

**Instytut Mechaniki Precyzyjnej
Warszawa**

**Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)
Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali
i tworzyw sztucznych
Aktualizacja styczeń 2009**

Opracowanie:

Pracownicy Instytutu Mechaniki Precyzyjnej:

- mgr inż. Elżbieta Rubel
- dr inż. Piotr Tomassi
- Jakub Ziółkowski

Konsultacje i opiniowanie:

- mgr inż. Krzysztof Galeja – GALEJA Technika i Technologia
- prof. dr hab. Aleksander Nakonieczny – Instytut Mechaniki Precyzyjnej
- mgr inż. Elżbieta Błachowicz – IMPUREX Chemiczna Obróbka Metali

Sfinansowano ze środków Narodowego
Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
pochodzących z opłat rejestracyjnych na zamówienie Ministra Środowiska



Warszawa – styczeń 2009

SPIS TREŚCI

Najlepsze dostępne techniki (BAT) - wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych

1 Wprowadzenie	7
1.1 Cel i zakres poradnika	7
1.2 Podstawa opracowania.....	8
1.3 Dyrektywa IPPC, progi wydajności, pozwolenia zintegrowane	8
1.4 Dokumenty referencyjne BREF's	11
1.5 Innowacyjność technologiczna.....	12
2 Ogólna charakterystyka branży (analiza głównych technologii i technik stosowanych w branży)	13
2.1 Uwagi na temat stanu branży.....	13
2.2 Mechaniczne przygotowanie powierzchni	16
2.3 Mycie i odtłuszczenie	17
2.3.1 Mycie i odtłuszczenie rozpuszczalnikowe.....	17
2.3.2 Mycie i odtłuszczenie wodne	17
2.4 Trawienie	19
2.4.1 Trawienie metali	19
2.4.2 Trawienie tworzyw sztucznych	19
2.5 Cynkowanie i nakładanie stopów cynku	19
2.5.1 Cynkowanie cyjankowe.....	19
2.5.2 Cynkowanie alkaliczne, bezcyjankowe	19
2.5.3 Cynkowanie słabo kwaśne.....	20
2.5.4 Nakładanie stopowych powłok cynkowych	20
2.6 Miedziowanie i nakładanie stopów miedzi	20
2.6.1 Miedziowanie cyjankowe	20
2.6.2 Miedziowanie kwaśne – siarczanowe.....	20
2.6.3 Miedziowanie pirofosforanowe	21
2.6.4 Mosiądzowanie i brązowanie	21
2.6.5 Miedziowanie autokatalityczne (bezprądowe)	21
2.7 Kadmowanie	21
2.8 Niklowanie.....	22
2.8.1 Niklowania w kąpielach typu Watts'a	22
2.8.2 Niklowanie w kąpeli amidosulfonianowej	22
2.8.3 Niklowanie autokatalityczne (bezprądowe)	22
2.8.4 Inne kąpiele do niklowania	22
2.9 Chromowanie.....	23
2.9.1 Chromowanie w elektrolitach chromu Cr(VI).....	23
2.9.2 Chromowanie w elektrolitach chromu Cr(III).....	23
2.10 Cynowanie i nakładanie stopów cyny	23
2.11 Nakładanie metali szlachetnych	24
2.11.1 Srebrzenie	24
2.11.2 Złocenie	24

2.11.3	Palladowanie, rodowanie i platynowanie	24
2.12	Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne	25
2.13	Anodowanie i barwienie aluminium	25
2.14	Fosforanowanie	25
2.15	Chromianowe i bezchromianowe powłoki konwersyjne	26
2.15.1	Powłoki oparte na chromie Cr(VI)	26
2.15.2	Powłoki oparte na chromie Cr(III)	26
2.16	Czernienie (oksydowanie) stali	27
2.17	Usuwanie wadliwych powłok	27
3	Najważniejsze aspekty środowiskowe branży	27
3.1	Uwagi ogólne	27
3.2	Woda	28
3.3	Energia	28
3.4	Emitowane substancje	28
3.4.1	Metale	28
3.4.2	Cyjanki	30
3.4.3	Chloran (I) i AOX	30
3.4.4	Substancje powierzchniowo czynne (SPC)	30
3.4.5	Związki kompleksotwórcze	30
3.4.6	Kwasy i alkalia	30
3.4.7	Aniony różnych soli	31
3.4.8	Rozpuszczalniki organiczne	31
3.4.9	Pyły	31
3.4.10	Odpady	31
3.5	Inne emisje	32
3.5.1	Hałas	32
3.5.2	Zapach	32
4	Zużywane surowce i charakterystyka emisji do poszczególnych komponentów środowiska	32
4.1	Uwagi ogólne	32
4.2	Zużycie energii	33
4.3	Zużycie wody	33
4.4	Zużycie materiałów i chemikaliów	34
4.5	Emisje zanieczyszczeń	35
4.5.1	Ścieki	35
4.5.2	Odpady	35
4.5.3	Zanieczyszczenia lotne	36
4.5.4	Hałas	36
5	Najważniejsze sposoby zapobiegania i ograniczania oddziaływania instalacji na środowisko - technologie stanowiące podstawę BAT	36
5.1	Techniki zarządzania środowiskiem	36
5.1.1	Uwagi wstępne	36
5.1.2	Główne elementy systemów zarządzania środowiskowego	37
5.1.3	Minimalizacja ryzyka	38

5.1.4 Minimalizacja liczby braków	38
5.1.5 Optymalizacja działania instalacji	38
5.2 Projektowanie i budowa nowych instalacji oraz ich eksploatacja	39
5.2.1 Niektóre zasady ogólne.....	39
5.2.2 Magazynowanie i składowanie materiałów	39
5.2.3 Hermetyzacja	39
5.2.4 Wstępne uwagi eksploatacyjne.....	40
5.3 Modyfikacja procesów technologicznych	40
5.3.1 Uwagi wstępne.....	40
5.3.2 Zamienniki cyjanków	40
5.3.3 Zamienniki kadmu	41
5.3.4 Zamienniki chromu Cr(VI).....	41
5.3.5 Zamienniki niklu.....	42
5.3.6 Zamienniki węglowodorów chlorowanych	43
5.3.7 Zamienniki EDTA i innych związków kompleksotwórczych.....	43
5.3.8 Zamienniki toksycznych związków powierzchniowo czynnych.....	43
5.3.9 Zamienniki polerowania	43
5.3.10 Modyfikacje mechanicznego przygotowania powierzchni	43
5.3.11 Modyfikacje i dobór kąpeli do mycia i odtłuszczenia.....	44
5.3.12 Modyfikacje procesów fosforanowania.....	44
5.4 Regeneracja roztworów technologicznych	45
5.4.1 Uwagi wstępne.....	45
5.4.2 Filtracja kąpeli	45
5.4.3 Oczyszczanie kąpeli na węglu aktywnym	46
5.4.4 Oczyszczanie kąpeli przez krystalizację.....	46
5.4.5 Oczyszczanie kąpeli na jonitach.....	46
5.4.6 Elektrochemiczne oczyszczanie kąpeli	46
5.4.7 Oczyszczanie kąpeli metodą elektrodializy.....	47
5.4.8 Regeneracja alkalicznych kąpeli do odtłuszczenia.....	47
5.4.9 Regeneracja kwaśnych roztworów do trawienia metali	47
5.4.10 Oczyszczanie i regeneracja kąpeli do fosforanowania.....	48
5.5 Minimalizacja strat roztworów technologicznych przez wnoszenie i wynoszenie ..	48
5.5.1 Uwagi wstępne.....	48
5.5.2 Odpowiedni dobór składu roztworów	49
5.5.3 Czynniki związane z pokrywanym wyrobem.....	49
5.5.4 Czynniki związane z rodzajem i składem roztworu	50
5.5.5 Czynniki związane z warunkami pracy	50
5.6 Technologia płukania i bezpośredni odzysk wynoszonych roztworów	51
5.6.1 Uwagi wstępne.....	51
5.6.2 Płukanie zanurzeniowe	51
5.6.3 Płukanie natryskowe.....	52
5.6.4 Płukanie chemiczne i płukanie w obiegach recyrkulacyjnych	52
5.6.5 Regeneracja wody.....	53
5.6.6 Bezpośredni odzysk wynoszonych roztworów.....	53

5.7	Inne metody odzysku roztworów technologicznych i ich składników	58
5.7.1	Uwagi wstępne.....	58
5.7.2	Metody wymiany jonowej	58
5.7.3	Metody elektrochemiczne.....	59
5.7.4	Metody membranowe	59
5.7.5	Metody wyparne	59
5.8	Gospodarka energią, wodą i innymi surowcami.....	60
5.8.1	Ogrzewanie kąpieli technologicznych.....	60
5.8.2	Odparowanie i chłodzenie kąpieli	60
5.8.3	Mieszanie kąpieli	60
5.8.4	Inne możliwości zmniejszenia zużycia energii.....	61
5.8.5	Gospodarka wodą	61
5.8.6	Optymalizacja zużycia innych surowców	62
5.9	Oczyszczanie ścieków	62
5.9.1	Uwagi wstępne.....	62
5.9.2	Oczyszczalnie ścieków	64
5.9.3	Rozdział ścieków:.....	64
5.9.4	Usuwanie olejów i tłuszczów ze ścieków.....	65
5.9.5	Oczyszczanie ścieków cyjankowych.....	65
5.9.6	Oczyszczanie ścieków chromowych	65
5.9.7	Oczyszczanie ścieków zawierających azotany(III)	66
5.9.8	Neutralizacja ścieków i wytrącanie metali	66
5.9.9	Wpływ związków kompleksotwórczych.....	67
5.9.10	Wytrącanie niektórych anionów	67
5.9.11	Końcowe oczyszczanie ścieków.....	67
5.9.12	Zamknięte obiegi materiałowe i techniki bezściekowe	68
5.9.13	Monitoring i końcowa kontrola odprowadzanych ścieków	68
5.10	Gospodarka odpadami ciekłymi i stałymi	68
5.10.1	Uwagi ogólne.....	68
5.10.2	Zagęszczanie i odwadnianie osadów	69
5.10.3	Wykorzystanie, unieszkodliwianie i składowanie osadów.....	69
5.11	Minimalizacja i usuwanie emisji zanieczyszczeń lotnych.....	70
5.11.1	Uwagi ogólne.....	70
5.11.2	Sposoby ograniczania emisji	70
5.11.3	Systemy wyciągowe	70
5.11.4	Oczyszczanie odciąganego powietrza	71
5.12	Hałas	72
6	Najważniejsze wymagania charakteryzujące BAT	72
6.1	System zarządzania środowiskowego.....	72
6.2	Projektowanie i budowa nowych instalacji oraz ich eksploatacja.....	72
6.3	Minimalizacja strat kąpieli technologicznych przez wnoszenie i wynoszenie, technologia płukania i odzysk surowców	73
6.4	Oszczędność energii, wody i innych surowców	73
6.5	Substytucja i ograniczanie substancji toksycznych	74

6.6	Regeneracja i konserwacja kąpieli technologicznych	75
6.7	Ścieki	75
6.8	Odpady.....	75
6.9	Emisje zanieczyszczeń lotnych.....	75
6.10	Hałas	76
7	Najważniejsze wymagania BAT w zakresie monitoringu	76
7.1	Uwagi ogólne.....	76
7.2	Zużycie wody, energii i surowców chemicznych.....	76
7.2.1	Zużycie wody.....	76
7.2.2	Zużycie energii	76
7.2.3	Zużycie surowców chemicznych.....	77
7.3	Emisje do środowiska.....	77
7.3.1	Ścieki	77
7.3.2	Emisje zanieczyszczeń do powietrza.....	77
7.3.3	Odpady.....	78
7.3.4	Emisje hałasu	78
7.4	Procesy technologiczne instalacji.....	78
7.5	Parametry techniczne instalacji i urządzeń towarzyszących	78
7.6	Inne zalecane zakresy monitoringu	79
8	Rozwiązania przyszłościowe	80
8.1	Podstawy technologii bezściekowych	80
8.2	Technologie minimalizacji ścieków - przykład zakładu A.....	80
8.3	Technologie bezściekowe dla pojedynczych procesów - przykład zakładu B	81
8.4	Technologie bezściekowe dla całej instalacji - przykład zakładu C.....	81
9	Kierunki rozwoju technologii elektrolitycznej obróbki metali	82
9.1	Cynkowanie	82
9.2	Miedziowanie	83
9.3	Niklowanie.....	84
9.4	Chromowanie.....	84
9.5	Powłoki z metali szlachetnych.....	85
9.6	Anodowe utlenianie aluminium.....	85
9.7	Powłoki konwersyjne.....	86
9.8	Podsumowanie.....	86
10	Literatura	88
11	Słowniczek skrótów	91
12	Załączniki	91
	Załącznik I - Tablice	
	Załącznik II – Przykłady zastosowanych rozwiązań przemysłowych	
	Załącznik III – Spis treści 26. BREF STM	

1 Wprowadzenie

1.1 Cel i zakres poradnika

Celem poradnika jest przedstawienie wymogów Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) w branży obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych oraz zestawienie niezbędnych informacji pomocnych w procesie aplikacji i udzielania pozwoleń zintegrowanych.

Opracowane zasady i wytyczne BAT są zgodne z aktualnym stanem wiedzy i techniki w zakresie obróbki powierzchniowej metali. Powinny być wdrożone z pełnym uwzględnieniem warunków ekonomicznych i technicznych zakładu oraz rachunku kosztów inwestycyjnych i korzyści dla środowiska.

Część informacji zamieszczonych w niniejszej pracy można odnaleźć w dokumencie referencyjnym BREF STM [1] lub Poradniku Galwanotechnika WNT [2]. Przytoczone zapisy i numery aktów prawnych są aktualne na dzień 8 stycznia 2009.

Opracowanie jest przeznaczone do wykorzystania przede wszystkim przez przedsiębiorstwa branży obróbki powierzchniowej metali oraz organy ochrony środowiska właściwe do oceny i udzielania pozwoleń zintegrowanych.

Dostęp do informacji umożliwi zakładom stosującym obróbkę powierzchniową metali i tworzyw sztucznych dokonanie oceny własnych możliwości dostosowania się do wymagań pozwolenia zintegrowanego, oszacowanie kosztów oraz czasu potrzebnego do spełnienia tych wymagań. Pozwoli na właściwe zrozumienie i opracowanie wniosku o udzielenie pozwolenia zintegrowanego.

Organy ochrony środowiska, właściwe do oceny i udzielania pozwoleń zintegrowanych, otrzymają niezbędne wiadomości i wytyczne co do zakresu oraz możliwości dokonywania zmian, i modyfikacji techniczno-technologicznych w instalacjach obróbki powierzchniowej metali, co w znacznym stopniu uzupełni stan ich wiedzy o technologiach stosowanych w tej branży.

Zawarte w poradniku informacje mogą być pomocne przedsiębiorcom – operatorom mniejszych instalacji (nie podlegających IPPC) w celu wprowadzania tzw. Technologii Środowiskowych, które z założenia są oparte na BAT. Opracowanie może stanowić źródło wiedzy określającej kierunek innowacji technologicznej do wprowadzania w zakładach obróbki powierzchniowej (zob. pkt 1.5). Stosowanie Technologii Środowiskowych będzie w coraz większym stopniu podnosiło konkurencyjność firm na rynku w wyniku wdrażania Planu Działań Unii Europejskiej na rzecz Technologii Środowiskowych (ETAP) [3-4].

Uwaga 1. Zawartość niniejszego poradnika nie stanowi regulacji prawnej ani żadnego innego obowiązku stosowania. Dokument ten ma jedynie służyć pomocą w zrozumieniu problemów branży i wymogów Dyrektywy IPPC oraz ułatwić negocjacje dotyczące ustalania warunków funkcjonowania instalacji. Nie jest w żadnym przypadku przepisem na uzyskanie pozwolenia zintegrowanego.

Uwaga 2. Podane rozwiązania BAT nie są gotową receptą do zastosowania, tym bardziej do bezwzględnego egzekwowania lecz technikami do rozważenia w każdej konkretnej sytuacji i miejscu. **Najlepsza Dostępna Technika (BAT) to nie wymóg konkretnego rozwiązania technologicznego, lecz parametry ekologiczne i techniczne prowadzące do CELU – maksymalnej możliwej ochrony środowiska przy optymalnym zaangażowaniu środków.**

Zgodnie z zakresem dokumentu referencyjnego BREF STM [1] (zob. pkt 1.2 i 1.4), opracowanie niniejsze nie obejmuje:

- hartowania (za wyjątkiem odwodorowania wykonywanego w połączeniu z obróbką galwaniczną)
- innych fizycznych metod obróbki powierzchniowej, jak naparowywania próżniowego (PVD, CVD i pokrewne)
- zanurzeniowych (ogniowych) metod nakładania powłok np. cynkowych oraz wielotonazowych procesów trawienia stali (objętych BREF FMP dla branży metali żelaznych [5])
- procesów obróbki powierzchniowej ujętej w BREF STS dla obróbki powierzchniowej przy użyciu rozpuszczalników organicznych [6] (za wyjątkiem krótkiego omówienia odłuszczenia w rozpuszczalnikach)
- malowania elektroforetycznego (objętego BREF STS j.w. [6])

1.2 Podstawa opracowania

Niniejsza praca stanowi aktualizację opracowania „Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) – Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych” wykonane przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej (IMP) w Warszawie w roku 2004, które opierało się na dostępnej wówczas wersji dokumentu referencyjnego DRAFT II STM datowanej na kwiecień 2004 roku - ”Integrated Pollution Prevention and Control – Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, Draft April 2004”.

Opracowanie z 2004 zostało wykonane przez zespół pracowników Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w składzie:

- doc.dr inż. Marek Kieszkowski
- dr inż. Piotr Tomassi
- mgr inż. Elżbieta Błachowicz
- mgr inż. Elżbieta Rubel

Od tamtego czasu dokument referencyjny przeszedł liczne przeobrażenia. Treść wielu rozdziałów została skorygowana i uzupełniona.

Aktualny, formalnie przyjęty i zatwierdzony dokument referencyjny datowany jest na sierpień 2006 roku i nosi tytuł ”Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, August 2006” [1]. Dostępny obecnie w języku angielskim, na stronie internetowej biura IPPC w Sewilli <http://eippcb.jrc.es>, dokument jest podstawą niniejszego opracowania.

1.3 Dyrektywa IPPC, progi wydajności, pozwolenia zintegrowane

Dyrektywa IPPC (Dyrektywa 2008/1/WE, dawna Dyrektywa 96/61/WE ze zmianami) dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli, wprowadziła mechanizmy prawne wymuszające zapobieganie emisjom do środowiska i ograniczanie oddziaływania instalacji przemysłowych na środowisko [7].

Zintegrowane podejście do zagadnień ochrony środowiska ma na względzie:

- zapobieganie ujemnym konsekwencjom ochrony przed zanieczyszczeniami, które mogłyby być wynikiem indywidualnych regulacji dla poszczególnych komponentów środowiska (osobne dla emisji do wód, osobne dla emisji do powietrza, oddzielne na wytwarzanie odpadów etc.)
- stosowanie środków zapobiegających emisjom, a dopiero gdy jest to niemożliwe, środków zmniejszających te emisje

- stosowanie środków zapobiegających powstawaniu odpadów, a dopiero gdy jest to niemożliwe, środków zmniejszających ich ilość i uciążliwość dla środowiska.

Dyrektywa IPPC przeniosła punkt ciężkości działań ochrony środowiska na redukcję emisji i odpadów u źródła, czyli już na etapie projektowania procesu technologicznego, co ma służyć osiągnięciu wysokiego poziomu ochrony środowiska jako całości.

Kategorie działalności, których dotyczy Dyrektywa IPPC, zostały wymienione w Załączniku I Dyrektywy. Instalacje prowadzące taki rodzaj działalności i przekraczające, określone w tym załączniku, progi wydajności podlegają obowiązkowi uzyskania pozwolenia zintegrowanego.

Rodzaje instalacji branży obróbki powierzchniowej wymagające pozwolenia zintegrowanego (z Załącznika I Dyrektywy IPPC):

Obróbka metali żelaznych:

2.3 c) do nakładania powłok metalicznych z wsadem **ponad 2 tony** surówki na godzinę

Obróbka powierzchniowa metali:

2.6 do powierzchniowej obróbki metali lub tworzyw sztucznych z zastosowaniem procesów elektrolitycznych lub chemicznych, gdzie całkowita objętość wanień procesowych **przekracza 30 m³**

Obróbka powierzchniowa z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych:

6.7 do powierzchniowej obróbki substancji, przedmiotów lub produktów z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, o zużyciu rozpuszczalnika **ponad 150 kg na godzinę** lub **ponad 200 ton rocznie**

Załącznik I również ustala, że :

- instalacje lub części instalacji stosowanych do prac badawczo-rozwojowych oraz do próbnych badań nowych produktów i procesów nie podlegają Dyrektywie IPPC
- wartości progowe przedstawione w tym załączniku (określające rozmiar instalacji, np. wydajność, moc produkcyjna) odnoszą się zasadniczo do możliwości produkcyjnych lub wydajności produkcji
- jeżeli jeden operator prowadzi kilka przedsięwzięć, objętych tą samą podpozycją (w Załączniku I) w ramach tej samej instalacji lub na tym samym terenie, możliwości produkcyjne takich przedsięwzięć sumują się.

Wszystkie zapisy Dyrektywy IPPC zostały wprowadzone do prawa krajowego, tak więc, Dyrektywa IPPC obowiązuje w Polsce poprzez wewnętrzne ustawy i rozporządzenia.

Tekst Dyrektywy jest dostępny w języku polskim na stronie internetowej biura IPPC w Sewilli - <http://eippcb.jrc.es> oraz na stronie Ministerstwa Środowiska.

Zapisy Załącznika I Dyrektywy IPPC zostały przetransponowane do prawodawstwa krajowego Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 26 lipca 2002 w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości (Dz.U.122. poz.1055). W tym rozporządzeniu obróbka powierzchniowa metali jest ujęta w punkcie 2.7. Przyporządkowanie instalacji do danego sektora przemysłu w wyżej cytowanym rozporządzeniu ma jedynie znaczenie porządkowe, nie zaś normatywne. W związku z powyższym instalacja do powierzchniowej obróbki metali lub tworzyw sztucznych z zastosowaniem procesów elektrolitycznych lub chemicznych, gdzie całkowita objętość wanień procesowych przekracza 30 m³, wymaga pozwolenia zintegrowanego niezależnie od tego, czy funkcjonuje ona w ramach przemysłu metalurgicznego, maszynowego czy też innego.

Identyfikując instalację IPPC do powierzchniowej obróbki metali lub tworzyw sztucznych z zastosowaniem procesów elektrolitycznych lub chemicznych, w celu określenia czy całkowita objętość wanień procesowych przekracza 30 m³, **do objętości wanień procesowych zalicza się pojemność tylko tych wanień, w których obrabiana powierzchnia ulega zmianie wskutek procesu chemicznego lub elektrochemicznego.** W Polsce, w Czechach i w większości innych krajów UE do **całkowitej objętości wanień procesowych nie wlicza się objętości płuczek.**

Nie wlicza się również pojemności wanień do odtuszczania czy mycia, gdzie nie zachodzi chemiczna lub elektrochemiczna zmiana obrabianej powierzchni (jak np. nadtrawianie), a jedynie następuje usuwanie z niej zanieczyszczeń.

Należy mieć na uwadze, że niektóre instalacje, choć nie należące formalnie (wg Dyrektywy IPPC) do branży obróbki powierzchniowej metali, lecz np. do branży przeróbki metali żelaznych (jak np. instalacje cynkowania zanurzeniowego) lub innej (jak instalacje do nakładania powłok malarskich) obejmują również **operacje przygotowania powierzchni** wykonywane w wannach o łącznej pojemności często przekraczającej 30 m³.

Tak więc taka instalacja choć może nie wymagać pozwolenia zintegrowanego ze względu na wielkość swojej produkcji - **wg 2.3 c) i 6.7** Dyrektywy IPPC, to będzie jednak podlegać temu obowiązkowi z uwagi na łączną pojemność wanień procesowych do operacji przygotowania powierzchni **wg 2.6** Dyrektywy [8-10].

W wyżej wymienionych przypadkach do pojemności wanień procesowych nie wlicza się pojemności wanień, w których przeprowadza się procesy zanurzeniowego nakładania powłok (np. cynkowania) czy procesu malowania elektroforetycznego.

