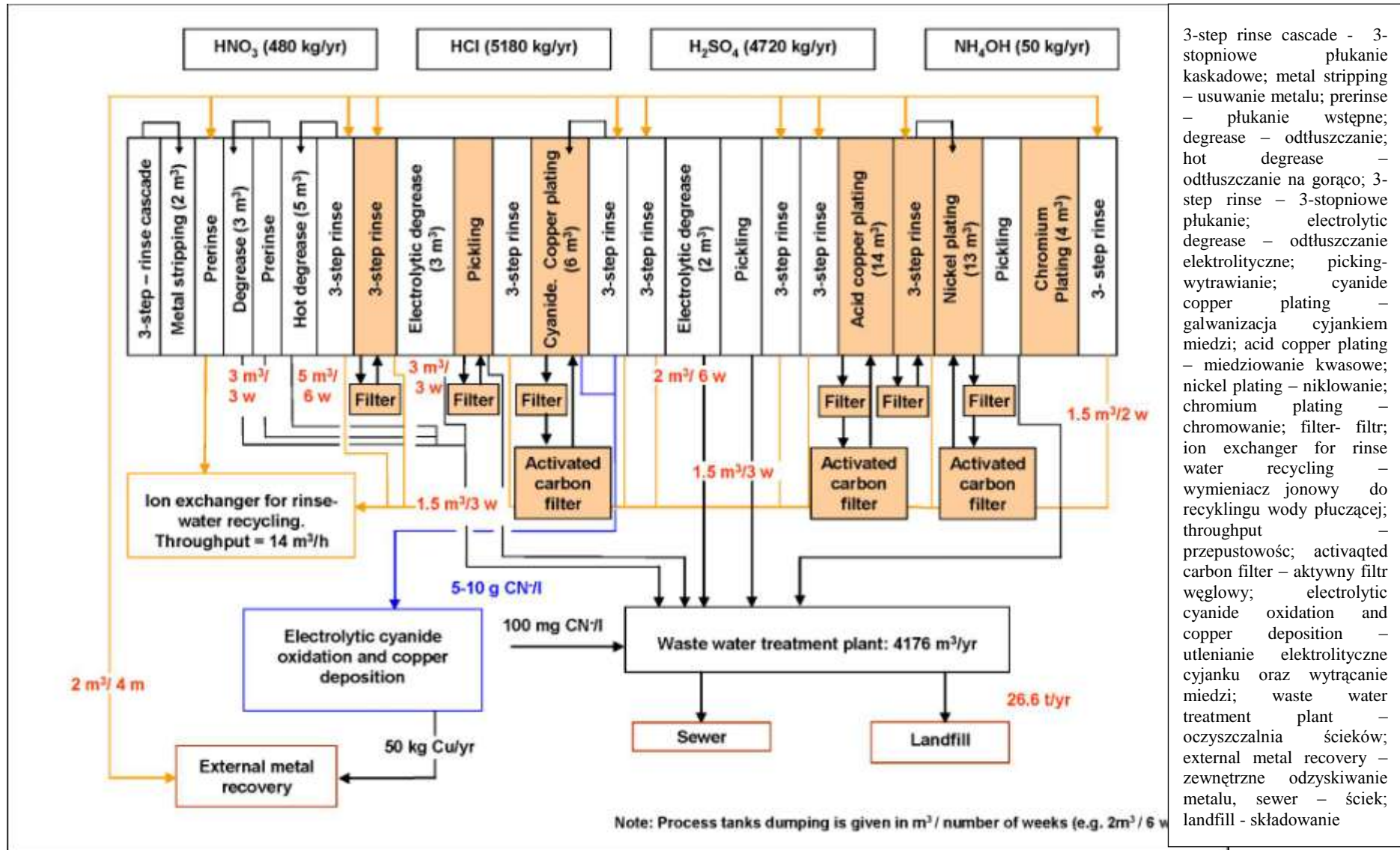
## **Przepustowość**

Brak danych

## **Pojemność zbiorników**

usuwanie metalu	2.2 m <sup>3</sup>
odtłuszczenie wstępne	3.2 m <sup>3</sup>
odtłuszczenie	4.8 m <sup>3</sup>
odtłuszczenie elektrolityczne	7.2 m <sup>3</sup>
zbiornik I do miedziowania kwaśnego	5.9 m <sup>3</sup>
zbiornik II do miedziowania kwaśnego	14.1 m <sup>3</sup>
niklowanie	13 m <sup>3</sup>
chromowanie	3.8 m <sup>3</sup> .

Suma kąpeli procesowych jest większa niż 30 m<sup>3</sup>; dlatego też, zakład podlega zatwierdzeniu na podstawie dyrektywy IPPC.



Rysunek 8.4: Schemat blokowy procesu zakładu C

## **Zamienniki stosowanych materiałów problematycznych**

Metanol był stosowany jako rozjaśniacz w kwaśnej kąpeli miedziującej, ale został zastąpiony ze względu na jego toksyczność.

Cyjanki nie mogą być zastąpione przy miedziowaniu części cynkowych odlewanych ciśnieniowo.

Główna część cyjanku znajdującego się w ściekach jest elektrolitycznie utleniana, co minimalizuje użycie podchlorynu sodu. Jednakże, podchloryn sodu nie może być całkowicie zastąpiony i jest nadal stosowany w wodzie płuczającej zawierającej cyjanek.

## **Metody redukcji drag-out**

Powszechnie stosowane są niskie stężenia roztworów procesowych. Czas opróżniania ogranicza się do 10 sekund, przy czym osiągnięte jest stosunkowo efektywne opróżnianie, a przez to mniejsze straty.

## **Metody przedłużania żywotności kąpeli**

Przy wytrawianiu miedzi i niklu, elektrolity są filtrowane, jako że występują dwa płukania wstępne, których żywotność może przez to zostać zwiększona sześciokrotnie.

Elektrolity miedzi są obrabiane za pomocą aktywnego węgla, który osiąga prawie nieograniczoną żywotność.

## **Technologia płukania**

Technologia płukania składa się na ogół z trzech etapów kaskadowych. Dodatkowo, woda płuczająca jest utylizowana poprzez wymienniki jonowe.

## **Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów**

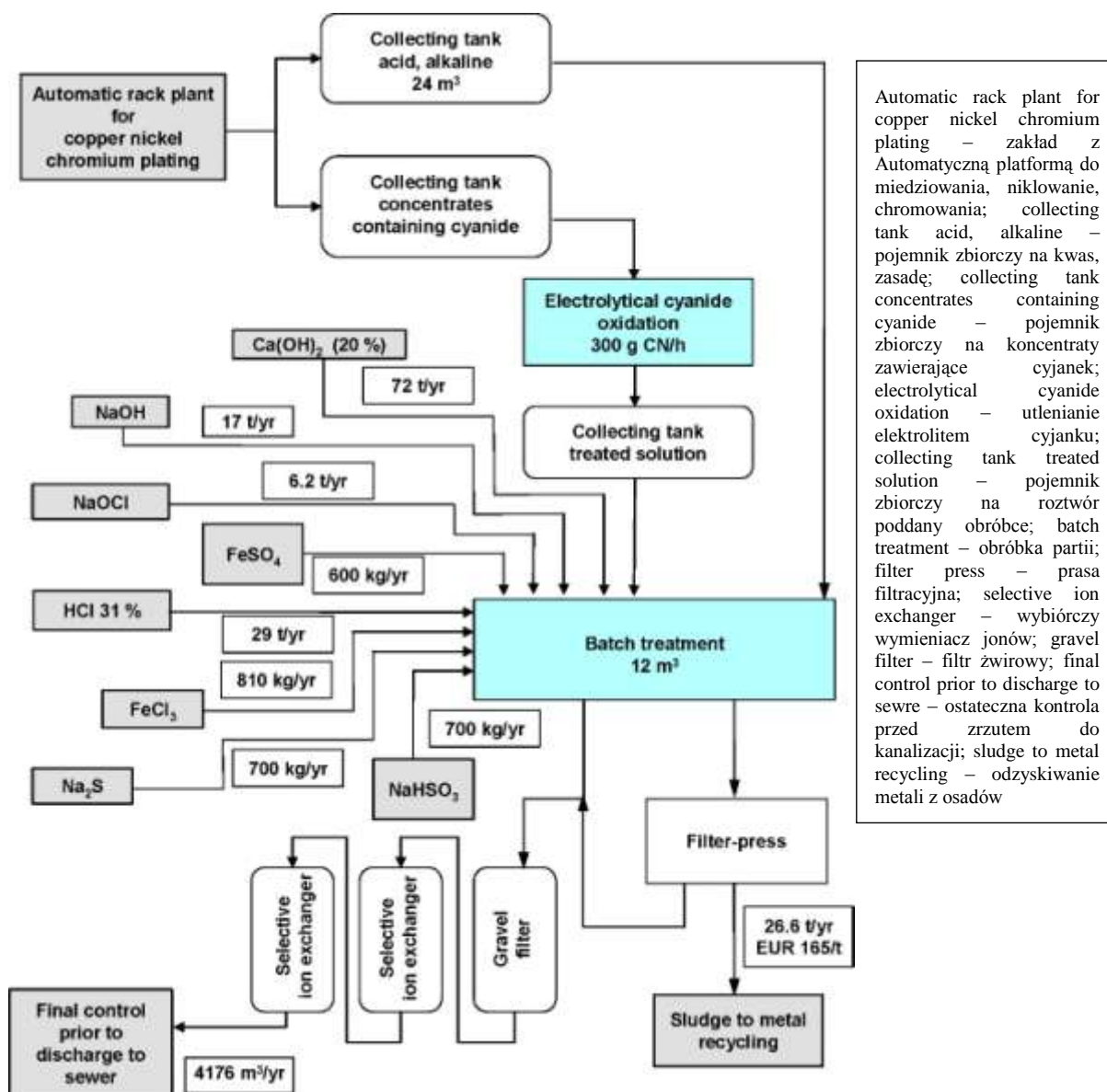
Istnieje zautomatyzowany mechanizm zwrotny wody płuczającej do roztworów procesowych dla wcześniej określonego poziomu roboczego. Ma to zastosowanie w przypadku wszystkich odłuszczejących roztworów oraz cyjanku miedziowego, niklu satynowego oraz elektrolitów chromu.

Zanurzenie wstępne (rodzaj płukania ekologicznego) jest stosowane przy elektrolicie jasnego niklu, osiągającym około 50 % odzysku.

## **Dane dotyczące Zakładu**

- wydajność zakładu: 25000 platform/rocznie  
40000 do 50000 m<sup>2</sup> obrabianej powierzchni / rok
- materiału anody: nikiel (brak danych)  
miedz 750 kg / rok

- kwas chromowy: 2400 kg / rok, co jest 1248 kg Kr / rok.



Rysunek 8.5: Zakład C - Schemat blokowy zakładu uzdatniania wody

**Osad galwanizacyjny ma następujący skład:**

- pozostałość sucha      około 50 %
- miedź    4.3 g/kg
- nikiel    14.8 g/kg
- żelazo    17.5 g/kg
- cynk      2.2 g/kg
- wapń     112.5 g/kg



- chrom 44.5 g/kg

#### **Stężenia metali ciężkich w ściekach są**

- miedź 0,25 mg / l
- nikiel 0.2 mg/l
- chrom 0,10 mg / l
- żelazo 1,8 mg / l.

#### **Podsumowanie zawartości metali**

##### **a) Miedź**

- ilość wkładu miedzi (anody materiału) 750 kg / rok
- zrzut miedzi z osadem z uzdatniania wody 114 kg / rok
- zrzut miedzi ze ściekami 1.04 kg / rok.

Okolo 15.3 % miedzi jest tracone podczas procesu (84.7 % wykorzystania); 0.14 % calosci jest utracone ze sciekami.

##### **b) Nikiel**

- ilość wkładu niklu (anody materiału) 10815 kg / rok
- zrzut niklu z osadem z uzdatniania wody 394 kg / rok
- zrzut niklu w ściekach 0.83 kg / rok.

Z ilości niklu wkładanej (10815 kg), 703.1 kg jest rocznie emitowane głównie jako odpady. Odpowiada to 96.3 % wykorzystania. Część niklu emitowana z odpadami wynosi <0.01 % wielkości wejściowej.

##### **c) Chrom**

- ilość wkładu chromu (jako H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) 1248 kilogram / rok
- zrzut chromu z osadem z uzdatniania wody 336 kg/rocznie
- zrzut chromu ze ściekami 0,4 kg/rocznie.

Okolo 27 % wkładu chromu jest emitowane (ponownie, głównie w formie odpadów), z 73 % wykorzystanymi. Trasa tych ścieków odpowiada za 0.032 %.

## **Ogółem**

Osad galwaniczny jest całkowicie wykorzystywany jako surowiec wtórny w procesach metalurgicznych. Strata metali wejściowych z całego systemu wynosi <1 % (a dokładnie 0.018 %), i dzieje się to jako emisje w ściekach. Jednakże, nie bierze to pod uwagę efektywności odzysku metali w hutach, itp., która może być nawet tak niska jak 70 %.

### **8.5.3 Zakład Referencyjny D**

#### **Wiek zakładu**

Brak danych

#### **Rodzaj zakładu**

Zakład wewnętrzny

#### **Liczba pracowników**

Brak danych

#### **Program produkcji całego przedsiębiorstwa:**

- pracy mechaniczna
- galwanizacja i
- montaż, łącznie z pakowaniem i wysyłką.

#### **Program produkcji tego jednostki zakładowej (zakład D):**

- miedziowanie
- niklowanie
- niklowanie chemiczne
- chromowanie
- galwanizacja złotem i srebrem.

#### **Podstawowy materiał**

Części stalowe i mosiężne

#### **Przepustowość**

3000 ton stali i metali nieżelaznych

### **Pojemność zbiorników**

usuwanie metalu	16 m <sup>3</sup>
Kąpiel namokowa odtłuszczająca	3.6 m <sup>3</sup>
odtłuszczanie elektrolityczne	11.2 m <sup>3</sup>
miedziowanie cyjankowe	4 m <sup>3</sup>
miedziowanie kwaśne	(Brak danych)
niklowanie	15 m <sup>3</sup>
chromowanie	4.4 m <sup>3</sup>
posrebrzanie	12 m <sup>3</sup> .

### **Wkład materiału**

Brak danych.

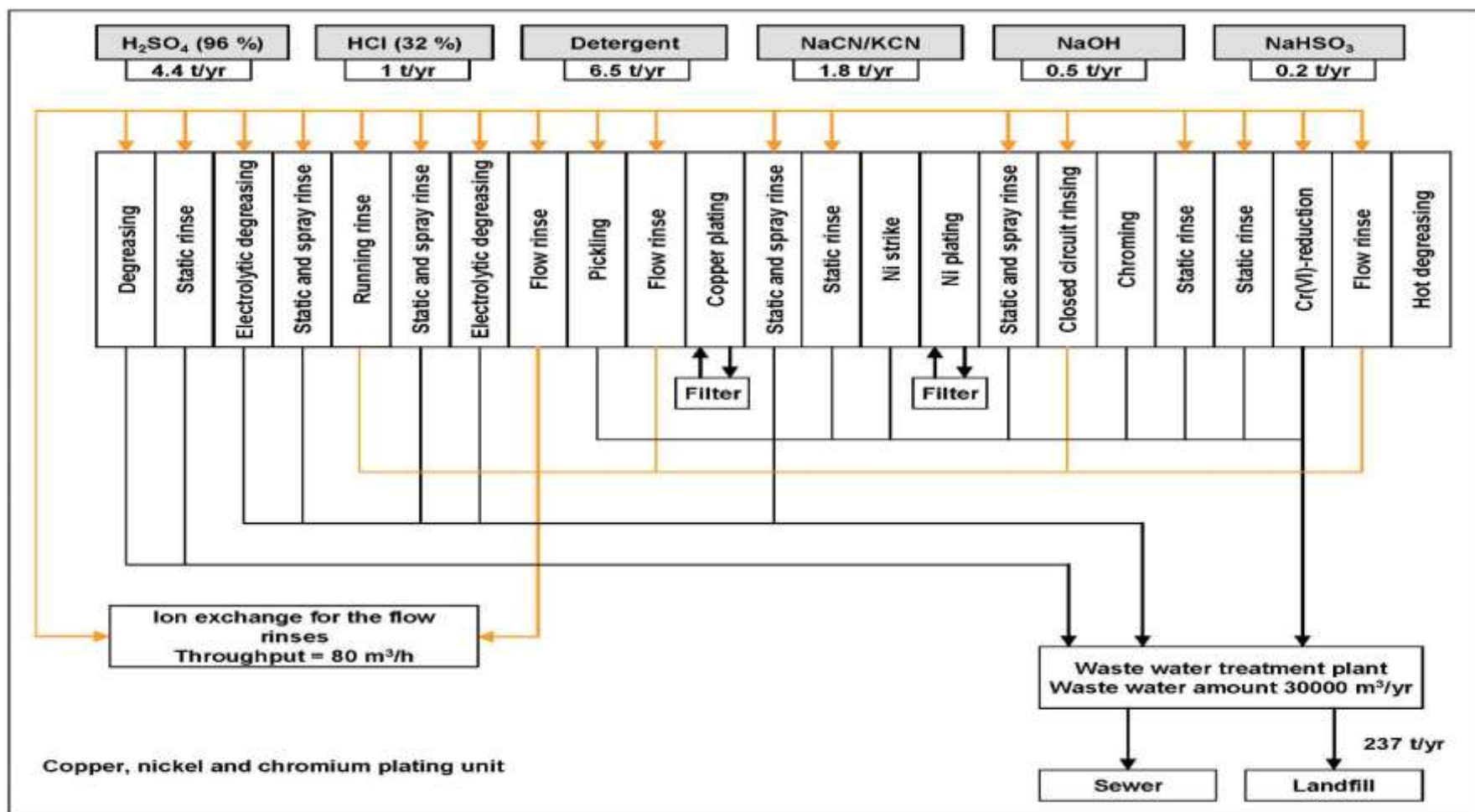
### **Zamienniki stosowanych materiałów problematycznych**

Cyjanki są częściowo zastępowane w roztworach odtłuszczających. Zastępowanie miedziowania cynkowego powodowało poważne problemy z jakością i dlatego też zostało wycofane. Jako alternatywa do utleniania cyjanku podchlorynem sodu, wspomagane mono nadsiarczaniem potasu i promieniowaniem UV utlenianie elektrolityczne zostało dogłębnie zbadane, bez powodzenia.

### **Metody redukcji drag-out**

Stężenie kwasu chromowego w jednostce chromowanej zostało obniżone do 150 g/l, z czego wynikł znaczny spadek drag-out elektrolitu.

Wewnątrz zakładowe konstruowanie platform oraz ich intensywna konserwacja doprowadziły do znacznej redukcji drag out.



Rysunek 8.6: Schemat blokowy procesu zakładu D

· degreasing – odtłuszczenie; static rinse – płukanie statyczne; electrolytic degreasing – odtłuszczenie elektrolityczne; static and spray rinse – płukanie statyczne i natryskowe; running rinse – płukanie bieżące; flow rinse – płukanie przepływowe; pickling – wytrawianie; copper plating – miedziowanie; closed circuit rinse – płukanie w obwodzie zamkniętym; chroming – chromowanie; hot degreasing – odtłuszczenie na ciepło; filter – filtr; ion exchange for the flow rinses – wymiana jonowa dla płukania przepływowego; throughput – wydajność; waste water treatment plant – oczyszczalnia ścieków; waste water amount – ilość ścieków; sewer – kanalizacja; składowisko; copper, nickel and chromium plating unit – jednostka miedziowania, niklowania i chromowania

## **Metody przedłużania żywotności kąpiel**

Elektrolity miedzi, niklu oraz srebra są filtrowane; elektrolity srebra są poddawane dodatkowej obróbce węglem.

## **Technologia płukania**

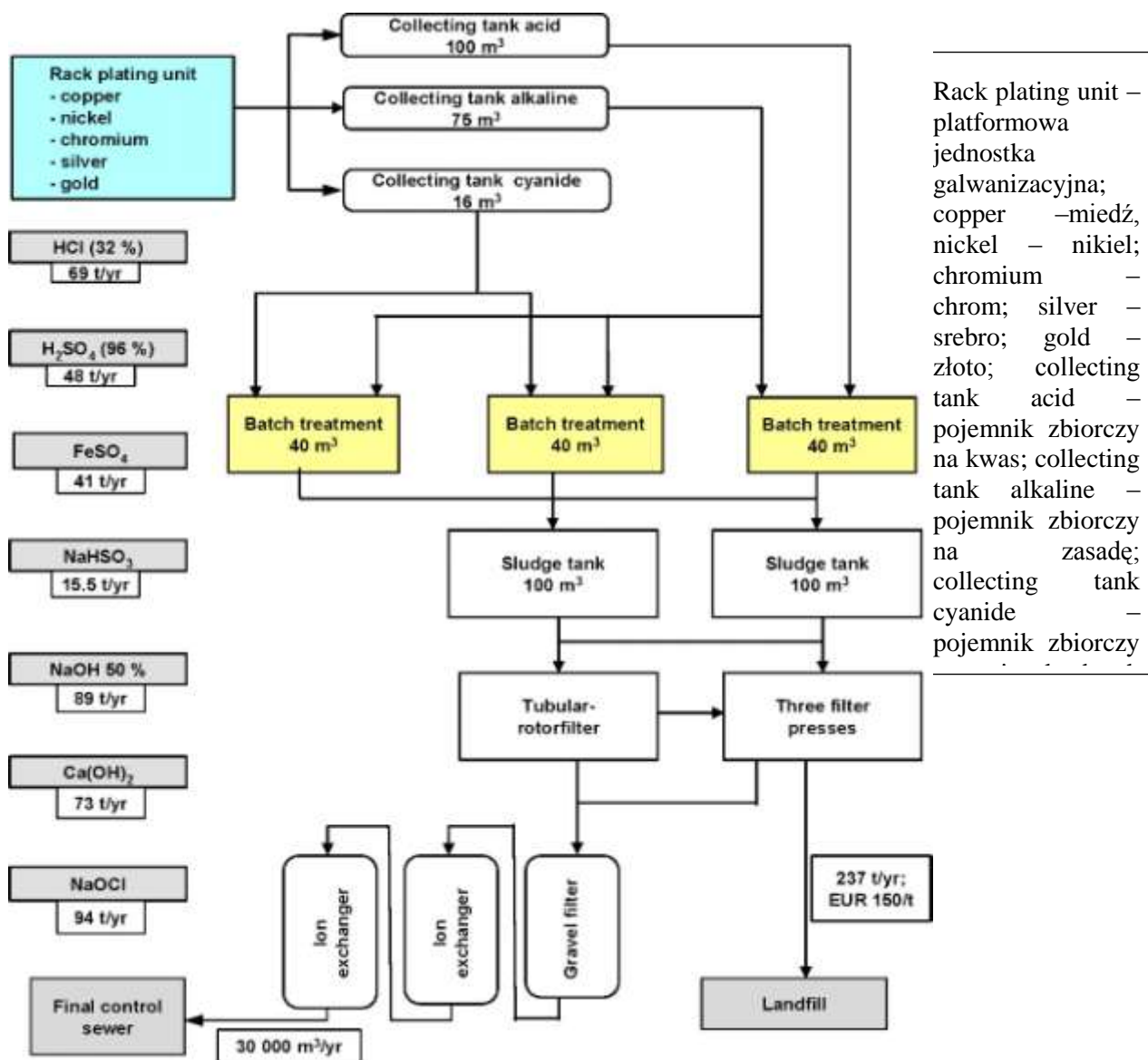
Technologia płukania składa się na ogół z trzech etapów kaskadowych; wyjątkiem jest płukanie po wytrawianiu. Trójstopniowe płukania kaskadowe są dokonywane za pomocą dwóch płukanek statycznych lub płukanki statycznej w połączeniu z płukaniem natryskowym, z późniejszym płukaniem końcowym, które jest regenerowane w sposób ciągły poprzez wymiennicze jonowe.

## **Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów**

Mechanizm zwrotny płukanki z pierwszego płukania statycznego do zbiorników procesowych jest dokonywany we wszystkich jednostkach galwanizacji niklem, jak również cyjankiem miedzi oraz chromem.

## **Oczyszczanie ścieków**

Patrz rysunek 8.7. Poprzez zastosowanie tak zwanej obrotowej filtracji rurowej dla odwadniania osadów wytwarzanych podczas neutralizacji ścieków, ilość dodawanych flokulantów (sól żelazna, mleczko wapienne, flokulanty) mogłaby być znacznie zredukowana.



Rysunek 8.7: Schemat blokowy oczyszczania ścieków zakładu D

### Dane techniczne zakładu

Ze względu na dużą różnorodność i stale zmieniającą się liczbę rodzajów produktów, wskazanie metalu na powierzchni poddanej obróbce nie jest możliwe

Rezultatem analiza osadów są następujące wartości (analiza oryginalnej próbki):

- pozostałość sucha      około 48 %
- miedź                      0.21 g/kg
- nikiel                      1.4 g/kg
- cynk                        0.09 g/kg

- chrom 0.13 g/kg
- węglowodory 3.7 g/kg.

Stężenia metali ciężkich w ściekach

- miedź <0.1 mg/l
- nikiel <0.1 mg/l
- chrom <0.1 mg/l
- żelazo 0.5 mg/l.

Ilość emisji dla metali ciężkich przedstawiono w Tabeli 8.13:

Metal	Emisja	
	W ściekach	W odpadach
Miedź	<30 kg/rok	50 kg/rok
Nikiel	<30 kg/rok	332 kg/rok
Chrom	<30 kg/rok	31 kg/rok

Tabela 8.13: Straty metali do ścieków i odpadów w zakładzie D

#### 8.5.4 Zakład Referencyjny E

##### Wiek zakładu

20 lat; ostatnia modernizacja miała miejsce 7 lat temu.

##### Rodzaj zakładu

Zakład wewnętrzny.

##### Program produkcji całego przedsiębiorstwa

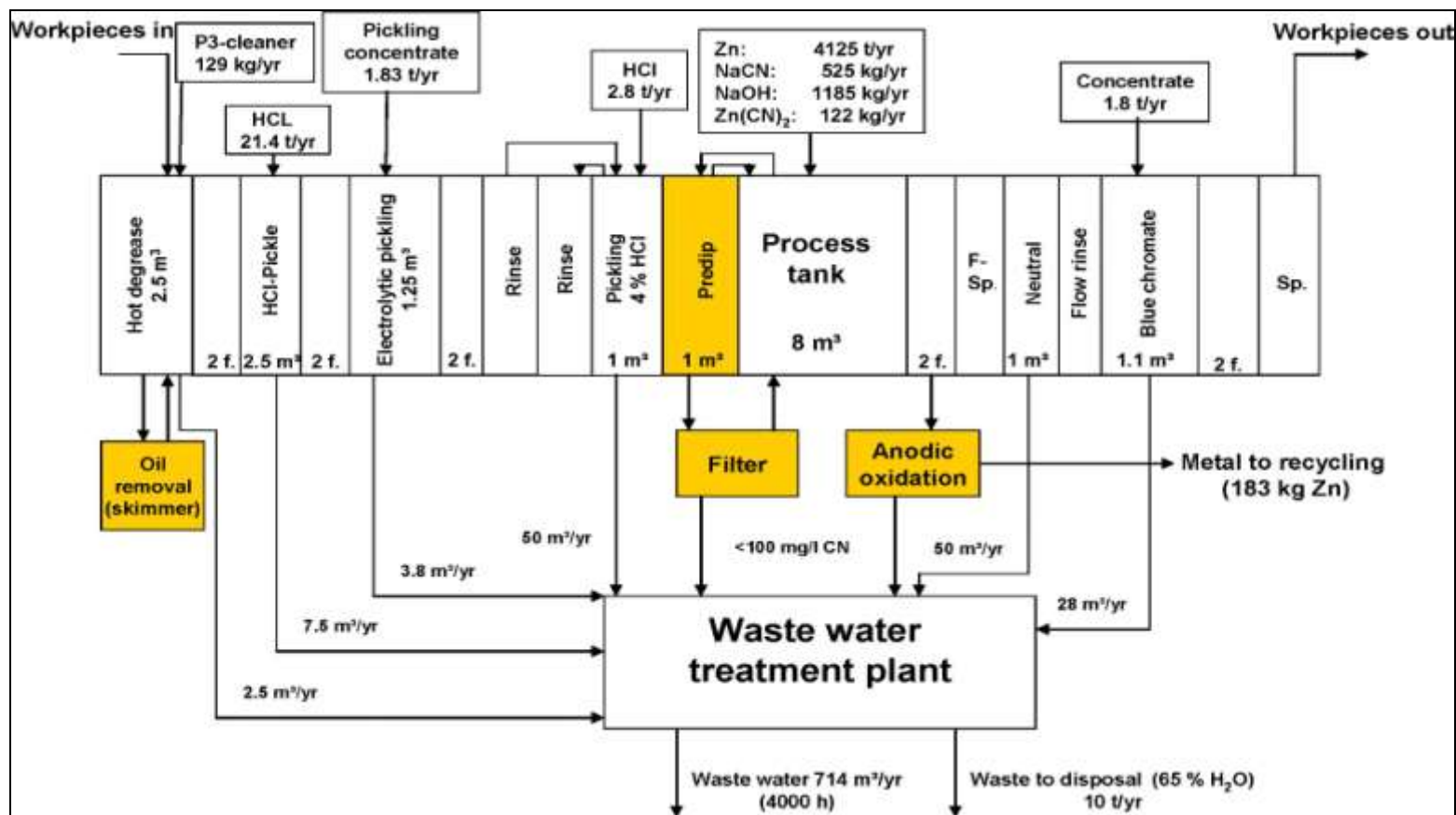
- cynkowanie i chromowanie wykończenie części stalowych
- miedziowanie, niklowanie i cynowanie elementów stalowych
- miedziowanie, niklowanie i cynowanie części z metali nieżelaznych
- srebrzenie części z metali nieżelaznych.