Dla ułatwienia korzystania z niniejszego opracowania, w wielu miejscach przy powoływaniu się na źródła literaturowe [1] i [2], podano również dokładniejsze dane umożliwiające szybkie odnalezienie szukanych w nich informacji.

Jednym z podstawowych warunków udzielenia pozwolenia zintegrowanego jest zastosowanie Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT). Podstawowe zapisy dotyczące pozwoleń zintegrowanych określa Prawo Ochrony Środowiska w Rozdziale 4 (Artykuły od 201 do 219 POS).

UWAGA:

W niniejszym opracowaniu określenie „ścieki” ma charakter zwyczajowy, jest zgodne z przyjętym w języku technicznym nazewnictwem oraz odpowiada określeniom w dokumencie referencyjnym BREF 26. STM [1]. Wszelkie zanieczyszczone wody technologiczne, z procesów obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych, objęte określeniem „ścieki” (z wyjątkiem opuszczających oczyszczalnię ścieków lub zakład) nie stanowią ścieków w rozumieniu ustawy Prawo ochrony środowiska czy ustawy Prawo wodne, gdyż są poddawane różnym procesom w urządzeniach stanowiących integralną część instalacji do obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych. Wewnętrzna oczyszczalnia ścieków i neutralizatory są urządzeniami technicznymi powiązanymi technologicznie w ramach jednej instalacji, zgodnie z ustawową definicją instalacji (art. 3 pkt 6 ustawy – Prawo ochrony środowiska).

Wody popłuczne neutralizowane w ciągu technologicznym procesie obróbki powierzchniowej metali z zastosowaniem procesów elektrochemicznych lub chemicznych, również nie stanowią odpadu w rozumieniu ustawy o odpadach (Dz.U. 2007 nr 39 poz. 251), ich posiadacz bowiem nie pozbywa się ich lecz poddaje dalszemu przerobowi w instalacji, a neutralizator stosowany w tym procesie nie stanowi odrębnej instalacji do unieszkodliwiania odpadów w rozumieniu ustawy Prawo ochrony środowiska.

Wykaz aktów prawnych dotyczących warunków pozwolenia zintegrowanego:
(aktualnych na dzień 8 stycznia 2009 roku)

- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627) z późn. zm. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 23 stycznia 2008 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy - Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2008 nr 25 poz.150)
- Ustawa z dnia 27 lipca 2001 r. o wprowadzeniu ustawy - Prawo ochrony środowiska, ustawy o odpadach oraz o zmianie niektórych ustaw. (Dz.U. 2001 nr 100 poz.1085)
- Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne. (Dz.U. 2001 nr 115 poz. 1229) z późn. zm. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 18 listopada 2005 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu - Prawo wodne (Dz.U. 2005 nr 239 poz. 2019)
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. (Dz.U. 2001 nr 62 poz.628) z późn. zm. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 1 lutego 2007 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odpadach (Dz.U. 2007 nr 39 poz.251)
- Ustawa z dnia 14 czerwca 1960 r. Kodeks postępowania administracyjnego (Dz.U. 1960 nr 30 poz.168) z późn. zm. Obwieszczenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 9 października 2000 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy - Kodeks postępowania administracyjnego. (Dz.U. 2000 nr 98 poz.1071)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 lipca 2002 r. w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości. (Dz.U. 2002 nr 122 poz.1055)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2002 r. w sprawie wysokości opłat rejestracyjnych. (Dz.U. 2002 nr 190 poz.1591)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 kwietnia 2003 r. w sprawie rodzajów instalacji, dla których prowadzący mogą ubiegać się o ustalenie programu dostosowawczego (Dz.U. 2003 nr 80 poz.731)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2004 r. w sprawie określenia rodzajów przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko oraz szczegółowych uwarunkowań związanych z kwalifikowaniem przedsięwzięcia do sporządzenia raportu o oddziaływaniu na środowisko (Dz.U. 2004 nr 257 poz. 2573) wraz z aktami zmieniającymi: Dz.U. 2005 nr 92 poz.769, Dz.U. 2007 nr 158 poz.1105)

1.4 Dokumenty referencyjne BREF's

Najobszerniejszym źródłem informacji na temat Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) są dokumenty referencyjne Unii Europejskiej tzw. BREF's opracowywane przez Techniczne Grupy Robocze utworzone przy Europejskim Biurze IPPC w Sewilli. Dokumenty są dostępne na stronie internetowej biura IPPC w Sewilli - <http://eippcb.jrc.es> oraz niektóre przetłumaczone na język polski na stronie Ministerstwa Środowiska.

Dokumenty BREF's jako wytyczne BAT dla poszczególnych branż przemysłowych, zawierają materiał informacyjny i techniczny stanowiący pomoc dla organów wydających pozwolenia zintegrowane i ułatwiający określanie granicznych wielkości emisyjnych i innych parametrów charakteryzujących BAT dla danej instalacji. Nie są jednak ani wiążącym aktem prawnym, ani listą wszystkich wymaganych ograniczeń i warunków charakterystycznych dla

poszczególnych instalacji, ani zestawieniem wymaganych granicznych wielkości emisyjnych, ani nawet interpretacją zapisów Dyrektywy IPPC [1], [11-13].

Aplikując o pozwolenie zintegrowane można odwołać się również do BREF's opracowanych dla innych branż lub do tzw. BREF's horyzontalnych, dotyczących zagadnień przekrojowych np. zasad monitoringu lub efektywności energetycznej.

Poniżej zestawiono dokumenty BREF's, które mogą być przydatne przy ustalaniu BAT dla instalacji obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych. Podano numery i kody przyjęte przez biuro IPPC w Sewilli, służące jako skróty pełnych tytułów poszczególnych dokumentów BREF's.

Nr	Kod	Tytuł oryginału	Tytuł w języku polskim
26	STM	Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics , August 2006	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola, Dokument referencyjny – Najlepsze Dostępne Techniki dla obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych , Sierpień 2006
27	STS	Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment Using Organic Solvents , August 2007	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola, Dokument referencyjny – Najlepsze Dostępne Techniki dla obróbki powierzchniowej przy użyciu rozpuszczalników organicznych , Sierpień 2007
6	FMP	Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for Ferrous Metals Processing Industry , December 2001	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola, Dokument referencyjny – Najlepsze Dostępne Techniki dla branży metali żelaznych , Grudzień 2001
11	MON	Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques on the General Principles of Monitoring , July 2003	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola, Dokument referencyjny – Najlepsze Dostępne Techniki dla ogólnych zasad monitoringu , Lipiec 2003
33	ENE	Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for Energy Efficiency , June 2008	Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola, Dokument referencyjny – Najlepsze Dostępne Techniki w zakresie efektywności energetycznej , Czerwiec 2008

1.5 Innowacyjność technologiczna

Obecnie w znacznie większym stopniu niż dawniej, motorem rozwoju gospodarki jest innowacyjność.

Innowacyjność to zdolność przedsiębiorstw do tworzenia i wdrażania innowacji oraz faktyczna umiejętność wprowadzania nowych i zmodernizowanych wyrobów, nowych lub zmienionych procesów technologicznych, lub organizacyjno-technicznych.

Innowacyjność to więc także nowe użycie istniejących już technik lub urządzeń do opracowania nowych dóbr, usług lub procesów - słowem kreatywne wykorzystanie tego co już znane w nowym celu, w nowej sytuacji lub w nowy sposób. Oznacza to wdrażanie nowych technologii, zmiany infrastruktury produkcyjnej i dystrybucyjnej oraz działania zmierzające do lepszego wykorzystania wiedzy i umiejętności pracowników.

Innowacje technologiczne to zmiany techniczne prowadzące do wdrożenia nowych technologii, stworzenia nowych produktów i usług a tym samym do wzrostu nowoczesności i konkurencyjności firmy [14].

Zastosowanie Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) to wprowadzenie innowacji technologicznej, które pociąga za sobą dające się oszacować korzyści ekonomiczne i ekologiczne. Z tego względu opracowanie może być wykorzystane jako źródło innowacji również dla firm posiadających mniejsze instalacje.

2 Ogólna charakterystyka branży (analiza głównych technologii i technik stosowanych w branży)

2.1 Uwagi na temat stanu branży

Obróbka powierzchniowa metali jest ważną dziedziną inżynierii powierzchni i obejmuje liczne procesy zarówno obróbek mechanicznych, chemicznych oraz elektrochemicznych. Wśród metod elektrochemicznych poczesne miejsce zajmuje galwanotechnika, związana z zastosowaniem metod elektrochemicznych osadzania metali, wytwarzania powłok metalowych i warstw konwersyjnych. Początki galwanotechniki sięgają XIX wieku, kiedy podjęto pierwsze próby elektrolitycznego osadzania powłok metalowych do celów dekoracyjnych. Wkrótce zaczęły się szerzej rozwijać zastosowania powłok galwanicznych do celów antykorozyjnych i technicznych, ale jeszcze długo dziedzina ta pozostawała jedynie rodzajem sztuki rzemieślniczej. Dopiero w XX wieku galwanotechnika stała się ważną techniką produkcyjną i weszła szeroko do przemysłu metalowego, maszynowego, samochodowego, elektrotechniki, elektroniki, wyrobów gospodarstwa domowego, jubilerstwa i innych branż wytwórczych. Dzięki pracom badawczym wielu autorów (należą do nich m.in. Bockris, Despic, Conway, Gerischer, Kudrjavcev, Epelboin, Wagramian, Delahay, Vetter, Raub) galwanotechnika zyskała solidne podstawy naukowe.

Prace badawcze i technologiczne w dziedzinie galwanotechniki w Polsce były skoncentrowane głównie w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

W końcu lat osiemdziesiątych uległy zmianie główne kierunki prowadzonych na świecie i w Instytucie prac badawczych w dziedzinie galwanotechniki. Znacznie zmalał zakres prac nad doskonaleniem konwencjonalnych technologii galwanicznych, takich jak: cynkowanie, nikiłowanie, miedziowanie pod kątem otrzymywania klasycznych powłok ochronno-dekoracyjnych. Natomiast zaznaczył się wyraźny postęp i powstała duża liczba nowych opracowań i publikacji w dziedzinie tzw. powłok funkcjonalnych, a więc powłok galwanicznych o specjalnych właściwościach, spełniających określone wymagania techniczne właściwe dla danej grupy wyrobów [15-26].

Impulsem do rozwoju galwanotechniki i poszukiwania nowych rozwiązań technicznych w tej dziedzinie był także gwałtowny postęp w elektronice. Szczególnie dotyczy to produkcji obwodów drukowanych, gdzie znalazło zastosowanie szereg nowych technologii galwanotechnicznych. Nowe rodzaje powłok galwanicznych, głównie z metali szlachetnych, zostały także wykorzystane do pokrywania styków, obudów diod, tranzystorów i układów scalonych. W elektronice do praktyki przemysłowej weszły nowe kąpiele i urządzenia do pokrywania selektywnego oraz do pracy w warunkach burzliwego przepływu elektrolitu.

Spośród licznych czynników wyznaczających obecnie kierunki rozwoju galwanotechniki w Polsce i na świecie, następujące należy uznać za najważniejsze:

- potrzeby wynikające z rozwoju różnych dziedzin przemysłu, wymagań technicznych na wytwarzane obecnie i projektowane nowe wyroby techniczne
- ekonomika produkcji z uwzględnieniem zjawisk globalizacji rynku

- wdrażanie nowych przepisów prawnych dotyczących ochrony środowiska i problemów BHP, systemów zarządzania jakością i środowiskiem [25, 27, 28].

W dalszej części, w rozdziale 9, przedstawiono współczesne trendy i kierunki rozwoju technologii powłok galwanicznych (zob. pkt 9).

Obok poszerzania tradycyjnej roli ochronno-dekoracyjnej powłok galwanicznych obecnie głównym kierunkiem rozwoju są powłoki techniczne i funkcjonalne, posiadające specyficzne właściwości związane zwykle z wprowadzaniem do produkcji nowych wyrobów będących wynikiem zaawansowanej techniki. Dobrym przykładem mogą tu być elektrolityczne warstwy kompozytowe z osnową niklową. Fazę rozproszoną może stanowić faza twarda (np. SiC, diament), polimery (np. teflon) lub mikrokapsułki zawierające oleje, oligomery lub inhibitory korozji. Przy wykorzystaniu kilku różnych rodzajów mikrowtrąceń uzyskuje się tzw. warstwy hybrydowe. W ten sposób można w szerokim zakresie regulować m.in. właściwości tribologiczne powłoki, wartość współczynników tarcia, odporność na ścieranie, a także uzyskać tzw. warstwy samosmarne, stosowane w precyzyjnych mechanizmach bezsmarowych.

Dzięki nowym opracowaniom badawczym szeroko rozwijają się także zastosowania funkcjonalnych powłok stopowych. Poniżej podano kilka przykładów:

- powłoki stopowe pallad-nikiel jako substytuty powłok złotych stosowanych w elektronice
- powłoki stopowe Ni-Sn dopuszczone do kontaktu z żywnością, które mogą zastępować dekoracyjne powłoki srebrne
- powłoki Ni-W o dużej odporności na zużycie, stosowane m.in. do pokrywania form przy produkcji kineskopów TV. Powłoki stopowe tego typu cechują się lepszymi właściwościami eksploatacyjnymi od powłok technicznego chromu
- powłoki stopowe Zn-Co i Zn-Ni wykazujące wielokrotnie większą odporność korozyjną od czystych powłok cynkowych
- powłoki stopowe Sn-Co, które niekiedy mogą stanowić zamiennik dekoracyjnych powłok chromowych.

W nowoczesnej galwanotechnice coraz częściej stosuje się prąd impulsowy, ultradźwięki i inne techniki wspomagające proces elektroosadzania w celu poprawienia jego wydajności i podniesienia jakości powłok. Powłoki o nowych właściwościach można uzyskać przez łączenie obróbki galwanicznej z innymi technikami inżynierii powierzchni, np. PVD, implantacją jonową, obróbką laserową. Istnieją także przykłady stosowania w galwanotechnice roztworów niewodnych do elektroosadzania np. powłok z glinu; w Europie działa kilka instalacji przemysłowych aluminiowania pracujących na tej zasadzie.

Warto także wspomnieć o wprowadzaniu nowoczesnych metod kontroli powłok i stosowanych roztworów oraz konserwacji kąpeli galwanicznych. Monitorowanie in situ właściwości powłok i stężeń kąpeli nie jest już nowością, podobnie jak ciągle dozowanie składników roztworów. Przykładem może tu być automatyczny układ jonitowy zapewniający utrzymywanie stałego stężenia jonów glinu w kąpeli do anodowania, stosowany już w wielu galwanizerniach w Polsce.

Według szacunkowej oceny autorów opracowania i danych Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego, całkowita liczba galwanizerni w Polsce wynosi 500-600, z czego około 120 stanowi wydziały większych lub mniejszych zakładów produkcyjnych, zaś reszta to samodzielne zakłady produkcyjno-usługowe. Dochodzi do tego jeszcze pewna liczba malarni przemysłowych i cynkowni ogniowych (zanurzeniowych) z instalacjami, choć nie należącymi formalnie do branży obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych, to

wymagającymi pozwoleń zintegrowanych ze względu na objętość wanień procesowych do przygotowania powierzchni przekraczającą próg 30 m³ (zob. pkt 1).

Poziom techniczny instalacji obróbki powierzchniowej w Polsce i stan ich zaawansowania technologicznego ocenia się następująco:

- wysoki poziom - ok. 10 % instalacji
- średni poziom - ok. 70 % instalacji
- niski poziom - ok. 20 % instalacji

Kondycję finansową zakładów tej branży można ocenić następująco:

- dobra - ok. 20 % zakładów
- średnia - ok. 50 % zakładów
- słaba - ok. 30 % zakładów

Przegląd technologii powszechnie stosowanych w tej branży zarówno w krajach UE, jak i w Polsce, przedstawiono w pkt 2.2-2.17.

Ogólna ocena typu wyposażenia krajowych instalacji tej branży jest następująca:

- linie zautomatyzowane lub zmechanizowane - ok. 20-25 % instalacji
- linie lub gniazda o obsłudze ręcznej - pozostałe instalacje tj. ok. 75 %.

Wybrane dane na temat polskiego rynku galwanotechnicznego podano w poniższych zestawieniach na podstawie opracowania Safarzyńskiego [24].

Poziom techniczny galwanizerni w Polsce w 1999 r. [24]

Lp.	Typ robocizny	Udział procentowy w roku 1999, %
1	Udział pracy ręcznej	58,7
2	Udział automatyzacji	39,2
3	Udział elektroniki	2,1

Udział rodzaju pokrycia galwanicznego w łącznej powierzchni pokrywanej galwanicznie w polskich zakładach w 2000 r. [24]

Lp.	Typ pokrycia	Udział procentowy w roku 2000, %
1	Miedziowanie	15,7
2	Niklowanie	12,2
3	Cynkowanie	53,4
4	Chromowanie	8,7
5	Powłoki z metali szlachetnych	1,3
6	Srebrzenie	3,6
7	Inne	5,1

Udział typu pokrycia galwanicznego dla pokrywanej powierzchni w Polsce w 2000 r. [24]

Lp.	Rodzaj pokrycia	Udział procentowy w roku 2000, %
1	Dekoracyjne	69,7
2	Ochronne	22,4
3	Funkcjonalne	7,9

Główne tendencje zmian obserwowanych w ostatnich dekadach można podsumować następująco:

- 1) Uruchomienie w latach 80 i 90 instalacji do ciągłego galwanicznego pokrywania blach stalowych i drutu (cynkowanie i cynkowanie stali w Hucie im. Sendzimira, cynkowanie drutu w Zakładach DRUMET we Włocławku). Jest to zgodne z tendencją światową instalowania dużych automatów do ciągłego nakładania powłok galwanicznych

- bezpośrednio w hutach i rozszerzania produkcji wyrobów z blach powlekanych.
- 2) Silne ograniczenie produkcji obwodów drukowanych w kraju. W ostatnich latach zlikwidowano w Polsce szereg dużych wytwórni obwodów drukowanych (ZWUT, TELKOM). Stopniowo produkcja tych wyrobów i innych elementów dla elektroniki lokowana jest w innych krajach, zwłaszcza w krajach Dalekiego Wschodu.
 - 3) Stopniowa likwidacja małych, przestarzałych galwanizerni na korzyść większych, bardziej nowoczesnych obiektów. Wiele dużych zakładów przemysłowych zlikwidowało własne galwanizernie, aby korzystać w większym stopniu z kooperacji. Nowoczesne zakłady produkcyjne stawiają jednak kooperantom bardzo wysokie wymagania. Aby uzyskać zamówienia, galwanizernie muszą posiadać wdrożone systemy zarządzania jakością i środowiskiem, a na to często małych zakładów nie stać.
 - 4) Stopniowe wdrażanie nowoczesnych metod kontroli jakości powłok, instrumentalnych metod analizy chemicznej i konserwacji kąpiel galwanicznych.
 - 5) Ograniczanie zużycia wody, ilości ścieków i odpadów z galwanizerni. Działania w tym kierunku wymuszane są przez rachunek ekonomiczny i nowe regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska i gospodarki odpadami [25, 27, 28].

2.2 Mechaniczne przygotowanie powierzchni ([1] 2.3) ([2] 4.1)

Do mechanicznych metod przygotowania powierzchni zalicza się:

- skrobanie jako operacja wstępna przed zastosowaniem bardziej skutecznych metod oczyszczania
- młotkowanie, również operacja wstępna
- szczotkowanie, które umożliwia częściowe usunięcie z powierzchni luźno przylegającej rdzy i zgorzeliny
- szlifowanie, które umożliwia całkowite usunięcie luźno przylegającej rdzy i zgorzeliny oraz częściowe usunięcie zgorzeliny silnie związanej z podłożem
- oczyszczanie płomieniem, które umożliwia usuwanie z powierzchni zgorzeliny, zdegradowanych powłok malarskich, zanieczyszczeń organicznych; podłoże oczyszczone tą metodą wymaga szczotkowania
- obróbka wibrościerna, czyli obróbka luźnymi kształtkami stosowana do oczyszczania drobnych części
- obróbka strumieniowo-ścierna, jedyna spośród mechanicznych metod, która umożliwia uzyskanie najwyższego stopnia przygotowania powierzchni oraz chropowatości w zakresie parametru R_z od ok. 2 do 150 μm lub więcej. W zakresie tym mieszczą się chropowatości powierzchni odpowiednie dla takich technologii nakładania powłok jak malowanie, gumowanie, emaliowanie, metalizacja natryskowa, nakładanie powłok z tworzyw sztucznych.

W Polsce do najczęściej używanych ścierni, stosowanych w obróbce strumieniowo-ścierniej należą [29]:

- śrut z żeliwa utwardzonego, kulisty i ostrokątny
- śrut stalowy
- śrut stalowy cięty z drutu
- śrut stalowy cięty z blachy zimnowalcowanej
- piasek kwarcowy (aktualnie wycofany z użytkowania (zob. Dz.U. Nr 16 z dn. 04.02.2004, poz.156)
- żużel pomiedziowy.

Najważniejsze metody prowadzenia obróbki strumieniowo-ścierniej to:

- strumieniowo-ścierna obróbka wirnikowa
- pneumatyczna obróbka strumieniowo-ścierna
- obróbka hydrościerna
- wysokociśnieniowe oczyszczanie powierzchni strumieniem wody.

Główne zagrożenia występujące w czasie prowadzenia mechanicznej obróbki powierzchni to zapylenie i hałas.

2.3 Mycie i odtłuszczenie ([1] 2.3) ([2] 4.2.2)

2.3.1 Mycie i odtłuszczenie rozpuszczalnikowe

Rozpuszczalniki organiczne, pomimo wprowadzanych ze względów ekologicznych ograniczeń, nadal są szeroko stosowane w procesach mycia powierzchni metali w wielu branżach przemysłowych; mają one bowiem szereg zalet, a mianowicie: rozpuszczają trudne do usunięcia w kąpielach wodnych zanieczyszczenia organiczne, nie powodują procesów korozji, stwarzają możliwości prowadzenia procesu mycia bez wytwarzania ścieków, wykazują dużą trwałość, nie wymagają tak częstej wymiany jak kąpiele wodne.

Rozpuszczalniki organiczne są stosowane do mycia „ciężkiego”, przy usuwaniu bardzo dużych i trudnych do usunięcia zabrudzeń, często w procesach, które mają charakter mycia wstępnego, zgrubnego. Stosowane są również w procesach mycia „precyzyjnego”, przy bardzo wysokich wymaganiach czystości powierzchni.

Mycie w rozpuszczalnikach organicznych prowadzone jest różnymi technikami:

- zanurzeniowe, na zimno
- ręczne, za pomocą pędzli, szczotek itp.
- w parach rozpuszczalnika
- z zastosowaniem połączonego działania cieczy i pary
- w urządzeniach jednokomorowych z suszeniem próżniowym
- dwufazowe, z udziałem wody i nierozpuszczalnych węglowodorów.

Techniki mycia w rozpuszczalnikach organicznych zależą od ich właściwości fizykochemicznych, takich jak temperatura wrzenia, lotność, temperatura zapłonu, dolna i górna granica wybuchowości, toksyczność. Istotny dla efektu mycia jest właściwy dobór rozpuszczalnika do rodzaju usuwanych zanieczyszczeń.

Najbardziej uniwersalne są chlorowcopochodne, szczególnie, trójchloroetylen i czterochloroetylen, które bardzo skutecznie usuwają większość zanieczyszczeń organicznych. Chlorowcopochodne, oprócz bardzo dobrych efektów mycia, wykazują wiele innych, cennych właściwości fizykochemicznych, które decydują o ich szerokim zastosowaniu. Są niepalne, mają niską temperaturę wrzenia, szybko odparowują z mytych powierzchni. Jednak ich szkodliwe działanie na zdrowie i środowisko powoduje bardzo ostre ograniczenia w ich stosowaniu. I tak np. NDS dla trójchloroetylenu i czterochloroetylenu są bardzo niskie i wynoszą odpowiednio: 50mg/m^3 i 60mg/m^3 .

Mniej popularne są węglowodory aromatyczne, które także wykazują bardzo dobry efekt mycia i odtłuszczenia powierzchni metali; są trochę mniej szkodliwe dla zdrowia (NDS dla ksylenu i toluenu wynosi 100mg/m^3), ale są palne.

Ze względu na te zagrożenia oraz ograniczenia prawne w zakresie emisji, rozpuszczalniki organiczne zastępowane są najczęściej przez alkaliczne wodne kąpiele odtłuszczające.

2.3.2 Mycie i odtłuszczenie wodne

Operacje mycia i odtłuszczenia wodnego mają bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle, zwłaszcza w odniesieniu do następujących procesów:

- mycie międzyoperacyjne - dekonserwacja, mycie przed dalszymi obróbkami mechanicznymi, mycie przed montażem, mycie przed obróbką strumieniowo-ścierną
- mycie przed nakładaniem powłok fosforanowych, lakierowych i galwanicznych
- mycie eksploatacyjne
- doczyszczanie w czasie remontów.

Istnieje duża różnorodność wodnych środków odtłuszczających. Mają one szereg zalet, wśród których należy wymienić wysoką skuteczność działania, uniwersalny charakter, możliwość stosowania według prostych technologii, niski koszt i niepalność.

Oczyszczanie w kąpielach wodnych może być prowadzone w różny sposób:

- natryskowo, w urządzeniach stacjonarnych
- natryskowo w urządzeniach przewoźnych, zwykle pod wysokim ciśnieniem
- zanurzeniowo
- ręcznie.

Efektywność obróbki zależy m.in. od doboru właściwych parametrów technologicznych, takich jak stężenie, temperatura, czas mycia.

Parametry technologiczne związane są z kolei z takimi czynnikami jak rodzaj i ilość zanieczyszczeń na powierzchni, rodzaj metalu przeznaczonego do mycia, sposób mycia, wymagania odnośnie czystości powierzchni.

Odtłuszczanie alkaliczne jest najbardziej rozpowszechnioną metodą oczyszczania powierzchni. W skład preparatów alkalicznych wchodzi, ogólnie mówiąc, zestawy związków nieorganicznych oraz środków powierzchniowo czynnych (SPC), jak również inhibitory korozji, związki kompleksotwórcze i in.; pH kąpeli alkalicznych zawiera się w granicach 9,5-13.

Parametry odtłuszczania alkalicznego zależą od techniki prowadzenia procesu. Zwykle roztwory pracują w podwyższonej temperaturze aby zwiększyć skuteczność usuwania zanieczyszczeń. W procesie zanurzeniowym stosowane są wyższe stężenia, wyższe temperatury i dłuższe czasy zabiegu; przykładowo: stężenie kąpeli 30-50 g/l, temperatura 50-90⁰C, czas zabiegu 3-5 min. W procesie natryskowym (w urządzeniach stacjonarnych) parametry te są odpowiednio niższe: 10-30 g/l, temperatura 35-60⁰C, czas zabiegu 1-3 min, ciśnienie natrysku 0,1-0,5 MPa.

Preparaty neutralne stanowią odmianę preparatów alkalicznych o obniżonym pH: 7,5-9,5. Występują zwykle w postaci ciekłych koncentratów, utworzonych na bazie kompozycji środków powierzchniowo czynnych, z dodatkiem inhibitorów korozji, środków zmniejszających twardość wody, środków przeciwbakteryjnych i innych. Zaletą ich jest łatwość stosowania, także dozowania zwłaszcza w przewoźnych urządzeniach wysokociśnieniowych, jak również fakt, że nie pozostawiają osadów na mytych powierzchniach.

Osobną grupę stanowią kąpiele emulsyjne. Ze względu na dobre własności odtłuszczające są stosowane zwłaszcza do usuwania trudniejszych zanieczyszczeń. Są one jednakże trudniejsze do regeneracji.

Stosowanie wodnych kąpeli odtłuszczających wymaga z reguły zużycia energii. Może być również wymagane użycie wyciągów wannowych. Właściwa konserwacja i regeneracja kąpeli pozwala na znaczne wydłużenie okresu ich użytkowania (zob. pkt 5.4.8).

Ścieki z płukania po odtłuszczeniu wodnym z reguły wymagają tylko neutralizacji końcowej wraz z innymi ściekami kwaśnymi i alkalicznymi. Jednakże zużyte kąpiele odtłuszczające, zawierające większe ilości substancji powierzchniowo czynnych oraz związki kompleksotwórcze, powinny być oczyszczane przez neutralizację i koagulację oddzielnie od ścieków zawierających metale lub być przekazywane specjalistycznym firmom zajmującym się usuwaniem i unieszkodliwianiem odpadów i posiadającym stosowne zezwolenie w tym zakresie.

2.4 Trawienie ([1] 2.3) ([2] 4.2.5; 20)

2.4.1 Trawienie metali

Do trawienia metali najczęściej stosuje się roztwory kwasu solnego lub siarkowego(VI). W specjalnych przypadkach stosuje się trawienie w kwasie azotowym(V), fluorowodorowym, fosforowym(V), chromowym(VI) lub w ich mieszaninach. Do trawienia niektórych stopów używa się roztworów zawierających fluorki. Do trawienia aluminium i jego stopów stosuje się roztwory wodorotlenku sodowego, niekiedy z dodatkiem fluorków.

Stosowanie tzw. inhibitorów trawienia w kwasach znacznie zmniejsza kruchość wodorową metali powodowaną trawieniem i obniża zużycie kwasu do trawienia (zob. pkt 5.4.9).

Wanny do trawienia powinny być wyposażone w wyciągi do usuwania tworzących się aerozoli oraz gazowego chlorowodoru i tlenków azotu. Zużyte kąpiele trawiące są zwykle unieszkodliwiane przez neutralizację i usuwanie metali, wraz ze ściekami z płukania, w oczyszczalni ścieków lub są usuwane jako roztwory odpadowe. Ze względu na możliwość tworzenia nieutleniających się związków kompleksowych żelaza z cyjankami należy przestrzegać dokładnego rozdziału ścieków po trawieniu żelaza od ścieków zawierających cyjanki (zob. pkt 5.3.2 i 5.9.5).

2.4.2 Trawienie tworzyw sztucznych

W celu zapewnienia odpowiedniej przyczepności metalu do powierzchni tworzyw sztucznych typu ABS poddaje się je trawieniu w mieszaninie kwasu chromowego(VI) i siarkowego(VI).

Wanny do trawienia mogą być wyposażone w wyciągi do usuwania niewielkich ilości tworzących się aerozoli. Powstałe ścieki dają się łatwo oczyszczać wraz z innymi ściekami zawierającymi chrom przez redukcję chromu Cr(VI) do Cr(III), neutralizację i usuwanie chromu.

2.5 Cynkowanie i nakładanie stopów cynku ([1] 2.5.4) ([2] 7; 18)

Cynkowanie stanowi najczęściej stosowaną technologię elektrochemicznego nakładania powłok ochronno-dekoracyjnych. Dla odpowiedniej trwałości i odporności powłoki te z reguły wymagają dodatkowej obróbki w celu utworzenia na niej powłoki konwersyjnej (tzw. pasywacja).

2.5.1 Cynkowanie cyjankowe

Cyjankowe kąpiele do cynkowania odznaczają się dobrą wgłębnością. Ich wydajność prądowa wynosi 50-75%. W zależności od stężenia cyjanków stosowane są kąpiele tzw. wysokocyjankowe, średniocyjankowe i niskocyjankowe o zawartości NaCN od 5 do 100 g/l.

Ze względów natury BHP i ochrony środowiska od wielu lat w przemyśle istnieje tendencja do ograniczania stosowania cyjanków. Dlatego też zastosowanie tych kąpielei, a zwłaszcza kąpielei wysokocyjankowych ulega stopniowemu zmniejszeniu.

Wanny do cynkowania są zwykle wyposażone w wyciągi do usuwania aerozoli. Ścieki są bez trudu oczyszczane przez utlenianie cyjanków, neutralizację i usuwanie cynku.

2.5.2 Cynkowanie alkaliczne, bezcyjankowe

Wydajność prądowa tych kąpielei wynosi 50-70%. Są one bardziej energochłonne niż inne kąpiele do cynkowania.

Wanny do cynkowania wymagają wentylacji wyciągowej. Ścieki są łatwo oczyszczane przez neutralizację i usuwanie cynku.

2.5.3 Cynkowanie słabo kwaśne

Kąpiele te oparte są na chlorku cynku, chlorku potasu lub sodu z dodatkiem kwasu borowego. Bywają stosowane również kąpiele, w których zamiast chlorku potasu lub sodu używany jest chlorek amonu. Kąpiele słabo kwaśne stosowane są do cynkowania dekoracyjnego i antykorozyjnego. W połączeniu z odpowiednią obróbką końcową (pasywacją) zapewniają uzyskiwanie powłok o podobnej odporności korozyjnej, jaką wykazują powłoki osadzone z elektrolitów alkalicznych. Kąpiele te odznaczają się dobrą przewodnością i wysoką wydajnością prądową rzędu 93-96%, dzięki czemu ich zapotrzebowanie energetyczne jest niskie.

Aby zapobiec korozji urządzeń galwanizerskich, wanny do cynkowania są wyposażane w instalacje wyciągowe do usuwania mgły wodnej zawierającej chlorki i związki amonowe oraz wykrapłacze mgły. Ścieki oczyszczane są przez neutralizację i usuwanie cynku w typowych oczyszczalniach ścieków. W przypadku kąpeli opartych na chlorku amonu obecność jonów amonowych w odprowadzanych ściekach stwarza niebezpieczeństwo tworzenia trwałych anionów zespolonych z ewentualnie obecnymi w ściekach jonami miedzi.

2.5.4 Nakładanie stopowych powłok cynkowych

Powłoki te odznaczają się wysoką odpornością na działanie korozji i stosowane są głównie w przemyśle samochodowym. Najważniejsze powłoki tego typu to:

- powłoki cynk-nikiel (< 15% Ni) - nakładane z kąpeli kwaśnych opartych na chlorku amonu lub z kąpeli alkalicznych bezcyjankowych. Powłoki te zapewniają 10-krotnie wyższą odporność korozyjną od powłok cynkowych
- powłoki cynk-kobalt (< 3% Co) – nakładane z kąpeli kwaśnych lub alkalicznych kąpeli bezcyjankowych
- powłoki cynk-żelazo (< 1% Fe) – nakładane z kąpeli alkalicznych bezcyjankowych.

Wanny do nakładania powłok mogą być wyposażane w wyciągi do usuwania aerozoli lub oparów chlorku amonu oraz wykrapłacze mgły. Ścieki alkaliczne są oczyszczane przez neutralizację i usuwanie cynku w typowej oczyszczalni ścieków. Większe ilości ścieków pochodzących z kąpeli opartych na chlorku amonu oraz z kąpeli do nakładania powłok Zn-Ni powinny być oczyszczane oddzielnie od innych ścieków kwaśnych i alkalicznych. Prowadzenie zamkniętego obiegu tych kąpeli ułatwia obróbkę ścieków.

2.6 Miedziowanie i nakładanie stopów miedzi ([1] 2.5.1; 2.5.8) ([2] 11; 18; 19; 20)

2.6.1 Miedziowanie cyjankowe

Ten proces miedziowania jest stosowany do bezpośredniego miedziowania stali i stopów cynku. Kąpiel wymaga ciągłej lub okresowej regeneracji przez usuwanie nagromadzających się węglanów (zob. pkt 5.4.4).

Wanny do miedziowania mogą wymagać wyciągów do usuwania tworzących się aerozoli. Ścieki są oczyszczane przez utlenianie cyjanków, neutralizację i usuwanie miedzi.

2.6.2 Miedziowanie kwaśne - siarczanowe

Kąpiele te oparte na siarczanie miedzi i kwasie siarkowym(VI) odznaczają się doskonałą zdolnością wyrównującą (tj. zdolnością do wytworzenia powłoki gładziej niż powierzchnia podłoża), co często pozwala na wyeliminowanie operacji polerowania przed nakładaniem błyszczących powłok niklowych (zob. pkt 5.3.9). Kąpiele o większym stężeniu kwasu siarkowego są stosowane w produkcji obwodów drukowanych ([1] 2.11.2).

Wanny do miedziowania mogą wymagać instalacji wyciągowej do usuwania aerozoli tworzących się przy mieszaniu kąpeli sprężonym powietrzem. Ścieki są oczyszczane przez neutralizację i usuwanie miedzi w typowej oczyszczalni ścieków.

2.6.3 Miedziowanie pirofosforanowe

Zastosowanie tych kąpeli uległo w ostatnich latach pewnemu zmniejszeniu, zwłaszcza w produkcji obwodów drukowanych (na korzyść kąpeli siarczanowych). Jeżeli pH tych kąpeli nie jest dostatecznie regulowane, pirofosforany ulegają rozkładowi hydrolytycznemu, co skraca okres użytkowania kąpeli.

Wanny do miedziowania wyposażone są zwykle w wentylację wyciągową. Do wytrącania miedzi ze ścieków należy stosować wodorotlenek wapnia. Ze względu na obecność w kąpeli związków amonowych ścieki te powinny być oddzielane od ścieków zawierających inne metale.

2.6.4 Mosiądzowanie i brązowanie

Są to typowo dekoracyjne powłoki stopowe Cu-Zn i Cu-Sn. Do ich osadzania stosuje się kąpiele cyjankowe. Podobnie jak w przypadku cyjankowych kąpeli do miedziowania, w czasie pracy tych kąpeli rośnie w nich stężenie węglanów. Wanny mogą wymagać wyciągów do usuwania tworzących się aerozoli. Ścieki są oczyszczane przez utlenianie cyjanków, neutralizację i usuwanie metali.

2.6.5 Miedziowanie autokatalityczne (bezprądowe)

Proces ten znajduje swe główne zastosowanie w produkcji płytek obwodów drukowanych ([1] 2.11.2) oraz do metalizacji tworzyw sztucznych. Miedziowana powierzchnia musi być uprzednio uczulona i zaktywowana przez osadzenie na niej drobnych ilości katalizatora, np. palladu. Kąpiel zawiera w swym składzie m.in. związki kompleksotwórcze, jak np. EDTA lub winiany oraz redukujące, jak np. formaldehyd. Z tego względu wanny procesowe mogą wymagać wyciągów.

Okres użytkowania tych kąpeli jest ograniczony przez nagromadzanie się produktów rozkładu ich składników. Ze względu na obecność EDTA ścieki z tego procesu powinny być oddzielane od innych ścieków zawierających metale. W przemyśle istnieje tendencja do zastępowania EDTA innymi związkami o słabszym działaniu kompleksującym (zob. pkt 5.3.7).

2.7 Kadmowanie ([1] 2.5.5) ([2] 10)

Powłoki kadmowe mają wiele zalet, jak np. wysoka odporność korozyjna, niski współczynnik tarcia, dobra wgłębność itp. Jednakże ze względu na powszechnie znaną toksyczność kadmu użycie tych powłok jest ograniczone do nielicznych specjalnych zastosowań, dla których trudno jest znaleźć powłokę zastępczą, jak np. w przemyśle lotniczym i kosmonautycznym, zbrojeniowym, atomowym, górniczym itp. W większości przypadków jednak powłoki kadmowe są zastępowane powłokami innych metali i ich stopów (zob. pkt 5.3.3). Podobnie jak w przypadku powłok cynkowych, powłoki kadmowe wymagają na ogół pasywacji. Do kadmowania mogą być stosowane kąpiele cyjankowe, fluoroboranowe, siarczanowe i chlorkowe.

Wanny do kadmowania wymagają stosowania wentylacji wyciągowej. Ścieki są oczyszczane przez utlenianie cyjanków, neutralizację i usuwanie kadmu. Jednakże typowe wytrącanie kadmu podczas końcowej neutralizacji ścieków często nie umożliwia osiągnięcia niskich wartości stężenia kadmu w odprowadzanych ściekach. Dlatego przed zmieszaniem z innymi ściekami może okazać się konieczna dodatkowa, miejscowa obróbka tych ścieków metodą elektrolityczną, jonowymienną przy użyciu przewodzących wymienników jonitowych lub przez odparowanie.

2.8 Niklowanie ([1] 2.5.2; 2.5.8) ([2] 12; 18; 19; 20)

2.8.1 Niklowania w kąpielach typu Watts'a

Kąpiele te są oparte na siarczanie i chlorku niklu(II) oraz kwasie borowym i pracują zwykle w temperaturze 50-60°C. Kąpiele wymagają regeneracji w celu usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych, głównie metali obcych i organicznych. Przy odpowiedniej konserwacji i regeneracji kąpeli oraz odpowiedniej technologii płukania można osiągnąć zamknięcie obiegu materiałowego kąpeli (zob. pkt 5.6). Kąpiele do niklowania wymagają zwykle mieszania (najczęściej sprężonym powietrzem), co zwiększa ilość emitowanych zanieczyszczeń lotnych, w związku z czym wanny procesowe wyposażane są zwykle w wyciągi.

Ścieki po niklowaniu są oczyszczane przez neutralizację i usuwanie niklu z reguły w typowej oczyszczalni ścieków. Ze względu jednak na niebezpieczeństwo tworzenia trudno utleniających związków kompleksowych niklu z cyjankami, należy przestrzegać ścisłego rozdziału tych ścieków od ścieków cyjankowych (zob. pkt 5.3.2).

2.8.2 Niklowanie w kąpeli amidosulfonianowej

Kąpiel ta jest stosowana głównie do nakładania grubych powłok niklowych, do nakładania powłok technicznych, np. regeneracji części maszyn, w galwanoplastyce itp. Czas użytkowania tych kąpeli jest limitowany nagromadzeniem się zanieczyszczeń w roztworze, głównie amoniaku.

Wanny procesowe mogą wymagać wyposażenia w wyciągi. Ze względu na obecność amoniaku zarówno ścieki jak i skropliny z tej kąpeli mogą wymagać obróbki wstępnej przed połączeniem z innymi ściekami.

2.8.3 Niklowanie autokatalityczne (bezprądowe)

Proces ten jest stosowany zarówno do niklowania tworzyw sztucznych, jak i metali. Głównymi składnikami kąpeli są zwykle siarczan lub chlorek niklu(II), fosforan(I) sodu (*podfosforyn sodu*) oraz związki kompleksujące, buforujące i inhibitory. Z powodu nagromadzenia się w roztworze kąpeli produktów rozkładu składników, czas użytkowania kąpeli jest ograniczony.

Wanny procesowe mogą wymagać instalacji wyciągowej do usuwania aerozolu zawierającego nikiel. Ścieki przed odprowadzeniem do oczyszczalni zakładowej wymagają często obróbki wstępnej przez utlenianie fosforanów(I) i tworzącego się w kąpeli amoniaku. Fosforany(V) są usuwane przez wytrącenie wodorotlenkiem wapnia podczas końcowej neutralizacji ścieków, a metale są usuwane przez wytrącanie lub wymianę jonową. Zużyte kąpiele jak i inne zużyte roztwory technologiczne są zwykle usuwane jako niebezpieczny odpad ciekły.

2.8.4 Inne kąpiele do niklowania

Specyficzne zastosowania przemysłowe znalazły również inne kąpiele do niklowania:

- kąpiele o wysokiej zawartości kwasu siarkowego(VI) lub solnego stosowane do niklowania wstępnego
- kąpiele chlorkowe o wysokiej zawartości chlorku niklu(II)
- kąpiele siarczanowe oparte na siarczanie niklu(II) i nie zawierające chlorku niklu(II)
- kąpiele fluoroboranowe
- kąpiele do nakładania powłok ze stopów niklu (Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-P, Ni-W, Ni-W-Co itp.)
- kąpiele do nakładania kompozytowych powłok niklu (z metalicznymi cząstkami np. węgla krzemu, PTFE, diamentu, boru itp.).

2.9 Chromowanie ([1] 2.5.3) ([2] 7)

2.9.1 Chromowanie w elektrolitach chromu Cr(VI)

Proces ten znalazł szerokie zastosowanie przemysłowe w dwóch głównych dziedzinach:

- do nakładania cienkich (0,1-0,4 μm) dekoracyjnych, błyszczących powłok chromowych na podwarstwie błyszczącego niklu lub podwarstwie Cu-Ni
- do nakładania grubych warstw chromu technicznego o znacznej twardości oraz odporności na zużycie i na korozję.

Kąpiele te są oparte na bezwodniku kwasu chromowego(VI) z dodatkiem katalizatora – kwasu siarkowego(V) i ewentualnie fluororkrzemianu (dla kąpeli tzw. samosterujących). Wybór katalizatora ma wpływ na wydajność prądową kąpeli, która jest niska i wynosi 15-33%. Stosuje się często bezpośredni odzysk kąpeli przy użyciu wyparki lub bez wyparki (zob. pkt 5.6.6). Przy chromowaniu technicznym ze względu na wysoką temperaturę pracy kąpeli (50-60°C) i długi czas chromowania można w pełni wykorzystać wodę z płuczek do uzupełniania strat objętości kąpeli przez parowanie, uzyskując w ten sposób zamknięcie obiegu materiałowego tego procesu (zob. pkt 5.6).

Wanny do chromowania są normalnie wyposażone w urządzenia wyciągowe do usuwania aerozolu powstającego na skutek katodowego wydzielania wodoru i zawierającego chrom Cr(VI) oraz skrubery do wykraplania tego aerozolu. Można stosować specjalne środki powierzchniowo czynne ograniczające powstawanie aerozoli, ale są one często oparte na toksycznym PFOS (zob. pkt 5.3.8).

Ścieki po chromowaniu są zazwyczaj oczyszczane wraz z innymi ściekami chromowymi przez redukcję chromu Cr(VI), neutralizację i usuwanie chromu przez wytrącanie.

2.9.2 Chromowanie w elektrolitach chromu Cr(III)

Ze względu na toksyczność i rakotwórczy charakter związków chromu Cr(VI) coraz częściej stosuje się jego zamienniki i procesy alternatywne (zob. pkt 5.3.4). Powoli zaczyna również wchodzić do przemysłu chromowanie w roztworach chromu Cr(III). Jednakże przemysłowe zastosowanie takich kąpeli na szerszą skalę jest jeszcze stosunkowo rzadkie, ogranicza się jedynie do chromowania dekoracyjnego i nie dotyczy chromowania technicznego.

Kąpiele oparte są na siarczanie lub chlorku chromu Cr(III), a stężenie tego metalu wynosi jedynie 20 g/l, co wpływa na znaczne obniżenie ilości powstających odpadów (osadu ponutralizacyjnego). Roztwory o zawartości Cr(III) nie wymagają odseparowania od innych ścieków przed odprowadzeniem ich do typowej oczyszczalni. Brak chromu Cr(VI) eliminuje konieczność usuwania i obróbki toksycznego aerozolu oraz znacznie upraszcza oczyszczanie ścieków, sprowadzając je jedynie do neutralizacji i usuwania chromu Cr(III).

2.10 Cynowanie i nakładanie stopów cyny ([1] 2.5.6) ([2] 9; 18; 20)

Ze względu na swe specyficzne właściwości metal ten jest często wykorzystywany w galwanotechnice, zwłaszcza do zastosowań w przemyśle spożywczym i produkcji obwodów drukowanych ([1] 2.11). Stosowane są kąpiele kwaśne – siarczane, alkaliczne – cynianowe, fluoroboranowe, a ostatnio również cynianowo-metanosulfonianowe (MSA). Najbardziej rozpowszechnione powłoki stopowe to:

- powłoki cyna-ołów nakładane najczęściej z kąpeli fluoroboranowej
- powłoki cyna-nikiel – z kąpeli chlorkowej.

Wanny procesowe mogą być wyposażone w wyciągi do usuwania oparów i aerozoli. Ścieki oczyszczane są w typowej oczyszczalni ścieków przez neutralizację i usuwanie metali. Dodatki MSA ulegają neutralizacji i są całkowicie biorozkładalne.

2.11 Nakładanie metali szlachetnych ([1] 2.5.7) ([2] 14; 15; 16)

2.11.1 Srebrzenie

Srebrzenie jest jedną z najstarszych technologii galwanotechnicznych stosowaną głównie w jubilerstwie, przemyśle gospodarstwa domowego, elektrotechnice itp. Najczęściej stosuje się kąpiele cyjankowe o zawartości srebra 30-65 g/l. Próbuje się również stosować bezcyjankowe kąpiele do srebrzenia. Kąpiele cyjankowe mają tendencję do wzbogacania się w węglany. Wzrost stężenia węglanu potasu powyżej 200 g/l powoduje konieczność regeneracji lub wymiany kąpeli.

Wanny do srebrzenia powinny być wyposażane w wyciągi do usuwania oparów cyjankowych. Powszechnie stosuje się odzyskiwanie srebra z płukania – najczęściej elektrolitycznie lub przez wymianę jonową (zob. pkt 5.7.2 i 5.7.3). Odzysk srebra ze zużytych kąpeli można przeprowadzać przez wytrącenie go pyłem cynkowym. Ścieki oczyszcza się łatwo przez utlenianie cyjanków i neutralizację.