##### Program produkcji jednostki zakładowej (zakład E)

Jest to jednostka galwanizacyjna, która składa się z następujących etapów procesowych: odtłuszczenie na gorąco, trawienie, odtłuszczenie elektrolityczne, galwanizacja cyjankiem, rozjaśnianie, chromowanie na niebiesko.

##### Przepustowość

63000 m2/rocznie podczas 2400 godzin pracy rocznie.



Przepustowość: 63000 m<sup>2</sup>/rok

2f = 2 krotny 3f = 3 krotny

Rysunek 8.8: Diagram blokowy procesu zakładu E

workpieces in – wejście; throughput – wydajność; P3-cleaner – oczyszczacz P3; pickling concentrate – koncentrat wytrawiający; concentrate – koncentrat; workpieces out – wyjście; hot degrease – odłuszczenie na gorąco; pickle – kąpiel piklująca; electrolytic pickling- wytrawianie elektrolityczne; rinse – płukanie; predip – zanurzenie wstępne; proces tank – zbiornik procesowy; neutral – obojętny; flow rinse – płukanie przepływowo; blue chromate – chromowanie na niebiesko; oil remover – usuwacz oleju; filter – filtr; anodic oxidation – utlenianie anodowe; metal to recyclin – metal do recyklingu; waste water treatment plant – oczyszczalnia ścieków; waste water – ścieki; waste to disposal – odpady do odprowadzenia



Stosowane chemikalia łącznie nazwami marki	Etap procesu	Ilość (litry)	Stosowane stężenie	Zużycie roczne (kg)	Zużycie w EUR	Zużycie roczne
Oczyszczarka P 3	Odtłuszczenie na gorąco	2500	50 g/l	192	480	
Kwas solny, tensydy	Wytrawianie :	2500	250 g/l 25 g/l	21354	3203	
Niekwaśny	Odtłuszczenie elektryczne	1250	130 g/l	1796	4040	
Anody cynkowe cyjanek cynku NaCN NaOH	Elektrolit cynku	8000	Zn 20 g/l 40 g/l 85 g/l	4036 150 525 1415	5400 600 920 481	
Kwas azotowy	Oczyszczanie	1000	29 g/l	1000	250	
Tridur Zn niebieski	Wykończenie chromowe, niebieskie	1100	70 ml/l	2370	7110	
Suma:					22484	
Soda kaustyczna 50 %	System uzdatniania ścieków Zakład ten poddaje obróbkę 23.5 % całości ścieków	--	--	120300	36090	
Wapń				19000	2850	
Kwas Solny 30 %				40000	7000	
Podchloryn sodu				19000	5130	
Siarczan żelaza				3000	450	
Suma całości						51520
Proporcjonalnie	23.5 % z całości systemu				12107	

Tabela 8.14: Zakład E wkład materiałów

### Zamienniki stosowanych materiałów problematycznych

Ze względu na obecną bezpieczną konstrukcję i działanie zakładu, żadne zmiany surowców, np. cyjanków, nie są na chwilę obecną zamierzone.

Tworzywo	Cykl ponownego napełniania	Cykl analitycznej kontroli	Trwałość
Oczyszczarka P 3	12/rok	2/miesiąc	52 tygodnie

Tabela 8.15: es in – elementy wchodzące; P3 cleaner - oczyszczacz P3; pickling concentrate – koncentrat do wytrawiania; concentrate – koncentrat; workpieces out – elementy wychodzące; hot degreasing – odtłuszczenie na gorąco; HCl-pickle – trawienie HCl; electrolytic pickling – wytrawianie elektrolityczne; rinse – płukanie; pickling – wytrawianie; prepip – namaczanie wstępne, process tank – zbiornik procesowy; neutral – neutralny; flow rinse – płukanie strumieniowe; blue chromate- niebieski chromat; oil remover (skimmer) – usuwanie oleju (cedzidło); filter – filtr; anodic oxidation – utlenianie anodowe; metal to recycling – metal do recyklingu; waste water treatment plant – oczyszczalnia ścieków; waste water – ścieki; waste to disposal – odpady do utylizacji

Kwas solny 30%	20/rok	1/tydzień	17 tygodnie
Niekwaśny	3/dzień	1/tydzień	17 tygodnie
Zn NaCN NaOH	1/tydzień	1/tydzień	infinity
Kwas azotowy	1/dzień	1/dzień	1 tydzień
Tridur Zn-niebieski	ciągły	1/tydzień	2 tygodnie

Tabela 8.15: Żywotność roztworów w zakładzie E - cykl monitorowania i uzupełniania substancji chemicznych

### Metody przedłużania żywotności roztworów

Żywotność elektrolitu cynku jest praktycznie nieskończona, jako że drag out jest odpowiednio wysoki, żeby zanieczyszczenia nie osiągały takiego stężenia, które pogarsza jakość zakładu. Specjalne środki ochrony kąpieli nie są wtedy konieczne.

Separator oleju (cedzidło) jest wykorzystywany do usuwania tłuszczu, olejów i innych zanieczyszczeń z roztworów do odłuszczenia na gorąco.

Roztwór do chromowania nie podlega regeneracji.

### Metody redukcji drag -out

Płukanie natryskowe nad zbiornikami do odłuszczenia elektrolitycznego i na gorąco.

### Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów

- częściowy bezpośredni mechanizm zwrotny zawartości płukanki statycznej do zbiornika procesowego
- etap płukania wstępnego galwanizacji cynkowej ; powodujący 50 % mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów.

### Technologia płukania

Patrz diagram przepływu Rysunek 8.8.

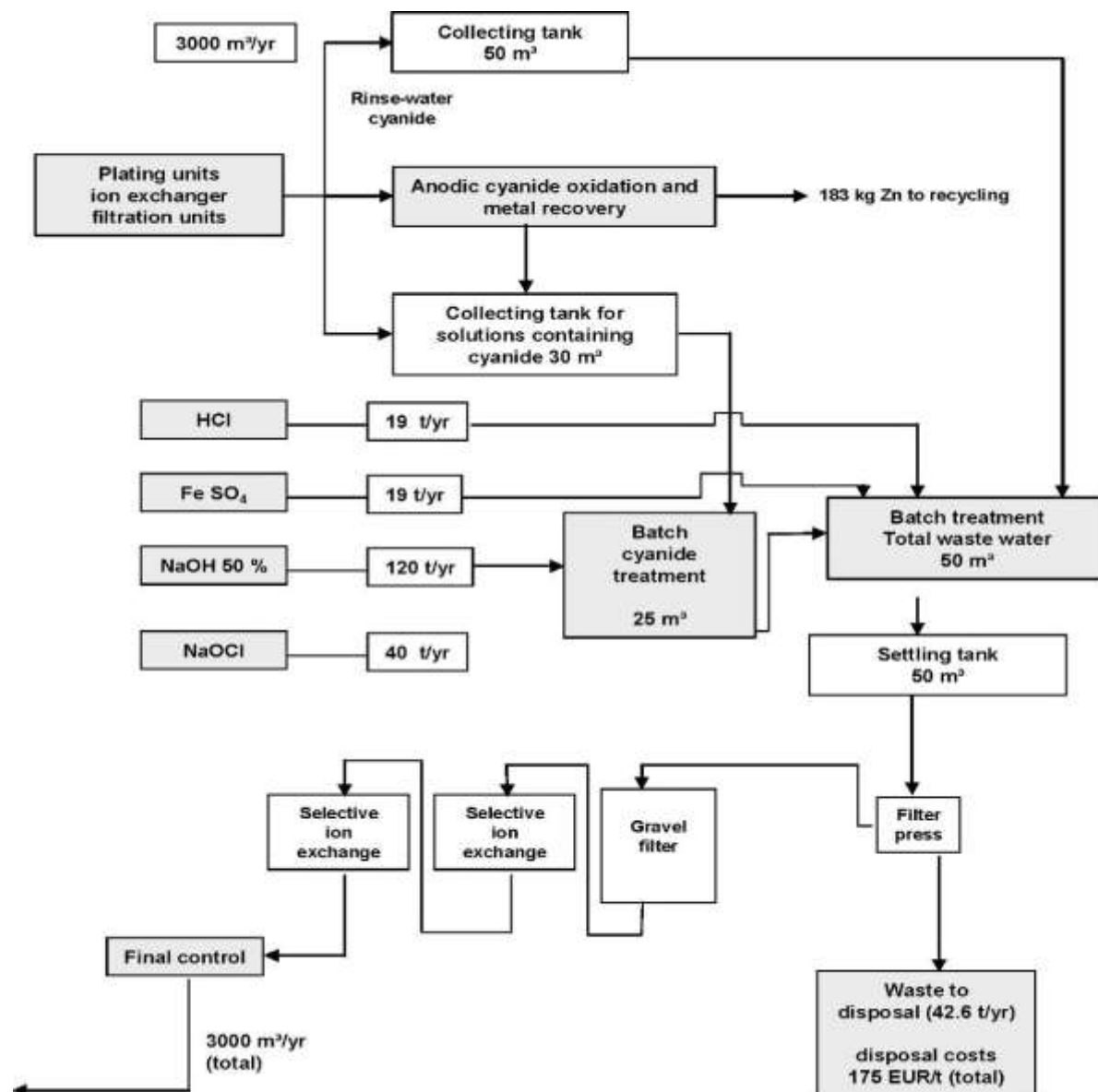
### Oczyszczanie ścieków

Patrz diagram przepływu Rysunek 8.9.

Centralna oczyszczalnia ścieków dla zakładu referencyjnego E

Część przypisana dla opisanej jednostki galwanizacji cynkowej wynosi 23.5 %

Rysunek 8.9: Schemat blokowy oczyszczania ścieków zakładu E



Ścieki z tej jednostki galwanizacyjnej są poddawane obróbce razem ze ściekami z innych jednostek zajmujących się obróbką powierzchni w tym przedsiębiorstwie. Część ta wynosi 23.5 % całości ścieków z całego zakładu.

### Specjale techniki oczyszczania ścieków - komórka elektrolizy do utleniania cyjanków i recyklingu cynku i miedzi z wody płuczającej

Collecting tank – pojemnik zbiorczy; rinse-water cyanide – cykanek z wody płuczającej; plating units ion exchanger filtration units – jednostki galwanizacyjne, wymienniacz jonów, jednostka filtracyjna; anodic cyanide oxidation and metal recovery – anodowe utlenianie cyjanku i odzyskiwanie metali; to recycling – do recyklingu; collecting tank for solutions containing cyanide – pojemnik zbiorczy na roztwory zawierające cyjanek; batch cyanide treatment – obróbka partii cyjankowej; batch treatment – obróbka partii; total waste water – całość ścieków; settling tank – zbiornik osadowy; selective ion exchanger – wybiórczy wymienniacz jonów; gravel filter – filtr żwirowy, filter press – prasa filtracyjna; final control – końcowa kontrola; waste to disposal – ścieki do zrzutu; disposal costs – koszt zrzutu

Komorówka elektrolityczna jest wykorzystywana do obróbki wody płuczającej zawierającej cyjanki pochodzące z jednostek galwanizacji miedziowej i cynkowej, w celu utleniania jonów cyjanków ( na anodzie) oraz rozdzielania metali (na katodzie). To znacznie zmniejsza stosowanie podchlorynu sodu i tym samym formowanie się AOX. Elokosalowanie roztworów zawierających cyjanki osiąga stężenie poniżej 100 mg/l.

Na katodzie 331 kg miedzi i 183 kg cynku jest oddzielanych; na anodzie utlenia się 571 kg cyjanku.

Zużycie energii na utlenianie cyjanku i redukcję metalu wynosi 6753 kWh/rocznie. Koszt obróbki wynosi 0.9 EUR/kg utlenionego cyjanku, przy założeniu 0.075 EUR/kWh (utyliczacja metalu nie jest tu brana pod uwagę). Średnie stężenie strumienia wejściowego cyjanku wynosi 3.7 g/l, a 0.018 g/l wynosi strumień wyjściowy. Poziomy uzyskanych emisji są przedstawione w Tabeli 8.16

Parametr	Stężenia emisji mg/l		
	Wartości graniczne	Analiza wewnętrzna	Analiza zewnętrzna
Chrom	0.5	0.2 - 0.4	0.3
Cyjank	0.2	<0.2	0.1
Cynk	2.0	0.8 - 1.2	1.1

Tabela 8.16: Wartości emisji ścieków dla metali ciężkich Zakład E

### Ilość metali ciężkich

Przy zużyciu wody 3036 m<sup>3</sup> rocznie i stężeniu metali odpowiednio 1 mg/l Zn oraz 0.3 mg/l Cr , rocznie uwalnia się do ścieków 3036 g cynku i 910 g chromu.

### Wytworzone odpady

Ilość odpadów z opisanej jednostki galwanizacyjnej wynosi 10 t/rocznie (zawartość wody 65 %).

Rodzaj odpadów	Europejski katalog odpadów	Proporcjonalna roczna ilość	Rodzaj utylizacji	Koszty (w tym transport)
odpady cyjankowe, zawierające chrom	bez 11 01 09	10 t	Składowanie odpadów	175 EUR za tonę

Tabela 8.17: Produkcja odpadów w zakładzie E

### Usuwanie odpadów

Odpady są składowane na specjalnym składowisku. Ma zawartość cynku 40 g/kg suchej masy.

### Wyliczenie kosztów

Roczny koszt całego zakładu galwanicznego wynosi do 2,3 mln EUR:

- 55 % stałe koszty amortyzacji zakładu, budynków, realokacji pracowników
- 35 % koszty zmienne (materiały do procesów, ścieki, konserwacja, energia)

- 10 % bezpośrednie koszty pracy: cztery osoby do obsługi jednostek galwanizacyjnych; związane z cynkiem porcja cynku w zakładzie bębnowym 0.67 osobolat są obliczane przy koszcie na pracownika wynoszącym 56500 EUR/rocznie.

Wydatki na personel do konserwacji całego zakładu i elektrolitów (1,2 osób), jak również na działanie i konserwację oczyszczalni ścieków (1 osoba) są zawarte w kosztach stałych.

Nakłady inwestycyjne na komórkę anodowego utleniania wyniosła 30000 EUR (w kosztach z 1993r.). Dla 10 letniego okresu umorzenia przy 3000 EUR/rocznie, porcja płukarek zawierających cynk wynosi do 18 %, a więc proporcjonalny roczny koszt amortyzacji tego sprzętu wynosi 501 EUR.

Koszt energii elektrycznej jest ustalony na 0.075 EUR/kWh. Koszt świeżej wody (wody pitnej) pochodzącej z dostaw publicznych wynoszą 1 EUR/m<sup>3</sup>, a odprowadzanie ścieków do systemu ścieków komunalnych kosztuje 1.50 EUR/m<sup>3</sup>.

Koszty bieżące dla zakładu E, obliczane na m<sup>2</sup> są przedstawione w Tabeli 8.18

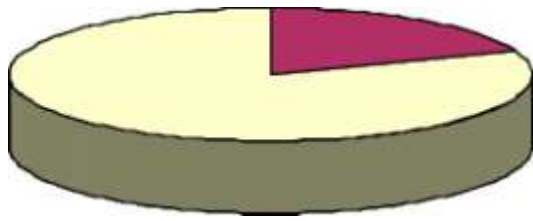
	Koszty jednostkowe EUR/m <sup>2</sup>
Substancje wspomagające proces galwaniczny	0.28 ((z anodami 0.35)
Chemikalia do oczyszczania ścieków	0.19
Energia elektryczna do eloksalowania	0.0015
Zakup wody	0.005
Ścieki	0.0125
Odpady do usunięcia	0.03
Zasoby ludzkie do pracy w zakładzie	0.61
Zasoby ludzkie do konserwacji	0.36

Tabela 8.18: Zakład E Koszty jednostki za m<sup>2</sup>

### Szacowane straty/wydajność metalu

Dla zakładu referencyjnego E, następujące wartości mogą być uzyskane z dostępnych danych:

- cynk wykorzystany na elementy do obróbki = 80.6 %
- całość wkładu cynku = 4036 kg/rocznie, składającego się z cynku 99.95 % Zn
- cynk utracony z linii produkcyjnej = 786 kg/rocznie, co stanowi 19.4 % wykorzystywanego metalu, składa się z:
  - 3 kg/rocznie do ścieków (<0,1 %)
  - 600 kg/rocznie w ciągu usuwania odpadów (14,9 %)
  - 183 kg/rocznie metal odzyskany w procesie elektrolizy (4,5 %).



Emisja ścieków (<math><0.1</math>)  
Emisja odpadów (19.4)  
Wykorzystane na elementy do obróbki (80.6)

Rysunek

8.10:

Emisje

cynku

przez

zakale

E

### 8.5.5 Zakład Referencyjny F

#### Wiek zakładu

5 lat

#### Rodzaj zakładu

Producent jednostkowy

#### Program produkcji całego przedsiębiorstwa

- galwanizacja i wykończenie chromem stalowych części
- miedziowanie, niklowanie i cynowanie elementów stalowych
- miedziowanie, niklowanie i cynowanie nieżelaznych części metalowych
- srebrzenie nieżelaznych części metalowych
- cynkowanie i chromowanie elementów stalowych.

#### Program produkcji opisanej jednostki galwanizacyjnej (Zakład F)

Platformowa jednostka cynkowa, zawierająca gorącą kąpiel namokową odtłuszczającą, wytrawianie, galwanizowanie, chromowanie na niebiesko, żółto i czarno.

#### Przepustowość

66000 m2 podczas 5500 godzin pracy rocznie

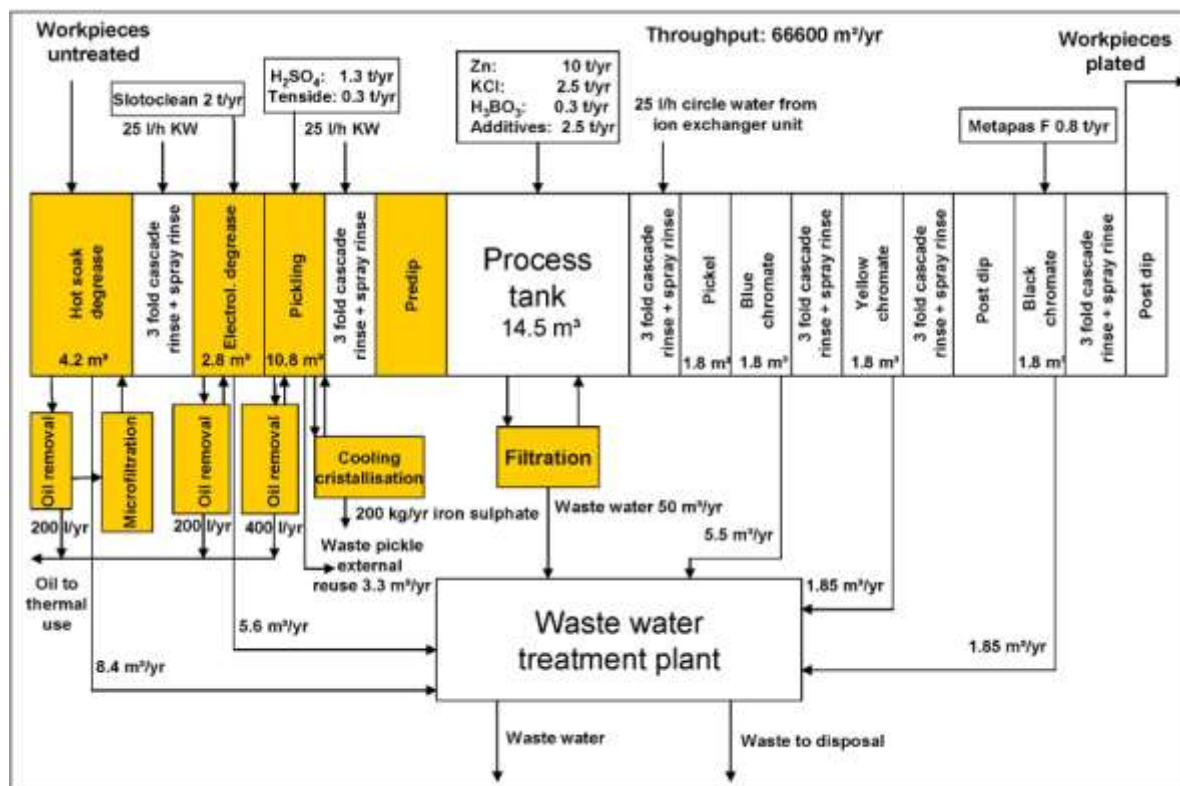
#### Surowce

Chemikalia stosowane do produkcji	Etap procesu	Roczne zużycie	Roczne koszty w EUR
Naturalny oczyszczalnik	Gorąca kąpiel namokowa odtłuszczająca	500 kg	5000
Tensyd siarkowego kwasu	Wytrawianie	1300 kg 150 l	2500
Slotoclean	Odtłuszczanie elektryczne	2000 kg	3000
Kwas solny 30 %	Wytrawianie	1250 kg	400
Anody cynkowe		10000 kg	13000
Chlorek cynku	Elektrolit cynku	0	0
Chlorek potasu		2500 kg	850
Kwas borowy		300 kg	315
Dodatek podstawowy i		2500 l	7500

nabłyszczający			
Trójtlenek chromu chlorek amonowy siarczan sodu chlorek sodowy	Żółte wykończenie chromowe	100 kg	250
Metapas F	Chromian czarny	800 kg	3000
Immonox 3	Chromianowe niebieskie	400 kg	800
Suma:			36615

Tabela 8.19: Zakład F Surowce





Rysunek 8.11: Schemat blokowy procesu zakładu F

Workpieces untreated - elementy nieobrobione; tenside - tensyd; additives - dodatki; throughput - przepustowość; circle water from ion exchanger unit - woda obiegowa z jednostki jonowymiennej; workpieces plated - elementy galwanicznie obrobione; hot soak degrease - gorąca, odłuszczejąca kąpiel namokową, 3-fold cascade - kaskada 3-stopniowa; rinse + spray rinse - płukanie + płukanie natryskowe; electrolyt. degreasing - odłuszczenie elektrolityczne; pickling - wytrawianie; predip - namaczanie wstępne; process tank - zbiornik procesowy; pickel - wytrawianie; blue chromate - niebieski chromate; yellow chromate - chromate żółty; post dip - kąpiel namokową po obróbce; black chromate - chromate czarny, oil removal - usuwanie oleju; microfiltration - mikro filtracja; cooling crystallisation - krystalizacja z chłodzeniem; filtration - filtracja; iron sulphate - siarczan żelaza; waste water - ścieki; waste pickle external reuse - zewnętrzne ponowne użycie odpadowego środka do trawienia; oil to thermal use - olej do użycia termicznego; waste water treatment plant - oczyszczalnia ścieków; waste water - ścieki; waste to disposal - odpady do zrzutu

<b>Chemikalia stosowane do oczyszczania ścieków *</b>	<b>Etapy procesu</b>	<b>Roczne zużycie</b>	<b>Roczny koszt w EUR</b>
50 % roztwór sody kaustycznej	Oczyszczalnia ścieków	13500 kg	2300
Kwas Solny 30 %		17250 kg	2900
Wodorosiarczan sodu		500 kg	75
Ditonian sody kaustycznej		800 kg	650
Koszt całościowy całego przedsiębiorstwa			5925
Koszt zakładu F jako 20 % całości przedsiębiorstwa			1180

Tabela 8.20: Zakład F chemikalia stosowane w oczyszczaniu ścieków

### Zastępstwo dla stosowanych surowców problematycznych

Obecnie uważa się, że nie ma potrzeby zamiany stosowanych surowców.

### Żywotność roztworów stosowanych w procesie

<b>Etap procesu</b>	<b>Chemikalia</b>	<b>Stężenie</b>	<b>Temperatura procesu(°C)</b>	<b>Żywotność</b>
Gorąca, odtłuszczająca kąpiel namokowa	Oczyszczacz neutralny	2 % (Ilość)	50 - 55	26 tygodni
Wytrawianie	Kwas siarkowy Tensyd	200 g/l	50 - 55	156 tygodni
Odtłuszczanie elektrolityczne	Slotoclean	50 g/l	50 - 55	26 tygodni
Elektrolit cynku	Patrz Tabela 8.19	Patrz Tabela 8.19	30	nieskończona
Wytrawianie	Kwas solny	10 g/l	20	1 dzień
Chromatowanie żółte	Chrom trójtlenek chromu	7.5 g/l	20	52 tygodnie
Chromatowanie czarne	Metapas F	100 g/l	20	52 tygodnie
Chromatowanie niebieskie	Immunox 3	40 g/l	20	16 tygodni
Obróbka po namokowa	Roztwór poobróbkowej kąpeli namokowej	7 ml/l	20	Kilka tygodni

Tabela 8.21: Zakład F żywotność roztworów stosowanych w procesie

### Metody przedłużania żywotności roztworów

Elektrolit cynku nie został odrzucony, ponieważ drag out jest wystarczająco wysoki, aby zanieczyszczenia nie osiągnęły takiego stężenia, które jest szkodliwe dla jakości.

Elektrolity cynku jest filtrowany w bypasie (20 m<sup>3</sup>/h).

Namokowe, gorące roztwory odtłuszczające są regenerowane za pomocą cedzidła w celu usunięcia tłuszczu, olejów oraz zanieczyszczeń.

W celu przedłużenia żywotności, siarczan żelaza jest dzielony w bypasie za pomocą chłodzenia i krystalizacji z roztworu do trawienia (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Roztwór chromianu nie podlega regeneracji.

### Metody redukcji drag-out

Płukanie natryskowe nie jest zainstalowane na wszystkich zbiornikach do odtłuszczania na gorąco i wytrawiania.

### Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów

Mechanizm zwrotny ze zbiorników statycznego płukania jest powszechnie stosowany do zrównoważenia strat spowodowanych parowaniem.

Płukanie wstępne elementów w statycznej płukance jednostki cynkującej przy 50% sprzężenia zwrotnego wyciągniętych elektrolitów.

### Technologia płukania

Trzystopniowe kaskady płukania i regeneracja wody płuczącej przez wymiennik jonowy jest standardem.

### Oczyszczanie ścieków

Patrz schemat przepływu Rysunek 8.12.

Tabela 8.22 przedstawia poziomy emisji metali ciężkich.