2.11.2 Złocenie

Do elektrochemicznego złocenia stosuje się kąpiele cyjankowe alkaliczne, obojętne i słabo-kwaśne o stężeniu złota 2-6 g/l. Stosowane są również kąpiele bezcyjankowe oparte na siarczanowych(IV) związkach kompleksowych złota. Kąpiele do złocenia zawierają często dodatki stopowe, np. kobaltu, niklu, żelaza lub indu.

Wanny do złocenia w kąpielach cyjankowych są wyposażane w wyciągi. Poza stosowaniem bezpośredniego odzysku kąpeli, złoto z płukania jest odzyskiwane głównie za pomocą jonitów, co ma swoje ekonomiczne uzasadnienie (zob. pkt 5.7.2). Stosowane obecnie w kąpielach związki chelatujące są najczęściej biorozkładalne. Ścieki są oczyszczane przez utlenianie cyjanków i neutralizację.

2.11.3 Palladowanie, rodowanie i platynowanie

a) Do nakładania powłok palladu i jego stopów stosuje się najczęściej kąpiele oparte na kationowych oraz anionowych związkach kompleksowych palladu (najczęściej z aminami) i zawierające amoniak. Stężenie palladu w takich kąpielach wynosi 4-20 g/l. Dodatkami stopowymi są nikiel, kobalt i srebro, przy czym najbardziej rozpowszechnione są stopy Pd-Ni. Wanny dla kąpeli zawierających amoniak są wyposażane w wyciągi. Stosowany jest bezpośredni odzysk kąpeli oraz odzysk palladu ze ścieków z płukania elektrolitycznie lub metodą wymiany jonowej. Oczyszczanie ścieków – przez neutralizację.

b) Do rodowania stosowane są elektrolity oparte na siarczanie rodu(III) lub chlorku rodu(III) o zawartości rodu 2,5-20 g/l.

Wanny procesowe dla kąpeli zawierających kwas siarkowy(VI) mogą być wyposażone w wyciągi do usuwania kwaśnych oparów. Stosuje się bezpośredni odzysk kąpeli lub/i odzysk rodu ze ścieków z płukania elektrolitycznie lub na jonitach. Oczyszczanie ścieków – przez neutralizację.

c) Do platynowania stosuje się kąpiele oparte na kompleksowych związkach platyny z chlorkami, siarczanami(VI), azotanami(V), fosforami(VI) itp. o stężeniu platyny 6-40 g/l. Poza bezpośrednim odzyskiem kąpeli stosowany jest odzysk platyny ze ścieków z płukania metodą elektrolityczną lub wymiany jonowej.

Ścieki z wyżej wymienionych procesów mogą być oczyszczane w typowej oczyszczalni ścieków.

2.12 Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne ([1] 2.3.2) ([2] 5)

Przemysłowe zastosowanie znajdują głównie procesy chemicznego i elektrochemicznego polerowania stali oraz aluminium, miedzi i ich stopów. Stosuje się do tego celu mieszaniny kwasów – siarkowego(VI), ortofosforowego(V), chromowego(VI) i czasem azotowego(V).

Wanny procesowe, zwłaszcza dla kąpeli zawierających kwas chromowy(VI) i azotowy(V), powinny być wyposażone w wyciągi i skrubery, w szczególności do redukcji emisji NO_x. Zużyte kąpiele zawierające znaczne stężenia kwasów i rozpuszczonych metali przed odprowadzeniem do ścieków mogą wymagać obróbki wstępnej. Alternatywnie mogą zostać przekazane specjalistycznej firmie zewnętrznej jako odpad niebezpieczny. Ścieki są zwykle oczyszczane przez redukcję chromu Cr(VI), neutralizację i usuwanie metali.

Proces, w przeciwieństwie do polerowania mechanicznego, nie generuje pyłów ani hałasu.

2.13 Anodowanie i barwienie aluminium ([1] 2.5.13) ([2] 22.4)

Do anodowania aluminium są najczęściej stosowane roztwory kwasu siarkowego(VI), rzadziej chromowego(VI), szczawowego i fosforowego(V). W stosunkowo niewielkim zakresie stosuje się również anodowanie magnezu i tytanu. Po anodowaniu wytworzone powłoki tlenkowe są poddawane uszczelnianiu w gorącej wodzie dejonizowanej (95-98°C). Zużycie energii do tego celu jest znaczne, a wanny mogą wymagać instalacji wyciągowej. Powłoki anodowe są często barwione przy użyciu różnych barwników organicznych i związków nieorganicznych. Wszystkie procesy anodowania, z barwieniem lub bez, cechuje łatwość bezpośredniego odzysku metali.

Wanny procesowe, zwłaszcza dla kąpeli zawierających kwas chromowy(VI), wymagają wyciągów. Ścieki są zwykle oczyszczane przez redukcję chromu Cr(VI), neutralizację i usuwanie metali.

2.14 Fosforanowanie ([1] 2.5.16) ([2] 22.2)

Powłoki fosforanowe należą do grupy chemicznych powłok konwersyjnych czyli powłok powstałych w wyniku przekształcenia się zewnętrznych warstw metalu podłoża w postać niemetaliczną na skutek reakcji ze środowiskiem kąpeli. W wyniku tej reakcji metal podłoża staje się jednym ze składników powłoki, natomiast pozostałe składniki pochodzą z kąpeli. Zależnie od charakteru wytwarzanych powłok dzieli się je na powłoki fosforanowe amorficzne i krystaliczne [30].

Fosforanowanie amorficzne, zwane także bezpostaciowym lub żelazowym, jest najpowszechniej stosowaną metodą przygotowania powierzchni przed nanoszeniem powłok lakierowych różnego typu. Preparaty do fosforanowania amorficznego zawierają zwykle w swoim składzie wodorofosforany(V) sodu lub amonu, często kwas fosforowy(V), a także dodatki środków utleniających, przyspieszających proces oraz odpowiednie zestawy środków powierzchniowo czynnych.

Fosforanowanie krystaliczne jest tak jak i fosforanowanie amorficzne szeroko stosowaną metodą przygotowania powierzchni metali przed malowaniem. Na powierzchni wytwarza się, w zależności od składu kąpeli i rodzaju podłoża, cienka krystaliczna warstewka fosforanów(V) żelaza, cynku, manganu i in. Fosforanowanie krystaliczne zapewnia nakładanym powłokom lakierowym najwyższą odporność korozyjną i przyczepność, wymaga jednakże bardziej rozbudowanych stanowisk technologicznych, stanowi też większe obciążenie dla środowiska. Fosforanowanie krystaliczne może też spełniać inne cele jak np. ochrona czasowa wyrobów (zarówno podczas produkcji - magazynowanie, transport, jak i podczas ich użytkowania), nadanie właściwości elektroizolacyjnych, ułatwienie obróbki

plastycznej metali na zimno, zmniejszenie współczynnika tarcia i zużycia elementów współpracujących w warunkach tarcia ślizgowego.

Podczas fosforanowania zwłaszcza krystalicznego wytwarza się, jako produkt uboczny, pewna ilość nierozpuszczalnego osadu, stanowiącego szlam. Szlamowanie jest zjawiskiem normalnym, lecz niepożądanym ze względu na powodowanie zakłóceń w przebiegu procesu oraz straty materiałowe. Szlamowanie spowodowane jest wytrącaniem się nierozpuszczalnych fosforanów i wodorotlenków metali, obecnych w kąpeli. Głównym składnikiem szlamu jest fosforan(V) żelaza(III) lecz, jeśli parametry kąpeli ulegają zakłóceniu, do osadu mogą przechodzić również inne metale zawarte w kąpeli. Szlam wymaga okresowego oddzielania, np. przez filtrację kąpeli i stanowi odpad (zob. pkt 5.4.10).

Ścieki z fosforanowania zawierające m.in. żelazo, cynk, nikiel i mangan są oczyszczane w typowej oczyszczalni ścieków przez neutralizację i usuwanie metali. Obecność w ściekach azotanów(III) i fluorków może wymagać odpowiedniej dodatkowej obróbki ścieków (zob. pkt 5.9.7 i 5.9.10).

2.15 Chromianowe i bezchromianowe powłoki konwersyjne ([1] 2.5.17) ([2] 22.3)

2.15.1 Powłoki oparte na chromie Cr(VI)

Powłoki chromianowe są stosowane głównie do poprawy odporności korozyjnej metalu lub powłoki ochronnej, zwiększenia przyczepności powłok malarskich lub uzyskania efektów barwnych i dekoracyjnych. Najczęściej chromianowaniu poddawane są powłoki cynkowe, kadmowe, cynkowe odlewy ciśnieniowe, aluminium, miedź, magnez i ich stopy itp. Typowymi składnikami kąpeli do chromianowania są kwas chromowy(VI), dwuchromian(VI) sodu lub potasu, chlorki, fluorki, siarczany itp. W zależności od składu kąpeli do chromianowania, warunków prowadzenia tego procesu i rodzaju materiału podłoża uzyskać można najróżniejsze barwy warstw chromianowych, od żółtej, poprzez niebieską, oliwkową i brązową, do czarnej. Ścieki po chromianowaniu oczyszcza się najczęściej przez redukcję chromu Cr(VI), neutralizację i usuwanie metali.

2.15.2 Powłoki oparte na chromie Cr(III)

Ze względu na toksyczne i rakotwórcze właściwości chromu Cr(VI) coraz częściej stosuje się jego zamienniki lub procesy alternatywne (zob. pkt 5.3.4). Następuje stały rozwój technologii i preparatów do wytwarzania bezchromianowych powłok konwersyjnych opartych na związkach chromu Cr(III). Odporność korozyjna takich powłok uzyskiwanych z niektórych nowoczesnych kąpeli tego typu dorównuje już nieraz odporności korozyjnej powłok chromianowych. Jednakże uzyskanie wysokiej odporności korozyjnej tych powłok wymaga często dodatkowego zużycia energii na ogrzewanie kąpeli.

Zastosowanie powłok konwersyjnych opartych na chromie Cr(III) umożliwia uniknięcie problemów ochrony zdrowia i środowiska związanych ze stosowaniem chromu Cr(VI) oraz znaczne uproszczenie procesu oczyszczania ścieków (wyeliminowanie konieczności redukcji chromu Cr(VI) w ściekach przed ich neutralizacją końcową). Ponadto czas użytkowania tych kąpeli jest średnio 2-krotnie dłuższy niż tradycyjnych kąpeli do chromianowania. Jednakże ich stężenie jest wyższe od stężenia kąpeli opartych na chromie Cr(VI), przez co ich stosowanie powoduje powstawanie większych ilości odpadów poneutralizacyjnych.

W przemyśle coraz częściej stosuje się dodatkowe organiczne lub nieorganiczne warstwy ochronne nakładane na chromowe powłoki konwersyjne (tzw. uszczelnianie).

2.16 Czernienie (oksydowanie) stali ([1] 2.5.20) ([2] 22.5)

Proces ten stosuje się głównie dla celów dekoracyjnych i do ochrony przed korozją w łagodnych warunkach korozyjnych przy dodatkowym zabezpieczeniu powłoki olejami lub woskami. Prowadzi się go w stężonych roztworach alkaliów (NaOH) z dodatkiem azotanu(V) lub/i azotanu(III) w temperaturze powyżej 100°C.

Wanny powinny być wyposażone w wyciągi do usuwania oparów. Ścieki są oczyszczane przez neutralizację. Obecność azotanów(III) może wymagać dodatkowej obróbki ścieków.

2.17 Usuwanie wadliwych powłok ([1] 2.3) ([2] 7-22)

Usuwanie wadliwych powłok prowadzi się metodą trawienia chemicznego lub elektrolitycznego w odpowiednio dobranych kąpielach, zapewniających całkowite usunięcie powłoki przy możliwie minimalnym nadtrawieniu podłoża. W celu zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko, podobnie jak w przypadku innych procesów galwanicznych, należy o ile jest to możliwe, stosować roztwory nisko stężone w nie wysokiej temperaturze. Obecnie wielu producentów oferuje gotowe koncentraty roztworów do zdejmowania wadliwych powłok (tzw. stripery).

Poniżej podano przykłady procesów usuwania powłok galwanicznych:

- powłoki chromowe – trawienie elektrochemiczne - roztwory NaOH lub H₂SO₄
- powłoki cynkowe – trawienie chemiczne - roztwory H₂SO₄, HCl lub NaOH
- powłoki cynowe – trawienie elektrochemiczne - roztwory NaOH
- powłoki kadmowe – trawienie chemiczne - roztwory NH₄NO₃ lub HCl
- powłoki miedziane – trawienie chemiczne - roztwory CrO₃
- powłoki niklowe – trawienie elektrochemiczne - roztwory H₂SO₄
- powłoki ołowiane – trawienie chemiczne - roztwory HNO₃
- powłoki srebrne – trawienie elektrochemiczne - roztwory NaCN
- powłoki złote – trawienie chemiczne - roztwory KCN

Dokładne receptury roztworów dobiera się w zależności od rodzaju materiałów powłoki i podłoża. Wanny dla większości z tych procesów powinny być wyposażone w urządzenia wyciągowe. Ze względu na znaczne stężenie kąpieli i ich skład, oczyszczanie ścieków wymaga zachowania specjalnej ostrożności.

W Tablicy I.1 (Załącznik I) podano wykaz głównych procesów obróbki powierzchniowej metali stosowanych w galwanizerniach.

3 Najważniejsze aspekty środowiskowe branży

3.1 Uwagi ogólne

Główne aspekty środowiskowe branży obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych są związane ze zużyciem wody i energii, zużyciem surowców, emisją zanieczyszczeń, wytwarzaniem odpadów oraz stanem terenu po zakończeniu działalności instalacji. Toteż główne obszary działań w kierunku ograniczenia szkodliwego wpływu na środowisko działalności przemysłowej w tej branży to ([1] 1.4.1):

- minimalizacja zużycia surowców, energii i wody
- minimalizacja emisji przez kontrolę procesów technologicznych i procesów usuwania zanieczyszczeń
- minimalizacja powstających odpadów

- poprawa bezpieczeństwa chemicznego i zmniejszenia ryzyka zanieczyszczenia środowiska w wyniku awarii.

Sposoby uzyskania poprawy skuteczności ochrony środowiska są często złożone i powinny być oceniane pod względem ich potencjalnego wpływu na procesy produkcyjne oraz korzyści jakie mogą przynieść środowisku jako całości, przy uwzględnieniu typu i wieku instalacji. Istotne elementy, które się na to składają to: odpowiedni projekt, dobre zarządzanie, dobra praktyka, właściwie dobrany proces, edukacja załogi w zakresie ochrony środowiska i technologii produkcji, bezpieczeństwa pracy i zapobiegania awariom oraz właściwy monitoring parametrów procesów i kryteriów środowiskowych. Najlepsze Dostępne Techniki uwzględniając te kryteria zawierają w sobie zarówno zmiany wewnątrz produkcyjne jak i modyfikacje technik typu „na końcu rury”.

3.2 Woda

Przeważająca większość procesów obróbki powierzchniowej jest prowadzona w środowisku wodnym, toteż gospodarka wodą i ochrona wód przed zanieczyszczeniem odgrywają tu podstawową rolę.

W instalacjach woda jest używana do czterech podstawowych celów – do przygotowywania kąpieli technologicznych, do uzupełniania strat objętości kąpieli wskutek parowania, do płukania oraz do chłodzenia. Największa ilość wody używana jest do płukania. Ścieki z płukania odprowadzane są zazwyczaj do wewnętrznej oczyszczalni ścieków, skąd po oczyszczeniu są odprowadzane poprzez kanalizację miejską do komunalnych oczyszczalni ścieków lub bezpośrednio do wód powierzchniowych. Jest to główna droga potencjalnego zanieczyszczenia wód naturalnych powodowanego niedostateczną kontrolą procesów produkcyjnych lub procesów oczyszczania ścieków.

3.3 Energia

Energia elektryczna używana jest w elektrochemicznych procesach obróbki powierzchniowej metali. Służy również do zasilania wszystkich koniecznych urządzeń i osprzętu linii technologicznych, jak transportery i przenośniki, pompy, sprężarki, filtry, suszarki, urządzenia wentylacyjne i wyciągowe itp. Jest używana także do ogrzewania i chłodzenia kąpieli technologicznych, do oświetlenia, ogrzewania i wentylowania pomieszczeń itp.

Inne czynniki energetyczne takie jak olej, gaz i węgiel, które mogą być stosowane do ogrzewania kąpieli lub pomieszczeń.

Główne zasady oszczędnej gospodarki energią i sposoby ograniczania strat energetycznych są omówione w pkt 5.8.

3.4 Emitowane substancje

Ze względu na różnorodność stosowanych procesów technologicznych emitowane mogą być różne szkodliwe dla środowiska substancje. Krótki przegląd najważniejszych z tych substancji podano poniżej:

3.4.1 Metale

Metale oddziałują na środowisko głównie w postaci swych rozpuszczalnych soli. Nie ulegają przy tym rozkładowi i ich część na stałe pozostaje w środowisku. Maksymalizacja wewnątrzprodukcyjnego odzysku bezpośredniego i odzysku zewnętrznego znacznie zmniejsza ilość metali przechodzących do ścieków i usuwanych w postaci osadu

poneutralizacyjnego. Metale nie usunięte ze ścieków gromadzą się w osadach ścieków komunalnych lub w ekosystemach wodnych.

Sześć metali stosowanych w obróbce powierzchniowej wywiera szczególnie niekorzystny wpływ na zdrowie ludzkie i środowisko. Są to: kadm, chrom, nikiel, ołów, miedź i cynk. Są one wymienione m.in. w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego Nr 166/2006/WE z 18.01.2006 r. wprowadzającym Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń [31] (E-PRTR, który zastąpił w lutym 2007 poprzedni rejestr EPER) z instalacji IPPC, jak i w zaleceniach PARCOM 92/4 dotyczących redukcji emisji w galwanotechnice. Cztery pierwsze z ww. metali są wymienione w europejskich dyrektywach ograniczających ich stosowanie ([1] 1.4.4.1; 8.1).

Dalsze ograniczenia będą stopniowo wchodzić w życie zgodnie z obowiązującym od 2007 roku Rozporządzeniem REACH, 1907/2006/WE w sprawie Rejestracji, Oceny, Udzielania Zezwoleń i Stosowanych Ograniczeń w zakresie Chemikaliów oraz utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów [32]. Metale są substancjami w myśl tego rozporządzenia [10, 33].

Przepisy REACH z tytułu VIII oraz załącznika XVII (Ograniczenia produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji, preparatów i wyrobów) wchodzi w życie już 1 czerwca 2009 roku.

Kadm jest metalem o szczególnie toksycznym działaniu i zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Komisji Europejskiej 2000/60/WE należy do szczególnie niebezpiecznych substancji. Jednakże z uwagi na swoje niektóre własności ważne z punktu widzenia obróbki powierzchniowej, dopuszcza się jego użycie do pewnych zastosowań przemysłowych, np. w lotnictwie, przemyśle kosmicznym, jądrowym, morskim, w górnictwie i transporcie. Polecane są przy tym często specjalne zabezpieczenia, jak np. zamknięte obiegi materiałowe przy kadmowaniu (obowiązujące w Niemczech). Ograniczenia te zostały wprowadzone jeszcze przez Dyrektywę Komisji Europejskiej 76/769/EWG dotyczącą restrykcji w obrocie i stosowaniu niektórych niebezpiecznych substancji i preparatów. Wejście REACH uchyliło Dyrektywę 76/769/EWG, zastąpiło jej zapisy, a nowa Dyrektywa 2008/112/WE zmieniła Dyrektywę: 2000/53/WE [34]. Dzięki takim ograniczeniom emisja kadmu z obróbki powierzchniowej metali uległa w ostatnich latach znacznemu zmniejszeniu.

Chrom w postaci związków chromu 6-wartościowego Cr(VI) jest wyjątkowo niebezpieczny, a jego niekorzystny wpływ na środowisko można podsumować następująco:

- jest rakotwórczy oraz toksyczny dla ludzi i środowiska
- przy chromowaniu wytwarza aerozol, który wymaga usuwania z kąpielni, wykraplania i unieszkodliwiania
- jest często stosowany w stężonych roztworach o znacznej lepkości, co powoduje duże straty kąpielni przez wynoszenie na wyrobach i obciążenie powstających ścieków
- oczyszczanie ścieków wymaga stosowania niebezpiecznych reagentów chemicznych
- ołowiane anody stosowane przy chromowaniu powodują powstawanie dodatkowych ilości niebezpiecznych odpadów stałych
- jego związki mają silnie utleniający charakter, przez co powinny być przechowywane oddzielnie od innych stosowanych chemikaliów
- jest rozpuszczalny w wodzie w szerokim zakresie pH, co powiększa jego toksyczność w środowisku wodnym.

Niedawne Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Komisji Europejskiej 2000/53/WE oraz 2002/95/WE, zmieniona Dyrektywą 2008/35/WE, wprowadzają ograniczenia zużycia chromu Cr(VI) w obróbce powierzchniowej, stosowanej w produkcji samochodów oraz sprzętu elektrycznego i elektronicznego.

Nikiel w postaci metalicznej i w postaci związanej wywiera niekorzystny wpływ na zdrowie ludzkie. Siarczan niklu(II) jest sklasyfikowany jako związek nowotwórczy. Aerosole zawierające sole niklu mogą powstawać podczas niklowania elektrolitycznego i

autokatalitycznego oraz podczas regeneracji i konserwacji kąpiel. Nikiel i jego sole mają działanie alergiczne w kontakcie ze skórą ludzką, w związku z czym istnieją ograniczenia w stosowaniu niklu, np. w jubilerstwie (cytowana już Dyrektywa KE 76/769/EWG zastąpiona zapisami rozporządzenia REACH).

Ołów podlega obecnie badaniom identyfikacyjnym dotyczącym ewentualnego uznania go za szczególnie niebezpieczną substancję. Również cytowane już Dyrektywy 2000/53/WE i 2002/95/WE wprowadziły ograniczenia w stosowaniu ołowiu w obróbce powierzchniowej niektórych wyrobów.

3.4.2 Cyjanki

Własna toksyczność cyjanków jest dobrze znana od dawna. Ponadto środowisko kwaśne powoduje wydzielanie gazowego cyjanowodoru z ich wodnych roztworów. Pomimo tego cyjanki są nadal stosowane w niektórych operacjach obróbki powierzchniowej metali. Cyjanki mogą tworzyć trwałe związki kompleksowe z niektórymi metalami np. z żelazem i niklem, co może powodować zarówno trudności w utlenianiu cyjanków w ściekach, jak i niepełne wytrącenie metali ze ścieków. Według zaleceń PARCOM 92/4 cyjanki powinny być zastępowane innymi związkami kompleksotwórczymi.

3.4.3 Chloran (I) i AOX

Chloran (I) sodu (dawna nazwa - podchloryn sodu) jest powszechnie stosowany w oczyszczalniach ścieków do utleniania cyjanków. Reagując z substancjami organicznymi może on tworzyć toksyczne AOX – adsorbowalne związki chloroorganiczne ([1] 1.4.4.3). Przy niskim pH ścieków chloran(I) może wydzielać gazowy chlor. Chloran(I) jest kandydatem do znalezienia się na liście substancji szczególnie niebezpiecznych.

3.4.4 Substancje powierzchniowo czynne (SPC)

SPC są szeroko stosowane w obróbce powierzchniowej metali, zwłaszcza w kąpielach do odłuszczenia. Niektóre z nich jednak tylko w niewielkim stopniu ulegają rozkładowi biologicznemu w systemach wodnych i wywierają szkodliwy wpływ na środowisko. Należą do nich oksyetylenowany nonylofenol (NPE) i nonylofenol. Dyrektywa Rady KE 2003/53/WE umieściła je na liście chemikaliów OSPAR o zakazie stosowania (od stycznia 2005) „za wyjątkiem systemów, w których ścieki z płukania są recykulowane lub spalane” ([1] 1.4.4.4).

Sulfonian perfluorooktanu (PFOS) jest stosowany jako dodatek zmniejszający napięcie powierzchniowe i zapobiegający tworzeniu się mgły wodnej przez gazy wydzielane na elektrodach w procesach galwanicznych. Jest w związku z tym stosowany w kąpielach do chromowania zapobiegając tworzeniu się aerozolu chromu Cr(VI), w alkalicznych kąpielach bezcyjankowych i w wielu innych. Jednakże, jak dowiodły badania prowadzone w Anglii oraz przez Grupę Roboczą OECD ds. chemikaliów, PFOS jest związkiem trwałym o własnościach biokumulacyjnych i toksycznych ([1] 8.2).

3.4.5 Związki kompleksotwórcze

W kąpielach technologicznych stosuje się wiele różnych związków organicznych i nieorganicznych tworzących mniej lub bardziej trwałe kompleksy z metalami. Niektóre z nich są na tyle trwałe, że nie pozwalają na pełne wytrącenie metali ze ścieków, co powoduje czasem konieczność stosowania specjalnych metod oczyszczania (zob. pkt 5.9.9). Jednym z najsilniejszych związków kompleksotwórczych jest EDTA, którego obecność może powodować przeniesienie nie wytrąconych metali poza oczyszczalnię ścieków i zanieczyszczenie nimi ścieków komunalnych i wód naturalnych. EDTA w niewielkim stopniu ulega rozkładowi biologicznemu.

3.4.6 Kwasy i alkalia

Kwasy i alkalia są chemikaliami powszechnie stosowanymi w przemyśle. Przed odprowadzeniem wymagają neutralizacji. Opary kwasów najczęściej wymagają stosowania wentylacji wyciągowej. Opary kwasu chlorowodorowego, poza szkodliwym oddziaływaniem na zdrowie ludzkie, mogą powodować korozję urządzeń instalacji. Stosowanie kwasu azotowego(V), ze względu na wydzielanie tlenków azotu NO_x przy zetknięciu z metalami, może stwarzać lokalne problemy środowiskowe i miejscowe problemy natury BHP. Jednakże większość instalacji obróbki powierzchniowej metali nie jest źródłem poważniejszych emisji NO_x ([1] 1.4.4.6).

3.4.7 Aniony różnych soli

Chlorki, siarczany(VI), fosforany(V), azotany (V) i inne aniony są powszechnie obecne w kąpielach technologicznych. Niektóre z nich ulegają częściowemu wytrąceniu podczas neutralizacji ścieków (zob. pkt 5.9.10). Obecność ich w ściekach odprowadzanych do miejskich urządzeń kanalizacyjnych na ogół nie stwarza większych problemów. Mogą jedynie powodować czasem wzrost zasolenia ścieków, a fosforany(V) i azotany(V) przy odprowadzaniu ścieków do wód powierzchniowych mogą przyczyniać się do ich eutrofizacji.

3.4.8 Rozpuszczalniki organiczne

Rozpuszczalniki organiczne są używane do mycia i odtłuszczenia powierzchni wyrobów. Dawniej stosowany do tego celu 1,1,1-trichloroetan, jako substancja niszcząca warstwę ozonową, praktycznie wyszedł z użycia. Bywają stosowane jeszcze trójchloroetylen i czterochloroetylen. Ze względu na możliwość gromadzenia się w urządzeniach kanalizacyjnych mogą stwarzać zagrożenie warunków BHP robotników zatrudnionych przy ich konserwacji oraz powodować zanieczyszczenie wód gruntowych. Używane bywają także rozpuszczalniki typu węglowodorów niechlorowanych, jednakże ich niekorzystny wpływ na środowisko jest mniejszy.

Rozpuszczalniki organiczne stosowane w tej branży stanowią problem BHP oraz mogą być przyczyną emisji LZO do powietrza i zanieczyszczenia wód. Jednakże emisja zanieczyszczeń lotnych, a szczególnie emisja rozpuszczalników organicznych nie stanowią w tej branży poważniejszego problemu środowiskowego (zob. pkt 4.5.3).

3.4.9 Pyły

Pyły powstają głównie w operacjach mechanicznego przygotowania powierzchni metalowych, jak szlifowanie i polerowanie, obróbka strumieniowo-ścierna itp. Stanowią one zwykle mieszaninę cząstek materiału ściernego i materiału obrabianej powierzchni wraz z usuwanymi z niej zanieczyszczeniami. Pyły stanowią źródło emisji do powietrza. Mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie i bezpieczeństwo pracy, a w przypadku przedostania się do środowiska, ujemny wpływ na środowisko naturalne. Gromadzone w urządzeniach odpylających zanieczyszczenia wymagają unieszkodliwienia jako odpady. Mogą stanowić odpady niebezpieczne, zwłaszcza gdy ich źródłem jest obróbka metali nieżelaznych.

3.4.10 Odpady

Większość odpadów powstających w wyniku procesów technologicznych z dużym prawdopodobieństwem można zaklasyfikować jako odpady niebezpieczne. Odpady ciekłe mogą stanowić wymieniane okresowo zużyte roztwory technologiczne, w tym kąpiele, które nie są unieszkodliwiane, oczyszczane i odprowadzone razem ze ściekami oraz niektóre inne stężone roztwory. Odpady stałe to przede wszystkim częściowo uwodniony osad pochodzący z neutralizacji ścieków i obróbki roztworów procesowych, zawierający wytrącone metale. W zależności od rodzaju i wielkości instalacji średnie ilości powstających odpadów mogą wynosić dla poszczególnych instalacji od kilku do kilkudziesięciu ton na rok, przy ilości

średniej rzędu kilkunastu ton/rok. Zarówno z odpadów ciekłych, jak i stałych mogą być odzyskiwane wartościowe metale ([1] 1.4.4.10).

Z innych powstających odpadów można wymienić zużyte opakowania, zużyte chemikalia, uszkodzone zawieszki itp.

3.5 Inne emisje

3.5.1 Hałas

Obróbka powierzchniowa metali nie jest branżą o dużej emisji hałasu. Tym niemniej niektóre pojedyncze operacje mogą być źródłem dość znacznego hałasu. Na przykład przeładunek drobnych części do obróbki galwanicznej podczas ich dostawy oraz załadunek części do bębnow i następne opróżnianie bębnow po obróbce, mogą okresowo powodować krótkotrwały hałas. Ciągły poziom hałasu może pochodzić z operacji szlifiersko-polerskich, obróbki strumieniowo-ściernej, bębnowania i innych operacji mechanicznego przygotowania powierzchni. Te źródła hałasu mają wpływ na warunki BHP przy obsłudze instalacji. Natomiast urządzenia wyciągowe i wentylatory pracujące przy dużych prędkościach obrotowych mogą pogarszać warunki ochrony środowiska na zewnątrz budynku.

3.5.2 Zapach

Również zapach nie stanowi istotnego elementu zanieczyszczenia środowiska w tej branży. Jest on zwykle związany z prowadzeniem niektórych operacji, którym towarzyszy wydzielanie substancji lotnych, jak np. oparów kwaśnych przy usuwaniu wadliwych powłok i trawieniu metali, czy przygotowywaniu roztworów disiarczanu(IV) sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ do redukcji chromu Cr(VI) w ściekach. Wpływ zapachu na otoczenie zależy od rodzaju procesów prowadzonych w instalacji, od istniejącego systemu wyciągowego (np. wysokości emitora) i od odległości instalacji od zabudowań.

4 Zużywane surowce i charakterystyka emisji do poszczególnych komponentów środowiska

4.1 Uwagi ogólne

Główne czynniki mające wpływ na zużycie surowców i wielkość emisji zanieczyszczeń są następujące:

- materiał podłoża (np. stal, metale nieżelazne, tworzywa)
- rodzaj wyrobów (drobne części, blachy, rury, części złożone)
- sposób obróbki (na zawieszkach, w bębnach)
- technologia odłuszczenia (wodne, alkaliczne, kwaśne)
- technologia trawienia (rodzaj kwasu)
- rodzaj pokrycia (np. miedź, nikiel, chrom, cynk, stopy i in.)
- rodzaj kąpieli (elektrolityczne, chemiczne)
- obróbka końcowa (rodzaj chromianowania, inne systemy)
- technologia płukania i bezpośredniego odzysku kąpieli
- technologia oczyszczania ścieków i emisji do powietrza.

Zużycie energii, wody oraz materiałów i chemikaliów jest stosunkowo łatwe do obliczenia w odniesieniu do wielkości produkcji instalacji tj. w przeliczeniu na wielkość obrabianej powierzchni wyrażonej w metrach kwadratowych. Można w ten sposób uzyskać pewne wskaźnikowe wartości odniesienia (tzw. benchmarks) bardzo przydatne dla celów porównawczych i do właściwego nadzoru nad prawidłowym działaniem instalacji (zob. pkt

5.1.5). Pomimo, że poszczególne instalacje zawsze różnią się między sobą, to obliczone wartości wskaźnikowe mogą być z pewnym przybliżeniem używane do porównywania zużycia energii i wody w różnych instalacjach o podobnym profilu produkcji. Także wartości odniesienia stanowią istotną pomoc w zarządzaniu instalacją i kierowaniu jej pracą.

Jeśli chodzi o emisje zanieczyszczeń, to odniesienie ich do wielkości produkcji instalacji jest bardzo utrudnione. Jednakże również i w tym przypadku można uzyskać pewne dane porównawcze ułatwiające ocenę skuteczności działania instalacji w zakresie ochrony środowiska.

4.2 Zużycie energii

Zużycie energii elektrycznej i innych czynników energetycznych omówiono krótko w pkt 3.3.

Dla przykładu podano poniżej procentowe zużycie energii w typowej galwanizerni usługowej prowadzącej cynkowanie elektrolityczne w kąpielu kwaśnej ([1] 2.12.1):

- zasilanie wanien procesowych 20 - 40%
- ogrzewanie kąpeli technologicznych 20 - 40%
- chłodzenie kąpeli do cynkowania 0 - 17%
- zasilanie wentylacji wyciągowej 5 - 13%
- zasilanie silników, suszenie, ogrzewanie i oświetlenie pomieszczeń 13 - 40%.

Zużycie energii elektrycznej do zasilania wanien procesowych w przeliczeniu na m² pokrywanej powierzchni może być różne dla poszczególnych kąpeli technologicznych w zależności od ich wydajności prądowej.

Zużycie energii do innych celów, jej straty i możliwości zapobiegania tym stratom podano w pkt 5.8.

Duże straty energetyczne występują przy ogrzewaniu kąpeli technologicznych. W Tabelicy I.2 (Załącznik I) podano straty energii z powierzchni ogrzewanych roztworów wyrażone w W/m² [35]. Jak widać straty te są znaczne, zwłaszcza w przypadku jednoczesnego stosowania wentylacji wyciągowej i mieszania roztworów sprężonym powietrzem.

Pewna ilość energii elektrycznej jest zużywana do zasilania urządzeń pomocniczych w celu wentylowania pomieszczeń pracowniczych i magazynowych.

4.3 Zużycie wody

Zaopatrzenie w wodę i jej jakość jest parametrem krytycznym w tej branży. Ogromne ilości wody mogą być zużywane do chłodzenia jak i do płukania pomiędzy procesami technologicznymi w celu zapobiegania przenoszeniu zanieczyszczenia do następnego procesu, aby uniknąć zepsucia kąpeli lub wyrobu. Z czterech głównych zastosowań wody w instalacjach obróbki powierzchniowej metali (zob. pkt 3.2) największe jej ilości są zużywane do płukania.

Ilość wody zużywanej do płukania zależy od wielu czynników, z których główne to rodzaj i wielkość produkcji, zastosowana technologia płukania, wymagane rozcieńczenie, tj. wymagane kryterium płukania oraz stężenie i objętość kąpeli wnoszonej do płuczek na powierzchni pokrywanych wyrobów ([2] 23.1.3). Zapotrzebowanie wody do płukania dla danej instalacji można obliczyć z odpowiednich wzorów odnoszących się do tzw. płukania doskonałego lub rzeczywistego ([2] 23.1.5). Sposób ten bywa jednak dość skomplikowany i pracochłonny.

Ilość wody zużywanej do płukania w obiegach otwartych (tj. bez recyrkulacji) może być z pewnym przybliżeniem określana na podstawie ilości ścieków poddawanych oczyszczaniu.

Dla celów porównawczych podać można następujące wskaźniki zużycia wody do płukania:

- w procesie nakładania powłok Cu-Ni-Cr przy zastosowaniu tradycyjnej technologii płukania – poniżej 100 l/m² końcowego produktu. Ilość ta może być zmniejszona do 50 l/m² i poniżej przy zastosowaniu specjalnych, bardziej skutecznych i ekonomicznych metod płukania ([2] 24.1.1)
- ilość oczyszczanych ścieków zawierających mniej niż 0,1% zużywanych metali – 50 l/m² obrabianej powierzchni ([1] 3.2.2)
- ogólnobranżowy wskaźnik zużycia wody – ok. 40 l/m² ([1] 3.2.2)
- normatyw francuski – 8 l/m² dla pojedynczej operacji płukania, co oznacza zużycie 40 l/m² przy 5 operacjach płukania (przy czym operacja płukania oznacza tu płukanie wykonywane po każdej kąpeli technologicznej, a nie liczbę zastosowanych płuczek) [36].

4.4 Zużycie materiałów i chemikaliów

Dotyczy to surowców zużywanych w procesach technologicznych (anody, sole nieorganiczne, kwasy, alkalia, dodatki blaskotwórcze, chemikalia używane do oczyszczania ścieków itd.). Straty ich następują głównie przez wynoszenie kąpeli do płuczek oraz przez konserwację i regenerację kąpeli (np. filtrację).

Podawane przez źródła niemieckie praktyczne straty cynku przy cynkowaniu galwanicznym określone w czterech różnych instalacjach przedstawione są w Tablicy I.3 (Załącznik I) ([1] Tabl. 3.7).

Wskaźnikową skuteczność wykorzystania materiałów w głównych procesach galwanotechnicznych podano poniżej ([1] Tabl. 3.9) [35]:

- | | |
|---|---------|
| • cynkowanie (wszystkie procesy) | 70-90 % |
| • cynkowanie (pokrywanie ciągle w zwojach) | 95 % |
| • niklowanie (bez odzysku) | 80-85 % |
| • niklowanie (zamknięty obieg) | 95 % |
| • niklowanie autokatalityczne (nie wliczając zużytych kąpeli) | 95 % |
| • miedziowanie (cyjankowe) | 80-95% |
| • cynowanie i nakładanie stopów cyny | 95 % |
| • chromowanie (bez odzysku) | 15 % |
| • chromowanie (zamknięty obieg) | 95 % |
| • nakładanie metali szlachetnych | 98 % |
| • kadmowanie | 99 % |
| • fosforanowanie | 90 % |
| • anodowanie | 90 % |

Jak widać wysoka skuteczność wykorzystania materiałów osiągnięta zawsze w przypadkach drogich materiałów (metale szlachetne) i wysokich wymagań środowiskowych (kadm). Zastosowanie zamkniętych obiegów materiałowych umożliwia osiągnięcie tego celu w innych przypadkach (nikiel i chrom).

Podawane wskaźniki zużycia kwasów do trawienia i chemikaliów do odtłuszczenia metali w poszczególnych instalacjach różnią się od siebie bardzo znacznie. W dużym stopniu zależą od stopnia zanieczyszczenia powierzchni, na co operator instalacji nie zawsze ma wpływ. ([1] 3.2.3.1; Tabl.3.2; Tabl.3.3).

4.5 Emisje zanieczyszczeń

4.5.1 Ścieki

Do ścieków trafiają w mniejszych lub większych ilościach niemal wszystkie składniki roztworów technologicznych. Tak więc ścieki stanowią główne źródło emisji zanieczyszczeń w obróbce powierzchniowej metali. Ilość powstających ścieków zależy od ilości zużywanej wody (zob. pkt 4.3).

W Tabelicy I.4 (Załącznik I) podano charakterystykę jakościową ścieków z obróbki powierzchniowej metali.

W Tabelicy I.5 (Załącznik I) przedstawione są dopuszczalne wartości głównych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych oraz do miejskich urządzeń kanalizacyjnych według obowiązujących w Polsce przepisów prawnych. W tabelicy tej podano również średnie zakresy stężeń tych zanieczyszczeń w ściekach surowych przed obróbką.

Dla porównania w Tabelicy I.6 (Załącznik I) podano dopuszczalne stężenia głównych zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód obowiązujące w niektórych krajach europejskich ([1] Tabl. 8.2), [35], [37-38]. Należy przy tym zaznaczyć, że w krajach tych ścieki z obróbki powierzchniowej metali w większości przypadków odprowadzane są do lokalnych sieci kanalizacyjnych ścieków komunalnych. Na przykład w Niemczech aż 94% zakładów obróbki powierzchniowej metali stosuje taki system odprowadzania ścieków, co jest możliwe dzięki wodooszczędnemu, odzyskowemu systemowi płukania i wielostopniowemu oczyszczaniu ścieków na terenie zakładu ([1] 3.3.1).

W Tabelicy I.7 (Załącznik I) podano stężenia głównych zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach, jakie mogą być osiągnięte przy stosowaniu zasad minimalizacji zanieczyszczeń oraz technologii oczyszczania ścieków opisanych w pkt 5 niniejszego opracowania ([1] Tabl.3.20), [37-38]. Dane te mogą być traktowane jako wskaźnikowe wartości odniesienia przy analizie wielkości emisji do wód. Mogą być pomocne przy ustalaniu stężeń granicznych w ściekach odprowadzanych z poszczególnych instalacji. Należy jednak pamiętać o dostępnych w kraju technologiach, ograniczeniach ekonomicznych i uwarunkowaniach lokalnych.

Dodatkowo w Tabelicy I.8 (Załącznik I) przedstawiono wyniki pomiarów rzeczywistych stężeń głównych metali w ściekach odprowadzanych z kilku instalacji referencyjnych w Niemczech ([1] 8.5). Należy zauważyć, że w większości przypadków wyniki oznaczeń wykonywane przez zakład były niższe od wyników pomiarów okresowych wykonywanych przez zewnętrzne organa kontrolne.

4.5.2 Odpady

Główny odpad stanowi osad poneutralizacyjny powstający podczas neutralizacji ścieków i zawierający wytrącone ze ścieków metale, najczęściej w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków (zob. pkt 5.10). Osad ten jest zwykle odwadniany do 60-80% zawartości wody.

Określenie ilości powstającego osadu poneutralizacyjnego jest trudne i może być dokonane jedynie w sposób przybliżony, np. na podstawie ilości metali zużywanych do nakładania powłok ochronno-dekoracyjnych. I tak np. w Niemczech przy 20.000 t/rok zużywanych metali, ich straty przez wynoszenie ocenić można na 4.000 t/rok (20%). Przy założeniu 70% uwodnienia osadu, stosunek wagowy metalu do osadu wytrąconego w postaci wodorotlenków metali wynosi w przybliżeniu 1:10, co oznacza ilość osadu rzędu 40.000 t/rok. Po uwzględnieniu osadu z wytrącania metali pochodzących z operacji przygotowawczych (głównie z trawienia), całkowita ilość osadu poneutralizacyjnego z obróbki powierzchniowej metali w Niemczech ocenia się na 70.000-80.000 t/rok. 30% tej

ilości jest wykorzystywane jako surowiec wtórny w przemyśle metali nieżelaznych. Pozostałe osady są kierowane na składowiska odpadów niebezpiecznych.

W Polsce z powodu braku bliższych danych wytwarzana ilość osadu może być oceniona jedynie bardzo orientacyjnie na ok. 20.000 t/rok. Wykorzystanie hutnicze oraz do produkcji cementu i elementów budowlanych dotyczy tylko niewielkich ilości tych osadów. Reszta jest gromadzona na składowiskach różnego rodzaju ([2] 25.11.3).

W zależności od rodzaju stosowanych procesów technologicznych skład osadu poneutralizacyjnego może być bardzo różny, a zawartość w nim poszczególnych metali może wahać się od kilku do kilkuset gramów na kilogram suchej masy osadu. W Tablicy I.9 (Załącznik I) podano przykłady zawartości metali w próbkach różnych osadów pochodzących z neutralizacji ścieków w kilkunastu galwanizerniach krajowych ([2] 25.11.2) i niemieckich ([1] 8.5). W Załączniku II do niniejszego opracowania znajdują się również dane na ten temat pochodzące z 4 galwanizerni duńskich.

4.5.3 Zanieczyszczenia lotne

Emisja zanieczyszczeń lotnych nie stanowi w tej branży poważniejszego problemu środowiskowego. Jednakże niektóre emitowane substancje mogą niekiedy stanowić lokalne zagrożenie (np. emisja tlenków azotu NO_x w obszarach miejskich).

Jak wynika z przeglądu stosowanych technologii (pkt 2) różnorodność emitowanych substancji chemicznych może być bardzo znaczna. Tablica I.10 (Załącznik I) zawiera dane jakościowe emisji do powietrza w głównych procesach obróbki powierzchniowej metali.

W Tablicy I.11 (Załącznik I) zebrano natomiast wyniki niektórych pomiarów emisji chlorowodoru (HCl), tlenków azotu (N_2O_5), cyjanowodoru (HCN), związków chromu (CrO_3) i metali (Zn, Cd) w kilku krajowych galwanizerniach ([2] Tabl. 26.1-26.4).

W Tablicy I.12 (Załącznik I) przedstawiono zakresy stężeń niektórych zanieczyszczeń lotnych emitowanych do powietrza możliwych do osiągnięcia przy zastosowaniu potencjalnych technik BAT ([1] 5.1.10 Tabl.5.4). Dane te mogą służyć jako porównawcze wartości odniesienia przy analizie wielkości emisji do powietrza w poszczególnych instalacjach. Podano również techniki stosowane w celu ograniczania emisji i spełnienia wymagań środowiskowych.

4.5.4 Hałas

Jak już podkreślano w omawianej branży nie występują poważniejsze emisje hałasu (zob. pkt 3.5.1). Problem hałasu na stanowiskach pracy wewnątrz instalacji jest regulowany przepisami BHP. Uciążliwość emisji hałasu na zewnątrz instalacji zależy od jej lokalizacji, bliskości zabudowy mieszkalnej i innych czynników (strefy specjalnie chronione itp.).

Poziom hałasu jest zwykle oceniany jako ciągły i krótkotrwały poziom szczytowy i porównywany z poziomem hałasu lokalnego tła. Według przepisów francuskich dopuszczalny poziom hałasu emitowanego na zewnątrz instalacji wnosi od 3 do 6 dB(A) ponad poziom lokalny ([1] 3.3.4).

5 Najważniejsze sposoby zapobiegania i ograniczania oddziaływania instalacji na środowisko – technologie stanowiące podstawę BAT

5.1 Techniki zarządzania środowiskiem

5.1.1 Uwagi wstępne

Dla instalacji IPPC Systemy Zarządzania Środowiskowego (Environmental Management System = EMS) stanowią narzędzie ułatwiające odpowiednie utrzymanie, eksploatację i

likwidację instalacji. Stosowanie strategii czystszej produkcji już na etapie projektowania instalacji pozwala na minimalizację jej oddziaływania na środowisko we wszystkich jego komponentach w czasie eksploatacji.

W krajach UE system ten może być wprowadzony na drodze dobrowolnego wdrożenia normy EN ISO 14001:2004 lub schematu EMAS. Jednakże również nie sformalizowane systemy mogą być równie skuteczne dla prowadzenia wymaganego nadzoru i bezpiecznej eksploatacji instalacji, jeżeli tylko zostały odpowiednio opracowane i wdrożone.

5.1.2 Główne elementy systemów zarządzania środowiskowego

Główne elementy tych systemów to:

- struktura
- dokumentacja
- procedury (w tym sposoby komunikowania)

Podstawy Systemów to:

- zobowiązanie do ciągłego doskonalenia
- zobowiązanie do zapobiegania zanieczyszczeniom
- zobowiązanie do działania zgodnie z prawem

Główne wymagania normy ISO 14001 odnośnie Systemów Zarządzania Środowiskowego:

- zaangażowanie kierownictwa w zarządzanie środowiskowe
- zdefiniowanie przyjętej polityki środowiskowej
- planowanie pro-środowiskowe, na które składa się:
 - zidentyfikowanie aspektów środowiskowych i wpływów środowiskowych oraz określenie ich priorytetów
 - określenie wymagań prawnych i innych dotyczących działalności, wyrobów i usług
 - ustanowienie celów i zadań środowiskowych i przydzielenie odpowiedzialności
- wdrażanie systemu EMS, a w tym:
 - określenie, udokumentowanie i zakomunikowanie zadań, odpowiedzialności i uprawnień
 - zapewnienie niezbędnych środków wdrażania i nadzorowania wdrożeń
 - ustanowienie pełnomocnika – członka kierownictwa o odpowiednich uprawnieniach do ustalenia, wdrożenia i utrzymania wymagań EMS
- prowadzenie szkoleń pracowników
- określenie i stosowanie procedur i procesów zapewniających zewnętrzne i wewnętrzne komunikowanie się
- tworzenie dokumentacji EMS i mechanizmów nadzoru nad nią
- określenie procedur sterowania operacyjnego
- określenie i stosowanie procedur gotowości w przypadku awarii i wypadków
- utrzymywanie i ciągłe doskonalenie systemu, w tym monitorowanie, identyfikowanie i dysponowanie zapisami środowiskowymi, postępowanie w razie wystąpienia niezgodności, procedury i programy auditów EMS
- okresowe przeglądy EMS przez kierownictwo.