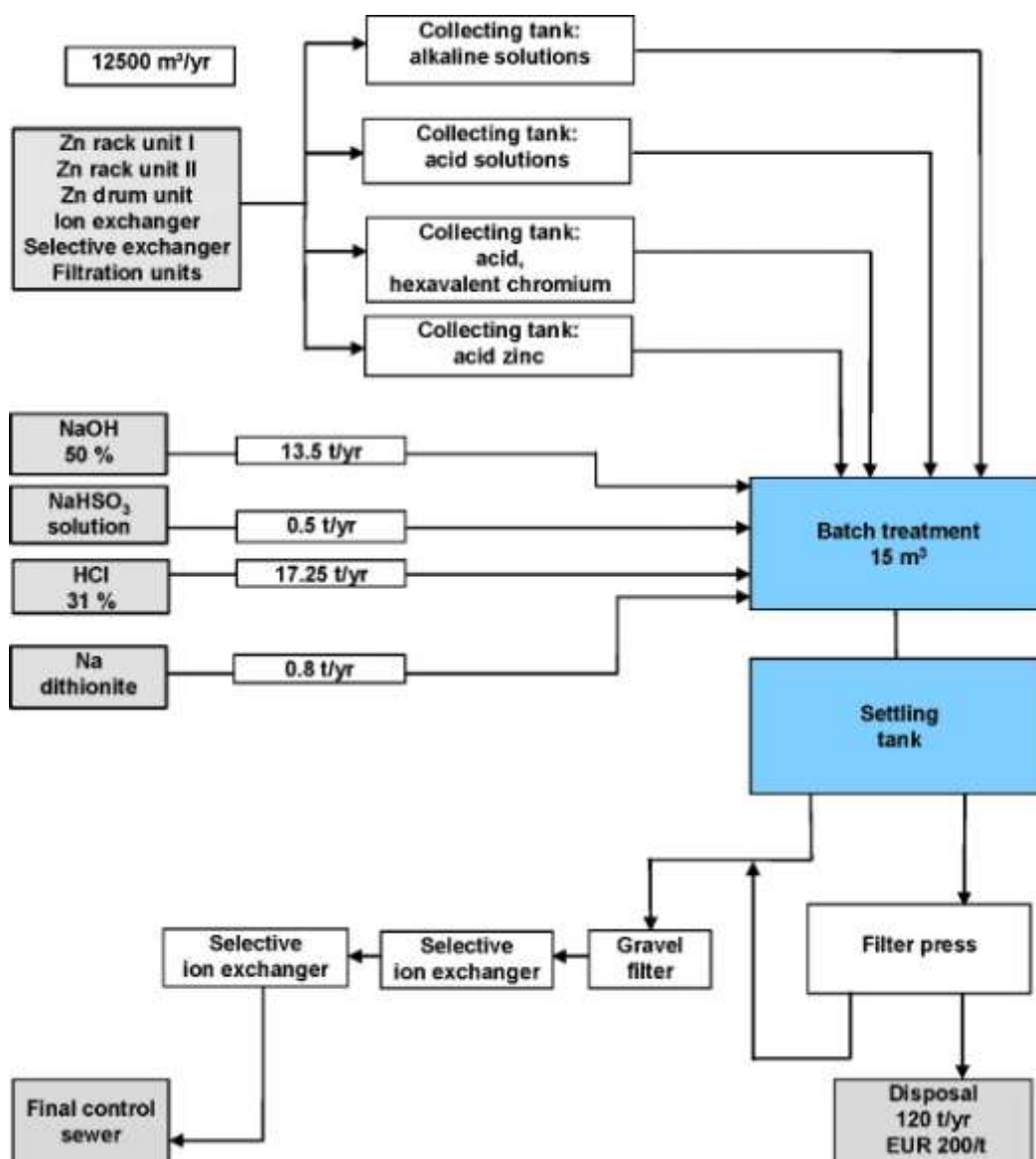
Parametr	Limit mg/l	Mierzone stężenia		
		Wartość	Samo-monitoring	Analiza przez władze
Całość chromu	0.5	0.1 - 0.4	0.15	0.05
Chrom VI	0.1	<0.01	<0.01	<0.01
Cynk	2.0	0.1 - 1	0.1	0.33
Miedź	0.5	0.06 - 0.1	0.1	0.05
Nikiel	0.5	0.1 - 0.15	0.1	0.1
Cyna	2.0	<0.4	<0.2	<0.2

Tabela 8.22: Zakład F metale ciężkie w ściekach

### Zawartość metali ciężkich

Przy całkowitej ilości ścieków 2500 m<sup>3</sup> rocznie oraz stężeniu metali 0,3 mg / l Zn i 0,1 mg / l Cr, zawartości metali ciężkich 750 g cynku i 250 g chromu wynik i są uwalniane do ścieków rocznie.

Zakład Referencyjny F, diagram przepływu oczyszczanych ścieków



Rysunek 8.12: Zakład F diagram przepływu oczyszczania ścieków

### Ilość odpadów

Ilość odpadów z opisanych ilości dla zakładu do 20 t / rok (zawartość wody 65%). Szczegóły przedstawiono w tabeli 8.23 i Tabela 8.24

Zn rack unit – jednostka platformowa Zn; Zn drum unit – jednostka bębnowa Zn; selective exchanger – wymiennik selektywny; filtration unit – jednostka filtracyjna; collecting tank: alkaline solutions – pojemnik zbiorczy: roztwory zasadowe; collecting tank: acid solutions – pojemnik zbiorczy: roztwory kwasu; collecting tank: acid, hexavalent chromium – pojemnik zbiorczy: kwas, chrom sześciowartościowy; collecting tank: acid zinc – pojemnik zbiorczy: kwas cynkowy; solution – roztwór; batch treatment – obróbka partii; settling tank – pojemnik osadowy; selective ion exchanher – selektywny wymiennik jonowy; gravel filter – filtr żwirowy; final control – kontrola końcowa; sewer – ścieki; disposal - zrzut

	<b>EWC Nr.</b>	<b>Ilość</b>	<b>Sposób usuwania</b>	<b>Koszty utylizacji w tym transport</b>
Osad galwanizacyjny	11 01 03	20 t	Składowanie	200 EUR za tonę

Tabela 8.23: Zakład F właściwości osadów

<b>Metale</b>	<b>Zawartość metali w g / kg suchego materiału</b>
Cynk	210
Miedź	5
Nikiel	5
Chrom	20
Żelazo	200

Tabela 8.24: Zakład F stężenie metalu w osadzie

### Wywóz śmieci

Odpady są usuwane na składowisko odpadów niebezpiecznych odpadów.

### Kontrola zanieczyszczeń powietrza

Zbiorniki procesów gorących wyposażone są w układ wydechowy umieszczony na urządzeniu transportującym; Pozostałe zbiorniki procesowe wyposażone w wydechy krawędziowe.

50000 m<sup>3</sup>/h powietrza wywiewanego jest oczyszczone przy pomocy płuczki i separatora kropli. Koszt energii wentylatorów to EUR 800/rok.

### Koszty

Nakłady inwestycyjne wskazane przez operatora to:

- 750000 EUR dla jednostki platformowej
- 360000 EUR dla oczyszczalni ścieków, w tym zakładu wymiennika jonowego.

w tym:

- 10000 EUR dla urządzeń filtrujących do oczyszczania roztworu cynku
- 25000 EUR dla mechanizmów odolejania, w tym mikro-filtracji
- 40000 EUR dla jednostki chłodzenia / krystalizacji.

### Roczne koszty utrzymania to:

Jednostka galwanizująca:

- 50000 EUR materiały

- 12500 EUR personel i konserwacja.

Dla jednostek peryferyjnych (ochrona środowiska zintegrowana z procesem) następujące wydatki na personel są proporcjonalnie niezbędne dla obsługi i konserwacji:

- 1250 EUR filtrowanie
- 500 EUR systemy odolejania i mikro filtracji
- 500 EUR chłodzenie krystalizacji
- 131000 EUR koszty personelu za pracę na trzy zmiany.

Oczyszczanie ścieków i jednostki wymiennika jonowego:

- 19000 EUR koszty materiałów
- 8000 EUR personel techniczny.

Proporcjonalne koszty opisanej jednostki galwanizacji to:

- 2000 EUR zużycie wody
- 3000 EUR odprowadzone ścieki
- 6000 EUR unieszkodliwianie odpadów.

## **Rozkład cynku na przedmioty, wodę i odpady**

Poniższe dane są typowe dla zakładu referencyjnego F::

- wkład cynku 10000 kg / rok, składający się z półproduktów cynku Zn 99,95%
- emitowany cynk = 1681 kilograma / rok, zgodnie z 16,8% użytego materiału, składające się z:
  - 0.75 kg/rok w ściekach
  - 1680 kg/rok w odpadach.

### **8.5.6 Zakład referencyjny G**

#### **Wiek zakładu**

5 lat.

#### **Typ zakładu**

Producent jednostkowy.

#### **Liczba pracowników**

50.

#### **Program produkcji całego przedsiębiorstwa**

- Cynkowanie i wykończenie chromem elementów stalowych
- posrebrzanie
- fosforanowanie elementów stalowych
- galwanizacja bębnowa stopem cynku z żelazem (żelazowy stop cynku).

#### **Program produkcji opisanej jednostki galwanizującej (Zakład G)**

Cynkowo-żelazowa jednostka bębnowa (patrz rysunek 8.13) w tym:

- odtłuszczająca gorąca kąpiel namokowa
- wytrawianie
- odtłuszczanie elektrolityczne

- galwanizacja cynkowo-żelazowa (alkaliczna)
- wykończenie żółtym chromianem
- wykończenie czarnym chromianem.

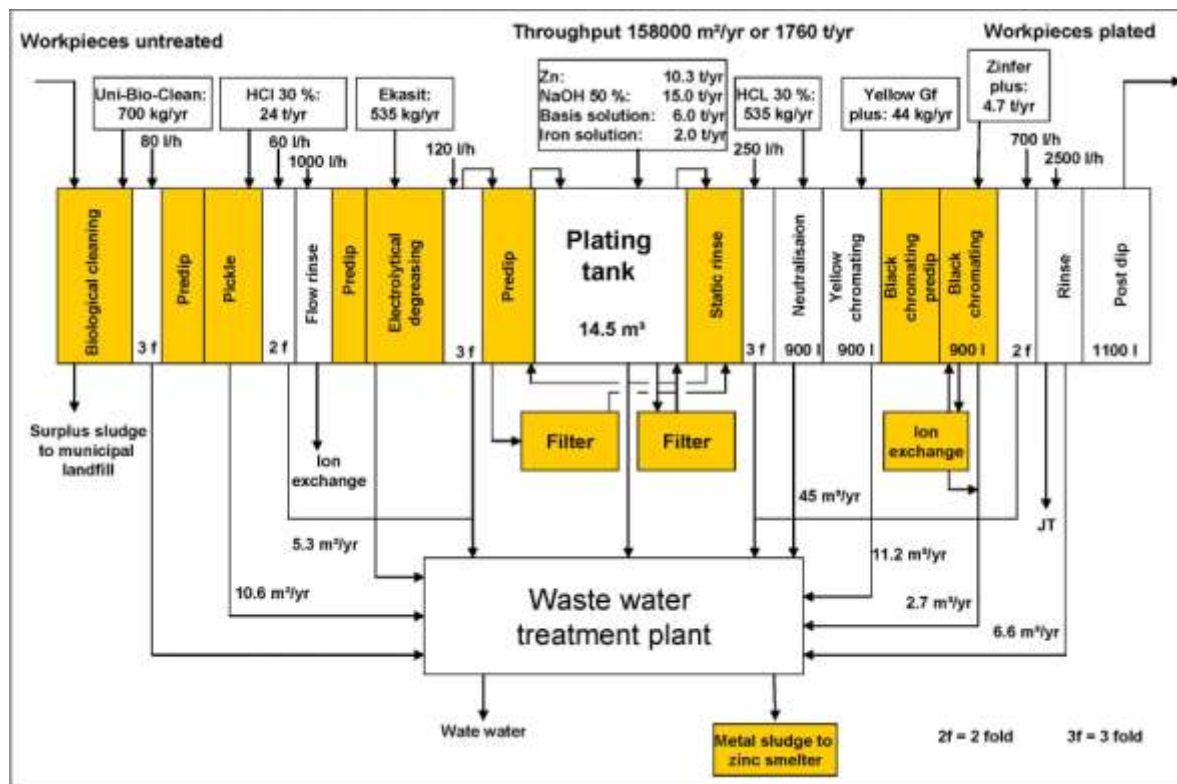
**Przepustowość**

157778 m<sup>2</sup>/rok przy wadze 1703 t/rok przy 6320 godzinach pracy rocznie

**Surowce**

Patrz tabela 8.25.





Rysunek 8.13: Zakład G schemat procesu

Workpieces untreated – elementy nie obrabiane; throughput – przepustowość; workpieces plated – elementy zgalwanizowane; basic solution – roztwór podstawowy; iron solution – roztwór żelaza; yellow Gf plus – żółty Gf plus; biological cleaning – czyszczenie biologiczne; predip – namaczanie wstępne; pickle – wytrawianie; flow rinse – płukanie strumieniowe; electrolytical degreasing – odyuszczanie elektrolityczne; plating tank – pojemnik galwanizacyjny; static rinse – płukanie statyczne; neutralisation – neutralizacja; yellow chroming – chromowanie na żółto; black chroming predip- chromowanie czarne namaczanie wstępne; black chroming- chromowanie czarne; rinse – płukanie; post dip –po procesowe namaczanie; surplus sludge to municipal landfill- nadmiar osadu na komunalne składowisko; ion exchange – wymiana jonowa; filter –filtr; waste water treatment plant – oczyszczalnia ścieków; waste water – ścieki, metal sludge to zinc smelter – osad metalowy do hutnictwa cynku, x fold – x krotnie

Zastosowane substancje chemiczne w tym nazwy marki	Etap procesu	Stosowane stężenie	Roczne zużycie (kg)	Roczne Zużycie w EUR
Uni-bio-clean	odtłuszczająca gorąca namokowa kąpiel	50 ml/l	1420	6300
Kwas solny	Wytrawianie	200 g/l	24300	4600
Roztwór stosowany do odtłuszczenia kwaśnego		25 ml/l	574	1600
Ekasit F 15 %	Odłuszczenie	50 g/l	535	1300
Roztwór sody kaustycznej 50 %	elektrolityczne	150 g/l	8200	1700
Anody cynkowe	Elektrolit cynkowo-żelazowy		10276	13600
Soda kaustyczna roztwór 50 %		100 - 150 g/l	15000	3400
Cynk		8 - 14 g/l		
Roztwór żelaza		70 - 200 mg/l	1968	9000
Roztwór podstawowy		70 - 120 ml/l	5919	22000
Kwas solny 30 %	Neutralizacja	30 g/l	425	81
GF Plus	Wykończenie żółtym chromianem	40 ml/l	44	140
Zinifer plus	Wykończenie czarnym chromianem	80 ml/l	9900	35000
Roztwór stosowania kąpeli namokowej dla zinifer plus	Poprocesowa kąpiel namokowa	7 ml/l	892	2600
Łączna suma dla produkcji				EUR 101321
Soda kaustyczna roztwór 50 %	Chemikalia stosowane w oczyszczalniach ścieków		88800	Koszty chemiczne dla Całości oczyszczalni ścieków: EUR 76000
Kwas solny 30 %			41400	
Wodorosiarczyn sodu			16300	
Ditionian sodu			750	
Środek przeciwpieniący			50	Proporcjonalne Koszty chemiczne dla Opisaney jednostki: EUR 14000
Czynnik flokulacji			125	
Wapno			1100	

Tabela 8.25: Zakład G surowce

### Substytuty dla zastosowanych materiałów problemowych

Materiały stosowane obecnie nie wymagają substytucji.

## Środki przedłużające żywotność roztworu

Wszystkie rozwiązywany procesu są regularnie nadzorowane analitycznie i regenerowane, patrz Tabela 8.26. Żywotność jest przedstawiona w Tabeli 8.27. Wszystkie elektrolity są filtrowane w sposób ciągły. Ponieważ ilość drag-out elektrolitu jest wystarczająco wysoka, aby utrzymać zanieczyszczeń w poniżej stężenie zaburzającego proces, nie konieczne są dalsze środki. Oczyszczanie biologiczne również charakteryzuje nieograniczona trwałość: tylko nadmiar osadu jest usuwany. Wykończenie czarnym chromianem jest regenerowane przez wymienniki jonowe. W stosunku pozostałych procesów, nie podejmuje się żadnych specjalnych środków, ponieważ trwałość uzyskana w każdym z przypadków uznana jest za wystarczającą zarówno z ekologicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia.

Etap procesu	Material	Ilość ponowego uzupełniania kg/w	Cykl ponownego napelniania trzymianowa	Kontrola analityczna
Namokowa, gorąca kąpiel odtłuszczająca	Ekasit 2005	--	2/w	2/w
Wytrawianie	Kwas solny 30 %	207	3/d	2/w
	Odtłuszczanie kwasowe	10		
Odtłuszczanie elektryczne	Roztwór sody kaustycznej 50 %	180	3/d	2/w
	Ekasit F15	20		
Elektrolit cynkowo-żelazowy	Roztwór sody kaustycznej	360	3/d	2/w
	Roztwór żelaza	40	ciągłe	
	Roztwór podstawowy	118	ciągłe	
	Dodatek nabłyszczający	100	ciągłe	
Neutralizacja	Kwas solny 30 %	8.3	3/d	1/w
Wykończenie żółtym chromianem	AP plus	10	1/w	1/w
Wykończenie czarnym chromianem	Zinfer plus	150	ciągłe	2/w
Poprocesowa kąpiel namokowa	Zinfer plus roztwór stosowany po kąpeli namokowej	6	3/d	2/w

w = Tygodniowo; d = Dziennie

Tabela 8.26: Zakład G cykl monitorowania i uzupełniania substancji chemicznych

Etap procesu	Materialy	Stężenie	Żywotność
Namokowa, gorąca kąpiel odtłuszczająca	Ekasit 2005	50 g/l	8 tygodni
Wytrawianie	Kwas Solny	200 g/l	8 tygodni
	Soda kaustyczna 50 %	150 g/l	
Odtłuszczanie elektrolityczne	Ekasit F 15	20 ml/l	
Elektrolit cynkowo-żelazny	Patrz tabela 8.25	Patrz tabela 8.25	Nieograniczona
Neutralizacja	Kwas solny	30 %	1 tydzień
Żółty chromian	AP plus	40 ml/l	4 tygodnie
Czarny chromian	Zinfer plus	80 ml/l	4 tygodnie
Poprocesowa kąpiel namokowa	Roztwór stosowany po kąpeli	7 ml/l	8 tygodni

	namokowej		
--	-----------	--	--

Tabela 8.27: Zakład G trwałość procesowych roztworów

### **Działania na rzecz redukcji drag-out**

Bębny mają otwory o średnicy 5 mm, w celu osiągnięcia lepszego odprowadzania cieczy. Po opróżnieniu roztworu procesowego bębny są obracane by osiągnąć lepsze odprowadzanie. Czas opróżniania to około 15 sekund. W ten sposób drag out elektrolitu jest redukowany roztworami kwasu do około 11 l / h i roztworami alkalicznymi do około 15 l / h (Przepustowość z 5 bębnow / h).

### **Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów**

Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów działa na różne sposoby:

- straty z parowania z kąpieli odtłuszczającej uzupełniane są przy pierwszym statycznym płukaniu
- namaczanie wstępne odbywa się w statycznej płukance wytrawiającej, odtłuszczenia elektrolitycznego, elektrolitów cynkowo-żelazowych i wykończenia czarnym chromitem.

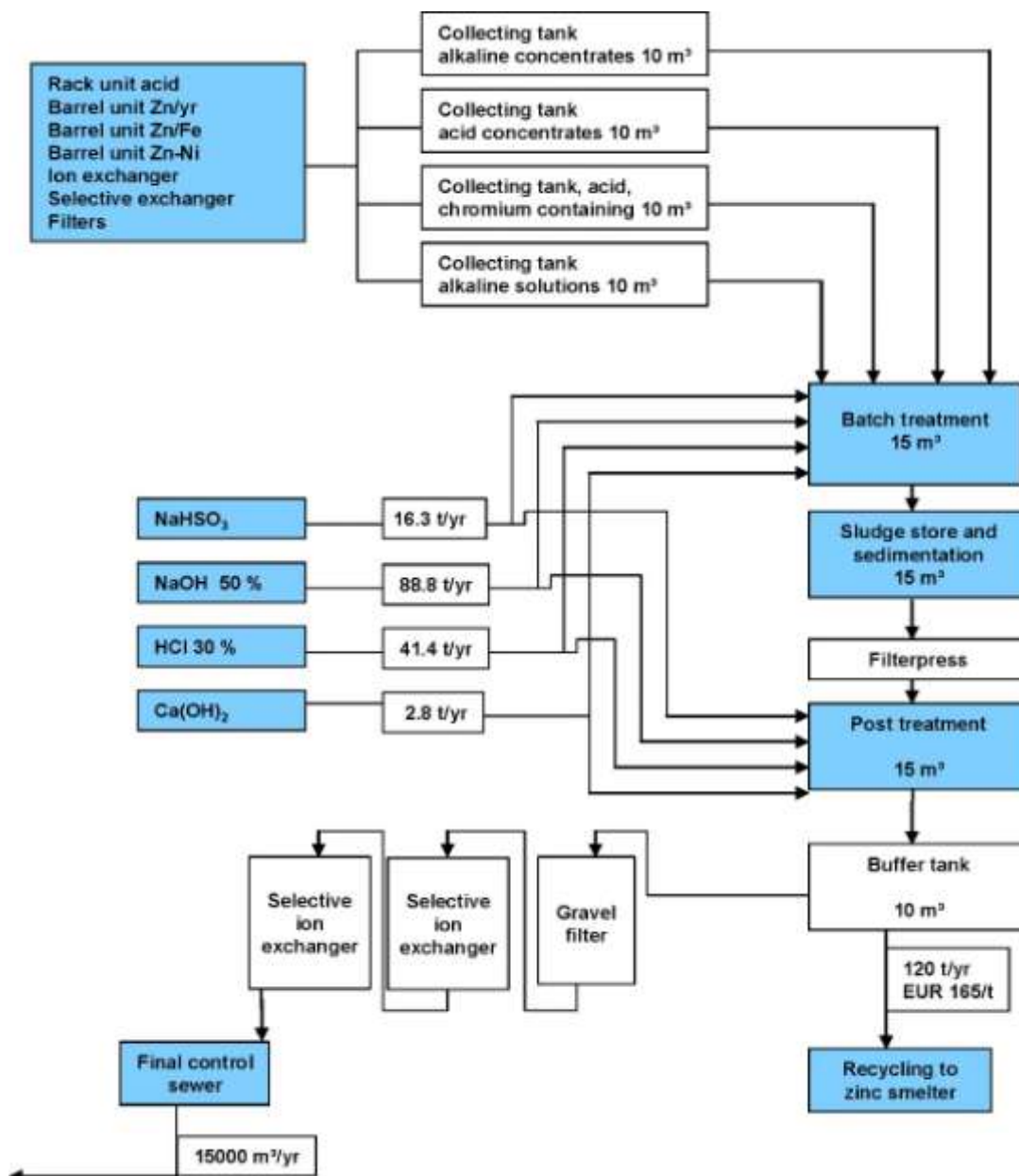
### **Technologia płukania**

Układ technologii płukania jest zazwyczaj trzy stopniową płukanką kaskadową często uzupełnianą przez dodatkową płukankę statyczną. W zależności od wymagań warunków płukania dwustopniowa kaskada z następującym płukaniem przepływowym wodą zdemineralizowaną jest częściowo wprowadzana.

Procesy płukania obsługiwane są wodą z sieci publicznej. Woda demineralizowana jest używana do kaskady płukanki po wytrawianiu.

## Oczyszczanie ścieków

Oczyszczanie ścieków odbywa się w centralnym zakładzie dla wszystkich jednostek produkcyjnych (patrz rysunek 8.14), a zakład cynkowo-żelazowy produkuje tylko część (25%) ścieków wejściowych. Ścieki pochodzące z wybranych zakładów (separacja stopu cynku / żelaza) wynosi 3750 m<sup>3</sup>/rok. Poziomy emisji są zaprezentowane w tabeli 8.28.



Rysunek 8.14: Zakład G schemat oczyszczania ścieków

· Rack unit acid - Kwas jednostki platformowej; barrel unit – jednostka bębnowa; ion exchnager – wymiennik jonowy; selective exchanger – wymiennicz selektywny; filters – filtry; collective tank: alkaline concentrations – pojemnik zbiorczy: koncentraty alkalicze; collective tank: acid concentration - pojemnik zbiorczy: koncentrat kwasowy; collective tank: acid, chromium containing - pojemnik zbiorczy: kwasowy, zawierający chrom; collective tank: alkaline solutions – pojemnik zbiorczy: roztwory alkaliczne; batch treatment – obróbka partii; sludge storage and sedimentation – magazynowanie i sedemntacja osadu; filterpress – prasa filtracyjna; post treatment – postępowanie po obróbce; buffer tank – zbiornik buforowy; selective ion exchanger – selektywny wymiennik jonowy; gravel filter – filtr żwirowy; final control, sewer – kontrola końcowa, ścieki; recycling to zinc smelter – recykling w hucie cynku;

Parametr	Wartości stężenia mg / l			
	Wartości graniczne	Samokontrola	Analiza zewnętrzna	Analiza wewnętrzna
Całość chromu	0.5	0.4	0.3	0.3
Chrom (VI)	0.1	<0.1	<0.01	<0.01
Cynk	2.0	1.0 - 1.3	1.0	1.1

Tabela 8.28: Zakład G wartości emisji ścieków dla metali ciężkich

### Zawartość metali ciężkich w ściekach

Roczna zawartość ciężkich metali - 3900 g cynku i 1120 g chromu

### Odpady wytworzone

Ilość osadów galwanicznych w opisywanych zakładach wynosi do 30 ton rocznie. Zawiera średnio 198 g / kg cynku w materiale suchym (zawartość wody około 60%), patrz Tabela 8.29. Ze względu na wysoką zawartość cynku, osad nadaje się do recyklingu w hucie cynku. Koszty recyklingu, w tym koszty transportu wynoszą do 165 EUR / t. Całkowite straty cynku w odpadach wynosi do 2376 kilogramów / rok.

Metal	Ilość utracona w osadach
Cynk	198 g/kg suchego materiału
Ołów	0.4 g/kg suchego materiału
Kadm	0.1 g/kg suchego materiału
Arsen	0.1 g/kg suchego materiału
Żelazo	129 g/kg suchego materiału
Tlenek wapnia	40 g/kg suchego materiału

Tabela 8.29: Zakład G skład osadu z oczyszczania ścieków

### Typowe zużycia i koszty

Koszty przedstawione poniżej przedstawiono w tabeli 8.30 jako koszty za przetworzoną tonę i m<sup>3</sup>.

#### Koszty osobowe

Zakład galwanizacyjny: ok.138000/rok EUR.

#### Koszty energii w ciągu roku

- 53000 EUR galwanizernia
- 1750 EUR ogrzewanie
- 2500 EUR oczyszczanie ścieków.

#### Nakłady kapitałowe

- 200000 EUR zakład bębnowy

- 12500 EUR jednostki filtrujące do czyszczenia kanałów (żelazo cynk)
- 10000 EUR odolejanie mechanizmu
- 5000 EUR odzyskanie wykończenia czarnym chromianem
- 7500 EUR zamrażanie sprzętu
- 14000 EUR (Proporcjonalne kwoty) oczyszczanie biologicznego
- 300000 EUR oczyszczalnia ścieków
- 68000 EUR zakład cyklowego wymiennika jonów.

### Koszty utrzymania i konserwacji

Zakład bębnowy: 16000 EUR /rok na materiały; EUR 16900 na personel

Zakłady peryferyjne: wydatki na personel:

- 33800 EUR /rok filtracja
- 22500 EUR /rok odolejanie
- 33800 EUR/rok przywrócenie wykończenia chromianem
- 1100 EUR /rok wymrażanie instalacji
- 22500 EUR/rok oczyszczanie biologiczne.

	EUR / tonę	EUR/m <sup>2</sup>
Proces chemicznej galwanizacji (Zn-Fe):	40	0.49
Substancje chemiczne do oczyszczania ścieków	11	0.12
Energia (rzeka + ogrzewanie długodystansowe)	32	0.35
Zakup wody	2.25	0.0025
Ścieki	6.6	0.07
Odpady	2.9	0.03
Inwestycja	20	0.22
Konserwacja P / M	85	0.91
Personel zakładu	80	0.85

Tabela 8.30: Zakład G koszt tony i poddanego obróbce m<sup>2</sup>

### Wkład i produkcja cynku

Dla porównania zakładu G następujące charakterystyczne liczby mogą być obliczone na podstawie dostępnych danych:

- wkład cynku = 10276 kg/rok, składający się w 99.95 % z Cynku Zn
- cynk emitowany = 2380 kg/rocznie, stanowiący 23 % użytego materiału, składający się z
  - 3.9 kg/rok w ściekach
  - 2376 kg/rok w ściekach.

### **8.5.7 Zakład referencyjny H**

#### **Wiek zakładu**

6 lat.

#### **Typ zakładu**

Zakład wewnętrzny.

#### **Liczba pracowników**

60.

#### **Program produkcji całego przedsiębiorstwa**

- jednobębnowa jednostka cynkowania kwaśnego
- dwubębnowe jednostki galwanizacji cynkowo-żelazowej
- jednoplatfomowa jednostka galwanizacji cynkowo-niklowej (technika alkaliczna)
- jednoplatfomowa jednostka galwanizacji cynkowo-niklowej (technika kwaśna)
- jednostka jednoplatfomowa galwanizacji cynkowo-żelazowej
- jednoplatfomowa jednostka cynkowania kwaśnego.