Systemy EMS według norm ISO 14 000 podlegają certyfikacji przez niezależną instytucję certyfikującą. Chociaż nie jest to konieczne, posiadanie certyfikatu ma jednak duże znaczenie marketingowe. Koncepcja EMS zakłada ciągle zmniejszanie oddziaływań środowiskowych i doskonalenie systemu.

Trzeba pamiętać, że EMS odnosi się do zakładu jako organizacji, a nie odnosi się do bezpośredniego oddziaływania wyrobu czy usługi na środowisko, podczas gdy przedmiotem zainteresowania IPPC jest instalacja i jej oddziaływanie. Jednakże te dwa podejścia

uzupełniają się wzajemnie. Koncepcja EMS obejmuje nie tylko technologie, ale również sposób posługiwania się nią, co ściśle wiąże się z zarządzaniem i organizacją w zakładzie pracy, podczas gdy określenie i wykorzystanie Najlepszej Dostępnej Techniki (BAT) służy osiągnięciu celów i zadań środowiskowych.

W odniesieniu do zintegrowanego zapobiegania i ograniczania zanieczyszczeń (IPPC), system zarządzania środowiskowego wspomaga utrzymanie wysokiego poziomu ochrony środowiska, ułatwia identyfikowanie i przestrzeganie wymagań prawnych oraz zapewnia efektywne monitorowanie, zarówno w odniesieniu do poziomu ochrony środowiska, jak i wymagań prawnych. Ponadto dokumentacja systemu umożliwi obiektywne przedstawienie poziomu oddziaływań instalacji - podczas negocjacji w sprawie udzielenia pozwolenia zintegrowanego, a także ułatwi przygotowanie wniosku o udzielenie tego pozwolenia.

5.1.3 Minimalizacja ryzyka

Niektóre specyficzne kwestie związane z minimalizacją ryzyka zanieczyszczenia środowiska i wynikające z realizacji zadań określonych w skutek działania EMS dotyczą m.in. ([1] 4.1.1.1):

- instalowania zaworów odcinających na wszystkich rurociągach
- stałej kontroli szczelności wszystkich urządzeń zbiornikowych i rurociągów
- stosowania urządzeń alarmowych we wszystkich zbiornikach i wannach, które grożą przepełnieniem
- zabezpieczenia przed użyciem niewłaściwych chemikaliów
- identyfikacji substancji szczególnie niebezpiecznych
- ustalenia uprzedniego przeznaczenia terenu i budynków zajmowanych przez instalację
- przechowywania substancji do uzupełniania kąpieli procesowych w miejscach wyznaczonych, w ilościach określonych (jedno opakowanie lub ilość niezbędna na jedną zmianę lub dobę).

5.1.4 Minimalizacja liczby braków

Zastosowanie i rozpowszechnienie wśród pracowników zasad systemu zarządzania jakością (np. wg normy EN ISO 9001:1999) przyczynia się do zmniejszenia liczby braków, co prowadzi do uzyskania wielu pozytywnych efektów środowiskowych, jak oszczędności surowców, zmniejszenie ilości ścieków i odpadów, ograniczenie stosowania operacji usuwania wadliwych powłok itp. ([1] 4.1.2).

5.1.5 Optymalizacja działania instalacji

W celu optymalizacji działania instalacji oraz oceny jej skuteczności środowiskowej i ekonomicznej można obliczać wartości wskaźnikowe ("benchmarks") tej skuteczności, przynajmniej w tych obszarach, w których istnieją dane do takiego obliczenia. ([1] 4.1.3). Główne obszary do obliczenia wartości wskaźnikowych to:

- zużycie energii
- zużycie wody
- zużycie surowców

Wartości wskaźnikowe powinny być podawane w przeliczeniu na jednostkę obrabianej powierzchni (zob. pkt 4). Dane pochodzące z rutynowej kontroli zużycia energii, wody i surowców w instalacji powinny być okresowo porównywane z tymi wartościami wskaźnikowymi. Ewentualne odchylenia od wartości wskaźnikowych powinny być na bieżąco analizowane i korygowane. Jeżeli nie są korygowane, decyzję o nie podejmowaniu działań należy uzasadnić rozwiązaniem BAT dla tej instalacji.

Szczegółowy zakres tych wskaźników, częstotliwość ich kontroli itp. powinny być dostosowane do wielkości instalacji i znaczenia kontrolowanych parametrów.

5.2 Projektowanie i budowa nowych instalacji oraz ich eksploatacja

5.2.1 Niektóre zasady ogólne

Linie technologiczne powinny być tak zaprojektowane by zapobiegać niekontrolowanej emisji zanieczyszczeń do środowiska. Jest więc konieczne ([1] 4.2.1):

- zidentyfikowanie źródeł zanieczyszczenia
- odpowiednie zwymiarowanie linii oraz wanien procesowych i innych urządzeń zbiornikowych
- dobór odpowiednich materiałów do uszczelnienia posadzki, zapewnienie spadków poziomu posadzki w obszarach wydzielonych przegrodami w kierunku kratek ściekowych prowadzących do oczyszczalni ścieków
- umieszczenie wanien procesowych z roztworami o szczególnym zagrożeniu dla środowiska w szczelnych misach bezodpływowych zapobiegających negatywnym skutkom mieszania się roztworów w przypadku awarii wanien, przecieków itp. np. roztworów kwaśnych i cyjankowych
- dokonanie właściwego rozdziału ścieków z linii, ułatwiającego ich neutralizację, zwiększającego efekt oczyszczania i ułatwiającego minimalizację zużycia reagentów
- przechowywanie szczególnie niebezpiecznych roztworów w zbiornikach o podwójnych ściankach lub umieszczanie zbiorników w szczelnych misach bezodpływowych
- stworzenie systemu alarmowego identyfikacji przecieków, kontroli i planu postępowania w przypadkach awarii i nagłych wypadków
- stosowanie pojemników (tac) do zbierania awaryjnych przecieków oleju z systemów hydraulicznych instalacji
- wykonanie izolacji termicznej wanien procesowych i zainstalowanie pokryw, co ograniczy parowanie kąpieli oraz zużycie energii w procesie
- przewidzenie w projekcie zbiorników lub wanien zapasowych, które będą wykorzystywane do przepompowania kąpieli podczas ich regeneracji lub awarii wanny procesowej.

5.2.2 Magazynowanie i składowanie materiałów

Poza przestrzeganiem ogólnych przepisów dotyczących składowania niebezpiecznych substancji należy mieć na uwadze takie zalecenia jak ([1] 4.2.2):

- oddzielne przechowywanie soli cyjankowych i silnych kwasów
- oddzielne przechowywanie palnych i utleniających materiałów chemicznych
- oddzielne przechowywanie materiałów chemicznych stałych i płynnych
- przechowywanie substancji samozapalnych na wilgotno w suchych warunkach i oddzielnie od substancji utleniających
- zabezpieczenie przed rozlewaniem i wyciekami substancji chemicznych
- zabezpieczenie przed uszkodzeniem mechanicznym i korozyjnym pojemników magazynowych, instalacji przesyłowych i kontrolnych
- unikanie przelewania substancji ciekłych, odsypywania preparatów stałych w miejscach składowania (w przypadku stosowania dużych ilości substancji chemicznych ciekłych zaleca się wykonanie instalacji doprowadzających z miejsc magazynowych do miejsca stosowania).

5.2.3 Hermetyzacja

W nowo budowanych instalacjach lub liniach produkcyjnych, w których występują emisje szczególnie niebezpiecznych i toksycznych oparów, mogą być hermetyzowane poszczególne procesy lub całe linie ([1] 4.2.3).

5.2.4 Wstępne uwagi eksploatacyjne

Należy zapobiegać możliwości uszkodzenia i degradacji wyrobów przed obróbką powierzchniową i po jej wykonaniu. Można to osiągnąć przez ([1] 4.3.1):

- skrócenie czasu składowania wyrobów między ich wytworzeniem i obróbką powierzchniową oraz między obróbką powierzchniową i wysyłką wyrobów
- zapewnienie odpowiednich warunków składowania wyrobów przez odpowiednio kontrolowaną wilgotność, temperaturę i pH atmosfery pomieszczenia składowania
- stosowanie odpowiednich środków ochrony czasowej, w tym odpowiednich opakowań do składowania.

W zakresie konstrukcji zawieszek i bębnow galwanizerskich należy przestrzegać następujących zasad ([1] 4.3.3):

- zapewnienie odpowiedniego stosunku prąd/pokrywana powierzchnia w procesie elektrolitycznym
- zapewnienie minimalizacji strat roztworów przez wynoszenie (zob. pkt 5.5.4)
- zabezpieczenie przed stratą wyrobów przez “utopienie” w kąpeli lub płuczce.

5.3 Modyfikacja procesów technologicznych

5.3.1 Uwagi wstępne

Stosowanie zamienników tradycyjnych procesów technologicznych stanowi realną alternatywę w obróbce powierzchniowej metali jedynie gdy:

- skuteczność procesu i jakość uzyskanego produktu są co najmniej takie same jak przy istniejącym procesie
- stosowanie zamiennika prowadzi do obniżenia ilości i toksyczności ścieków, lub do zmniejszenia emisji do powietrza, lub zmniejszenia ilości powstających odpadów stałych, lub obniżenia energochłonności procesu itp.
- koszt wprowadzenia zamiennika jest ekonomicznie do zaakceptowania.

Ponieważ istnieją jeszcze inne bariery zarówno techniczne, jak i ekonomiczne, to zastosowanie odpowiedniego zamiennika nie jest prostym zadaniem.

Zamienniki mogą być trzech rodzajów:

- bezpośrednie zamienniki jednej substancji przez drugą mniej toksyczną, jak np. pochodne kwasu glukonowego jako substytut EDTA, silnego związku kompleksotwórczego
- zamienniki przez inne kąpiele galwaniczne, jak np. słabo kwaśna kąpiel do cynkowania jako substytut kąpeli cyjankowej
- zamiana na inny proces, np. naporowywanie próżniowe (PVD) jako substytut chromowania technicznego.

5.3.2 Zamienniki cyjanków

Cyjanki są szeroko stosowane w różnych procesach galwanicznych, jak np. cynkowanie, miedziowanie, kadmowanie, srebrzenie, złocenie itp. Pomimo, że cyjanki są stosunkowo łatwe do usunięcia ze ścieków i nie ma żadnych przepisów europejskich limitujących ich użycie, to istnieje tendencja do eliminowania lub ograniczania ich stosowania w galwanotechnice, głównie ze względów natury BHP. Wyeliminowanie cyjanków zmniejsza bowiem zagrożenie zdrowia i ryzyko wypadkowe. Ponadto podczas powszechnie stosowanego procesu oczyszczania ścieków przez utlenianie cyjanków chloranem(I) sodu (tj. podchlorynem sodu NaOCl), przy nieumiejętnym prowadzeniu procesu, mogą powstawać toksyczne AOX (adsorbowalne związki chloroorganiczne).

Przy niedokładnym rozdziale ścieków lub/i przy stosowaniu do płukania wody zażelazonej, obecność żelaza i niklu w ściekach cyjankowych może powodować powstawanie trwałych anionów kompleksowych tych metali z cyjankami, które nie ulegają utlenieniu podczas normalnie stosowanego procesu oczyszczania ścieków cyjankowych przez alkaliczne chlorowanie. Nie bez znaczenia jest również fakt publicznego negatywnego postrzegania zakładu stosującego w swej produkcji cyjanki.

Typowym przykładem ograniczania zużycia cyjanków są często stosowane procesy transformacji wysoko- i średniocyjankowych kąpiele do cynkowania zmierzające do stopniowej zamiany ich na kąpiele niskocyjankowe, a następnie bezcyjankowe. Niegdyś częste używanie cyjanków w kąpielach do odtłuszczenia zostało praktycznie całkowicie wyeliminowane i zastąpione przez alkaliczne kąpiele bezcyjankowe. Również większość cyjankowych kąpiele do nakładania powłok może być zastępowana przez odpowiednie kąpiele bezcyjankowe. Jedynie dla mosiądzowania, brązowania i często do srebrzenia brak jest praktycznych i ekonomicznie uzasadnionych zamienników kąpiele cyjankowych.

5.3.3 Zamienniki kadmu

Ze względu na toksyczność kadmu ([1] 8.1) już wiele lat temu w większości uprzemysłowionych krajów świata został on praktycznie wyeliminowany z użycia przemysłowego. W galwanizerniach kadmowanie jest z powodzeniem zastępowane cynkowaniem lub nakładaniem powłok stopowych cynku, z których główne zastosowanie znalazły powłoki Zn-Ni, Zn-Fe i Zn-Co. Są one szczególnie chętnie stosowane w przemyśle samochodowym z dużymi szansami na zastąpienie powłok kadmowych w przemyśle lotniczym i kosmicznym.

5.3.4 Zamienniki chromu Cr(VI)

Główne zastosowanie chromu Cr(VI) w galwanotechnice to:

- chromowanie dekoracyjne
- chromowanie techniczne
- anodowanie aluminium w kwasie chromowym
- chromianowanie cynku, aluminium i innych metali

Związki chromu Cr(VI) są toksyczne i kancerogenne ([1] 8.1).

Chromowanie dekoracyjne i techniczne

Zmniejszenie zużycia chromu Cr(VI) w procesach chromowania dekoracyjnego osiąga się przez obniżenie jego stężenia w elektrolitach do chromowania. Znane są i stosowane kąpiele o stężeniu Cr(VI) obniżonym do 80-150 g/l ([1] 2.5.3; [2] 7.4.1). Znane są również kąpiele pracujące w obniżonych temperaturach, nawet do 18°C ([1] 4.9.8.2). Efekty ekonomiczne i efekty dotyczące ochrony środowiska wynikające ze stosowania takich kąpiele są bardzo znaczne.

Coraz częstsze zastosowanie znajduje chromowanie w roztworach chromu Cr(III). Ogranicza się ono jednak do chromowania dekoracyjnego i nie dotyczy chromowania technicznego. Stężenia stosowanych tu kąpiele są wielokrotnie niższe od stężenia konwencjonalnych kąpiele do chromowania (zob. pkt 2.9.2), a ich wydajność prądowa jest wyższa. Odporność korozyjna takich powłok jest jednak niższa. Najważniejsze efekty wynikające ze stosowania tego procesu to:

- znaczne zmniejszenie zagrożenia zdrowia i poprawa warunków BHP obsługi instalacji i oczyszczalni ścieków
- 30% oszczędność zużycia energii
- uproszczenie oczyszczania ścieków i zmniejszenie jego kosztu
- uproszczenie ochrony powietrza przed zanieczyszczeniem i jej kosztu

- zmniejszenie ilości powstającego osadu poneutralizacyjnego i związanych z tym kosztów.

Zagadnienie stosowania chromowania w kąpielach opartych na związkach chromu Cr(III) jako zamiennika kąpeli zawierających chrom Cr(VI) jest jednym z najbardziej aktualnych tematów współczesnej galwanotechniki. Prowadzone są intensywne prace nad kąpielami tego typu i nad rozpowszechnieniem ich stosowania ([1] 4.9.8.3; [2] 7.4.6). Zagadnienie to było również tematem szczegółowych dyskusji na forum Technicznej Grupy Roboczej Europejskiego Biura IPPC w Sewilli. W materiałach tych zawarte jest szczegółowe porównanie wad i zalet procesu chromowania w kąpielach zawierających chrom Cr(III) w porównaniu z chromowaniem w tradycyjnych kąpielach opartych na chromie Cr(VI) ([1] 8.10).

Istnieje również cały szereg możliwych zamienników powłok chromowych przez inne bezchromowe galwaniczne powłoki stopowe oraz powłoki nakładane innymi metodami ([1] 4.9.9 i Tabl. 4.11] , jak np.:

- elektrolityczne powłoki ze stopów niklu: Ni-W-B; Ni-W-SiC; Ni-W-Co; Ni-Fe-Co; Sn-Ni
- inne elektrolityczne powłoki stopowe: Sn-Co; Co-P
- powłoki bezprądowe: Ni-W; Ni-B; Ni-P kompozytowe Ni-diaament i Ni-PTFE
- powłoki nakładane innymi metodami: przez płomieniowe natryskiwanie naddźwiękowe HVOF, natryskiwanie plazmowe węglikiem tytanu, naparowanie próżniowe CVD i PVD, implantację jonową, obróbkę laserową itp.

Chromianowe i bezchromianowe powłoki konwersyjne

Powszechnie i od dawna stosowanymi zamiennikami tradycyjnych powłok chromianowych są powłoki bezchromianowe oparte na chromie Cr(III) (zob. pkt 2.15.2). Pomimo, że nowoczesne kąpiele tego typu pozwalają na uzyskiwanie powłok o odporności korozyjnej dorównującej typowym powłokom chromianowym, to jednak nie umożliwiają uzyskania niektórych barw i nie są zdolne do zastąpienia brązowych, oliwkowych i czarnych powłok chromianowych ([1] 4.9.10.2).

Możliwe substytuty tych powłok w ogóle nie zawierające chromu uzyskiwane są m.in. z roztworów kompozytowych związków organo-metalicznych, fluorku cyrkonu, fluorku tytanu lub silanów ([1] 4.9.10.3).

Jak już wspomiano, powłoki konwersyjne oparte zarówno na chromie Cr(VI), jak i Cr(III), są coraz częściej pokrywane organiczną lub nieorganiczną warstwą ochronną składającą się z metakrylanów lub metakrzemianów (tzw. uszczelnianie). Niekiedy stosuje się do tego celu lakierowanie. Te dodatkowe warstwy ochronne poprawiają odporność korozyjną warstw konwersyjnych, chronią je przed drobnymi uszkodzeniami mechanicznymi i wymywaniem chromu z powierzchni wyrobów. Ochroniają w ten sposób użytkownika przed bezpośrednim kontaktem z chromem.

5.3.5 Zamienniki niklu

Ze względu na alergiczne działanie niklu dyrektywy europejskie zmierzają w kierunku ograniczania stosowania tego metalu do pokrywania wyrobów, które wchodzi w kontakt ze skórą ludzką ([1] 8.1). Możliwe substytuty niklowania do celów dekoracyjnych to mosiądżowanie, palladowanie lub nakładanie stopów cyny. Istnieje jednak wiele barier utrudniających rozpowszechnienie tych substytutów. Najważniejsze z nich to:

- wprowadzanie związków niekorzystnych z punktu widzenia ochrony środowiska
- bardziej skomplikowana obsługa wymagająca wykwalifikowanego personelu (prowadzenie kąpeli i jej kontrola analityczna)
- wyższy koszt (zwłaszcza w przypadku palladowania).

5.3.6 Zamienniki węglowodorów chlorowanych

Eliminacja chlorowanych węglowodorów z procesów odtłuszczenia powierzchni metali, zwłaszcza dość powszechnie stosowanych trójchloroetylenu i czterochloroetylenu, jak również innych rozpuszczalników szkodliwych dla zdrowia i/lub środowiska, powinna odbywać się na drodze następujących działań [39]:

- zastępowanie technologii opartych na rozpuszczalnikach organicznych - technologiami opartymi na kąpielach wodnych
- stosowanie innych, mniej szkodliwych dla zdrowia i środowiska rozpuszczalników, np.:
 - węglowodorów alifatycznych, odaromatyzowanych
 - innych rozpuszczalników syntetycznych, takich jak ketony, alkohole, estry i etery, używanych w postaci specjalnie komponowanych roztworów o dużej skuteczności działania
- wprowadzanie odpowiednich urządzeń i systemów ograniczających emisję rozpuszczalników do atmosfery.

5.3.7 Zamienniki EDTA i innych związków kompleksotwórczych

EDTA i inne związki chelatujące winny być eliminowane z kąpieli do odtłuszczenia, zdejmowania powłok, chemicznego niklowania i innych. Możliwe substytuty to związki o słabszym działaniu chelatującym (kompleksotwórczym), jak np. kwas glukonowy lub kwas winowy i cytrynowy. W razie konieczności EDTA może być odzyskiwany z zateżonych ścieków po miedziowaniu chemicznym przez wytrącanie w postaci H₄EDTA ([1] 4.9.1), [40].

5.3.8 Zamienniki toksycznych związków powierzchniowo czynnych

PFOS (sulfonian perfluorooktanu) znajduje szerokie zastosowanie jako środek powierzchniowo czynny zmniejszający tworzenie się aerozoli podczas chromowania elektrolitycznego i w innych roztworach zawierających chrom Cr(VI) oraz podczas osadzania powłok z alkalicznych kąpieli beczyankowych. Jednakże jak wykazały ostatnie badania jest to związek toksyczny, trwały i zdolny do biokumulacji, w związku z czym stosowanie go może być niebezpieczne dla zdrowia (zob. pkt 3.4.4).

PFOS wykazuje znaczną odporność na działanie środowiska silnie utleniającego, przez co brak jest jego zamiennika dla procesów prowadzonych w kąpielach do chromowania oraz do anodowania i trawienia w roztworach chromu Cr(VI) ([1] 4.9.2 oraz 8.2).

5.3.9 Zamienniki polerowania

Miedziowanie w kwaśnych kąpielach siarczanowych umożliwia uzyskanie powłok o doskonałych właściwościach wyrównujących (tj. zdolności do wytworzenia powłoki gładziej niż powierzchnia podłoża). Może to być niekiedy wykorzystywane w celu zastąpienia operacji polerowania, np. przed nakładaniem dekoracyjnych powłok niklowych (zob. pkt 2.6.2).

5.3.10 Modyfikacje mechanicznego przygotowania powierzchni

Nowoczesne tendencje rozwoju mechanicznego przygotowania powierzchni - uwzględniające ochronę środowiska to [29]:

- hydrościerne oczyszczanie z użyciem rozpuszczalnych w wodzie materiałów ściernych (wodorowęglan sodu)
- oczyszczanie powierzchni przy wykorzystaniu niskich temperatur (drobiny zamrożonego CO₂ i kryształki lodu)
- oczyszczanie powierzchni ciekłym CO₂
- wysokociśnieniowe oczyszczanie powierzchni strumieniem wody
- oczyszczanie powierzchni za pomocą promieniowania laserowego
- oczyszczanie za pomocą ksenonowej lampy błyskowej

- oczyszczanie powierzchni plazmą
- pneumatyczne strumieniowo-ścierne oczyszczanie przy ciśnieniach sprężonego powietrza powyżej 0,7 MPa.

5.3.11 Modyfikacje i dobór kąpieli do mycia i odtłuszczenia

W większości przypadków wodne, alkaliczne kąpiele odtłuszczające stanowią szeroko stosowaną alternatywę odtłuszczenia w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w trójchloroetylenie i czterochloroetylenie. Jednakże obecność w nich znacznych ilości substancji powierzchniowo czynnych i kompleksotwórczych narzuca często, w przypadku okresowej wymiany zużytych kąpieli, konieczność oddzielania ich od ścieków zawierających metale i traktowania ich jako odpady ciekłe.

W celu ograniczenia zużycia energii do ogrzewania kąpieli wodnych oraz zmniejszenia obciążenia ścieków stosuje się kąpiele niskotemperaturowe i niskostężeniowe. Ponadto z kąpieli tych eliminuje się substancje powierzchniowo czynne o niskim stopniu biodegradacji i wysokiej toksyczności (np. oksyetylenowane alkilofenole). Unika się również stosowania silnych związków kompleksotwórczych, jak np. EDTA (zob. pkt 5.3.7).

Stosowanie kąpieli nie tworzących emulsji znacznie ułatwia usuwanie nagromadzających się w nich olejów i tłuszczów. Dlatego też ważny jest dobór kąpieli myjących do charakteru usuwanych z powierzchni zanieczyszczeń. Ma to duże znaczenie praktyczne, ponieważ odolejanie kąpieli stanowi podstawowy zabieg regeneracyjny umożliwiający przedłużenie okresu ich użytkowania (zob. pkt 5.4.8).

Odtłuszczenie w kąpielach emulsyjnych, stanowiących emulsję już na wstępnym etapie prowadzenia procesu, choć niekiedy bardziej skuteczne technologicznie, stwarza jednak większe problemy z regeneracją kąpieli.

Zastosowanie odtłuszczenia kilkustopniowego, tj. w 2-3 następujących po sobie kąpielach odtłuszczających ma na celu zarówno lepsze oczyszczenie odtłuszczanych powierzchni, jak i zmniejszenie objętości okresowo usuwanych kąpieli zużytych ([1] 4.9.14.9).

W tym samym kierunku zmierza zastosowanie odtłuszczenia elektrochemicznego po odtłuszczeniu chemicznym ([1] 4.9.14.8).

Niekiedy jest również stosowane odtłuszczenie chemiczne przy użyciu ultradźwięków, które zwiększa skuteczność tej operacji i może służyć do oczyszczania wyrobów o skomplikowanym lub trudnym kształcie, jak np. igieł lekarskich ([1] 4.9.14.7; [2] 4.2.3).

Interesującym nowym rozwiązaniem jest zastosowanie odtłuszczenia tzw. biologicznego w średnio alkalicznej kąpielu emulgującej pracującej w temperaturze ok. 45°C. Odpowiednie bakterie aerobowe powodują ciągły rozkład olejów i tłuszczów do dwutlenku węgla i wody. Okres użytkowania takich kąpieli jest znacznie wydłużony w porównaniu z tradycyjnymi kąpielami do odtłuszczenia. Istnieją doniesienia o 12-25% obniżeniu kosztów oczyszczania ścieków z układu odtłuszczenie-trawienie, w którym zastąpiono tradycyjne odtłuszczenie chemiczne odtłuszczeniem tzw. biologicznym. Inne zalety to stała skuteczność działania, niższe pH i niższa temperatura pracy kąpieli ([1] 4.9.14.5).

5.3.12 Modyfikacje procesów fosforanowania

Fosforanowanie amorficzne jest ze swej natury procesem o wysokich walorach ekologicznych, bowiem w jednym zabiegu następuje zarówno odtłuszczenie powierzchni jak i wytworzenie warstewki fosforanowej. Spośród wielu różnych propozycji rynkowych zaleca się stosowanie preparatów niskotemperaturowych i niskostężeniowych, nie zawierających jednocześnie substancji uciążliwych dla środowiska (np. fluorków).

Fosforanowanie krystaliczne, zapewniające obrabianym elementom bardzo wysoką odporność korozyjną, wymaga stosowania preparatów o następującej charakterystyce:

- obniżona temperatura procesu

- ograniczona zawartość (lub brak w składzie) metali, ciężkich takich jak cynk, mangan i nikiel, jak również azotanów(III), (azotynów)
- brak chromianów w kąpielach stosowanych do płukania końcowego
- zmniejszone szlamowanie kąpeli
- wydłużona trwałość kąpeli.

W tabelicy I.13 (Załącznik I) podano wykaz niektórych możliwych zamienników tradycyjnych procesów i operacji technologicznych.

5.4 Regeneracja roztworów technologicznych

5.4.1 Uwagi wstępne

Roztwory technologiczne w czasie swej pracy ulegają zanieczyszczeniu. Główne źródła zanieczyszczeń kąpeli są następujące:

- zanieczyszczenia usuwane z powierzchni wyrobów
- zanieczyszczenia składnikami kąpeli poprzedzających, przez niedostateczne wypłukanie wyrobów
- rozpuszczanie metalu podłoża, zwłaszcza w kwaśnych kąpielach
- przemiany chemiczne zachodzące w kąpeli (np. redukcja chromu Cr(VI) do Cr(III), tworzenie się węglanów)
- wyższa wydajność anodowa kąpeli
- rozkład związków organicznych.

Stosowanie odpowiednich zabiegów regeneracyjnych kąpeli technologicznych polegających głównie na usuwaniu nagromadzających się w roztworze szkodliwych zanieczyszczeń, produktów rozkładu i przemiany składników kąpeli itp. jest konieczne z dwóch głównych względów:

- dla zapewnienia stałych warunków i wysokiej jakości obróbki galwanicznej
- dla przedłużenia okresu użytkowania kąpeli i uniknięcia wymian kąpeli „zużytych” lub zmniejszenia ich częstotliwości.

Regeneracja kąpeli nabiera szczególnego znaczenia w warunkach prowadzenia jej bezpośredniego odzysku, tj. odzysku kąpeli wynoszonej na powierzchni pokrywanych wyrobów.

W większości galwanizerni regeneracja kąpeli należy do rutynowo prowadzonych zabiegów konserwacyjnych. W niektórych jednak przypadkach wymaga stosowania specjalnej technologii i specjalistycznych urządzeń. W dalszej części przedstawiono krótki przegląd niektórych, najczęściej stosowanych operacji regeneracyjnych.

5.4.2 Filtracja kąpeli

Usuwanie zawieszin cząstek stałych przez filtrację stanowi jedną z najczęściej stosowanych operacji oczyszczania i regeneracji kąpeli technologicznych umożliwiających ich właściwe funkcjonowanie i przedłużenie okresu ich użytkowania ([1] 4.11.1; [2] 23.3). Najczęstsze mechaniczne zanieczyszczenia kąpeli to zanieczyszczenia wprowadzane z pokrywanych wyrobami, pyły i kurz z otoczenia, szlam z anod i nierozpuszczalne produkty reakcji chemicznych zachodzących w kąpeli.

W zależności od potrzeb stosowana jest zarówno filtracja w obiegu zamkniętym prowadzona w sposób ciągły lub okresowy, jak i filtracja regeneracyjna polegająca na przepompowywaniu kąpeli przez filtr do wanny pomocniczej, w której prowadzi się uzupełnianie składu kąpeli, jej regenerację i inne zabiegi konserwacyjne.

Do filtracji kąpeli stosuje się filtry różnych typów, najczęściej filtry z wkładem świecowym wykonanym z włókien sztucznych (polipropylenowych, poliestrowych,

poliamidowych i innych). Stosowane są również wkłady z warstwą węgla aktywnego stosowane do usuwania zanieczyszczeń organicznych z kąpeli (zob. pkt 5.4.3).

5.4.3 Oczyszczanie kąpeli na węglu aktywnym

Usuwanie z kąpeli organicznych produktów rozkładu jej składników prowadzone jest zwykle na węglu aktywnym. Jest to powszechnie stosowany zabieg konserwacyjny kąpeli do błyszczącego niklowania, jak również kwaśnych i cyjankowych kąpeli do miedziowania, kwaśnych kąpeli do cynkowania i innych. Wadą tej metody jest jednoczesne usuwanie wraz z zanieczyszczeniami organicznymi również dodatków blaskotwórczych i środków powierzchniowo czynnych ([1] 4.11.6).

Zużywane ilości węgla aktywnego do tego celu zależą od stopnia zanieczyszczenia kąpeli i wynoszą do 10 g/l kąpeli. Węgiel aktywny jest dodawany do kąpeli, mieszany i po odpowiednim czasie reakcji usuwany przez filtrację. Stosuje się również bezpośrednią filtrację kąpeli przez filtry wyposażone we wkłady z węglem aktywnym.

Zanieczyszczony węgiel aktywny z tej operacji teoretycznie może być regenerowany. Jest to jednak zwykle niepraktyczne i zużyty węgiel aktywny jest usuwany jako odpad.

5.4.4 Oczyszczanie kąpeli przez krystalizację

Wymrażanie (krystalizacja) w temperaturze poniżej 5°C stanowi powszechnie stosowaną metodę usuwania nadmiaru węglanów tworzących się w kąpielach alkalicznych i cyjankowych. Można tą drogą usuwać również nadmiar siarczynu(VI) żelaza(III) z kąpeli do trawienia stali ([1] 4.11.4; [2] 25.10.2).

Regenerację zużytych roztworów wodorotlenku sodu z trawienia aluminium prowadzi się przez hydrolizę glinianu i krystalizację powstającego wodorotlenku glinu z odzyskiem wolnego NaOH ([1] 4.11.5).

5.4.5 Oczyszczanie kąpeli na jonitach

Specjalne odporne na utlenianie kationity znajdują zastosowanie do usuwania kationów Cr(III) i innych zanieczyszczeń metalicznych z kąpeli do chromowania i trawienia w kwasie fosforowym(V). Metodę tę można również stosować do regeneracji chromianowych kąpeli do pasywacji powłok cynkowych poprzez sorpcję kationów Zn(II) z roztworu. Ten sposób jednak rzadko znajduje swoje uzasadnienie ekonomiczne ([1] 4.11.7; [2] 25.4.3).

5.4.6 Elektrochemiczne oczyszczanie kąpeli

Oczyszczanie kąpeli przy niskich gęstościach prądu

Elektroliza przy niskich gęstościach prądu rzędu 0,05 do 0,3 A/dm² umożliwia usunięcie wielu zanieczyszczeń metalicznych, np. z kąpeli do niklowania. Wadą tego sposobu jest jednak jednoczesne usuwanie części związków organicznych ([1] 4.11.8).

Usuwanie nadmiaru metalu z kąpeli

Z powodu wyższej wydajności anodowej w niektórych kąpielach do niklowania i cynkowania wzrasta stężenie metalu w kąpeli. Prowadzi to do powstawania powłok o nadmiernej grubości, nadmiernego obciążenia ścieków itp. Elektrolyczne usuwanie nadmiaru metalu z kąpeli (tzw. plating out) jest jednym ze sposobów zapobiegania niekorzystnym skutkom tego zjawiska ([1] 4.11.9).

Utlenianie produktów rozkładu

Do trawienia tworzyw sztucznych, głównie ABS, stosuje się zwykle mieszaninę kwasów siarkowego(VI) i chromowego(VI). Powstające podczas trawienia kationy Cr(III) i zanieczyszczenia organiczne powyżej pewnego stężenia granicznego zaczynają zakłócać proces. Zastosowanie elektrolizy przy użyciu membran ceramicznych umożliwia utlenienie

Cr(III) do Cr(VI) w procesie ciągłym. Zastosowanie tego sposobu może przedłużyć okres użytkowania kąpeli trawiących nawet 3-4-krotnie ([1] 4.11.10).

5.4.7 Oczyszczanie kąpeli metodą elektrodializy

Elektrodializa może służyć do usuwania zanieczyszczeń organicznych z elektrolitów do niklowania. Stosowana do usuwania produktów rozkładu składników kąpeli do bezprądowego niklowania przedłuża czas użytkowania tych kąpeli ([1] 4.11.2).

Procesy elektrodializy z membranami kationitowymi znajdują zastosowanie również do usuwania miedzi ze zużytych roztworów do trawienia miedzi i jej stopów w mieszaninie kwasu siarkowego(VI) i kwasu chromowego(VI), do usuwania zanieczyszczeń z kąpeli do chromowania, do regeneracji roztworów kwasu chromowego(VI) do trawienia aluminium przed anodowaniem itp. ([2] 25.5.3).

5.4.8 Regeneracja alkalicznych kąpeli do odtłuszczenia

Głównym i najczęściej stosowanym zabiegiem regeneracyjnym alkalicznych kąpeli do odtłuszczenia jest usuwanie z nich olejów i tłuszczów, co warunkuje przedłużenie okresu użytkowania tych kąpeli. Istnieje wiele sposobów odolejania kąpeli, zarówno przy użyciu prostych metod, jak np.:

- filtracja, np. przy użyciu filtrów papierowych
- mechaniczne zgarnianie z powierzchni kąpeli, czasem wspomagane nadmuchem sprężonego powietrza
- separacja grawitacyjna, najlepiej wspomagana flotacją oleju powietrzem itp.

jak i metod bardziej skomplikowanych i bardziej kosztownych, z których należy wymienić:

- zastosowanie oddzielnych separatorów statycznych olej-woda ([1] 4.11.11.3)
- zastosowanie wirówek umożliwiających uzyskanie 98% oczyszczenia kąpeli ([1] 4.11.11.5).

W przypadku stosowania kąpeli do odtłuszczenia typu emulgującego najprostszym sposobem jest chemiczne rozbicie emulsji i oddzielenie oleju.

Inną praktyczną metodą zmniejszenia częstotliwości usuwania zużytych kąpeli do odtłuszczenia jest użycie kaskadowego systemu odtłuszczenia przy zastosowaniu kilku następujących po sobie kąpeli odtłuszczających wymienianych okresowo ([1] 4.11.13.1).

Skuteczną i często stosowaną metodą regeneracji kąpeli do odtłuszczenia jest ultrafiltracja lub mikrofiltracja [41-44], która umożliwia membranową separację cząstek o wielkości odpowiednio od ok. 0,005 do 0,1 μm i od ok. 0,1 do 5 μm . Do ultrafiltracji i mikrofiltracji przemysłowych kąpeli obróbczych stosuje się głównie membrany cylindryczne rurowe. Główne korzyści dotyczące ochrony środowiska wynikające ze stosowania tej metody to:

- przedłużenie okresu użytkowania kąpeli (nawet 10-krotne)
- zmniejszenie zużycia energii przy odtłuszczeniu silnie zanieczyszczonych wyrobów
- zmniejszenie zużycia preparatów myjących, w tym zawartych w nich detergentów (do 50 %) oraz soli nieorganicznych (o ok.80%)
- redukcja ChZT ścieków itp.

Zużycie energii w tej metodzie wynosi 0,1 do 0,2 kWh na m^3 oczyszczonej kąpeli ([1] 4.11.13.6; [2] 25.5.2)

Stosuje się też połączone systemy filtracji grawitacyjnej i ultrafiltracji ([1] 4.11.13.7).

5.4.9 Regeneracja kwaśnych roztworów do trawienia metali

Trwałość roztworów używanych do trawienia metali jest uwarunkowana głównie wnoszeniem do nich wody i wynoszeniem kwasu oraz wzrostem stężenia rozpuszczonych metali. Dla większości instalacji do obróbki powierzchniowej metali ich regeneracja na tak niewielką skalę jest zazwyczaj ekonomicznie nieopłacalna. Jednakże stosowanie

odpowiednich inhibitorów trawienia może znacznie przedłużyć okres użytkowania tych roztworów zmniejszając tym samym częstotliwość ich wymiany i usuwania do ścieków. Stosowanie inhibitorów trawienia zapobiega atakowi kąpieli na metal podłoża, co jest wybitnie niekorzystne z następujących względów:

- prowadzi do nadmiernego zużycia kwasu oraz powoduje znaczny wzrost obciążenia ścieków, wzrost kosztów ich oczyszczania oraz wzrost ilości tworzącego się osadu poneutralizacyjnego
- powoduje obniżenie jakości trawionych wyrobów (kruchość wodorowa)
- może powodować degradację jakości powierzchni wyrobów zwiększając przez to liczbę braków.

Niekiedy do regeneracji większych ilości kwasu siarkowego(VI) używanego do trawienia stali i mosiądzu oraz do anodowania aluminium można wykorzystać sorpcyjne właściwości niektórych anionitów w stosunku do mocnych kwasów mineralnych, tzw. retardacja jonowa (acid retardation). W metodzie tej specjalna żywica anionitowa zatrzymuje wolny kwas, podczas gdy kationy metali przechodzą przez złożę jonitowe. Regeneracja anionitu wodą uwalnia wolny kwas ([1] 4.11.3; [2] 25.5.3).

Do regeneracji zużytych kwasów do trawienia może znaleźć zastosowanie również dializa. Jest to proces bezprądowy, w którym wykorzystuje się gradient stężenia pomiędzy wodą dejonizowaną i roztworem kwasu oddzielonych od siebie specjalną membraną anionowymienną ([1] 4.11.14.2; [2] 25.5.3).

Kwas siarkowy(VI) do trawienia miedzi może być regenerowany przez elektrolityczne usuwanie miedzi z roztworu ([1] 4.11.14.3; [2] 25.6.2).

Zmniejszenie zużycia kwasu chlorowodorowego do trawienia można osiągnąć przez zastosowanie 3-stopniowego kaskadowego procesu trawienia ([1] 4.11.14.1).

W nowoczesnych technologiach obróbki skorodowanej powierzchni stali stosowane są procesy jednoczesnego odtłuszczenia i trawienia, jak również w technologiach przygotowania powierzchni do malowania - procesy jednoczesnego trawienia i fosforanowania oraz jednoczesnego odtłuszczenia, odrdzewiania i fosforanowania.

5.4.10 Oczyszczanie i regeneracja kąpieli do fosforanowania

Kąpiele do fosforanowania amorficznego mogą być poddawane procesowi mikrofiltracji lub ultrafiltracji, co przynosi korzyści ekologiczne, podobne do opisanych w punkcie 5.4.8.

Kąpiele do fosforanowania krystalicznego nie mogą być poddawane analogicznym procesom ze względu na skomplikowane mechanizmy tworzenia się powłoki i możliwość zakłócenia tych mechanizmów, natomiast wymagają odpowiedniego postępowania z tworzącym się szlamem. Najważniejszym działaniem jest ograniczenie ilości powstającego szlamu (działania technologiczne), a dopiero następnym oczyszczanie kąpieli, np. przez filtrację, prowadzącą do oddzielenia tych osadów ([1] 4.11.12).

5.5 Minimalizacja strat roztworów technologicznych przez wnoszenie i wynoszenie ([1] 4.5 oraz 4.6; [2] 23.1.7)

5.5.1 Uwagi wstępne

Wraz z zanurzaniem w kąpielach wyrobów wprowadzane (wnoszone) są do niej pewne ilości roztworów z poprzedzających procesów technologicznych, głównie w postaci przylegającej warstewki, kropli lub pozostałości w zagłębieniach wyrobu.

Wnoszone substancje mogą być przyczyną zanieczyszczenia roztworów technologicznych, w przypadku niewystarczającego płukania po poprzedzającym procesie. Wnoszenie czystej wody płuczającej może natomiast znacząco rozcieńczać kąpiel.

To niekorzystne zjawisko wnoszenia może być zminimalizowane dzięki zastosowaniu płuczki „Eco” (zob. rys 1, pkt 6.6.6; [1] 4.7.4).

Zastosowanie płuczki „Eco” znacznie przedłuża czas użytkowania kąpielii, jednak istnieją ograniczenia ich stosowania ze względów technologicznych. Nie powinny być stosowane:

- gdy powodują problemy z następnymi operacjami np. częściowe chemiczne osadzanie powłoki
- w liniach karuzelowych, przy pokrywaniu taśm w zwojach lub w liniach szpulowych (typu reel-to-reel)
- przy trawieniu lub odtłuszczeniu
- w liniach do niklowania z powodu narastających problemów jakościowych
- przy anodowaniu, gdzie następuje usuwanie materiału z podłoża.

Inny sposób to możliwie najdokładniejsze usunięcie wody płuczającej z powierzchni wyrobu stosując noże powietrzne lub wycieraczki rolkowe w przypadku obróbki ciągłej taśm lub drutu w zwojach. Dalszą poprawę może przynieść zastosowanie kompatybilnych chemikaliów ([1] 4.6.2).

Straty kąpielii galwanicznych przez wynoszenie na powierzchni pokrywanych wyrobów stanowią obok usuwania zużytych kąpielii, które nie mogą być zregenerowane, najpoważniejsze źródło zanieczyszczenia powstających ścieków. Wynoszenia nie sposób wyeliminować. Jednak można i należy dążyć do jego zmniejszenia.

Minimalizacja wynoszenia stanowi podstawowy warunek uzyskania takich efektów jak:

- minimalizacja strat chemikaliów – składników roztworów technologicznych
- zmniejszenie kosztu surowców
- zmniejszenie liczby koniecznych płuczek
- ograniczenie zanieczyszczenia następnych kąpielii
- ograniczenie ilości i obciążenia powstających ścieków
- zmniejszenie kosztu oczyszczania ścieków
- zmniejszenie ilości powstającego osadu poneutralizacyjnego
- poprawa jakości ścieków odprowadzanych do odbiornika.

Wielkość wynoszenia zależy od wielu czynników, których właściwe zrozumienie i ocena zależy od ścisłej współpracy całego personelu związanego z eksploatacją instalacji (zob. pkt 5.1).

5.5.2 Odpowiedni dobór składu roztworów

Odpowiedni dobór chemikaliów wchodzących w skład roztworów technologicznych, jak np. stosowanie tego samego rodzaju kwasu do trawienia i do dotrawiania (aktywacji) powierzchni wyrobów przed kąpielami kwaśnymi zmniejsza niekorzystne konsekwencje wnoszenia i wynoszenia.

5.5.3 Czynniki związane z pokrywanym wyrobem

Na wielkość wnoszenia i wynoszenia ma wpływ rodzaj oraz kształt pokrywanych wyrobów. Najogólniej rzecz biorąc wielkość wynoszenia może zmieniać się od około 0,1 l/m² dla płaskich powierzchni, do 0,2-0,3 l/m² dla powierzchni konturowych i nawet do 1 l/m² dla powierzchni wydrążonych i „miscołkowatych”. Roztwór wynoszony na wyrobach ma bowiem postać nie tylko przylegającej do ich powierzchni warstewki, lecz również zbiera się w postaci kropelek w nierównościach i zagłębieniach wyrobów. Stwierdzono natomiast, że stopień chropowatości powierzchni wyrobów nie ma istotnego wpływu na wielkość wynoszenia.

Niekiedy celowe jest dokonanie odpowiednich uzgodnień z producentem co do możliwości wprowadzenia drobnych zmian w konstrukcji wyrobów mających wpływ na wielkość wnoszenia i wynoszenia, jak np. otworki spływowe w częściach zagłębionych i „miscołkowatych”.

5.5.4 Czynniki związane z rodzajem i składem roztworu

Gęstość, napięcie powierzchniowe, temperatura i lepkość kąpeli mają znaczny wpływ na wielkość wynoszenia. Wynoszenie zmniejsza się ze wzrostem temperatury (i zmniejszaniem lepkości kąpeli). Obniżanie stężenia kąpeli zmniejsza wynoszenie. Obecność w kąpeli środków powierzchniowoczynnych również redukuje wielkość wynoszenia. Dlatego też utrzymywanie stałego, optymalnego stężenia kąpeli i nie dopuszczanie do jego wzrostu ma znaczny wpływ na minimalizację wynoszenia.

5.5.5 Czynniki związane z warunkami pracy

Jest to grupa czynników mających największy wpływ na wielkość wynoszenia. Jednocześnie są to czynniki, na jakie doświadczony personel galwanizerni może mieć największy wpływ. A oto najważniejsze z nich:

- pionowe lub lekko skośne zawieszanie wyrobów na zawieszkach
- zawieszanie wyrobów w sposób umożliwiający punktowy spływ roztworu (w rogu wyrobu), a nie liniowy (na krawędzi wyrobu)
- właściwe rozmieszczanie wyrobów na zawieszce tak, aby z wyrobów zawieszonych wyżej roztwór nie spływał na wyroby niżej zawieszane
- właściwa konstrukcja i stan zawieszek o skośnie ułożonych prętach i gładkiej powierzchni bez pęknięć i ubytków warstwy izolacyjnej
- stosowanie izolacji o własnościach hydrofobowych
- powolne wyjmowanie zawieszek z wanny, odpowiednio długi czas obcieku nad wanną i szybkie przenoszenie zawieszek do następnej wanny
- przy pokrywaniu drobnicy – stosowanie bębnow o odpowiedniej konstrukcji i perforacji
- wyjmowanie bębnow z kąpeli w pozycji lekko skośnej
- stosowanie obrotów bębna (90° w jedną i w drugą stronę) nad kąpielą i odpowiednio długiego czasu obcieku
- odsysanie lub odmuchiwanie roztworu wynoszonego w bębnach nad wanną z kąpielą
- stosowanie natryskowego płukania bębnow, opłukiwania parą wodną lub natryskiem wody i powietrza nad wanną z kąpielą
- stosowanie rynien spływowych z tworzywa sztucznego pomiędzy krawędziami wanien i płuczek i inne.

Dla obróbki na zawieszkach zalecany czas powolnego wyjmowania zawieszek z wanien wynosi 8-10 sekund, a czas obcieku nad wannami – 5-10 sekund.

Dla obróbki w bębnach zalecany czas powolnego wyjmowania bębnow z wanien wynosi ok. 5 sekund, a czas obcieku nad wannami – 8 sekund – po każdym 2-3 krotnym obrocie bębna o 90° w jedną i w drugą stronę.

Płukanie natryskowe, opłukiwanie parą wodną lub natryskiem wody i powietrza nad wanną z kąpielą łączy się często z wstępnym płukaniem w bezprzepływowej płuczce odzyskowej (zob. pkt 5.6.3).

W liniach o ręcznej obsłudze należy zapewnić możliwość podwieszania zawieszek i bębnow nad wannami w celu ich właściwego obcieku.