#### **Program produkcji opisanej jednostki**

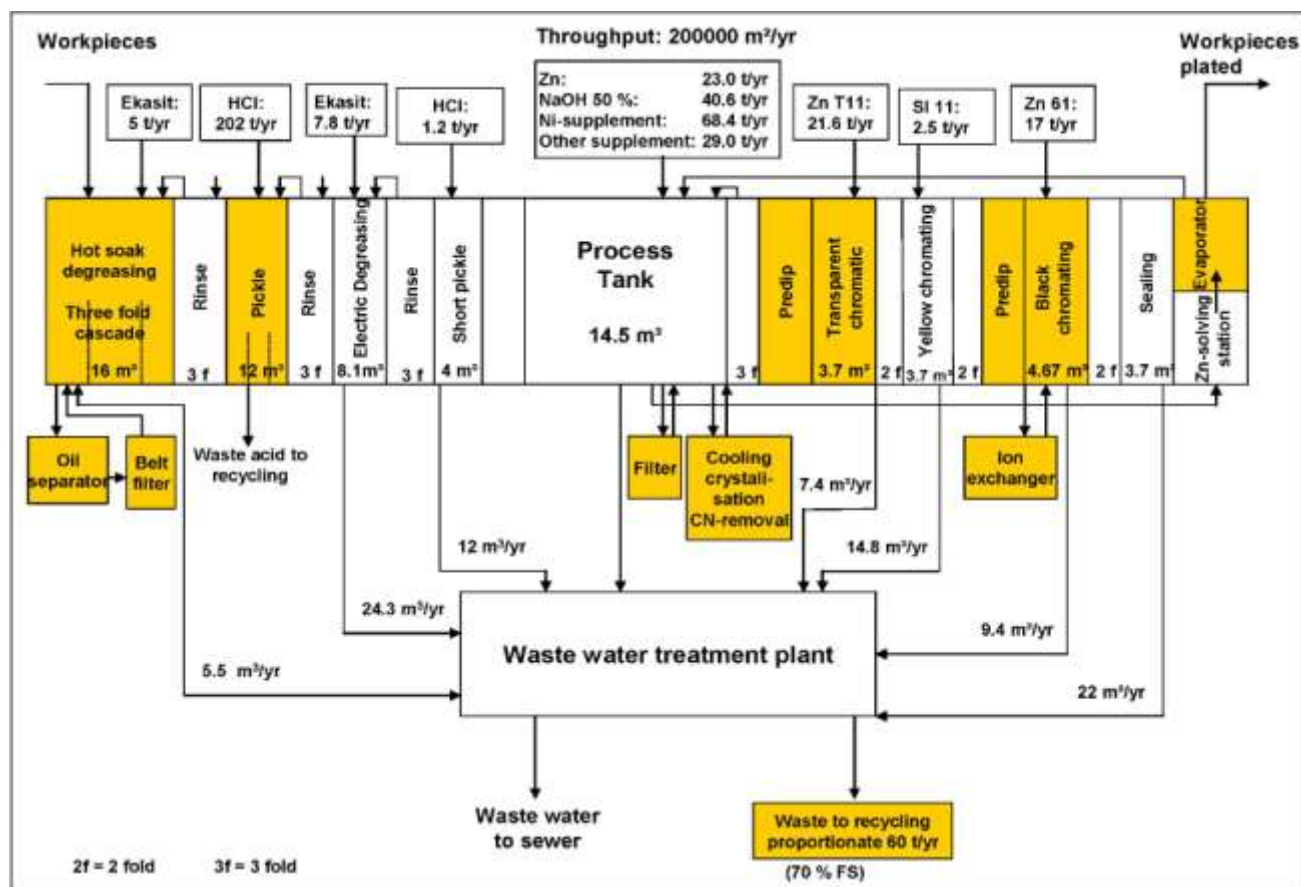
Urządzenie to sterowana komputerowo cynkowo-niklowa jednostka platformowa (technika alkaliczna) o zmiennym czasie obróbki. Etapy procesu to: odtluszczenie na gorąco, wytrawienie, odtluszczenie elektrolityczne, wytrawianie, galwanizacja (cynk-nikiel), przejrzyste chromianowanie, żółte chromianowanie, czarne chromianowanie i uszczelnienie (patrz rysunek 8.15). Surowce przedstawiono w tabeli 8.31.

#### **Przepustowość**

Przy czasie produkcji około 6000 godzin rocznie, przepustowość wynosi około 200000 m<sup>2</sup> powierzchni elementów stalowych, poddawanych niklowaniu i chromowaniu lub uszczelnianiu.



Wydajność medium wynosi około 6.3 platformy lub 33 m<sup>2</sup> na godzinę. Urządzenie działa codziennie  
w trybie trzymianowym.



Rysunek 8.15: Zakład H schemat proces (informacje o kluczowych surowcach w Tabeli 8.31)(klucz do surowców, patrz Tabela 8.31)

Workpieces – elementy do obróbki; throughput – przepustowość; workpieces plated – elementy po galwanizacji; Supplement – suplement; hot soak degreasing – gorąca odtuszczająca kąpiel namokowa; three fold cascade – kaskada 3 –stopniowa; rinse – płukanie; pickle – wytrawianie; electric degreasing – odtuszczanie elektryczne; short pickle – wytrawianie krótkie; process tank – zbiornik procesowy; predip – namaczanie wstępne; transparent chromatic – przezroczysty chromat; yellow chromating – chromowanie na żółto; black chromating – chromowanie na czarno; sealing – uszczelnianie; Zn-soloving station – punkt rozpuszczania Zn; Evaporator – parownik; oil separator – separator oleju; belt filter – filtr pasowy; waste acid to recycling – recykling kwasu odpadowego; cooling crystallisation station – punkt krystalizacji z chłodzeniem; CN removal – usuwanie CN; ion exchanger – wymiennik jonów; waste water treatment plant – oczyszczalnia ścieków; waste water to sewer – ścieki do kanalizacji; waste to recylin – odpady do recyklingu; proportionate - proporcjonalnie

Związki chemiczne	Etapy procesu	Wielkość litry	Stężenie	Roczne zużycie w kg	Roczne zużycie EUR
Środek odłuszczeniowy Ekasit	Odłuszczenie oparte na wodzie	16000	7 %	5000	
HCl 30 %	Trawienie	12500	200 g/l	202000	
Ekasit AK	Odłuszczenie elektrolityczne	8100	75 g/l	7800	
HCl 30 %	wytrawianie krótkie	4000	10 g/l	1250	
Anody cynkowe	Elektrolity cynkowo-niklowe			23080	
NaOH			Zn 8 g/l	40600	
EGL2		56000	Ni 3 g/l	68400	
Zn 51			120 g/l	3600	
Zn 52			160 g/l	3000	
Zn 53			25 g/l	7200	
Zn 56			50 ml/l	15200	
Slotopas SI 11	Chromowanie żółte	3740	70 g/l/l	2500	
Slotopas Zn 61	Chromowanie czarne	4670	120 g/l	17000	
Slotopas Zn-T11	Chromowanie niebieskie	3700	60/300 ml/l	21600	
Całość					EUR 580000

Tabela 8.31: Zakład H Surowiec

### Zamiana materiałów problematycznych

Planowane jest wprowadzenie Cr(III) do chromowania na niebiesko. To mogłoby prowadzić do poważnych zmian związków Cr(VI).

### Metody przedłużania żywotności kąpiel

Okres monitoringu analitycznego, jak i żywotność roztworów wykorzystywanych w procesie są przedstawione w Tabeli 8.32.

Żywotność elektrolitów dla wszystkich procesów galwanizacji jest prawie nieskończona. Drag out połączony z ciągłą filtracją (50 m<sup>3</sup>/h) i usuwaniem węglanu poprzez jednostkę krystalizacji z chłodzeniem jest na tyle wysoki, że żadne zanieczyszczenia nie wzrastają ponad wartość graniczną jakości.

Jednostka odłuszczenia na gorąco składa się z trzech punktów (jedno odłuszczenie wstępne i dwa odłuszczenia po procesowe), które są połączone kaskadowo. Jednostka odłuszczenia wstępnego jest zaopatrzona w kolumnę odpędową oraz filtr taśmowy do usuwania oleju i tłuszczu, dzięki czemu osiągnięta jest żywotność kąpiel jednego roku. Straty spowodowane parowaniem w 70 °C 40 - 50 l/h są wystarczające, aby móc przekazać całą wodę płuczącą kolejnej trzy-stopniowej kaskady.

Przedłużenie żywotności roztworu do wytrawiania nie mogło być ekonomicznie osiągnięty, dlatego też roztwór do wytrawiania jest sprzedawany po upływie trzytygodniowej żywotności do utylizacji w zakładzie cynkującym na gorąco.

Żywotność odtłuszczania elektrolitycznego wynosi cztery miesiące, ze względu na bardzo dobre odtłuszczanie wstępne. Dodatkowe środki nie są uważane za konieczne. Straty spowodowane parowaniem w 50 °C w połączeniu z trzykrotną kaskadą są wystarczające, aby przekazać cały drag out.

Roztwór chromianu stosowany do procesu barwienia na czarno jest regenerowany za pomocą wymiany jonowej, przy czym osiągnięto znaczne przedłużenie jego żywotności.

Żółty i przezroczysty roztwór chromianu nie są regenerowane ze względu na ich skomplikowany skład chemiczny.

Etap procesu	Wkład chemikaliów	Częstotliwość uzupełniania( dział łania w systemie 3-zmianowym)	Częstotliwość kontroli analitycznych	Żywotność
Odtłuszczanie	Ekasit	2/tydzień	1/tydzień	52 tygodnie
Trawienie	HCl 30 %	2/tydzień	1/tydzień	3 tygodnie ponowne wykorzystanie zewnętrzne
Odtłuszczanie elektrolityczne	Ekasit AK	2/tydzień	1/tydzień	17 tygodni
Wytrawianie	HCl 30 %	2/tydzień	1/tydzień	13 tygodni
Galwanizacja	NaOH	Ciągła	Ni 2/dzień	Nieskończona
	EGL 2		Zn online	
	Zn 51			
	Zn 52			
	Zn 53			
Chromowanie na żółto	Slotopas SI 11	2/tydzień	2/tydzień	13 tygodni
Chromowanie na czarno	Slotopas Zn-T 11	2/tydzień	2/tydzień	26 tygodni
Chromowanie na niebiesko	Slotopas Zn 61	2/tydzień	1/tydzień	26 tygodni

Tabela 8.32: Zakład H cykl uzupełniania i żywotność roztworu procesowego

### Metody redukcji drag out

Lepkość jest to redukcja odtłuszczania i wytrawiania poprzez dodanie substancji powierzchniowo czynnych.

Czas odsączania kąpieli procesowych jest zoptymalizowany tak, aby objętość drag out w każdym procesie przeciętnie nie przekraczała 5 l/h.

### Mechanizm zwrotny wyciągniętych roztworów procesowych

Woda płuczająca z procesów obróbki wstępnej jest zwracana. To skutkuje dużym zwrotem chemikaliów procesowych (ilość wody płuczającej i strat spowodowanych parowaniem są w równowadze).

Tace ociekowe znajdujące się na przenośniku zbierają resztę elektrolitu (5 l/h) z niklowo-cynkowego elektrolitu, który jest zwracany.

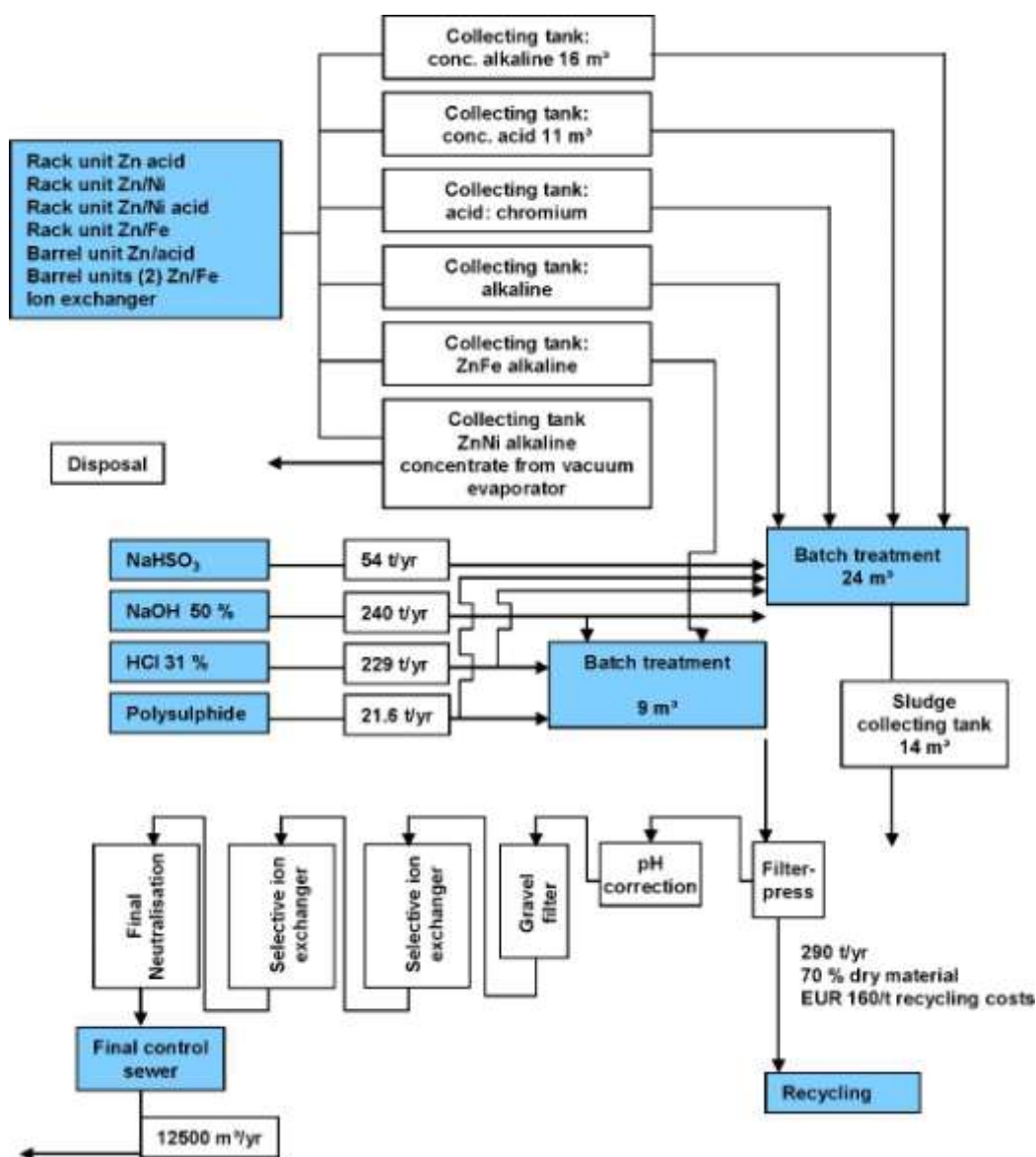
Namaczanie wstępne (eko-płukanie) w płukance statycznej czarnego chromu daje 50 % mechanizm zwrotny roztworu czarnego chromianu.

### **Technologia płukania**

Układ technologii płukania składa się generalnie z trzech etapów płukania kaskadowego następujących po każdym etapie procesu z urządzeniem rozpylającym ciecz płuczącą na etapie końcowym.

Niektóre procesy, np. chromowanie, są zazwyczaj wyposażone w kaskady dwu-stopniowe będące w połączeniu z płukaniem natryskowym skonstruowanym w formie pierścienia nad etapem końcowym.

Centralna jednostka wymiany jonowej jest stosowana w kilku liniach galwanizacyjnych do recyklingu wody płuczającej.



Rysunek 8.16: Zakład H schemat blokowy oczyszczalni ścieków

### Oczyszczanie ścieków

Oczyszczania ścieków odbywa się w jednostce centralnej dla wszystkich związanych z wodą jednostek produkcyjnych, a omawiana linia cynkowo-niklowa reprezentuje jedynie jedną z części całej ilości i spektrum ścieków (Patrz rysunek 8.16). Jednostka oczyszczania ścieków składa się z dwóch, oddzielnie działających jednostek obróbki partii. Ścieki poddane obróbce przechodzą przez filtr

· Rack unit – jednostka platformowa; acid – kwas; barrel unit – jednostka bębnowa; ion exchanger – wymiennik jonowy; collective tank: concentrate alkaline – pojemnik zbiorczy: koncentrat alkaliczny; conc. acid – koncentrat kwasu; acid: chromium – kwas: chrom; concentration from vacuum – koncentrat z próżni; evaporator – parownik; disposal – zrzut; batch treatment – obróbka partii; polysulphide – polisiarczek; sludge collecting tank – zbiornik na osad; final neutralization – neutralizacja końcowa, selective ion exchanger – selektywny wymiennik jonowy; gravel filter – filtr żwirowy; pH correction – korekcja pH; filter press – prasa filtracyjna; dry material – materiał suchy; recycling costs – koszty recyklingu; final control – kontrola końcowa; sewer – ścieki; recycling - recykling

żwirowy, a następnie ostateczną neutralizację w końcowym etapie kontroli pH. osad wodorotlenkowy jest pompowany do prasy filtracyjnej, a następnie osuszony do momentu osiągnięcia 70 % substancji stałych. Tabela 8.33 przedstawia typowe osiągane poziomy emisji.

Parametr	Wartość monitoringu mg/l	Wartości zmierzone mg/l	
		Kontrola wewnętrzna	Kontrola z urzędu
Całość Cr	0.5	0.3 - 0.4	0.4
Cr(VI)	0.1	<0.05	<0.05
Zn	2.0	1.6 - 1.8	1.7
Ni	0.5	0.3 - 0.5	0.4

Tabela 8.33: Zakład H stężenia metalu w ściekach

W objętości 40 m<sup>3</sup> na tydzień i średnim stężeniu 1,7 mg/l Zn oraz 0,4 mg/l Cr, roczna ilość metali ciężkich 3400 g cynku i 800 g chromu jest usuwana z tej jednostki produkcyjnej do ścieków.

### Odpady

Głównym źródłem odpadów jest osad powstający podczas oczyszczania ścieków. Sumuje się to do 60 ton zawierającej 70 % substancji stałej, patrz Tabela 8.34.

Kategoria odpadów	Nr. Europejskiego katalogu odpadów	Ilość rocznie	Techniki utylizacji/ recyklingu	Koszt utylizacji/ recyklingu łącznie z transportem w EUR
Odpady wolne od cyjanku, które nie zawierają chromu	11 01 03	60 t	Recykling w obróbce metalu	160
Wytrawianie odpadowe		210 t	Należy użyć jako wytrawianie w zakładzie próbki cieplnej	175
Odpady sodowe (zawierające cyjanek)		24 t	Obróbka chemiczna	750

Tabela 8.34: Zakład H ilości odpadów

Roczne straty cynku w odpadach są następujące:

60000 kg osadu x 0,7 zawartości stałej x 0,200 g cynk/kg osadu wysuszonego = 8400 kg

### Dalsze wartości zużycia dla jednostki platformy cynkowo-niklowej

Elektryczne obciążenia operacyjne poszczególnych elementów zakładu:

zautomatyzowana linia galwanizacyjna	587 kVA
prostowniki	567 kVA
cynkowa kąpiel filtracyjna	2.4 kVA
mikro filtracja	2.2 kVA

odolejanie	1 kVA
Krystalizacja z chłodzeniem	1 kVA
sprężone powietrze	55 kVA
sprzęt dozujący	5 kVA

jednostka oczyszczania ścieków łącznie z jednostką wymiennika jonowego 30 kVA

Powietrze wywiewane o około 75000 m<sup>3</sup>/h jest czyszczone przy pomocy płuczki i odmgławiacza.

### Wyliczenie kosztów

Koszty inwestycji:

- 2000000 EUR na jednostkę platformową
- 450000 EUR jednostkę oczyszczalni ścieków

Koszty operacyjne:

- 126000 EUR na roczną konserwację
- 720000 EUR na koszty związane z personelem działającym na trzy zmiany
- Na 6000 godzin pracy:
  - 150000 EUR na elektryczność
  - 25000 EUR na gaz.
- Koszty gospodarowania wodą i odpadami:
- 70000 EUR za jednostkę oczyszczanie ścieków i wymiennika jonowego
- 3800 EUR za świeżą wodę
- 6500 EUR opłata za kanalizację
- 61000 EUR za utylizację odpadów.

Koszty operacyjne są przedstawione na m<sup>2</sup> w Tabeli 8.35

Koszty	EUR/m <sup>2</sup>
Chemikalia stosowane do procesu galwanizacji	5.5
Chemikalia do oczyszczania	0.37



ścieków	
Energia	1.75
Świeża woda	0.04
Ścieki	0.07
Unieszkodliwianie odpadów	0.61

Tabela 8.35: Zakład H koszty zużycia EUR/m<sup>2</sup>

### **Szacowane straty/wydajność metalu**

Dla referencyjnego zakładu H, poniższe wartości mogą być uzyskane z dostępnych danych:

- wkład cynku: 23080 kg/rok, składający się z półsurowców 99.95 % Zn
- cynk emitowany: 8400 kg/rok, zgodnie z 36.4 % surowca, składających się na:
  - 3,4 kg / rok do ścieków
  - 8400 kg / rok do odpadów.

### **8.5.8 Zakład referencyjny K**

#### **Wiek zakładu**

13 lat.

#### **Rodzaj zakładu**

Zakład wewnętrzny.

#### **Program produkcji całego przedsiębiorstwa**

Patrz Rysunek 8.17

Program produkcji bębnowej jednostki galwanizacji

- obróbka mechaniczna
- Cynkowanie
- wykończenie chromianowe
- fosforanowanie śrub i podkładek.
- gorąca kąpiel namokowa odłuszczejąca
- trawienie
- odłuszczenie elektrolityczne

- cynkowanie (kwas)
- stripping miedzi (cyjanek)
- cynkowanie (cyjanek)
- wykończenie chromianem (niebieski, żółte, czarne)
- fosforanowanie.

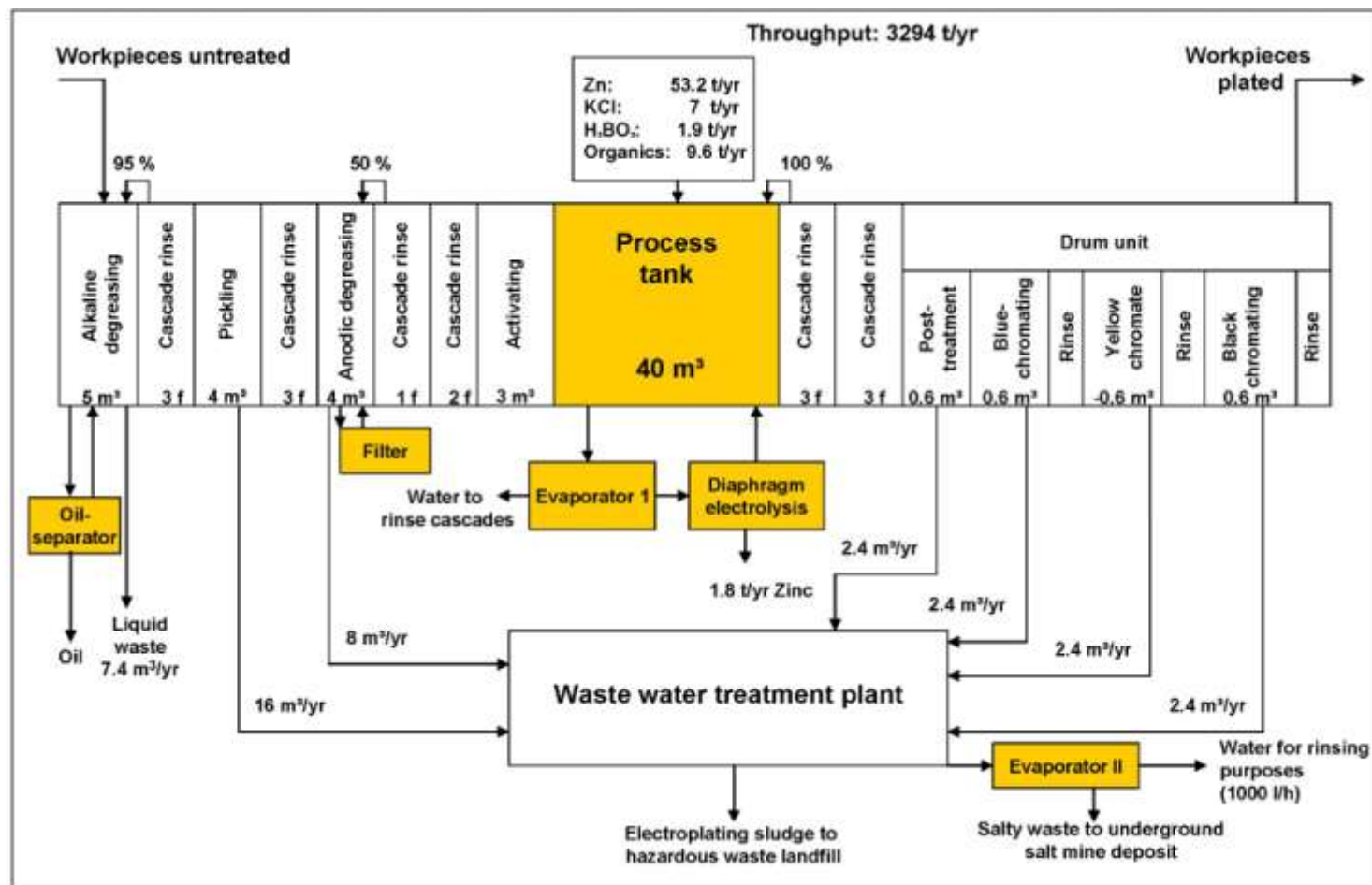
## Przepustowość

3294 t/rocznie (głównie małe śruby i podkładki) przy 6800 godzinach pracy rocznie

## Surowce

Chemikalia	Etap procesu	Ilość w litrach	Stężenie robocze	Roczne zużycie (kg)	Roczne zużycie w EUR
Koncentrat odtłuszczający	Gorąca kąpiel namokowa odtłuszczająca	5000	50 g/l	4000	7000
HCl	Wytrawianie	4000	160 g/l	48400	9000
Wodorotlenek sodu	Elektrolityczne odtłuszczenie	4000	100 g/l	1400	500
Anody cynkowe	Elektrolit cynku			53200	84000
Chlorek cynku			40 g/l	6960	5080
KCl		40000	180 g/l	1920	1143
Kwas borowy			25 g/l	9600	33000
Trójtlenek Cr Chlorek amonowy Siarczan sodu Chlorek sodu	Żółte wykończenie chromowe	600	7.5 g/l	6000	14000
Roztwór chromianu czarnego	Wykończenie chromowe czarne	600	100 g/l	15000	47000
Roztwór chromianu niebieskiego	Niebieskie wykończenie chromowe	600	40 ml/l		
Roztwór po obróbkowy	Po procesowa kąpiel namokowa	3700	10 g/l	890	2600
Chemikalia stosowane do galwanizacji	Jednostka do galwanizacyjna				203323
Roztwór sody kaustycznej 50 %	Oczyszczalnia ścieków			5640	1270
Kwas solny 30 %				7560	1135
Wodosiarczan sodu		--	--	1250	306
Całkowity koszt substancji chemicznych stosowanych do oczyszczania ścieków					2711

Tabela 8.36: Zakład K surowce



Rysunek 8.17: Zakład K Schemat blokowy procesu

Workpieces untreated – elementy nie poddane obróbce; throughput – przepustowość; workpieces plated – elementy poddane galwanizacji; organics – związki organiczne; alkaline degreasing – odtuszczanie alkaliczne; cascade rinses – płukanie kaskadowe; pickling – wytrawianie; anodic degreasing – odtuszczanie anodowe; activating – aktywowanie; process tank – zbiornik procesowy; drum unit – jednostka bębnowa; post-treatment – proces poobróbkowy; blue chromating – chromowanie na niebiesko; rinse – płukanie; yellow chromate – chromowanie na żółto; black chromating – chromowanie na czarno; oil separator – separator oleju; filter – filtr; water to rinse cascades – woda do kaskad płuczących; evaporator – parownik; diaphragm electrolysis – elektroliza membranowa; liquid waste – odpady ciekłe; waste water treatment plant – oczyszczalnia ścieków; water for rinsing purposes – woda do płukania; electroplating sludge to hazardous waste landfill – osad galwaniczny na składowisko odpadów niebezpiecznych; salty waste to underground salt mine deposit – odpady solne do podziemnego depozytu kopalni soli

## Zamienniki stosowanych materiałów problematycznych

Obecnie nie istnieje żaden substytut stosowanych materiałów.

## Metody przedłużania żywotności kąpieli

Żywotność roztworów procesowych jest przedstawiona w Tabeli 8.37

<b>Etap procesu</b>	<b>Chemikalia</b>	<b>Stężenie</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Trwałość</b>
Gorąca kąpiel namokowa odłuszczejaca	Wodorotlenek sodu	50 g/l	70	26 tygodni
Wytrawianie	Kwas solny	160 g/l	20	13 tygodni
Odłuszczenie elektrolityczne	Wodorotlenek sodu	50 g/l	55	26 tygodni
Elektrolit cynku	Patrz tabela 8.36	Patrz tabela 8.36	30	Nieskończona
Chromian żółty	Trójtlenek chromu	7.5 g/l		13 tygodni
Chromian czarny	Trójtlenek chromu	20 g/l		13 tygodni
Chromian niebieski	Sól Chromu III	1 g/l		13 tygodni

Tabela 8.37: Zakład K Żywotność roztworów stosowanych w procesie

Żywotność elektrolitów cynku jest nieskończona. Jest to osiągalne dzięki ciągłej filtracji i elektrolizie membrany, w połączeniu z naturalnym drag out.

Roztwór stosowany do gorącej kąpieli namokowej odłuszczejacej jest pompowana do separatora oleju w celu usunięcia wolnego oleju.

Roztwór elektrolityczny jest filtrowany w celu usunięcia osadów.

Roztwory do chromowania są obrabiane w specjalny sposób, z powodu skomplikowanego składu chemicznego. Żywotność osiągnięta w każdym przypadku jest uważana za wystarczającą z ekologicznego i ekonomicznego punktu widzenia.

Cykl monitoringu oraz uzupełniania substancji chemicznych jest przedstawiony w tabeli 8.38

<b>Etap procesu</b>	<b>Chemikalia</b>	<b>Ilość uzupełniana</b>	<b>Częstotliwość kontroli analitycznej</b>
Gorąca kąpiel namokowa	Tensyd	Brak danych	1/tydzień
Punkt wytrawiania	Stężenie kwasu siarkowego, tensyd	Brak danych	1/tydzień
Odtłuszczenie elektrolityczne	Roztwór sody kaustycznej 50 % Slotoclean	Brak danych	1/tydzień
Elektrolit cynku	Chlorek wapnia	50 kg/tydzień	1/tydzień
	Kwas borowy	6 kg/tydzień	Stała
	Dodatek podstawowy + nabłyszczający	50 kg/tydzień	Stała
Trawienie	Kwas solny 30 %	Brak danych	Codziennie nowy początek
Chromowanie na żółto	Trójtlenek chromu	Brak danych	2/tydzień
Chromowanie na niebiesko	Sól chromu (III)	Brak danych	2/tydzień
Chromianowanie na czarno	Sól chromu trójtlenku srebra	Brak danych	1/tydzień

Tabela 8.38: Zakład K cykl monitoringu i uzupełnienie chemikaliów

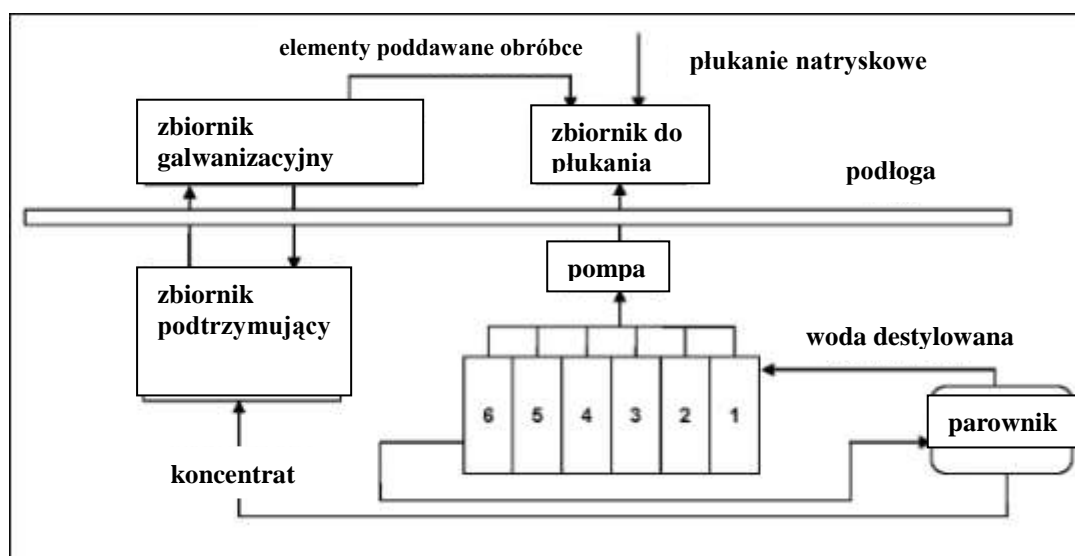
### **Metody redukcji drag-out**

We wszystkich procesach galwanizacji, procedura odsączania elektrolitu jest zoptymalizowana poprzez optymalizację bębna i warunków obracania się bębna.

## Mechanizm zwrotny wyciągniętych roztworów procesowych

Mechanizm zwrotny wyciągniętych roztworów procesowych odbywa się różnymi drogami:

- w ciepłych roztworach roboczych procesu (odtłuszczanie) straty spowodowane parowaniem są uzupełniane wodą płuczącą z płukanki kompaktowej, a więc 90 % roztworu stosowanego do odtłuszczania na gorąco oraz 50 % roztworu do odtłuszczania elektrolitycznego są zwracane
- płukanka z elektrolitu jest koncentrowana przy pomocy parownika próżniowego, a ponownie skoncentrowany elektrolit jest całkowicie utylizowany. Destylat z parownika jest wykorzystywany do celów płukania ( patrz Rysunek 8.18.)



Rysunek 8.18: Zakład K płukanie kaskadowe sześciostopniowe

## Płukanie wielostopniowe z ograniczoną przestrzenią na linii

Technologia płukania dla procesu galwanicznego jest sześciokrotnym kompaktowym systemem płukania opisanym w 4.7.10.4 (patrz Rysunek 8.18). Po zbiorniku galwanicznym, bęben jest umieszczany w pustym zbiorniku. Jest on sekwencyjnie napełniany z i odsączony do sześciu poza liniowych zbiorników, z których każdy w istocie zawierają statyczną wodę płuczącą. Kiedy pierwsza (najbardziej skoncentrowana) woda płucząca osiągnie poziom stężenia krytyczny, jest przepompowywana do parownika. Koncentrat jest zwracany do kąpiel galwanicznej, a skoncentrowana woda destylowana jest wykorzystywana w świeżym płukaniu. Cały proces trwa 60 sekund.

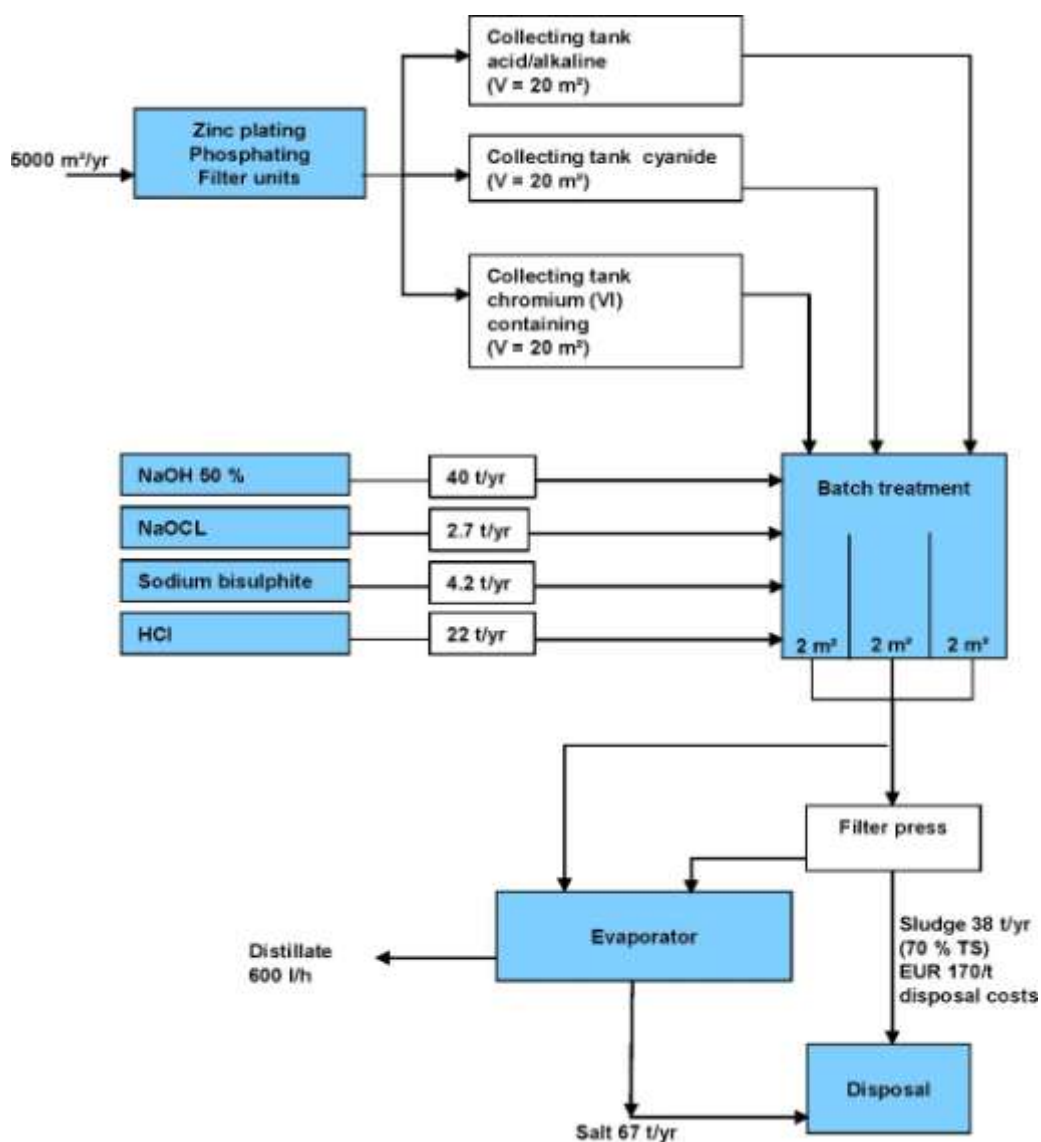
Po pozostałych etapach procesu, płukania składają się z kaskady płukań dwu- lub trzy-krotnych.

## Oczyszczanie ścieków z późniejszym parowaniem (operacja wolna od odpadów)

· Planting tank – zbiornik galwanizacyjny, workpieces – elementy poddawane obróbce, spray rinse – płukanie natryskowe, rinse tank – zbiornik do płukania, floor- podłoga, holding tank – zbiornik do podtrzymywania, pump – pompa, distilled water – woda destylowana, evaporator – parownik, concentrate - koncentrat

Oczyszczalnia ścieków jest centralną jednostką całego zakładu, a więc opisywana jednostka galwanizacyjna odpowiada jedynie za część całości ścieków. W każdym przypadku, przed chemicznym utlenianiem i redukcją, ma miejsce elokowanie i redukcja katodowa. Po wytrącaniu, w prasie filtracyjnej odbywa się sedymentacja oraz odwadnianie osadu pierwotnego. Filtrat jest przesyłany do parownika. Destylat jest (1000 l/h) ponownie stosowany w procesie płukania.





### Koszty utylizacji EUR 260/t

Rysunek 8.19: Zakład K schemat blokowy oczyszczalni ścieków

Ilość odpadów

Większość z powstających odpadów powstaje z ciał stałych (osady), formujących się podczas oczyszczania ścieków (wytrącanie i parowanie). Patrz tabela 8.39.

Rodzaj odpadu	Nr. ERZ	Roczna ilość	Utylizacja	Koszty łącznie z transportem w EUR za tonę

· Zinc plating – cynkowanie; phosphating – fosforowanie; filter units – jednostki filtracyjne; collective tank – pojemnik zbiorczy; acid/alkaline – kwas/ zasada; cyaide – cyjanek; chromium containing –zawierający chrom; sodium bisulphite – wodosiarczan sodu; batch treatment – obróbka partii; filter press – prasa filtracyjna; distillate – destylat; evaporator – parownik; sludge disposal costs – koszty utylizacji osadów; disposal – zrzut; salt disposal costs – koszty utylizacji soli

Odpady wolne od cyjanku	11 01 03	21 t (70 % masa sucha)	Składowanie	500
Sól z parownika		37 t	Depozyt w kopalniach soli	270

Tabela 8.39: Zakład K ilości odpadów

### Koszty

Koszty inwestycyjne dla całego zakładu, w tym techniki procesu suchego wynoszą: 4000000 EUR.

w tym:

- 900000 EUR na parownik I
- 250000 EUR na parownik II
- 100000 EUR na suszarkę talerzową
- 125000 EUR na elektrolizę membrany, technologię filtrowania i dozowania.

Proporcjonalne roczne koszty utrzymania jednostki galwanizacyjnej wynoszą:

- 25000 EUR na materiał
- 46000 EUR na personel.

### Wkład i produkcja cynku

Dla referencyjnego zakładu K poniższe wartości cynku mogą być uzyskane z dostępnych danych:

- wkład cynku = 53200 kg/rocznie, składającego się z półsurowca cynku 99.95 % Zn
- cynk emitowany = 5320 kg/rocznie, zgodnie z 10 % wkładu surowca. Ścieżki emisji
  - 0 kg / rok do kanalizacji
  - 5320 kg/ rok przez odpady.

### 8.5.9 Zakład referencyjny L

#### Wiek zakładu

8 lat.

#### Rodzaj zakładu

Producent jednostkowy.

## **Liczba pracowników**

68.

## **Program produkcji całego przedsiębiorstwa**

platformowa jednostka galwanizacyjna cyjankiem cynku i zasadami

platformowa i bębnowa jednostka galwanizacyjna cynkiem cyjanku i kwasem

1 x chromowanie: jednostka platformowa

1 x chromowanie: jednostka ręczna

cynowanie, niklowanie i chromowanie: jednostka ręczna

niklowanie chemiczne: jednostka ręczna.

Program produkcji opisanej jednostki (galwanizacja cyjankiem cynku)

Patrz Rysunek 8.20:

gorąca kąpiel namokowa odtłuszczająca

trawienie,

odtłuszczanie elektrolityczne

galwanizacja cyjankiem cynku

oczyszczanie

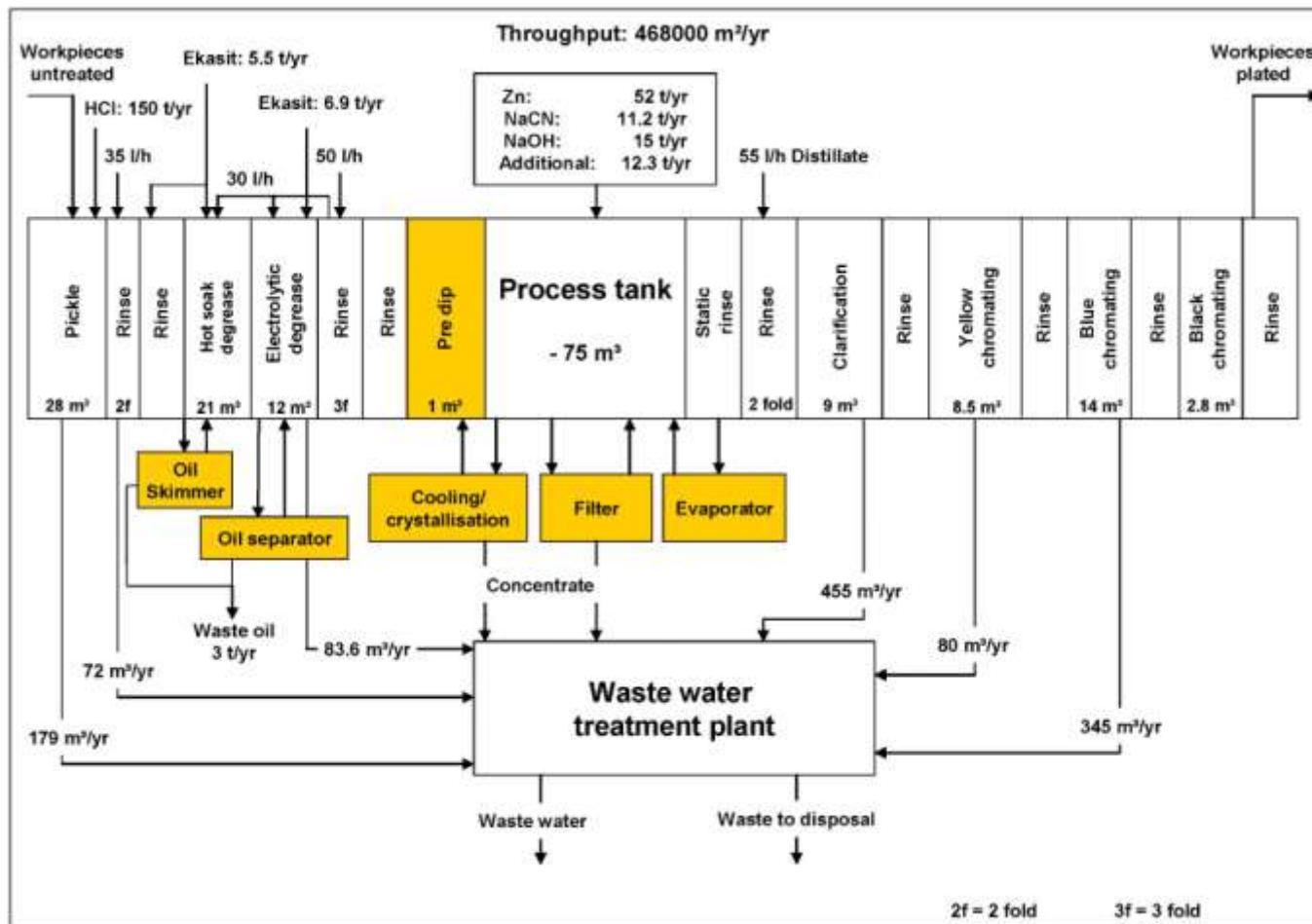
przezroczyste wykończenie chromem

żółte wykończenie chromem

czarne wykończenie chromem.

Przepustowość

468.000 m<sup>2</sup>/ rok przy 7200 godzinach pracy rocznie



Rysunek 8.20: Zakład L Schemat blokowy procesu

Chemikalia	Etap procesu	Stężenie	Roczne zużycie w tonach	Roczne zużycie w EUR
Ekasit 2005	Gorąca kąpiel namokowa odtłuszczająca	50 g/l	5.5	8250
Kwas solny 31 %	Wytrawianie	200 g/l	150	38000
Odtłuszczacz wytrawiający		25 g/l	5.5	5500
Ekasit	Odtłuszczanie elektrolityczne	55 g/l	6.9	10350
Anody cynkowe	Cynkowanie		51.98	70135
Tlenek cynku		20 g/l	2.77	6925
Cyjanek sodu		60 g/l	11225	32552
Wodorotlenek sodu		92 g/l	15.06	18825
Środek nabłyszczający			12.3	32900
Kwas azotowy	Oczyszczanie	10 g/l	7.6	3790
Roztwór podstawowy	Wykończenie chromowe żółte	1 g/l Cr(VI) -	0.55	5500
Roztwór podstawowy	Wykończenie chromowe czarne	20 g/l Cr(VI) 250 mg/l Ag	7.5	25000
Pro-seal X-Z 111	Wykończenie chromowe niebieskie	1 g/l	6.35	31750
Roztwór po obróbkowy	Poprocesowa kąpiel namokowa	10 g/l	1.5	1500
Całkowita suma wkładów				290977
Soda kaustyczna 50 %	Obróbka ścieków		40	24000
HCl 30 %			75	33000
wodorosiarczynu sodu			15	10200
ditionian sodu			2.5	8200
wapno			10	2500
podchloryn sodu			111	60000
Suma ścieków chemicznych do uzdatniania				137900

Tabela 8.40: Zakład L surowiec do obróbki i oczyszczanie ścieków

### Zamienniki stosowanych materiałów problematycznych

Zamierza się zastąpić elektrolity cyjanku cynku elektrolitami alkalicznymi wolnymi od cyjanku.

## Metody przedłużania żywotności kąpieli

Kontrola analityczna, cykl ponownego napełniania oraz żywotność roztworów stosowanych w procesie są przedstawione w tabeli 8.41

Etap procesu	Chemiczne	Cykl ponownego napełniania	Częstotliwość kontroli analitycznej	Żywotność
Odtłuszczenie na gorąco	University bio clean	3/tydzień	1/w	15 tygodni
Wytrawianie	HCl 30 % + Odtłuszczacz wytrawiający	3/dzień	1/w	8 tygodni
Odtłuszczenie elektrolityczne	Roztwór sody kaustycznej 50 % Ekasit F15	3/d	1/w	7 tygodni
Elektrolit cynku	Wodorotlenek sodu	3/w	Zn 5/w	Nieskończona
	Roztwór podstawowy	Stale	CN 5/w	
	Dodatek nabłyszczający	Stale	OH 3/w	
Rozjaśnianie	Stężenie kwasu azotowego	3/d	1/w	1 tydzień
Chromian żółty	AP plus	3/w	3/w	8 tygodni
Wykończenie chromem niebieskim	XZ 111	3/w	3/w	2 t tygodnie
Wykończenie chrome czarnym	ZBL-T	3/w	3/w	8 tygodni
Uszczelnianie	Roztwór obróbkowy	2/w	2/w	Nieskończona

Tabela 8.41: Zakład L kontrola analityczna, cykl ponownego napełniania oraz żywotność roztworów stosowanych do procesu

Żywotność elektrolitów cynku jest nieskończona. Jest to osiągalne przez naturalny drag-out, ciągłą filtrację elektrolitu oraz instalację jednostki krystalizującej poprzez chłodzenie w celu usunięcia węglanów.

W odniesieniu do pozostałych roztworów procesowych, żadne specjalne zabiegi nie są przeprowadzane. Membrana filtracyjna przy gorącej kąpieli namokowej odtłuszczającej nie działała w sposób zadowalający. Skupienie wody płuczającej z roztworów chromianu wykończeniowego za pomocą odwróconej osmozy również się nie powiodło.

## Metody redukcji drag-out

Czasy opróżniania zostały zoptymalizowane do jednolitych 15 sekund. Podczas galwanizacji rur, drag-out jest znacznie zmniejszony poprzez zawieszenie ich przekątniowo na platformie.

## Mechanizm zwrotny wyciągniętych roztworów procesowych

Mechanizm zwrotny wyciągniętych elektrolitów odbywa się na dwa sposoby:

- straty spowodowane parowaniem gorących kąpieli aktywnych pochodzą z pierwszego zbiornika płukanki, po zbiorniku obróbki. Ilość zwróconej wody płuczającej wynosi 30 - 40 l/h
- odparowanie całej wody płuczającej po zbiorniku galwanizacyjnym za pomocą parowników próżniowych oraz mechanizm zwrotny koncentratu (6 l/h), jak również korzystanie z destylatu stosowanego do celów płukania po galwanizacji (30 l/h oraz 25 l/h).

### Technologia płukania

Technologia płukania składa się na ogół z trzech etapów kaskadowych.

Wyjątkiem do trzy-etapowego procesu płukania jest chromowanie. Tutaj, jednostopniowe płukanie wykończenia chromowego jest zasilane wodą z obiegu wymiennicza jonowego.

W niektórych przypadkach dodatkowe płukanie natryskowe jest stosowane nad poziomem cieczy w zbiorniku. W tym celu, natrysk ostatniej płukanki jest zasilany 30 - 35 l/h wody zdemineralizowanej.

Z powodu wysokiego drag-out podczas galwanizacji rur, gorąca kąpiel namokowa odtłuszczająca oraz trawienie są wyposażone w dodatkowy etap płukania wodą zdemineralizowaną z wymiennicza jonowego.

### Oczyszczanie ścieków

Oczyszczalnia ścieków jest centralnym zakładem dla wszystkich jednostek produkcyjnych stosujących wodę, a opisany zakład zajmujący się cynkowaniem odpowiada jedynie za małą część całego spektrum oczyszczanych ścieków (patrz Rysunek 8.21).

Obróbka wstępna i końcowa są przeprowadzane w dwóch zbiornikach, jednym dla strumieni cyjanku oraz jednym dla strumieni chromowych z 30 m<sup>3</sup> dla każdego zbiornika. Po obróbce wstępnej i wytrąceniu, odbywa się sedymentacja w osadnikach oraz odwodnianie osadu w dwóch prasach filtracyjnych. Oczyszczona woda jest przekazywana do kanalizacji poprzez filtr żwirowy, końcowy wymiennik kationowy, neutralizację końcową oraz końcowe uregulowanie pH.

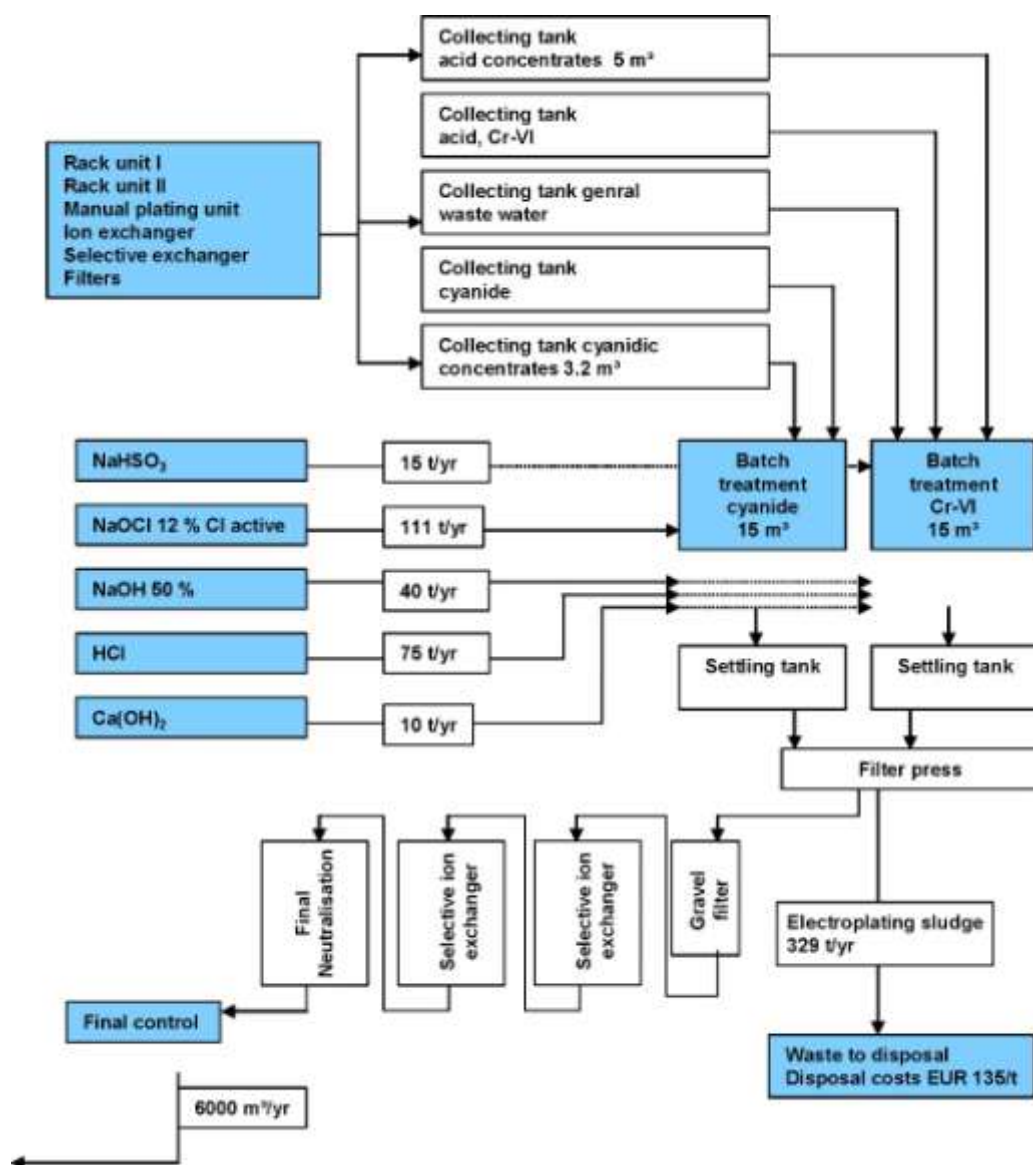
Opisane zakłady produkują 75 ml ścieków tygodniowo.

Stężenia metali ciężkich zmierzone w ściekach są opisane w tabeli 8.42.

Parametr	Wartości graniczne mg/l	Analiza kontrolna mg/l		
		Wewnętrzna	Zewnętrzna	Zewnętrzna
Całość Cr	0.5	0.3	<0.05	<0.05
Cr (VI)	0.1	<0.01	<0.05	<0.05
Cynk	2.0	0.9 - 1.2	0.22	<0.22
Cyjank	0.2		0.24	<0.05

Tabela 8.42: Zakład L stężenie metali ciężkich w ściekach po uzdatnieniu

Przy ilości ścieków 75 m<sup>3</sup> na tydzień oraz standardowym stężeniu metali 0,22 mg/l Zn i mg/l Cr, roczna ilość metali ciężkich wynosi 825 g cynku i maksymalnie 187 g chromu.



Ściek

Rysunek 8.21: Zakład L schemat oczyszczalni ścieków

Rack unit – jednostka platformowa; manual plating unit – jednostka galwanizacji ręcznej; ion exchanger – wymiennik jonowy; selective exchanger – wymiennicz selektywny; filters – filtry; collective tank – pojemnik zbiorczy; acid concentrates – koncentrat kwasu; general waste water – ogólne ścieki; cyanide – cyjanek; batch treatment – obróbka partii; settling tank – pojemnik osadowy; filter press – prasa filtracyjna; final neutralisation - końcowa neutralizacja; selective ion exchanger – selektywny wymiennicz jonowy; gravel filter – filtr żwirowy; electroplating sludge – osad galwanizacyjny; final control – kontrola ostateczna; waste to disposal – odpady do utylizacji; disposal costs – koszty utylizacji



## Generowane odpady

Typ odpadów	Nr. EWC	Rocznie liczba ton	Droga utylizacji	Koszty utylizacji w tym transport EUR / tonę
Odpady wolne od cyjanku, które zawierają chrom	11 01 03	181	Składowanie odpadów	135
Odpady zawierające cyjanek	11 01 01	9	Termiczne zniszczenie	640
Zużyty olej	11 01 07	3	Termiczne ponowne wykorzystanie	470

Tabela 8.43: Zakład L ilości odpadów

	Zawartość w g / kg suchej masy
Cynk	200 (średnia wartość)
Żelazo	42
Kadm	<0.1
Arsen	<0.1
Zawartość ciał stałych	40 %

Tabela 8.44: Zakład L skład osadu galwanizacyjnego w recyklingu metali

## Koszty

Koszty inwestycyjne wskazane przez operatora to:

- 1500000 EUR zakład cynku
- 845000 EUR oczyszczalnia ścieków (całość)
- 63000 EUR jednostka cyklowego wymiennika jonów (proporcjonalnie)
- 35000 EUR jednostki filtracyjne (cynk)
- 10000 EUR na mechanizm odtłuszczający

32500 EUR na jednostkę krystalizacji z chłodzeniem

125000 EUR na parownik..

Roczne koszty utrzymania dla zakładu galwanicznego:

- 40000 EUR /rok na materiały
- 40000 EUR /rok dla personelu.

Dla zakładów peryferyjnych (ochrona środowiska zintegrowana z procesem) następujące wydatki na personel są proporcjonalnie niezbędne do wydatków na obsługę i konserwację:

- Filtracja, mechanizm odolejania chłodzenia i krystalizacji:
  - 10000 EUR /rok.
- Oczyszczanie ścieków i zakład cyklowego wymiennika jonowego (proporcjonalnie):
  - 7500 EUR /rok na materiały
  - 50000 EUR /rok dla personelu.

	EUR/m <sup>2</sup>
Proces galwanizacji chemicznej:	0.31
Substancje chemiczne do oczyszczania ścieków	0.15
Energia (rzeka + ogrzewanie długodystansowe)	0.24
Zakup wody	0.025
Ścieki i odpady	0.08
Inwestycja	0.56
Personel techniczny/ materiał	0.34

Tabela 8.45: Zakład L koszty jako EUR na obrabiony m<sup>2</sup>

### Nakłady i produkty cynku

Dla zakładu L następujące dane są reprezentatywne:

- wkład cynku: = 51980 kg/rok, składający się z cynkowego półproduktu 99.95 % Zn
- cynk emitowany = 14481 kg/rok, zgodnie z 27.86 % użytego materiału:
  - przez ścieki = 0.8 kg/rok
  - przez odpady = 14480 kg/rok.

## **8.6 Zastosowanie chromu dla typowych małych linii galwanizacji dekoracyjnej**

Jest to jedna z trzech podobnych linii i typowa dla wielu zakładów chromowania. Technika płukania obejmuje kilka powszechnie stosowanych technik 'zamknięcia obiegu': jednak obieg materiałów nie jest zamknięty:

- wielkości zbiornika kąpieli chromowej: 100 x 70 x 120 cm (2040 l)
- jeden zbiornik eko-płukania (Patrz punkt 4.7.4) w płukance statycznej przez chromowaniem (stężenie musi być kontrolowane przy  $\text{CrO}_3 > 80$  g/l przez rozcieńczenie, ponieważ w innym wypadku podkład nikłowy staje się pasywowany i nie może zostać powleczoney). Ekopłukanie jest również stosowane jako pierwszy krok po chromowaniu
- straty przez parowanie w kotle galwanizacyjnym są automatycznie uzupełniane wodą z ze statycznej eko płukanki (straty z wanny galwanizacyjnej wynoszą jedynie 1 l/hr., powierzchnia wynosi 0.45 m<sup>2</sup> i działa w temperaturze 43 °C. kąpiel jest wentylowana)
- statyczna eko płukanka jest automatycznie uzupełniana wodą dejonizowaną z regulacją poziomu
- po płukaniu statycznym, znajduje się podwójna kaskada płucząca (przeciwny przepływ wody), a cała świeża woda jest najpierw rozpylana przez dysze
- dalsze kroki płukania uwalnia pozostałości kwasu chromowego do oczyszczalni ścieków.

### **Wydajność**

- chromowana powierzchnia: 11000 m<sup>2</sup>/ Rok przy średniej grubości 0,3 mikrometrów chromu (typowe dla dekoracyjnego jasnego chromu)
- powłoka chromu na powierzchni: 236 kg / rok
- zużycie kwasu chromowego: 870 kg / rok = 452.4 kg / rok wkładu chromu
- wydajność metalu w przybliżeniu: 52%.

### **Ścieżki materiału - chromu**

- elementy powlekane
- system wentylacji (odpady; co roku zbierane są takie same ilości odpadów)
- osad chromu w kąpieli (odpady)
- oczyszczanie platformy (wodorotlenek metalu, odpady ale sprzedawane dla zewnętrznego odzyskiwania metalu)

- oczyszczalni ścieków (wodorotlenek metalu > 99%, odpady, ale sprzedawane dla zewnętrznego odzyskiwania metalu).

Punkty 2, 3 i 4 łącznie stanowią co najmniej 3 - 5 % wkładu i nie da się ich całkowicie usunąć, nawet w całkowicie zamkniętym obiegu.

### **Wnioski**

- efektywność metalu wynosząca około 52% jest typowa dla tego typu małej linii chromowania chromem sześciowartościowym
- dla małych zakładów chromu bez koncentratora osiągnięcie obiegu zamkniętego jest nie możliwe
- im cieńsza powłoka warstwy chromu, tym trudniej jest osiągnąć do bardzo dobrej jakości metal wydajność
- bez kroków wymienionych powyżej w celu zamknięcia obiegu, wydajność metalu dla dekoracyjnego powlekania sześciowartościowym chromem wynosi tylko 20 - 30%.

### **Źródło**

[Martin Peter, Collini GmbH, March 2005].

## **8.7 Wymiana jonowa - ogólny opis technik**

### **Opis**

Wymiany jonowej jest powszechnie stosowana od wielu lat w przemyśle uzdatniania wody i obróbki powierzchniowej. Jego opis w związku z tym nie jest jednoznaczny z jakąkolwiek aplikacją, a nowe zastosowania i systemów żywiczne, wciąż się pojawiają. Przykładami są:

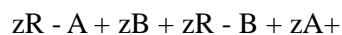
- dejonizacja wody
- zmiękczenie wody.

oraz w przemyśle obróbki powierzchniowej do:

- oczyszczania ścieków
- odzyskiwania wody z płukania
- odzyskiwanie metali. Najpopularniejsze zastosowania obejmują odzysk miedzi (z kwaśnych roztworów miedzi), niklu i metali szlachetnych z wody płuczającej.

Wymiana jonowa jest reakcją chemiczną, gdzie jony z roztworów są wymieniane na jony dołączone do aktywnych chemicznie grup funkcyjnych na żywicach jonowymiennych. Żywice są zazwyczaj klasyfikowane jako żywice kation wymienne lub żywice aniony wymienne. Żywice kation wymienne zwykle wymieniają jony sodu lub wodoru na dodatnio naładowane kationy, takie jak kationy niklu,

miedzi i sodu. Żywice aniony wymienne zazwyczaj wymieniają jony hydroksylowe na ujemnie naładowane jony, takie jak aniony chromianów, siarczanów i chlorków. Zarówno żywice kation wymienne, jak i aniony wymienne są produkowane z trójwymiarowych, organicznych sieci polimerowych. Mają one jednak, różne podatne na jonizację funkcjonalne załączniki grupowe, które zapewniają różne właściwości jonowymienne. Żywice jonowymienne mają różną, specyficzną dla jonów selektywność (preferencje dla usuwania). Poniższe równanie równowagi chemicznej opisuje proces wymiany kationów:



R - = grupa funkcjonalna żywicy  
A+ = Kationy powiązane z żywicą  
B+ = kation fazy wodnej  
z = liczba ekwiwalentów

Systemów wymiany jonowej zazwyczaj składa się z kolumn załadowanych cząstkami żywicy z wymiennymi jonami. Roztwory technologiczne są pompowane przez kolumny w celu obróbki. Kluczowe funkcje kolumnowych systemów wymiany jonowej:

- jony są usuwane w ciągłym systemie przepływowym
- żywice jonowymienne, ładują w kierunku przepływu dopóki cała kolumna nie jest naładowana
- żywice mogą być regenerowane, przy czym roztwory kwaśne są zazwyczaj używane do usuwania metali z żywic kation wymiennych, a roztwory kaustyczne są zazwyczaj używane do usuwania soli uwięzionych w żywicy. Roztwory płuczące są używane do usuwania nadmiaru płynów regenerujących z kolumn
- liniowa prędkość przepływu przez podłoże żywicy ma wpływ na szybkość wymiany jonowej.

Główne typy żywic jonowymiennych to:

- żywice silnie kwaśne: grupę funkcyjną typowej silnie kwaśnej żywicy stanowi grupa kwasów sulfonowych (SO<sub>3</sub>H). Żywice silnie kwaśne są silnie zjonizowanymi wymiennikami kationów. Zdolność wymienna żywic silnie kwaśnych jest względnie stała w stosunku do określonych funkcjonalnych zakresów pH
- żywica słabo kwaśna: grupę funkcyjną typowej słabo kwaśnej żywicy stanowi grupa kwasów karboksylowych (COOH). Słabo kwaśne żywice wykazują znacznie większe powinowactwo do jonów wodorowych niż żywice silnie kwaśne, i mogą zostać odtworzone przy zastosowaniu znacznie mniejszych ilości regeneracyjnych odczynników. Dysocjacja żywic słabo kwaśnych jest ściśle uzależniona od pH roztworu i posiada ograniczoną zdolność poniżej pH około 6,0
- żywice silnie zasadowe: grupę funkcyjną typowej silnie zasadowej żywicy stanowi grupa czwartorzędowego amoniaku. Żywice silnie zasadowe są silnie zjonizowanymi wymiennikami anionów. Zdolność wymienna tych żywic jest względnie stała w stosunku do określonych funkcjonalnych zakresów pH

- żywice słabo zasadowe: wykazują znacznie większe powinowactwo do jonów wodorotlenowych niż żywice silnie zasadowe i mogą zostać odtworzone przy zastosowaniu znacznie mniejszych ilości regeneracyjnych odczynników. Dysocjacja żywic słabo zasadowych jest ściśle uzależniona od pH roztworu; zdolność zależy od pH i jest ograniczona do poziomu powyżej pH około 7.0

- żywice chelatujące: zachowują się podobnie jak słabo kwasowe żywice kationowe, ale wykazują wysoki stopień selektywności kationów ciężkich metali. Jednym z rodzajów żywic chelatujących jest żywica iminodiacetylowa. Żywica ta posiada dwie grupy funkcyjne kwasu karboksylowego połączone z atomem azotu, który jest dołączony do polimerowej struktury żywicy. Grupy kwasu karboksylowego wymieniają się z różnymi kationami, podobnie do żywicy słabo kwaśnej. Niemniej jednak, atom azotu może także tworzyć wiązania ligandowe z kationami metali, tym samym dodając kolejny mechanizm przechwytywania kationów. Żywice chelatujące są szczególnie selektywne dla cięższych kationów dwuwartościowych ponad jednowartościowymi lub trójwartościowymi kationami ze względu na obecność dwóch korzystnie rozmieszczonych grup funkcyjnych.

Poniższe punkty wskazują na względne, zależne od jonów, preferencje selektywności dla popularnych typów żywic jonowymiennych. Jony na każdej liście są sortowane od najwyższego do najniższego poziomu selektywności:

- selektywność żywicy silnie kwaśnej (kationowej):

bar> ołów> stront> wapń> nikiel> kadm> miedź> cynk> żelazo> magnez> mangan> metale alkaliczne>wodór

- selektywność żywicy silnie zasadowej (anionowej):

jodek> azotan> wodorosiarczyn> chlorek> cyjanek> wodorowęglan> wodorotlenek> fluor> siarczan

- selektywność żywicy słabo kwaśnej (kationowej):

miedź> ołów> żelazo> cynk> nikiel> kadm> wapń>magnez> stront> bar> zasady.

- selektywność żywicy chelatującej ( iminodiacetylowej):

miedź> rtęć> ołów> nikiel> cynk> kadm > kobalt> żelazo> mangan> wapń> magnez> stront> bar> zasady

- selektywność żywicy chelatującej (aminofosfonowej):

ołów> miedź> cynk> nikiel> kadm> kobalt >wapń> magnez> stront> bar> zasady

Zdolność wymiany jonów typowych żywic może zostać wyrażona jako milirównoważnik na liter (meq/l = ppm jonów / równoważną wagę na liter). Tabela 8.46 przedstawia typową zdolność wymiany jonów dla popularnych na rynku żywic jonowymiennych.

Typ żywicy	Zdolność wymiany (meq / l)
Silnie kwaśna (kationowa)	1800
Słabo kwaśna (kationowa)	4000
Silnie zasadowa (anionowa)	1400
Słabo zasadowa (anionowa)	1600
Chelatująca (forma sodowa)	1000

Tabela 8.46: Typowe zdolności wymiany jonowej, popularnych typów żywicy (w milirównoważnikach na litr, meq / l) [162, USEPA, 2000]

### Osiągnięte korzyści dla środowiska

Zobacz Zastosowanie poniżej.

### Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska

Substancje chemiczne stosowane do regeneracji.

Wpływ roztworów odpadowych z regeneracji.

Zużycie energii do pompowania wody

### Dane operacyjne

Typowe komponenty systemu to:

- kolumny jonowymienne z żywicy
- Procesowe pompy, rurociągi i zawory
- zbiorników regeneracyjne, pompy i rurociągi
- regeneracyjne związki chemiczne i systemy mieszanek chemicznych
- filtry wstępne (do usuwania ciał stałych i organicznych)
- kontrole procesu (automatyczny lub półautomatyczny cykl regeneracji).

Zależnie od zastosowania mogą być zastosowane różne kombinacje żywic anionowych, kationowych i mieszanych.

### Zastosowanie

Zobacz opis powyżej, w tym dotyczący zastosowań przy dejonizacji i zmiękczeniu wody. Ma to na celu poprawę jakości wody napływającej do instalacji lub linii procesowej, i może poprawić jakość roztworu procesowego, usuwając niechciane jony (a przez to poprawić jakość produktu i wydłużyć

żywołność kąpieli), a przy płukaniu, zapewnienie wysuszenia produktów bez pozostawiania plam z substancji rozpuszczonych.

Wymiana jonowa jest również doskonałą technologią odzyskiwania galwanizacyjnych związków chemicznych poszycia z rozcieńczonej wody płuczającej. W typowej konfiguracji, woda płuczająca zawierająca stężenie galwanizacyjnych związków chemicznych przechodzi przez kolumnę jonowymienną, gdzie metale są usuwane z wody płuczającej utrzymywane przez żywicę jonowymienną. Kiedy pojemność jednostki zostanie osiągnięta, żywica jest regenerowana, a metale są koncentrowane w łatwej do obróbki objętości roztworu. Należy zauważyć, że w niektórych przypadkach wymagana jest mniejsza wydajność do recyklingu wody płuczającej niż do obróbki wody doprowadzanej i oczyszczania kolejnych płukania, jak ładunek jonów lub TDS mogą być mniejsze.

Dla konwencjonalnego procesu odzysku chemicznego, systemy projektowane są z wykorzystaniem bazy kationowej lub anionowej w zależności od ładunku jonów mających być przechwycone. Po przejściu przez kolumnę obrabiana woda płuczająca jest odprowadzana do kanalizacji lub ulega dalszej obróbce. W większości przypadków wody płuczająca jest zwracany do procesu. Takie systemy zawierają zarówno kolumny kationowe i anionowe, aby całkowicie zdejonizować wodę płuczającą.

Zbiorniki odzysku drag-out mogą być połączone z wymianą jonową w celu redukcji wymaganej wydajności kolumn jonowymiennych. W konfiguracji, za zbiornikiem drag-out (i) znajduje się płukanka przepelnieniowa, zasilająca kolumnę jonowymienną. W praktyce, pojemniki na drag-out zwracają większość galwanizacyjnych substancji chemicznych do kąpieli galwanicznej, a kolumna jonowymienna wyłapuje tylko śladowy ładunek chemiczny. Zmniejsza się przez to wymaganie wielkości systemu wymiany jonów.

### **Zastosowanie – wtórny (-e) strumień (-ie)**

Związki chemiczne do regeneracji mogą zostać wybrane w celu zoptymalizowania produktów regeneracji żywic jonowymiennych. Chemikalia są dobierane do produkcji soli, które mogą być bezpośrednio odzyskane w procesie obróbki. Metale mogą być odzyskane przez elektrolizę, a sole są odzyskiwane poza terenem zakładu. W zależności od specyfikacji produktu chemicznego procesu odzysku zregenerowany roztwór może być zwracany bezpośrednio do zbiornika galwanizującego, poddany dalszej obróbce, lub metale odzyskane przy pomocy innej technologii, takiej jak elektroliza. Najczęstsze zastosowania tej technologii to odzyskiwanie miedzi, niklu i metali szlachetnych. Przeciwnieprądowe mechanizmy regeneracji mogą spowodować znacznie niższe zużycie substancji chemicznych do regeneracji, jako że strefa zregenerowana znajduje się zawsze w "czystych" warunkach. Regeneracja współprądowa wymaga większego zużycia chemicznego i / lub przyczynia się do obniżenia początkowego jakości wody, jako że " strefa zregenerowana jest pozostawiona w stanie w pół-zanieczyszczonym po regeneracji.

### **Zastosowanie - ograniczenia**

Ograniczenia wymiany jonowej:

- wymiana jonowej może stać się niepraktyczna w użytku z całkowitymi stężeniami substancji rozpuszczonych powyżej 500 ppm, ze względu na konieczność częstej regeneracji
- żywice charakteryzują się różnymi skutecznymi zakresami pH. Na przykład, iminodiacetylowa żywica chelatująca najlepiej działa w zakresie lekko kwaśnym; selektywność jest niższa przy wyższych pH i poniżej pH wynoszącego około 2.0
- utleniacze, rozpuszczalniki, substancje organiczne, oleje i smary mogą pogorszać stan żywic



- zawiesziny mogą blokować kolumny żywicy.

### **Ekonomika**

Konkretne dla danej sytuacji. Zobacz przykłady zakładów poniżej.

### **Cel wdrożenia**

Konkretne dla danej sytuacji.

### **Przykładowe zakłady**

Patrz konkretne zastosowania i przykłady w następujących sekcjach:

4.4.5.1. Zaopatrzenie w wodę, oczyszczanie i recyklingu / ponownego wykorzystania

4.7.8.1 Regeneracja przez wymianę jonów

4.7.10 Różne techniki płukania

4.7.12 Łączenia technik i metod w dotyczących całej instalacji

4.10 Powszechne techniki w oczyszczaniu wody i roztworów wodnych: woda dostarczana, płukanki, ścieki i ich oczyszczanie, rozwiązania technologiczne i odzysk surowców

4.11.7 Oczyszczanie metalicznych zanieczyszczeń przy pomocy wymiany jonowej

4.12.2 Wymiana jonowa - odzyskiwanie metali szlachetnych z płukania

4.14.17.3 Ciągłe usuwanie żelaza i ponowne wykorzystanie kąpieli cynkowej (dużej skali cewka stalowa)

4.16 Techniki redukcji emisji ścieków

### **Literatura źródłowa**

[104, UBA, 2003, 162, USEPA, 2000]

## **8.8 Mycie ultradźwiękowe - przykładowe zakłady**

Automatyczna linia galwaniczna

Generatory, które znajdują się blisko zbiornika, dostarczają przetworników o wysokiej częstotliwości i dużej sile sygnału elektrycznego (w tym przypadku 4000 W przy 25 kHz, ponieważ są to przetworniki rurowe). Wewnątrz przetworników, występuje efekt piezoelektryczny, który, gdy odbiera sygnał, wibruje i rozprawdza fale mechaniczne przez otaczające środowisko. System wymaga kąpieli chemicznego odtłuszczenia i przyspiesza czyszczenie przez poprawę usuwania olejów lub innych zanieczyszczeń z części.

### **Szczegóły urządzenia**

Pojemność - 4950 litrów

System 15 rurowych przetworników o mocy 4000 W (choć moc robocza nie przekracza 1500 W)

Naczynie ze stali nierdzewnej AISI 316 z powlekaną cieplnie podwójną ścianką Temperatura - 70 ° C (65 ° C do 75 ° C)

Energia - ogrzewanie przez 25 milimetrową cewkę z wodą podgrzewaną do 85 ° C.

Charakteryzuje się opornością 3000 W by pomóc w ogrzewaniu.

Czas trwania kąpieli (odnowienie) - 2 tygodnie (działanie 16 godzin dziennie)

Czas czyszczenia - funkcjonowanie ultradźwięków od 0 do 3 minut (w zależności od rodzaju materiału - stal nierdzewna, żelazo lub brąz, oraz czy jest polerowane lub zawiera duże ilości oleju)

Wyposażenie pomocnicze - pompy filtra z wkładami (8 m<sup>2</sup>) w celu usunięcia nierozpuszczalnych cząstek (13000 l / h)

Produkty - zasadowy zmywacz tłuszczu 2 stężeniu 30 g / l (25 do 35 g / l).

### **Mycie po automatycznym polerowaniu**

Pojemność - 230 litrów

System dwóch przetworników talerzowych o mocy 1000 W.

Naczynie ze stali nierdzewnej AISI 316 z powlekaną cieplnie podwójną ścianką Temperatura - 70 ° C (65 ° C do 75 ° C)

Energia - jeden 2000 W opór cieplny..

Czas trwania kąpieli (renowacja) - raz w tygodniu (8 godzin pracy dziennie)

Czas czyszczenia - stałe funkcjonowanie ultradźwięków (pracują tylko do czyszczenia polerowanego mosiądzu (duże ilości pasty)

Uwaga - wstępne odgazowanie kąpieli.

Produkty - kwaśna substancja usuwania smaru o stężeniu 35 g / l.

### **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska dla obu przykładów**

Odpady - z pompy filtrującej, w tym z kaset i te związane z uzdatnianiem wody (Szlam). Ich ilość zależy od wielkości produkcji

Hałas - dźwięk o wysokiej częstotliwości (25 kHz). Jeśli ultradźwięki zacząć działać bez części, hałas powoduje dyskomfort dla ludzkiego ucha, ponieważ wyposażenie wibruje i ma charakterystyczny wysoki stopień dyfuzji, ponieważ nie ma izolacji. W przypadku normalnej pracy, hałas jest słyszalny tylko w pobliżu strefy pracy

Emisje zanieczyszczeń gazowych - zalecany jest system do przechwytywania oparów za pomocą systemu płuczki ( gorące alkaliczne środki czyszczące)

Ścieki - traktowane jak zwykle odtłuszczacze, tj. neutralizowane z opadami rozpuszczonych metali w osadzie.

### **Kontrola parametrów dla obu przykładów**

Stosuje się wstępne odgazowanie kąpieli przy pierwszym użyciu, tak samo jak wibracje w normalnym użytkowaniu. Ostrożny przymocowanie części do platform jest zatem konieczne, ponieważ drgania mogą spowodować ich odpadnięcie. Cotygodniowa kontrola laboratoryjna zasadowości / kwasowości kąpieli.

### **Literatura źródłowa**

[158, Portugal, 2004]

## **8.9 Przykładowe urządzenie do redukcji ilości wydobywanego powietrza**

### **Opis**

Technologia KCH ACTSEC jest systemem zaprojektowanym w celu zapewnienia skutecznego usuwania zanieczyszczeń powietrza z elementu obrabianego przy rozsądnych kosztach i na poziomie, który minimalizuje ogólne zużycie energii i objętości spalin wydzielanych do powietrza. Ta instalacja jest skonfigurowana jako półautomatyczny system sterowania procesem. Proces obejmuje mycie i wytrawianie części tytanowych. Pokrywy i wyloty są zautomatyzowane. Wszystkie wentylowane zbiorniki wyposażone są w pokrywy, które otwierają się i zamykają, gdy dźwig przesuwa się nad pojemnikiem w celu załadunku lub rozładunku części do mycia lub trawienia. Linia jest wentylowana przez własny system wydechowy składający się z płuczki i wentylatora. Każdy wentylowany zbiornik posiada dwie boczne osłony układu wydechowego, każdy z własnym tłumikiem głośności. Tłumiki głośności są połączone z pokrywą zbiornika i otworzyć i zamknąć w tym samym czasie. Pozwala to na zwiększenie przepływu powietrza przez okapy, tak jak jest to wymagane gdy osłony są w pozycji otwartej. System wydechowy wyposażony jest w przepustnicę, zlokalizowaną pomiędzy osłonami i płuczką, która otwiera się i zamyka, w miarę konieczności w celu skompensowania wahań ciśnienia statycznego wynikającego z otwierania i zamykania pokrywy zbiornika i tłumików osłon. To utrzymuje stałą objętość i ciśnienie statyczne przechodzące przez płuczki i wentylator. System zapewnia stałą objętość przy niewielkim ujemnym przepływie powietrza w pomieszczeniu. Powietrze uzupełniające doprowadzane się z zewnątrz, hartowane i rozprowadzane po całym pomieszczeniu.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Mierzony przepływ od 514 m<sup>3</sup>/ M reprezentuje spadek o 905 m<sup>3</sup>/ M, względem przepływu zakładanego przez projekt bazowy wynoszącego 1419 m<sup>3</sup>/ M dla systemu zbiorników bez pokryw.

Całkowita oszczędność energii to 1108852 kWh / rok.

## **Skutki przenoszenia zanieczyszczeń pomiędzy komponentami środowiska**

Brak widocznych.

### **Dane operacyjne**

Linia mycia i wytrawiania tytanu:

- sześć zbiorników technologicznych długości 15m; o objętości 13 m<sup>3</sup>
- 4,3 m długości x 1,2 m szerokości x 2,4 m głębokości
- w jednym czasie otwierana jedna pokrywa
- dwa zbiorniki zawierające 1,4% kwasu azotowego /0.14% kwasu fluorowodorowego
- projekt przepływu powietrza bez pokryw: 1419 m<sup>3</sup>/ Min.

### **Weryfikacja wydajności**

Technologia została przetestowana w celu sprawdzenia, czy oświadczenia producenta dotyczące oszczędności energii ze zmniejszenia zapotrzebowania energią były dokładne.

### **Ekonomika**

Analiza kosztów technologii została wykonana przy użyciu aktualnych uwarunkowań operacyjnych. Zmniejszenie wielkości płuczki i wentylatora wymuszonego wyciągu ze względu na niższe wymogi wentylacji ze względu na stosowanie wiek skutkuje niższymi kosztami poniesionymi na sprzęt i niższym zapotrzebowaniem na energię. Redukcja wielkości wentylatora wymuszonego wyciągu jest znaczna. W obiekcie przewiduje oszczędności 65.884 USD rocznie, która składają się z oszczędności kosztów energii oraz eksploatacji i siły roboczej. Dodatkowo, początkowy wkład kapitału jest znacznie ograniczony ze względu na zmniejszenie rozmiaru komponentu. Przewidywana jest oszczędność kosztu kapitału w wysokości 61283 USD.

### **Eksploatacja i siła robocza**

Wymagania eksploatacyjne i konserwacyjne (O&M) siły roboczej dla technologii nie były monitorowane podczas badań. Jednakże, informacje dotyczące O&M uzyskane z zakładu, wskazywały, że roczny koszt O&M wyniósł 8547USD.

## Obliczanie oszczędności

(Dane do raportu z roku 2000, raport z roku 2002):

- koszt systemu bez KCH ACTSEC 187272 USD
- koszt systemu z KCH ACTSEC 125989 USD
- oszczędności z redukcji sprzętu wyciągowego 61283 USD
- oszczędności rocznych kosztów energii = 48790 USD
- oszczędności na eksploatacji i sile roboczej rocznie = 17094 USD
- roczne oszczędności kosztów energii + oszczędności O & M = całkowite roczne oszczędności
- 48.790 USD + 17.094 USD = 65.884 USD całkowitych rocznych oszczędności.

## Cel wdrożenia

System wentylacji jest wymagany do spełnienia wymogów ochrony środowiska i BHP.

Oszczędności dla tego systemu.

## Podsumowanie

Wyniki badań pokazują, że zastosowanie technologii KCH ACTSEC w systemie zbiorników spełniających wymagania wentylacji i ogrzewania powoduje zmniejszenie zapotrzebowania na energię i zmniejszenie zapotrzebowania na wentylację do poziomu spełniającego standardy ACGIH. W związku z tym potrzebna jest mniejsza płuczka, mniejszy silnik pompy płuczki i wentylator wyciągu wymuszonego, gdy zastosowana jest technologia KCH ACTSEC. To przekłada się nie tylko na zmniejszenie zapotrzebowania na energię, ale także niższe koszty sprzętu. Koszty energii zużywanej przez silniki pokrywają się niskie w porównaniu z ogólną oszczędnością, przy zastosowaniu pokryw. Ponadto, zmniejszenie zużycia energii przez zakład za pomocą technologii KCH ACTSEC powoduje redukcję emisji zanieczyszczeń do powietrza z elektrowni, wykorzystującej paliwa kopalne, która dostarcza energię elektryczną.

## Źródło

[http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/KCH\\_Final\\_Report.pdf](http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/KCH_Final_Report.pdf)  
[167, USEPA, 2002]

## Zakład przykładowy

Goodrich Aerospace Landing Gear Division, Tullahoma, Tennessee.

## 8.10 Tabela uwag na temat stosowania sześciowartościowego i trójwartościowego chromu

<b>Zalety galwanizacji sześciowartościowym chromem (Cr (VI))</b>	
<b>Zaleta</b>	<b>Komentarz</b>
Jest w stanie tworzyć grube warstwy, konieczne tam, gdzie jest potrzebny chrom twardy	Obecne na rynku alternatywy dla <b>twardego chromu</b> są wymienione w dokumencie od NEWMOA patrz[108, NEWMOA, 2003]). W niektórych przypadkach nie ma alternatywy dla galwanizacji Cr (VI)
Wysoka twardość 700 do 1000 HV (twardszy niż z Cr (III)), odporny na korozję, zawiera mikro-pęknięcia i zachowuje środki smarne, odporny na niski współczynnik tarcia, antyadhezyjny, łatwy w obróbce mechanicznej i termicznej	Nieprawda: powłoki z Cr (III) osiągają podobne wartości twardości. Ma na to wpływ grubość powłoki. Także inne atrybuty Cr (III) są podobne do Cr (VI) (patrz poniżej)
Szeroko stosowana, dobrze rozwinięta, łatwo nakładalna i nisko kosztowa	powłoka dekoracyjna Cr(VI): 650 miejsc w Niemczech, obrót 21000 milionów EUR rocznie Chrom twardy: 285 miejsc w Niemczech, obrót 840 milionów EUR rocznie
Błyszczące powłoki są zazwyczaj uzyskiwane z roztworów Cr (VI)	Błyszczące powłoki są uzyskiwane również z roztworów Cr (III)
Specyfikacje obróbki powierzchniowej dla kluczowych zastosowań (np. samochodowych) Cr(VI)	
<b>Zalety powlekania trójwartościowym chromem (Cr (III))(zarówno na bazie chlorków i siarczanów)</b>	
<b>Zaleta</b>	<b>Komentarz</b>
Niższa toksyczność	Brak dodatkowych wymogów BHP. Nie przekracza wartości progowych Dyrektywy Seveso
Wyższa sprawność katody	Brak powstającego wodoru i mniejszy rozprysk Oszczędność energii jest znaczna (patrz studia przypadków i zakładów przykładowych, punkt 4.9.8.3) i jest większa niż zwiększony koszt substancji chemicznych, zapewnia dobry czas zwrotu dla zmiany i większe zyski.
Lepsze krycie i wgłębność. Osiąga większą gęstość platformową, a zatem większą przepustowość elementów na zmianę	Wyższa rentowność odnotowano w studium przypadku
Niższa gęstość prądu. Wymaga to lżejszych i tańszych osadzeń	Wyższa rentowność odnotowano w studium przypadku
Proces niewrażliwy na przerwy w dostawie prądu (stąd brak wybielania) i prawie niemożliwy do spalania. Obniżenie liczby odrzutów (zaraportowano o 66 %)	Wyższa rentowność odnotowano w studium przypadku
Szeroko stosowane w USA, i przynajmniej 100 miejscach na całym świecie Używane przez dwóch głównych producentów kuchenek w Europie od 7 lat, do produkcji części wystawionych na ciepło, wilgoć i czyszczenie mocnym kwasem lub substancjami	

zrączy i materiałami ściernymi	
Niższa zawartość chromu w roztworach powoduje mniejszą lepkość, co powoduje obniżenie drag-over, zmniejszenie zanieczyszczeń ścieków i mniejsze przebarwienia produktów	
Mniej generowanych odpadów niż przy procesie Cr(VI): zaraportowano do 80 %. Także brak rozpuszczania anod generującego osad chromianowy	
Ogólnie wzrost zysku netto ze względu na zredukowane oczyszczanie ścieków, odpadów i zmniejszenie opłaty za odpady, mniejszy odrzut, zredukowanie monitoringu powietrza, zwiększenie przepustowości. Niższe składki ubezpieczeniowe są możliwe dla korzystających z Cr (III) ze względu na mniejsze ryzyko dla pracownika	
Roztwory są mniej skoncentrowane, nieutleniające, czystsze i mniej szkodliwe w obsłudze, użytkowaniu, oraz mniej szkodliwe dla maszyn i urządzeń	
Roztwory galwaniczne Cr(III) mogą być regenerowane przez filtrację w porowatym pojemniku	

<b>Wady galwanizacji chromem sześciowartościowym (Cr(VI))</b>		
<b>Wada</b>	<b>Komentarz</b>	<b>Odpowiedź</b>
<p>Bardzo toksyczny dla ludzi i środowiska. Obecna / proponowana klasyfikacja:  <math>\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math> bardzo toksyczne / bardzo toksyczne  <math>\text{Na}_2\text{CrO}_4</math> toksyczne / bardzo toksyczne  <math>\text{CrO}_3</math> toksyczne / bardzo toksyczne            Wszystkie: bardzo toksyczne dla organizmów wodnych (R50/53)(R50/53)            Bardzo toksyczne (dla zdrowia ludzkiego), przekracza próg II Dyrektywy Seveso pięciu ton na instalację</p>	<p>Środki kontroli są dobrze poznane i mogą być stosowane: w tym supresja rozprysku, wyciąg oparów, redukcja Cr(VI) podczas oczyszczania ścieków z flokulacją i wytrącaniem. Mogą być stosowane w obiegu zamkniętym z przeciwprądowym płukaniem, parowaniem, itp. Mogą być stosowany w specjalistycznych, zamkniętych linii produkujących na dużą skalę elementy o podobnej wielkości</p>	<p>Środków kontroli, takie jak Odsysanie, prowadzą do innych oddziaływań na środowisko. Jeden z kluczowych wskaźników wymaga zastosowania PFOS w wannach do zmniejszenia powstawania aerozolu chromu: PFOS ma toksyczne i bioakumulacyjne działanie, i jest obecnie przedmiotem dochodzenia (patrz punkt 8.2). Największy producent zaprzestał produkcji w 2002. Składki ubezpieczeniowe dla zdrowia i bezpieczeństwa mogą być wyższe w wyniku BHP</p>
<p>Niska sprawność katody, zły rozkład metalu z nadmiernym gromadzeniem się w miejscach o dużym napięciu i słabym kryciem obszarów o niskim napięciu, brak krycia wokół otworów, wrażliwość na zakłócenia napięcia i 'bielenie' (Nieprzezroczyste /mętne wykończenie: częsty problem). Wysoka ilość odrzutów. Wysokie koszty energii.</p>	<p>Anody pomocnicze mogą być wykorzystane do poprawy skoku</p>	
<p>Słaba wydajność prądowa ze względu na fakt, że 85 - 90% energii elektrycznej wytwarza wodór, powodując pęcherzyki, które pękając tworzą mgiełkę Cr (VI).</p>	<p>Patrz środki kontroli (pierwszy wiersz tabeli powyżej)</p>	
<p>Drag-in i wytrawianie (czasami w wannach chromu) w silnie kwasowym elektrolicie zwiększają poziom zanieczyszczeń takich, jak Fe, Cu, Ni i Cr(III) (to również jest generowane w procesie). Te muszą być usunięte przez wytrącanie chemiczne, proces galwaniczny, żywiczne kolumny jonowymiennie, elektrolizę membranową lub elektrodializę. Zwykle wymiennik jonowy znajduje się przy pierwszym</p>		



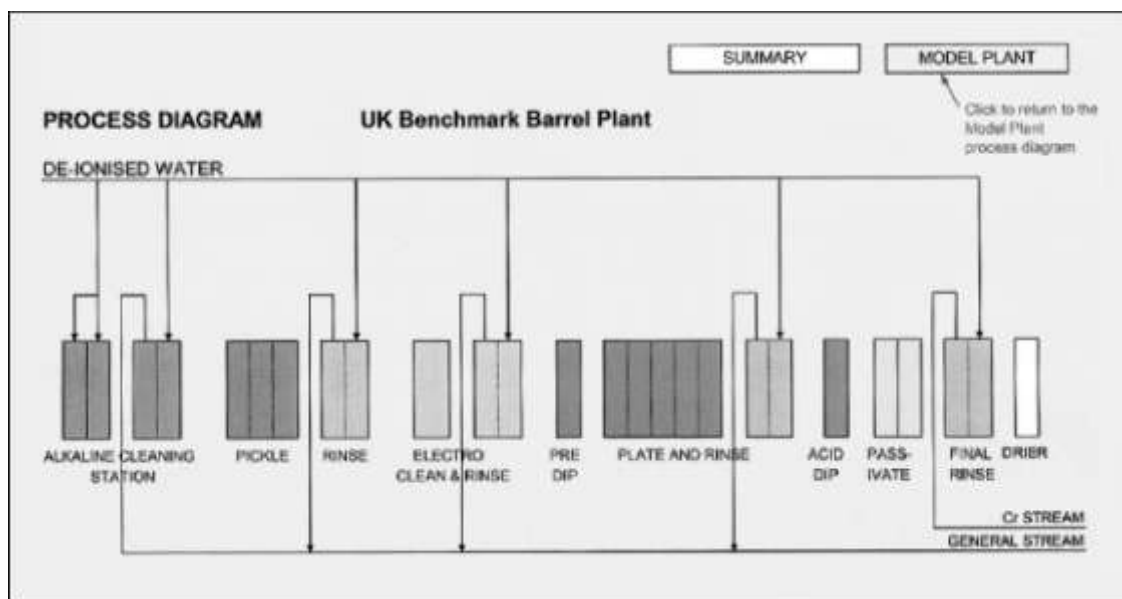
statycznym płukaniu, aby zapobiec degradacji żywicy. Jest to niezbędne		
Wysokie stężenie chemiczne w wannach: zwykle 180-450 g/l	Koncentracja do dziesięciu razy wyższa niż kąpeli Cr (III). Zwiększa to lepkość i przy wysokim stężeniu skutkuje wysokim drag-out Cr (VI).	
Wysoka produkcja odpadów z silnych roztworu (gdzie występuje emisja z płukania)		
Zazwyczaj stosowane anody ołowiu, które rozkładają się z czasem, tworząc chromiany ołowiu (toksyczne), które uwalniane z anod gromadzą się w zbiorniku i wymagają filtrowania i usuwania		
Cr (VI) jest silnym utleniaczem i działa na urządzenia wykorzystywane do jego kontrolowania takie jak plastikowe przewody powietrzne, powodując niszczenie atmosfery roboczej i pogarszanie stanu maszyn i urządzeń Suszone elektrolity Cr (VI) to częsta przyczyna pożarów w zakładach galwanizacyjnych		
Roztwory galwaniczne Cr(VI) wymagają specjalistycznej regeneracji lub pozbycia się w celu odzysku metalu ze zużytego roztworu		
<b>Wady powlekania trójwartościowym chromem (Cr (III)) (zarówno chlorkowym jak i siarczanowym)</b>		
<b>Wada</b>	<b>Komentarz</b>	<b>Odpowiedź</b>
Reakcje roztworu ograniczają gęstość, a przez to nie możliwe jest stworzenie warstwy o grubości odpowiadającej wymogowi twardego chrom	roztwory Cr(III) nie są w stanie wytworzyć grubych powłok. Opatentowany proces mający przemóc tą przeszkodę jest w fazie w badań przedprodukcyjnych. Aby uzyskać więcej informacji, zobacz Nowe Techniki, punkt 6.2	
Odporność na korozję, twardość i odporność na zużycie jest mniejsze niż Cr (VI)	Zgłoszone mierzone wartości twardości są podobne do roztworów Cr (VI). Obecnie nie jest możliwe stworzenie grubej powłoki do zastosowań inżynierskich. Korozja może wystąpić ze względu na porowatość powłoki lub brak efektu pasywacji (Patrz wiersze poniżej). W przypadku, gdy wysoka odporność na korozję nie jest wymagana (np. Zastosowania wewnętrzne) powłoka Cr (III) ma dłuższą żywotność niż same elementy. Cr (III) jest szeroko stosowany od około siedmiu lat przez największych producentów kuchenek, do pokrywania części wystawionych na ciepło, wilgoć, ścierne, silnie	

	kwaśne lub alkaliczne środki czyszczące i ściernie środki czyszczące, i nie odnotowano żadnych problemów	
Roztwór Cr (III) nie ulega pasywacji w obszarach, niepoddanych powlekanii. Może to prowadzić do korozji elementów ze znacznymi niewidocznymi obszarami, takich jak rury	Części z niewidocznymi obszarami należy niezwłocznie przemyć i poddać pasywacji fosforanem Cr (VI), lub organicznym roztworem pasywującym	
Rozpad substratu rozpuszczonego z niewidocznych obszarów (Cu, Zn z miedzi) może prowadzić do wzrostu zanieczyszczeń i innych zanieczyszczeń drag-in (Ni z poprzedniego etapu galwanizacji poszycia etapie) mogących wpływać na kolor powłoki, powodując ciemnienie i może zmniejszyć wydajność prądową	Istotne jest, aby kontrolować ten proces przez utrzymanie za pomocą wymiany jonowej lub agentów wytrącenia po filtracji. Filtracja węglem aktywnym jest niezbędna do usunięcia organicznych produktów rozpadu	
Kolor różni się od powłok dekoracyjnych Cr (VI). Kolor chlorku Cr(III) zgłaszany jako ciemny lub jasny szary lub żółty /jasny, a siarczanu Cr(III) jako biały / jasny w porównaniu z Cr (VI) niebieski / jasny	1. Wpływ na kolor ma kumulacja zanieczyszczeń (patrz wiersz powyżej) 2. Różnice w kolorze mogą być wyrównane przez dodanie żelaza (lub innych dodatków). Wspólne osadzanie z żelazem i innymi jonami poprawia właściwości powłoki. Jeśli dopasowanie koloru ma kluczowe znaczenie, to części mogą być produkowane przez te same procesy	
Cr (III) wymaga drogich elektrod membranowych, które są podatne na uszkodzenia i zatrucia	Elektrody membranowe mogą być używane, ale są już w dużej mierze zastępowane przez tańsze i bardziej niezawodne anody grafitowe lub kompozytowe. Dodatki organiczne zapobiegają utlenianiu Cr (III) na anodzie. Ekranowane anody ołowiu i nierozpuszczalne	

Roztwory Cr(III) zawierają środki kompleksujące, które wpływają na dalsze oczyszczanie ścieków	Jest to hipotetycznie możliwe, ale nie zaobserwowano ani nie zaraportowano żadnych problemów. W jednym badaniu przypadku operator Cr (III) z elektrolitycznym odzyskiwaniem Cr osiągnął na tyle niski poziom metali by w przypadku ścieków uniknąć dalszej obróbki	
Roztwory Cr(III) zawierają chlorki i uwalniają chlor. Utlenianie innych materiałów przez chlor może prowadzić do produkcji AOX w ściekach . Uwolnienie chloru wytwarza wiele małych pęcherzyków w roztworze i jest źródłem wżerów w powłoce	Ten problem istniał w przypadku roztworów chlorków , a nie roztworów siarczanowych. Został rozwiązany 20 lat temu przez dodatki, które zapobiegają uwalnianiu chloru . Wybór dodatków i częsta konserwacja przez filtrację aktywnym węglem zapobiegnie uwalnianiu się AOX. Żadnych problemów nie zaobserwowano podczas wizytacji, ani nie zgłoszono ze studiów przypadków lub przez operatorów Nie zaraportowano żadnych problemów z wżerami z badaniach ani wizytacji w terenie, które uzyskuje zanotowały lepszej jakości wyniki z Cr (III) jako kluczową zaletę. Duża liczba pęcherzyków wodoru produkowana jest również w roztworach Cr (VI)	
Roztwory Cr (III) wymagają większej kontroli i kosztownego sprzętu do ich utrzymania	Dodatkowe kontrole nie są większe niż te wymagane do działania roztworów niklu, które poprzedzają etap Cr przy galwanizacji dekoracyjnej Dodatkowe wyposażenie (wymiana jonowa, filtrowanie węglowe) jest podobne do tego wymaganego dla zamkniętego układu Cr (VI)	
Bardziej złożone chemicznie rozwiązania wymagają większej ilości substancji chemicznych. Bardziej kosztowne, w działaniu	Prawdziwe, ale badania przypadków stwierdzają ogólne znaczące oszczędności, jako kluczowe powody zmiany. Patrz tabela Zalety powyżej.	
Cr (III) nie może działać w zamkniętym układzie, ponieważ opiera się na reakcji wymiany ligandów, która nie może być cofnięta przez ogrzewanie czy inne procesy		
Skład roztworów Cr(III) może być bardziej niż zwykle tracony poprzez parowanie i drag-out. Odparowywanie całej kąpiel jest jedną z metod powrotu do pierwotnej objętości		

## 8.11 Przykład obliczeń optymalizacji zakładu

Ten przykładowy zakład jest automatyczną linią bębnową przeprowadzającą cynkowanie i pasywację. Oprogramowanie również posiada symulację urządzenia platformowego. W oprogramowaniu, kliknięcie konkretnego zbiornika procesowego prowadzi bezpośrednio do odpowiedniej strony (przedstawionej na kolejnych stronach).

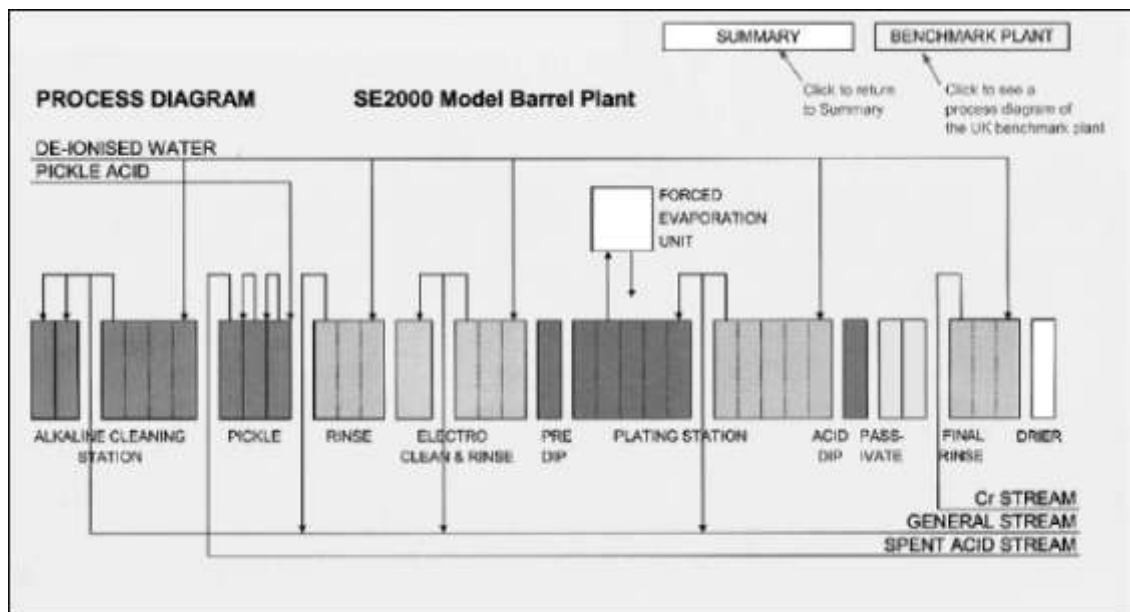


Rysunek 8.22: Schemat przeciętnego brytyjskiego zakładu przemysłowego

Uwaga: tutaj "UK Benchmark" oznacza przeciętny rodzaj zakładu przed dokonaniem ulepszeń. Nie oznacza to "benchmark związany z BAT".

---

Summary – posudumowanie; model plant – zakład wzorcowy; process diagram – schemat procesowy; de-ionised water – woda zdejonizowana; alkaline cleaning station – punkt oczyszczania alkalicznego; pickle – wytrawianie; rinse – płukanie; electro clean & rinse – elektro czyszczenie i płukanie; pre dip – namaczanie wstępne; plate and rinse – galwanizacja i płukanie; acid dip- namaczanie kwasem; passivate- pasywacja; final rinse – płukanie końcowe; drier- suszarnia; Cr stream – strumień Cr; general stream – strumień ogólny



Rysunek 8.23: Zakład przemysłowy zoptymalizowany według "najlepszych praktyk" SE2000

Uwaga: Zakład ten wykorzystuje niektóre z wewnątrz-procesowych technik opisanych w Rozdziale 4 i 5

PODSUMOWANIE ULEPSZEŃ PROCESU	Instalacja bębnowa Faza płukania		Zużyta woda		Koszt kapitałowy	Oszczędność
	Własne	Mod.	Własne	Mod.		
			m3/rok		£	£/rok
Alkaliczne stanowisko czyszczące	2	4	2 748	411	1 950	5 551
Konfiguracja nadtrawiania:	Partia	Kaskada	.	.	500	13 531
Płukanie po wytrawianiu	2	3	2 748	774	1 300	2 171
Bectroclean i płukanie	3	4	774	411	1 300	985
Namaczanie wstępne		-	-	-	-	
Jednostka galwaniczna z płukaniem	3	5	886	305	16 950	14581
Kąpiel kwasowa						
Pasywacja		-	-	-	-	
Płukanie po pasywacji	2	3	4 344	1 051	1 300	3 623
Suszarki		-		-	-	

Summary – podsumowanie; model plant – zakład wzorcowy; process diagram – schemat procesowy; de-ionised water – woda zdejonizowana; pickle acid – kwas do wytrawiania; alkaline cleaning station – punkt oczyszczania alkalicznego; pickle – wytrawianie; rinse – płukanie; electro clean & rinse – elektro czyszczenie i płukanie; pre dip – namaczanie wstępne; plating station – punkt galwanizacyjny; forced evaporation unit – punkt wymuszonego parowania; plate and rinse – galwanizacja i płukanie; acid dip- namaczanie kwasem; passivate- pasywacja; final rinse – płukanie końcowe; drier- suszarnia; Cr stream – strumień Cr; general stream – strumień ogólny; spent acid stream – strumień kwasu wtórnego

Całkowita zużyta woda- m3/rok:	11500	2 951	23300	40441
Całość kosztów wymienionych powyżej			0	
Plus koszty wspólnej infrastruktury- koszty usług, budynków, itd.			23 300	
Koszt całkowity		10%	0,6 roku	
Okres zwrotu przy oprocentowaniu				

Rysunek 8.24: Podsumowanie ulepszeń wprowadzonych w celu poprawienia wyników zakładu z poziomu przeciętnego (benchmark) do poziomu dobrych praktyk

Strona opisuje podsumowania wszelkich obliczeń i wyników przedstawionych na kolejnych stronach przykładowych. Dla zakładu zautomatyzowanego bębnowego, działającego 24 godziny na dobę, 5 dni w tygodniu, 48 tygodni w roku o następujących cechach:

- Alkaliczna płytka cynkowa i pasywacja chromem
- zwiększone płukanie po czyszczeniu środkami alkalicznymi od dwóch do czterech płukań przeciwprądowych
- zmiana trawienia kwasem z pojemnika mieszczącego jedną partię na trzystopniową kaskadę z kaskadą przeciwprądową
- zwiększanie ilości płukań po czyszczeniu środkami alkalicznymi z dwóch do trzech płukań przeciwprądowych
- dodanie zbiornika eko płukania
- zwiększanie ilości płukań po galwanizacji z dwóch do pięciu płukań przeciwprądowych
- zwiększanie ilości płukań po galwanizacji z dwóch do trzech płukań przeciwprądowych.

Koszty wody, energii oraz środków chemicznych zostały ustalone według średnich kosztów na rok 2000.

Przy stopie procentowej 10 % oraz inflacji 0 %, okresy zwrotów nakładu za modyfikacje są następujące:

- koszty modyfikacji: GBP 23300 w czasie zwrotu of 0.6 roku dla nast. Modyfikacji.
- wstawiając GBP 50000 do programu, otrzymujemy zwrot 1.8 rocznie.

Wszystkie koszty mogą być zmieniane w celu dopasowania do dowolnej lokalizacji, na przykład okresów pracy, wielkość zakładów, inflacji, wartości stopy procentowej, kosztów wody, elektryczności, ogrzewania, chemikaliów, itp.

Strona ta służy zmianom kluczowych danych dotyczących standardów

NORMY		
Dane te są stosowane w aplikacji	Wartości użytkownika	Normatywne wartości
Godzin pracy dziennie	16.0 godzin	16 godzin
Pracy dni w tygodniu	5 dni	5 dni
Pracy tygodni w roku	48 tygodni	48 tygodni
Dostępność	80 %	80 %
Faktyczne godzin pracy rocznie	3 072 h/rok	h/rok
Koszt wody	0.70 £/m	0.70 £/m
Koszt odprowadzenia ścieków przemysłowych	0.40 £/m	0.40 £/m
Wielkość nominalna bębna	1100 mm	760, 1300 lub 1200 mm
Długość zbiornika (wzdłuż linii galwanizacyjnej)	900 mm	£1500, 1300 lub 1100 mm
Szerokość zbiornika	1800 mm	mm
Wysokość zbiornika	900 mm	mm
Koszt kapitału przypadający na jeden zbiornik, łącznie z inflacją	1300 £	
Inflacja od stycznia 2000r	0%	0%
Stopa procentowa	10 %	10 %
Koszt energii elektrycznej	0.040 £/kWh	0.040 £/kWh
Koszt ogrzewania gorącą wodą	0.010 £/kWh	0.010 £/kWh

Rysunek 8.25: Strona pokazująca miejsce wstawiania wartości do obliczeń

Strona ta pozwala na zróżnicowanie stopnia drag-out według specyficznych warunków zakładu lub mogą być zastosowane wartości domyślne.

NORMY		
Dane te są stosowane w		
Drag-out na bęben	Produkcja zakładu, 2.0 litr/bęben	baryłki na godzinę 1.5 litra*
Produkcja zakładu, baryłki na godzinę	10 Na godzinę	10 na godzinę
Stopień drag-out	20.00 litr/ godzinę	
* Typowa wartość za bęben wielkości 1100 mm, jak zostało obecnie wyselekcjonowane		

Rysunek 8.26: Strona ustalająca wartości drag-out

Strona ta umożliwia ustawienie danych dla danego zakładu na mycie środkami alkalicznymi oraz porównanie z zakładem zmodyfikowanym, aby pokazać koszty zmian danego procesu oraz okres spłaty.

PUNKT ALKALICZNEGO	CZYSZCZENIA WŁASNY ZAKŁAD	ZAKŁAD ZMODYFIKOWANY
(użytkownik wprowadza własne dane i opcje)		
Cena środka czyszczącego	1.10	£/kg 1.10 £/kg
Stężenie środka czyszczącego w zbiorniku	80	g/litr 80 g/litr
Temperatura zbiornika namaczania, st. °C	do 80	St. °C 80 St. °C
Straty spowodowane parowaniem	49.3 litr/h	49.3 litr/h
+ drag out*	20.0 litr/h	20.0 litr/h
= wymagana woda uzupełniająca	69.3 litr/h	69.3 litr/h
Ilość zbiorników do płukania	2	4
Wymagana proporcja płukania (min)	2 000	2 000
Minimalny wymagany przepływ	894.4 litr/h	133.7 litr/h
Rzeczywisty przepływ płukania	894.4 litr/h	133.7 litr/h
Stosunek przepływu płukania do	825.1 litr/h	64.4 litr/h



odpadów					
Koszt wody*	1 923	£/rok	288	£/rok	
Koszt wyciągniętego środka	4 988	£/rok	2 603	£/rok	
czyszczącego Koszt oczyszczania ścieków nt	1 247	£/rok	651	£/rok	
Koszt odprowadzenia ścieków przemysłowych *	1 014	£/rok	79	£/rok	
Całkowite roczne koszty eksploatacji	9 172	£/rok	3 621	£/rok	
Roczne oszczędności			5 551	£/rok	
Koszt kapitału dodatkowego zbiornika (-ów)			1 950	£	
Okres zwrotu, według stopy procentowej *	10	%	0.4	roku	
*ceny i koszty mogą być zmodyfikowane na stronach "Standardy" lub "Drag Out (inne wartości, obliczane automatycznie)					

Rysunek 8.27: Stanowisko alkalicznego oczyszczania

Strona ta umożliwia ustawienie danych dla danego zakładu na trawienie, oraz porównanie z zakładem zmodyfikowanym, aby pokazać koszty zmian danego procesu oraz okres spłaty.

Rysunek 8.28: Stanowisko wytrawiania

WYTRAWIANIE	WŁASNY ZAKŁAD	ZAKŁAD ZMODYFIKOWA NY
	(użytkownik wprowadza własne dane i opcje)	
Układ zbiorników	3 zbiorniki, partia	3 zbiorniki w układzie kaskadowym
Roczny koszt kwasu	£ 8 300 £/rok	£5 534 £/rok
Obrót zakładu	£ 1 660 000 £/rok	£ 1 660 000 £/rok
Ilość odrzutów, %	3.0 %	2.5 %
Proporcja ze względu na słabą jakość wytrawiania	20 %	2.0 %
Wartość odrzutów spowodowanych słabym wytrawianiem	£ 9 960 £/rok	£ 817 £/rok
Oszczędności ze względu na poprawę trawienia		£9 143 £/rok
Oszczędność na kosztach kwasu		£2 766 £/rok
Czas pracy oszczędzony poprzez wyeliminowanie zmian partii kwasu (3h)		£ 1 621 £/rok
Roczne oszczędności		£ 13 530 £/rok
Koszty inwestycyjne modyfikacji		£ 500 £
Stopa procentowa *		10 %
Okres zwrotu		0.0 roku
<i>*ceny i koszty mogą być zmodyfikowane na stronach "Standardy" lub "Drag Out"</i>		

Rysunek

8.28:

Stanowisko

wytrawiania

Strona ta umożliwia ustawienie danych dla danego zakładu na po trawienne płukanie, oraz porównanie z zakładem zmodyfikowanym, aby pokazać koszty zmian danego procesu oraz okres spłaty. Wymagana porcja płukania może być ustawiona.

PŁUKANIE 2 –PO WYTRAWIANIU	WŁASNY ZAKŁAD		ZAKŁAD ZMODYF.	
Godzin pracy na rok *	3 072	h/rok	3 072	h/rok
Tempo drag out kwasu *	20.0	litr/h	20.0	litr/h
	(użytkownik wprowadza własne dane i opcje)			
Ilość zbiorników do płukania	<input type="text" value="2"/>		<input type="text" value="3"/>	
Wymagana proporcja płukania (minimum)	<input type="text" value="2 000"/>		2 000	
Zużycie wody*	894.4	litr/h	252.0	litr/h
Koszt wody*	1 923	£/rok	542	£/ rok
Koszt odprowadzenia ścieków przemysłowych *	1 099	£/ rok	310	£/ rok
Całkowite roczne koszty eksploatacji	<u>3 022</u>	£/ rok	<u>852</u>	£/ rok
Roczne oszczędności			2170	£/ rok
Koszt kapitału dodatkowego zbiornika (-ów)*			1 300	£
Okres zwrotu, według stopy procentowej *		10 %	0.6	roku
<i>*ceny i koszty mogą być zmodyfikowane na stronach "Standardy" lub "Drag Out"</i>				

Rysunek 8.29: Płukanie po wytrawianiu; porównanie działania i kosztów zakładu przeciętnego i zakładu wykorzystującego dobre praktyki oraz okres spłaty.

Strona ta umożliwia ustawienie danych dla danego zakładu na odfuszczenie elektrolityczne, oraz porównanie z zakładem zmodyfikowanym, aby pokazać koszty zmian danego procesu oraz okres spłaty. Wymagana porcja płukania może być ustawiona.

PUNKT ELEKTROLITYCZNEGO	OCZYSZCZANIA WŁĄSN	ZAKŁAD (użytkownik	ZAKŁA D	ZMOD. i opcje)
Cena środka czyszczącego	1.10	£/kg	wprowad	£/kg
Stężenie środka czyszczącego w zbiorniku	80	g/litr	za dane	g/litr
Temperatura zbiornika do namaczania, st. °C	80	st. °C	1.10	st. °C
straty poprzez parowanie	24.7	litr/h	80	litr/h
Ilość zbiorników płukania	3		80	
Wymagana proporcja płukania (minimum)			24.7	
			4	
	2 000		2 000	
Minimalny wymagany przepływ płukania	252.0	litr/h	133.7	litr/h
Rzeczywisty przepływ płukania	252.0	litr/h	133.7	litr/h
Stosunek przepływu płukania do odpadów	227.3	litr/h	109.1	litr/h
Koszt wody*	542	£/ rok	288	£/ rok
Koszt wyciągniętego środka	4 877	£/ rok	4 409	£/ rok
Koszt oczyszczania ścieków	1 219	£/ rok	1 102	£/ rok
Koszt odprowadzenia ścieków przemysłowych *	279	£/ rok	134	£/ rok
Całkowite roczne koszty eksploatacji	6 917	£/ rok	5 933	£/ rok
Roczne oszczędności			984	£/ rok
Koszt kapitału dodatkowego zbiornika (-ów)			1 300	£
Okres zwrotu, według stopy procentowej *		10%	1.5	roku
<i>*ceny i koszty mogą być modyfikowane na stronach "Standardy" lub "Drag-out"</i>				

Rysunek 8.30: Punkt oczyszczania elektrolitycznego

Strona ta umożliwia ustawienie danych dla danego zakładu na galwanizację, oraz porównanie z zakładem zmodyfikowanym, aby pokazać koszty zmian danego procesu oraz okres spłaty. Wymagana porcja płukania może być ustawiona.

POWŁOKA	WŁASNY ZAKŁAD	ZAKŁAD ZMOD.
Czy parownik jest zainstalowany	<input type="text" value="No"/>	<input type="text" value="Tak"/>
Ilość etapów płukania	<input type="text" value="3"/>	<input type="text" value="5"/>
Wymagany przepływ płukania]	<input type="text" value="3 000"/>	3 000
Wymagany strumień płukania	288.4 litr/h	99.2 litr/h
Ocena parownika		99.2 litr/h
Przepływ ścieków	288.4 litr/h	0.0 litr/h
Koszty bieżące: środki chemiczne	10 721 £ pa	0 £ pa
	620 £ pa	213 £ pa
	2 680 £ pa	0 £ pa
odprowadzanie ścieków przemysłowych	354 £ pa	0
Działanie chłodziarki/parnika	1 769 £ pa	1 352 £ pa
Całkowite koszty pracy	16 144 £ pa	1 565 £ pa
Roczne oszczędności		14 579 £ pa
Koszty inwestycyjne dodatkowego zbiornika (-ów) i parownika		16 950 £
Stopa procentowa *		10 %
Okres zwrotu		1.3 roku
* Ceny mogą zostać zmienione: patrz arkusz Standardy		

Rysunek 8.31: Punkt galwanizacji i płukania

Ta strona oblicza wymagania dotyczące chłodziarek, mogą zostać wprowadzone konkretne dane. Oprogramowanie automatycznie nalicza koszty, jak również oblicza koszty opcji wykorzystania parownika w celu zrównoważenia zwrotu płukanki.

Równowaga Zbiorników Galwanizacyjnych (użytkownik wprowadza własne dane)	Ciepła Opcja Chłodziarki	Równowaga Ciepła
Napięcie w galwanizacji	12 Vdc	((obliczane za pomocą arkusza kalkulacyjnego)
Prąd na etap galwanizacji	1 500 A/etap	
Ilość etapów galwanizacyjnych	5	
Czynnik wykorzystania	80 %	
Ciepło z galwanizacji		
Naturalne straty ciepła	50 % of pokrycia	72 kW
Pozostałości do usunięcia za pomocą chłodziarki		-36 kW
Wskaźnik chłodziarki	40 %	36 kW
Pomocnicze zasilanie urządzeń	14	Roczne koszty eksploatacji *: 1 769 £/rok
Równowaga Zbiorników Założona parownika	Ciepła Opcja Parownika wydajność 99 litr/h	(roczny koszt prądu : 9 830 £/rok)
Charakterystyka parowania	0.7 kW/litr/h	
Utrata ciepła poprzez parowanie		-69 kW
Wzrost ciepła z powodu galwanizacji (patrz wyżej)		72 kW
Naturalne straty ciepła (patrz wyżej)		- 36 kW
Wyrównanie zasilane przez spirale cieplej wody		-33 kW
Wymagane ogrzewanie Woda	33 Gorącą	

Rysunek 8.32: Wymagania dotyczące chłodzenia w zakładzie galwanizacyjnym

Ponownie, umożliwia to wprowadzenie liczby płukania i proporcji płukania dla konkretnego zakładu oraz porównanie z zakładem zoptymalizowanym.

PŁUKANIE 4 – PO PASYWACJI	ZAKŁAD WŁASNY	ZAKŁAD ZMODYFIKOWANY
Godzin pracy na rok *	3 072 h/rok	3 072 h/rok
Tempo drag out kwasu *	20.0 litr/h (użytkownik dane)	20.0 litr/h wprowadza własne
Nr. zbiorników do płukania	<input type="text" value="2"/>	<input type="text" value="3"/>
Wymagana proporcja płukania (minimum)	<input type="text" value="5 000"/>	5 000
Zużycie wody *	1414.2 litr/h	342.0 litr/h
Koszt wody w *	3 041 £/rok	735 £
Koszt odprowadzenia ścieków przemysłowych *	1 738 £/ rok	420 £
Całkowite roczne koszty eksploatacji	4 779 £/ rok	1 155 £
Roczne oszczędności		3 624 £
Koszt inwestycyjny dodatkowego zbiornika (-ów)*		1 300 £
Okres zwrotu, według stopy procentowej**	10 %	0.4
* ceny i koszty mogą być zmodyfikowane na stronach "Standardy" lub "Drag Out"		

Rysunek 8.33: Płukanie po pasywacji

## **8.12 Przykładowe obliczenia korzyści wynikających z redukcji emisji NOX z rozjaśniania aluminium**

### **Opis**

Przykładowy obiekt z automatycznym/ półautomatycznym rozjaśnianiem aluminium przed anodowaniem. Linia produkcyjna składa się z alkalicznego namokowego czyszczenia/ odtłuszczenia; rozjaśniacz; usuwanie ciepłego brudu; anodowanie, z płukaniem pomiędzy:

- roztwór rozjaśniający 6 - 7 % 70 % kwasu azotowego (jak dostarczone)
- 15 % kwas siarkowy (dostarczony jako 96 %)
- 78 - 79 % kwas fosforowy (dostarczony jako 50 %).

Powietrze jest usuwane w tempie 30000 m<sup>3</sup>/h poprzez płuczkę. Większość NO<sub>2</sub> jest wchłaniane, pozostawiając głównie NO, które jest bardziej wymagające.

### **Osiągnięte korzyści dla środowiska**

Typowe przemysłowe ilości dla NOX emitowanego po oczyszczeniu 60 - 70 mg/m<sup>3</sup>

Tymczasowy projekt wytycznych (2001) Agencji Ochrony Środowiska dla Anglii i Walii określa zestaw testów wartości dla NOX 20 mg/m<sup>3</sup>. Obniżenie emisji do zaproponowanego poziomu wymaga redukcji 50 mg/m<sup>3</sup>.

30000 m<sup>3</sup> x 50 mg = 1500 g na godzinę.

Dla operacji mających miejsce 24 godziny na dobę, 360 dni w roku (zakładając pracę na zmiany lub potrzebę działania SCR w czasie, gdy zbiorniki są gorące): = 12960 kg / r 13 ton NOX/ rok

Dla operacji mających miejsce 8 godzin tygodniowo, 5 dni w tygodniu, 48 tygodni: = 12 kg / d = 60 kg / wk = 2880 kg / r około 3 ton NOX/ rok.

### **Wpływ na środowisko**

Zużycie mocy.

Materiały i środki chemiczne stosowane w procesie, zwłaszcza katalizatory.

### **Dane operacyjne**

Patrz wyżej.



## Ekonomia i stosowanie

Współczynnik skali (od pierwszego dokumentu referencyjnego BAT na temat ekonomii i Oddziaływanie na środowisko), czyli skalowanie kosztów w rzeczywistych zakładach przy użyciu techniki:

$$C_y = C_x (y/x)^e$$

Gdzie:  $C_y$  = koszt zakładu y

$C_x$  = koszt zakładu x

y = skala talarza y (rozmiar przepustowości)

x = skala talarza x (wielkość przepustowości)

e = czynnik przybliżonego szacowania, 0,6 przyjmowany jako poprawny, stosując przepustowość jako parametr skalowania

W tym przypadku:

$$C_y = C_x (30000/110000)^{0,6} C_x (0,273)^{0,6} = 459000 \text{ EUR} \sim 500000 \text{ EUR}$$

	Zakład produkcji kwasu azotowego	Rozjaśnienie Aluminium	
Inwestycja wyłączająca katalizator	925000	500000	750000
Roczny koszt przez 15 lat	95400	51500	76500
Konserwacja i zużycie (2% kapitału)	18500	10000	14250
Dodatkowa energia	3710	1830	2720
Koszt SCR rocznie	8300	3000?	5000?
Ciekły amoniak	35000	2000?	3000?
Całkowite roczne koszty eksploatacji	65510	14800	20970
Całkowity roczny koszt	(sic) 164400	78130	114440
obniżony koszt za tonę NOX	593	5275 do 22783	7805 do 33823
Koszty alternatywne NOX za tonę		1500 to 7100	
Średnia UE-15		4200	
Uwaga: ? = przybliżony wynik zamiast rzeczywistych danych			

Tabela 8.47: Selektywna redukcja katalityczna (SCR) NOX: Koszt w EUR (2001) Dane z [24, UBA-Austria, 2001]

## Ekonomiczna rentowność

Zysk brutto w 1996 w produkcji UE: ~9 %, obecnie <5 % i będzie niezmienione przez 2 - 4 lat.

Obrót Średnich i Małych przedsiębiorstw 7 mln EUR, zysk brutto na poziomie 5 % = 350000 EUR. Ale większość małych i średnich przedsiębiorstw w tym sektorze ma obrót w wysokości około 1,5 mln euro, przy kapitalizacji na firmę około 1,5 mln euro, i zysk brutto na poziomie 5% = 75000 EUR.

## **Wnioski do tego przykładu**

Dla ponad 90 % przemysłu składającego się z małych i średnich przedsiębiorstw, nawet przy górnej granicy rozmiaru i rentowności małych i średnich przedsiębiorstw, koszt instalacji jest nieproporcjonalny. Dla większości małych i średnich przedsiębiorstw koszt nie jest zrównoważony.

Koszt bonifikaty za tonę NOX w najlepszym razie jest 1,2x większy od kosztu alternatywnego NOX w UE, z kosztem średnim 5 razy większym, a w najgorszym przypadku 8 razy większym od kosztu alternatywnego NOX w UE.

## **Cel wdrożenia**

Duże emisje NOX.

Lokalne kwestie środowiskowe w odniesieniu do jakości powietrza.

## **Źródła**

[29, EA, 2001-3] [24, UBA-Austria, 2001] [88, EIPPCB, ].

Dane na temat rozjaśniania aluminium, informacje własne, David Hemsley, CETS. Obliczanie rachunku z ewidencji emisji NOX z rozjaśniania aluminium [153, Tempany, 2003].

## **8.13 Minimalizacja ścieków i bezwodna galwanizacja w Niemczech**

Woda jest niezbędnym surowcem w produkcji przemysłowej. W Niemczech, tak jak i innych krajach, świeża woda oraz oczyszczanie i odprowadzanie ścieków stanowią znaczny czynnik finansowy dla wielu branż. Redukcja kosztów była głównym powodem wprowadzenia technik oszczędności wody do niemal wszystkich gałęzi przemysłu w Niemczech.

Całkowity koszt za korzystanie z wody w przemyśle składa się z następujących kosztów:

- zakup świeżej wody
- obróbka świeżej wody, jeśli konieczna
- oczyszczanie ścieków
- opłata za odprowadzanie ścieków
- kontrola (pobieranie próbek, monitoring)
- utylizacja odpadów wytwarzanych przy oczyszczaniu ścieków.

Czynniki wpływające na koszt wody różnią się znacząco, zależnie od rodzaju zastosowania, lokalnych dostaw wody i norm prawnych. W Niemczech łączne koszty przemysłowego wykorzystania wody mogą sięgać nawet 50 EUR / m<sup>3</sup>. oczyszczanie ścieków stanowi zazwyczaj największy czynnik w kosztach. Koszt oczyszczania ścieków zależy z jednej strony od charakteru i ilości zanieczyszczeń, a z drugiej strony od zróżnicowanych przepisów administracyjnych zależnych od jakości ścieków.

Wymagania dotyczące odprowadzania ścieków do kanalizacji zostały ujednoczone w ramach Unii Europejskiej, a międzynarodowe standardy są do wglądu w załączniku 8.3.

### **Podstawy technologii bez użycia wody**

Ważnym warunkiem wprowadzenia technologii bez użycia wody jest instalacja jednostki czyszczącej, w celu uzyskania oryginalnej jakości wody. Koszty takiej instalacji czyszczącej są zazwyczaj wysokie, ale z drugiej strony, koszty konwencjonalnego wykorzystania wody nie są ponoszone. W celu oceny, czy zamknięcie obiegu wody jest ekonomicznie korzystne, czy nienastępujące warunki muszą być wzięte pod uwagę:

- całkowitej ilości ścieków
- wymagania dotyczące jakości wody przepływającej w obiegu zamkniętym
- rodzaj i ilość zanieczyszczeń
- straty z cyklu poprzez odprowadzanie i parowanie.

W praktyce istnieją różne rodzaje zanieczyszczeń ścieków, niektóre z nich są łatwe do usunięcia, podczas gdy inne są trudne do usunięcia.

Zanieczyszczenia, które są łatwe do usunięcia:

- biodegradowalne związki organiczne
- jony metali, które można wytrącić
- ciała stałe łatwe do odfiltrowania
- związki nieorganiczne, które mogą być łatwo zniszczone (cyjanek, azotany, amoniak).

Zanieczyszczenia, które są trudne do usunięcia:

- sole
- drobne zawiesiny ciał stałych (koloidów)
- stabilne związki organiczne i nieorganiczne.

Wszystkie te zmienne należy uwzględnić przy obliczaniu kosztów produkcji bez produkcji ścieków. Decyzja, czy proces bez wytwarzania ścieków powinien zostać wprowadzony jest zdominowane przez zyski, gdzie:

- opłaty za zakup świeżej wody, oczyszczanie ścieków, usuwanie ścieków i kontrole.

są większe niż

- koszty systemu recyrkulacji wody.

Zwłaszcza w Europie, działanie systemów bez wytwarzania ścieków w zakładach galwanizacyjnych jest ekonomicznie uzasadnione jedynie w specyficznych warunkach, jak pokazano w przykładach poniżej.

Ścieki zawierają substancje, w szczególności sole, które są trudne do usunięcia ze ścieków, a jedyną dostępną techniką jest proces parowania. Ponieważ odparowanie wody jest procesem kosztownym, technologia ta jest stosowana jedynie w wyjątkowych przypadkach.

Przy wszystkich przykładach przedstawionych w poniższej, należy wziąć pod uwagę, że odzwierciedlają one warunki Niemieckie. Koszty świeżej wody, odprowadzania ścieków i regulacji ochrony środowiska są znaczne:

- świeża woda 1 - 2 EUR/m<sup>3</sup>
- odprowadzanie ścieków 2 - 4 EUR/m<sup>3</sup>
- utylizacja odpadów 100 - 200 EUR /t
- kontrole (pobieranie próbek i analizy) 5000 - 10000 EUR /rok.

Przepisy (np. niemieckie rozporządzenie dotyczące ścieków, dyrektywa IPPC)

- wymagają oszczędnego korzystania z wody
- zgodności z dopuszczalnymi wartościami dla odprowadzania ścieków.

Rozwiązania techniczne, które są ekonomicznie opłacalne w Niemczech nie muszą takie być w różnych warunkach w innych krajach.

### **Technologia konwencjonalnego minimalizowania ścieków**

Ze względu na wysokie koszty świeżej wody i ścieków ( 3 - 8 EUR/ m<sup>3</sup>) oraz norm prawnych wymagających oszczędnego korzystania z wody, zużycie wody w niemieckim przemyśle galwanicznym spadło dramatycznie w ciągu ostatnich 10 lat. Na przykład, duże zakłady galwaniczne zmniejszyły swoje całkowite emisje ścieków z 30000 - 50000 m<sup>3</sup>/rocznie do kilku 1000 m<sup>3</sup>/rok.

#### **Zakład A**

W pierwszej fazie projektu tego zakładu, myślano o włączeniu procesu bez wytwarzania ścieków. Mimo, że jest możliwe uruchamianie poszczególnych procesów bez generowania żadnych ścieków, w czasie procesu planowania stało się jasne, że budowa zakładu zupełnie niewytwarzającego ścieków nie byłaby zgodna z wymaganiami energetycznie zoptymalizowanego procesu, zwłaszcza jeśli nie może zostać wykorzystane ciepło z innych procesów produkcyjnych. Obliczenia dowodzą także, że alternatywa bez ściekowa byłaby zbyt droga w porównaniu z techniką zminimalizowania ścieków. W konsekwencji, koncepcja została zmieniona w celu zminimalizowania wytwarzania ścieków. Nowy zakład o mocy galwanizacji 400000 m<sup>2</sup>/rok wytwarza jedynie 1215 m<sup>3</sup> ścieków rocznie (oznacza to konkretne zużycie wody płuczącej wynoszące 3 l/m<sup>2</sup>).

Podstawowym warunkiem technologii oszczędzania wody było zainstalowanie zoptymalizowanego systemu płukania. Wszędzie tam, gdzie było to technicznie możliwe, zainstalowane zostały płukania trzystopniowe. Woda płuczająca z linii pasywacji jest oczyszczana przez wymiennicze jonowe o

zwracana do płukanki. Jedyne ścieki z linii pasywacji pochodzą z regeneracji wymiennicy jonowych. Woda płuczająca z procesu galwanizacji jest koncentrowana w jednostce parownika i całkowicie zwracana do procesu, a destylat jest ponownie używany do płukania. Układ skomplikowanej i kosztownej jednostki oczyszczania ścieków konieczna, aby spełnić surowe niemieckie standardy może być znacznie mniejsza, co rekompensuje dodatkowe koszty technologii oszczędzania wody.

### **Etapy procesu bez wykorzystania wody**

Jak wspomniano wcześniej, działanie zakładu nieprodukującego ścieków jest generalnie nie do przyjęcia z punktu widzenia finansowego. Jednakże, w pewnych okolicznościach, działanie niektórych etapów bez produkcji ścieków może być korzystne. Wymaga to, aby ścieki z etapów procesu były gromadzone i uzdatniane oddzielnie.

### **Zakład B**

Zakład B był projektem, wspieranym przez niemieckie Ministerstwo Środowiska, modernizacji 15 letniego zakładu galwanizacji chromem przy pomocy technologii bez wytwarzania odpadów i ścieków. Stary zakład został wyposażony w standardowe trzy-etapowe płukanki, a także użyte zostały elektryczne systemy chłodzenia w celu eliminacji ciepła technologicznego. Z 60 ton kwasu chromowego wykorzystywanego rocznie w tym zakładzie, około 23 ton lądowało w ściekach, w wyniku czego powstawało około 500 ton osadów galwanicznych.

Koncepcja nowego zakładu opiera się na wykorzystaniu ciepła parowania, aby osiągnąć niezbędne chłodzenie elektrolitu. W tym celu, woda z pierwszego statycznego płukania jest wprowadzana do parownika, który również służy do odmgławiania powietrza w kąpeli procesowej. Odparowanie wody powoduje, że rozcieńczony elektrolit jest ochładzany i koncentrowany, aby mógł być zwrócony do kąpeli procesowej. Technika płukania w procesie, pięcio-etapowy system połączonej kąpeli i płukania natryskowego, jest zaprojektowany w taki sposób, żeby wymagana ilość wody płuczającej była dokładnie taka sama jak ilość odparowana. Oznacza to, że cykle elektrolitu i obiegu wody są zamknięte, a zakład nie generuje odpadów ani ścieków podczas normalnej pracy.

Elektrolity są regenerowane poprzez elektrodializę. Tutaj zredukowany chrom trójwartościowy jest ponownie utleniany do chromu sześciwartościowego, a kationy, takie jak żelazo, miedź oraz cynk, które niekorzystnie wpływają na proces chromowania, są wybiórczo usuwane. Sam proces galwanizacji jest bezściekowy. Niewielkie ilości ścieków powstają podczas czyszczenia oraz regeneracji elektrolitów. Ilość odpadów wytwarzanych podczas oczyszczania ścieków z tych źródeł dochodzi jedynie do 7 t/rocznie, w przeciwieństwie do ponad 500 t wytwarzanych rocznie zanim zakład został zmodernizowany.

Technologia bezściekowa ma istotną ekonomiczną przewagę nad technologią konwencjonalną, co wskazują następujące liczby. Całkowity zwrot wyciągniętego roztworu procesowego do zbiornika procesowego eliminuje koszt zakupu 23 t kwasu chromowego rocznie, a wraz z tym koszty chemicznego oczyszczania ścieków zawierających chromian o wartości 25000 EUR/rocznie, jak również koszt utylizacji osadów galwanizacyjnych (500 t/rok) w wysokości 75000 EUR/rok. Technologia bezściekowa spowodowała oszczędności kosztów w wysokości około 300000 EUR/rok. Oszczędności kosztów operacyjnych doprowadziły do tego, że inwestycja zwróciła się po roku.

### **Zakład produkcyjny bezściekowy**

Jak opisano powyżej oraz w punkcie 4.7.11, eksploatacja niektórych etapów zakładu galwanicznego bezściekowo może okazać się ekonomicznie korzystne. Aby prowadzić cały zakład

beźściekowy w warunkach ekonomicznie korzystnych, należy spełnić kilka warunków, jakie zostało wskazane w zakładzie przykładowym poniżej.

### **Zakład C**

Zakład jest wewnętrzną galwanizernią jedynie z kilkoma etapami procesu i jednolitym spektrum elementów (śruby i nakrętki). Dodatkowe ciepło jest dostępne w wewnętrznym zakładzie utwardzania. Zakład znajduje się w zlewni wody pitnej. W Niemczech, zakłady, które wykorzystują materiały zanieczyszczające wodę zwykle nie działają w tych obszarach. Zadaniem było więc zbudowanie ekonomicznego zakładu, który nie generowałby ścieków w ogóle. Kluczem do ekonomicznego wprowadzenia tej technologii jest przede wszystkim oszczędne korzystanie z wody. Z tego względu szczególną uwagę zwrócono na etapy płukania i recyklingu płynów drag-out.

Płukanie oszczędzające wodę:

- wszystkie etapy procesu zostały wyposażone w wielostopniowe (minimum trzyetapowe) oszczędzające wodę płukanki kaskadowe
- w galwanicznej kąpeli cynkowej został zainstalowany sześćoetapowy system płukania, który został zaprojektowany jako płukanka kompaktowa
- instalacja wymienników jonowych po płukankach przepływowych.

Zwrot drag-out:

- bezpośredni zwrot wody płuczącej na wszystkich etapach pracy gorącej
- koncentracja wody płuczącej z jednostki cynkowania w wyparce próżniowej i zwrot koncentratów do zbiornika procesu.

Ze względu na te środki, zużycie wody może być zredukowane do około 1200 m<sup>3</sup> rocznie, zgodnie z 1300 l/h. To wymaga parowania 200 - 300 l / h w czasie pracy, pozostawiając ilość ścieków w ilości około 1000 l / h. Ścieków zobojętnia się roztworem sody kaustycznej, wytrącającej większość metali ciężkich w formie wodorotlenków, które mogą wtedy być usunięte za pomocą prasy filtracyjnej. Zneutralizowane ścieki są skoncentrowane w niskoenergetycznej wyparce z kompresją pary. Koncentrat jest suszony i przesyłane do podziemnej instalacji depozytowej.

Ekonomicznymi aspektami tego zakładu są:

- Koszty inwestycyjne

Dodatkowe koszty inwestycji w wysokości 50000EUR odpowiadają głównie za parownik i suszarkę. Oszczędności w wysokości około 100.000 EUR powstają w związku z mniejszym rozmiarem i prostszą konstrukcją wstępnej oczyszczalni ścieków.

- Koszty operacyjne

Zaletą technologii bezściekowej są także koszty operacyjne. Koszty energii utrzymywane na niskim poziomie ponieważ nadwyżkowa energia z wewnętrznych jednostki hartowania jest używana do obsługi parownika i suszarki. Oszczędności w wysokości 120.000 EUR otrzymywane są ze znacznie niższego zużycia wody, braku opłat za odprowadzanie ścieków, niższych kosztów substancji chemicznych do oczyszczania ścieków i stosunkowo niskich kosztów utylizacji odpadów. Dodatkowe inwestycje we wdrożenie systemu bezściekowego zwrócą się w ciągu czterech lat.

### **Literatura źródłowa**

Ekonomiczne i ekologiczne aspekty minimalizacji wody w zakładach galwanicznych i bezściekowym galwanizowaniu zostały ocenione w dwóch wspólnych projektach BMBF: "Konwersja galwanizerni na procesy ze zminimalizowaną utratą materiałów przy równoczesnej redukcji kosztów" (FKZ 01RK9730/0; <http://www.10galvaniken.de/>) oraz "Zamykanie układów materiałów w dziedzinie procesów mokrych usuwających materiały" (FKZ 01ZH941B/1).