W przypadku niektórych procesów, np. pasywacji chromowej, trawienia aluminium i obróbki w roztworach cynkanowych, wyroby wyjmowane z kąpeli powinny być szybko wypłukane ze względu na konieczność zatrzymania reakcji chemicznych roztworu z powierzchnią wyrobu. W takich przypadkach przedłużanie czasu obcieku wyrobów nad wannami może być niewskazane technologicznie.

5.6 Technologia płukania i bezpośredni odzysk wynoszonych roztworów ([1] 4.7; [2] 23)

5.6.1 Uwagi wstępne

Płukanie jest najczęściej występującym zabiegiem w ciągu obróbki powierzchniowej metali i często stanowi ok. 50% wszystkich operacji związanych z osadzaniem powłok. Technika płukania i jej skuteczność wpływa w znacznym stopniu na jakość obróbki powierzchniowej oraz warunkuje i jest warunkowana metodami obróbki ścieków oraz odzysku roztworów i ich składników wynoszonych z wanien technologicznych. Technika płukania jest jednym z najistotniejszych czynników decydujących o optymalizacji obróbki powierzchniowej metali.

Podstawowym zadaniem płukania jest uzyskanie wymaganego rozcieńczenia roztworu kąpeli technologicznej znajdującego się na powierzchni płukanych wyrobów, przy możliwie najmniejszym zużyciu wody płuczącej do tego celu (tj. przy możliwie maksymalnym jej wykorzystaniu).

Powszechnie przyjętą miarą skuteczności płukania jest wartość tzw. kryterium płukania R będącego odwrotnością stopnia rozcieńczenia w płuczce:

$$R = \frac{C_0}{C_p}$$

gdzie: C_0 oznacza stężenie kąpeli, a C_p - stężenie w wodzie płuczącej po płukaniu (przy przyjęciu uproszczonego modelu tzw. płukania doskonałego) ([2] 23.1.2), [35-36].

Niektóre z zalecanych wartości kryterium płukania R są następujące ([1] Tabl.4.6):

- po odtłuszczeniu alkalicznym - 2.000
- po trawieniu:
 - przed kąpielami cyjankowymi - 5.000
 - przed kąpielami bezcyjankowymi - 2.000
- po kąpielach Cd, Ag, Zn (alkalicznej) - 2.000
- po kąpielach Zn (kwaśnych) - 3.000
- po elektrolitycznych kąpielach Ni - 5.000
- po autokatalitycznych kąpielach Ni - 10.000
- po chromowaniu w kąpielach Cr(VI) - 15.000
- po pasywacji chromianowej - 5.000

W zależności od źródła pochodzenia dane te jednak często różnią się od siebie.

5.6.2 Płukanie zanurzeniowe

Przy najczęściej stosowanym płukaniu zanurzeniowym w wodzie proces rozcieńczania warstwy kąpeli przylegającej do powierzchni płukanego wyrobu odbywa się na drodze dyfuzji i konwekcji. Warunkiem dobrej skuteczności płukania jest szybkie i dokładne wymieszanie wody w płuczce. Osiąga się to często przez mieszanie wody sprężonym powietrzem, które pozwala na uzyskanie w płuczce warunków dyfuzji burzliwej, a przez to na intensyfikację operacji płukania.

Najogólniej rzecz biorąc można wyróżnić następujące rodzaje płukania zanurzeniowego, zarówno międzyoperacyjnego, jak i końcowego:

- płukanie jedno- i wielokrotne w zależności od tego, ile razy zanurza się płukany wyrób w tej samej płuczce
- płukanie jedno- i wielostopniowe w zależności od tego, czy płukanie odbywa się w jednej lub więcej następujących po sobie płuczkiach
- płukanie bezprzepływowe, które odbywa się w wodzie stojącej przy okresowej wymianie zawartości płuczki

- płukanie przepływowe, gdy woda przepływa przez płuczkę podczas płukania (może być o przepływie ciągłym, nieregulowanym lub o przepływie zmiennym o regulowanym natężeniu strumienia)
- przy płukaniu wielostopniowym zasilanie płuczek może być równoległe, gdy woda świeża doprowadzana jest do każdego stopnia oddzielnie oraz szeregowe, gdy woda świeża doprowadzana jest jedynie do ostatniego stopnia i przepływa w sposób ciągły przelewami kolejno do poprzedzających go stopni (kaskadowo) lub okresowo za pomocą przepompowywania, przy czym kierunek przepływu wody przez płuczki jest przeciwny do ruchu opłukiwanych wyrobów (płukanie w przeciwprądzie).

Najbardziej rozpowszechnione w przemyśle są wielostopniowe płuczki przeciwprądowe (tzw. kaskadowe) przepływowe i stacjonarne.

W Tablicy I.14 (Załącznik I) podano zużycie wody płuczającej w wielostopniowych przeciwprądowych płuczkach przepływowych w zależności od wymaganego kryterium płukania. Jak widać wpływ liczby płuczek na oszczędność wody jest bardzo znaczny i zwiększa się ze wzrostem wartości kryterium płukania R.

5.6.3 Płukanie natryskowe

Płukanie natryskowe może stanowić bardzo skuteczną metodę płukania, w której zanieczyszczenia są usuwane z powierzchni wyrobu silnym strumieniem świeżej wody doprowadzanej z prysznica lub dysz natryskowych (uzyskuje się w ten sposób efekt płukania hydrodynamicznego).

Płukanie natryskowe może być prowadzone nad kąpielą podczas wyjmowania z nich zawieszek i bębnow, albo w oddzielnej pustej płuczce, której zawartość jest zawracana do kąpeli. Płukanie to jest również stosowane w połączeniu z płukaniem zanurzeniowym jedno- i wielostopniowym, zwłaszcza w automatach galwanizerskich, w których chodzi o jednoczesne opłukanie górnych części zawieszek (np. przy chromowaniu). Metoda ta może być stosowana zwłaszcza przy płukaniu wyrobów o skomplikowanym kształcie, mających zagłębienia i nierówności ([2] 23.1.4).

Odmianą płukania natryskowego jest płukanie w aerozolu wodnym (patent 105.767 PL). Do płukania natryskowego należy stosować wodę dobrej jakości, np. demineralizowaną.

5.6.4 Płukanie chemiczne i płukanie w obiegach recyrkulacyjnych

- a) W instalacjach z oczyszczaniem ścieków tzw. metodą Lancy stosuje się po kąpielach technologicznych odpowiednie płuczki chemiczne, w których zachodzi unieszkodliwianie substancji wynoszonych z wanien, tj. utlenienie cyjanków, redukcja chromu Cr(VI) i neutralizacja ([2] 25.3.1). Roztwory unieszkodliwiające znajdują się w ciągłym obiegu pomiędzy odpowiednimi płuczkami a zbiornikami wyrównawczymi. Woda z płuczek wodnych po płukaniu chemicznym jest zawracana do obiegu ([1] 4.7.7).
- b) W niektórych instalacjach stosuje się różnego rodzaju obiegi recyrkulacyjne łączące różne płuczki po poszczególnych kąpielach technologicznych, jak np.:
 - pierwsze najbardziej zanieczyszczone płuczki przepływowe po kąpielach kwaśnych i alkalicznych
 - drugie mniej zanieczyszczone płuczki przepływowe po kąpielach j.w.
 - płuczki z wodą czystą do płukania końcowego.

Woda w tych obiegach jest w razie potrzeby podczyszczana przez oddzielanie części wytrąconego osadu i okresowo wymieniana na świeżą, po czym jako woda zużyta jest odprowadzana do oczyszczalni ścieków. Obiegi takie dotyczą z reguły płuczek po tych kąpielach, dla których nie prowadzi się odzysku bezpośredniego.

Obiegi wodne tego typu stosuje się przy wielokrotnym wykorzystywaniu tej samej wody do płukania po różnych operacjach, np. po odtłuszczaniu i trawieniu (zob. Załącznik II). Umożliwiają one uzyskanie oszczędności wody zużywanej do płukania.

5.6.5 Regeneracja wody

W niektórych przypadkach woda płuczająca może być regenerowana metodą wymiany jonowej. Sposób ten polega na przepuszczaniu ścieków z płukania przez kolumny wypełnione odpowiednimi żywicami kationo- i anionowymi, co powoduje demineralizację ścieków. Okresowa regeneracja jonitów (najczęściej za pomocą roztworów HCl i NaOH) usuwa zasorbowane na złożach jonowe zanieczyszczenia ścieków, powodując zgromadzenie ich w postaci stosunkowo stężonych roztworów poregeneracyjnych oraz przywraca jonitom ich pierwotną zdolność jonowymienną. Zużyte roztwory poregeneracyjne wymagają neutralizacji i oczyszczenia. Warunkiem skutecznej eksploatacji takiego systemu jest kierowanie na jonity jedynie odpowiednio rozcieńczonych ścieków z płukania i ochrona ich przed silnymi utleniaczami, substancjami organicznymi itp. ([2] 25.4.2), [36].

Do regeneracji wody można stosować również metodę odwróconej osmozy. Jest to ciśnieniowy system separacji wody z wodnych roztworów soli nieorganicznych przez półprzepuszczalne membrany ([2] 25.5.1).

5.6.6 Bezpośredni odzysk wynoszonych roztworów

a) Uwagi wstępne

Bezpośredni odzysk kąpieli technologicznych wynoszonych z kąpieli do płuczek na powierzchni pokrywanych wyrobów polega na skierowaniu wody płuczającej z płuczki odzyskowej do wanny z kąpielą. Jest to metoda odzyskiwania składników kąpieli w postaci bezpośrednio użytecznej w miejscu jej stosowania.

Warunkiem takiego odzyskiwania wynoszonej kąpieli jest możliwość zużycia wody z płukania do uzupełniania objętości kąpieli traconej przez parowanie. Stosowanie bezpośredniego odzysku kąpieli wymaga prowadzenia starannych zabiegów regeneracyjnych kąpieli w celu usuwania zanieczyszczeń, które w tych warunkach mają tendencję do szybszego nagromadzenia się.

Zazwyczaj prosty odzysk bezpośredni stosuje się dla kąpieli pracujących w podwyższonej temperaturze. Zastosowanie takiego odzysku dla kąpieli pracujących w niższych zakresach temperatur wymaga bardziej złożonego systemu odzysku. Ponieważ jednak nie wszystkie kąpiele stosowane w obróbce powierzchniowej metali nadają się do odzysku bezpośredniego, to zastosowanie tej metody wymaga przeprowadzenia z technologami galwanizerni bardzo dokładnej analizy wstępnej.

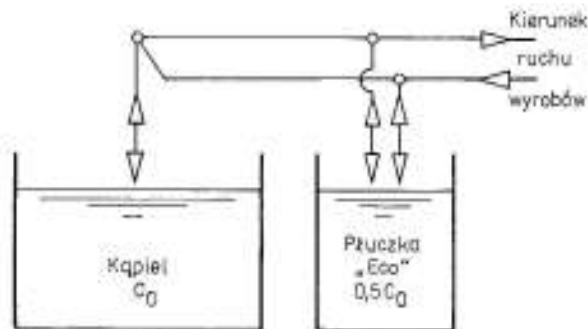
Osiągnięcie wysokiego stopnia odzysku bezpośredniego przy małym zużyciu wody wymaga zastosowania płukania wielostopniowego. Na ogół wprowadzenie takiego układu płukania wiąże się ze znacznymi kosztami inwestycyjnymi oraz często wymaga miejsca na ustawienie dodatkowych płuczek. Efekty to oszczędności uzyskiwane wskutek odzysku kąpieli technologicznych i mniejszego zużycia wody oraz wskutek zmniejszenia nakładów na budowę i eksploatację oczyszczalni ścieków (zob. pkt 5.5.1.).

Poniżej podano różne warianty rozwiązań układów płukania umożliwiających osiągnięcie bezpośredniego odzysku kąpieli.

b) Płukanie w płuczkach tzw. „Eco”

Jest to prosta metoda polegająca na płukaniu wyrobów przed i po procesie technologicznym w tej samej wodzie płuczającej – rys.1. Nadaje się do zastosowania nawet dla kąpieli pracujących w normalnej temperaturze. Można tą drogą osiągnąć 50 % odzysku kąpieli ([1] 4.7.4), [35].

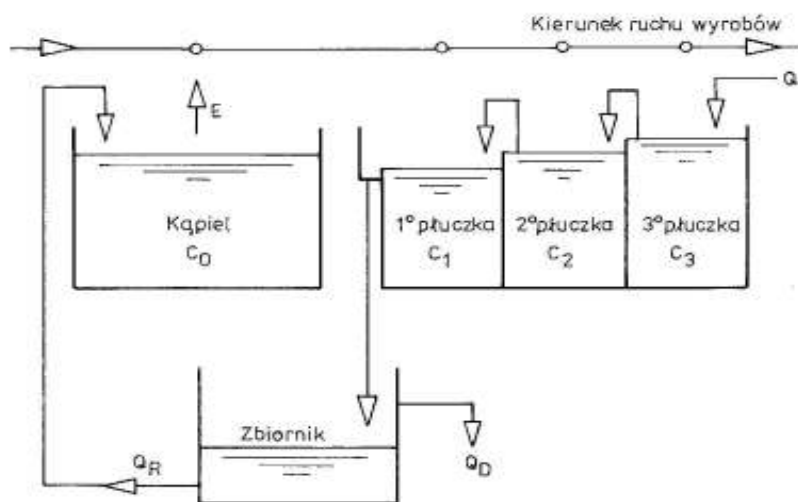
Płuczki tego typu można stosować również w połączeniu z płukaniem wielostopniowym.



Rys.1 Schemat układu płukania w płuczce połączonej, tzw. "Eco"

c) Przeciwprądowe płukanie w płuczkiach przepływowych, tzw. kaskadowych

Przy takim płukaniu straty objętości kąpieli są uzupełniane najbardziej stężonymi popłuczynami z 1-szej płuczki – rys.2. Dla uzyskania dobrej skuteczności odzysku, zwłaszcza przy obróbce w bębnach, konieczne jest stosowanie płuczek 3-5-stopniowych. Płuczki 2-stopniowe z reguły są nie wystarczające i nie nadają się do wydajnego odzysku bezpośredniego ([1] 4.7.10), [35] [40].

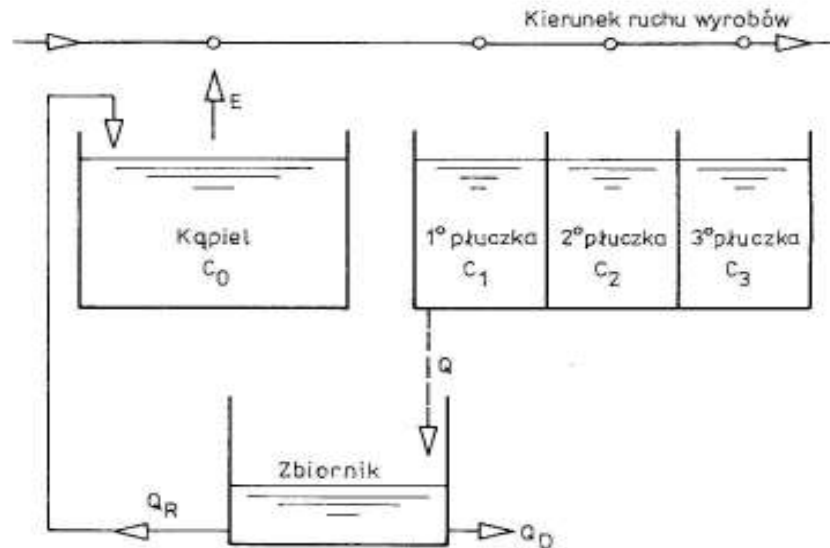


Rys.2 Schemat 3-stopniowego układu płukania przeciwprądowego w płuczkiach przepływowych

W przypadku braku miejsca na zainstalowanie płukania wielostopniowego można zastosować tzw. płuczki zewnętrzne. W takim przypadku wyroby są płukane w pojedynczej płuczce ustawionej w linii technologicznej i napełnianej do kolejnych stopni płukania wodą pochodzącą z kilku, np.3 oddzielnych pojemników z wodą ustawionych poza linią ([1] 4.7.10.4).

d) Przeciwprądowe płukanie w płuczkiach stacjonarnych (bezprzepływowych)

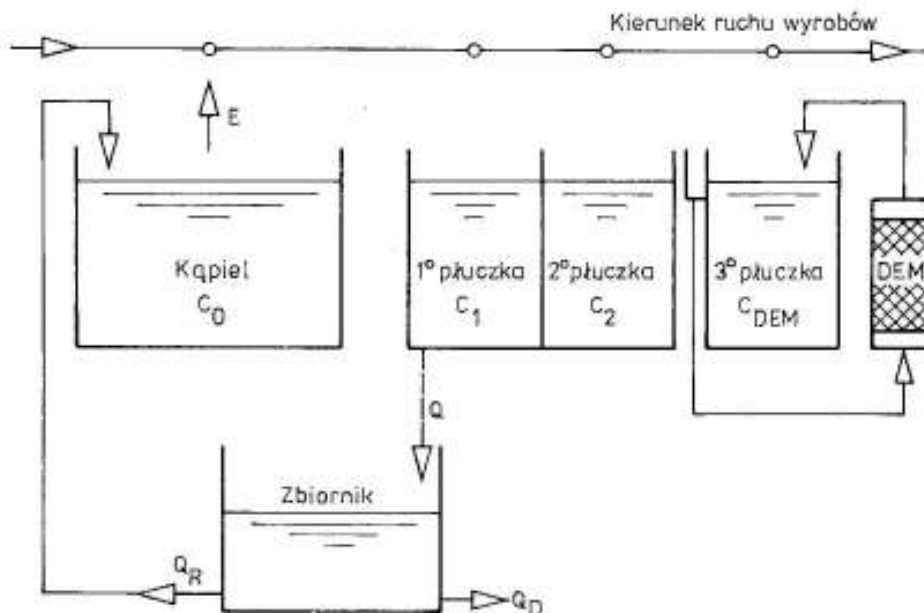
W tym przypadku zamiast ciągłego przepływu wody przez układ płukania odzyskowego, stosuje się okresowe uzupełnianie płuczek stacjonarnych (bezprzepływowych) wodą z płuczek je poprzedzających, a kąpieli - wodą z 1-szej płuczki – rys.3. Płuczka 1° jest opróżniana do zbiornika retencyjnego z częstotliwością zależną od obciążenia produkcyjnego linii. W tej metodzie zużycie wody do płukania jest znacznie mniejsze niż przy przepływowym płukaniem odzyskowym - nawet do 40 % ([1] 4.7.10.2) [35].



Rys.3 Schemat 3-stopniowego układu płukania przeciwnieprądowego w płuczka stacjonarnych (bezprzepływowych)

e) Przeciwnieprądowe płukanie w płuczka stacjonarnych i przepływowych

Przy większych stratach kąpieli przez wynoszenie nawet 3-stopniowe płukanie przepływowe lub bezprzepływowe może okazać się nie wystarczające do uzyskania dobrej skuteczności odzysku przy jednocześnie dobrym wypłukaniu wyrobów (tj. osiągnięciu zadawalającego kryterium płukania R). W takich przypadkach stosuje się 2-3-stopniowe płukanie stacjonarne w połączeniu z końcowym płukaniem w płuczce przepływowej oczyszczanej na jonitach – rys.4. Taki system płukania umożliwi uzyskanie wysokiej skuteczności odzysku – nawet powyżej 90 % przy niewielkim zużyciu wody płuczającej ([1] 4.7.10.3; [35]).



Rys.4 Schemat 2-stopniowego płukania w płuczka stacjonarnych z końcową płuczka przepływową oczyszczaną na jonitach

f) Zateżnianie wody z płuczek

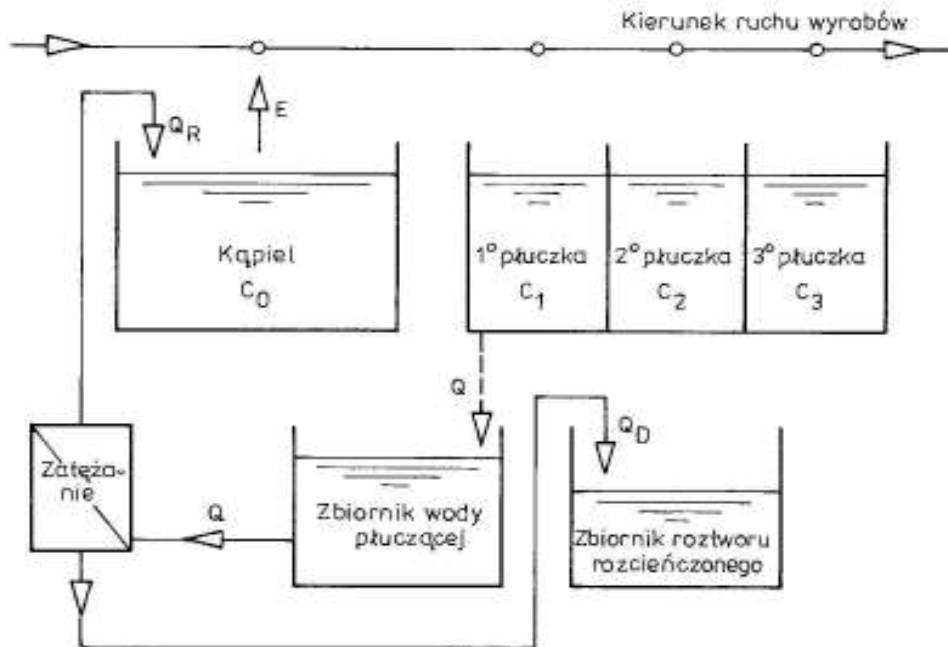
Jeżeli dla osiągnięcia dobrego wypłukania wyrobów przy jednocześnie dobrej skuteczności odzysku konieczna ilość wody przewyższa straty objętości kąpieli przez parowanie, to wodę płuczącą należy zateżnić – rys.5.

Jeżeli kąpiel pracuje w sposób egzotermiczny, to nadmiar energii można użyć do częściowego odparowania wody z kąpieli, powiększając w ten sposób straty objętości kąpieli umożliwiające zwracanie do niej dodatkowych ilości wody z płukania (zob. pkt 5.8.2.a). Zostało to wykorzystane w tzw. wyparkach „Impchrom” (zob. pkt 5.6.6.h).

W innych przypadkach konieczne jest użycie dodatkowej energii do zateżniania wody z płukania. Najczęściej stosuje się do tego celu wyparki atmosferyczne lub próżniowe. Zużycie energii do tego celu wynosi średnio 150-200 kWh/m³ odparowanej wody ([1] 4.7.11.3; [2] 25.8.1), [35].

Do zateżniania wody z płukania, zwłaszcza po kąpielach do niklowania można również zastosować elektrodializę lub odwróconą osmozę ([1] 4.7.11.4; [2] 25.5).

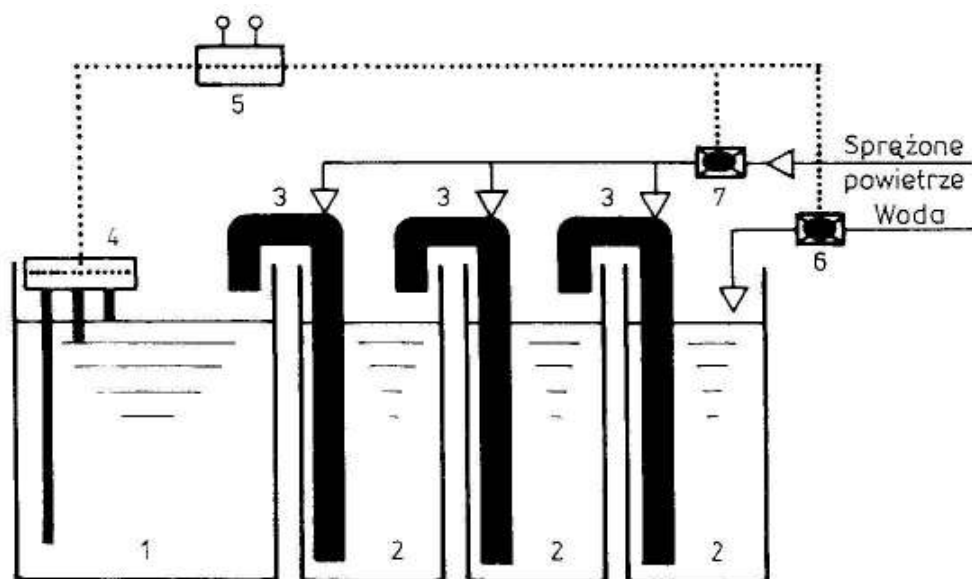
Takie układy płukania umożliwiają osiągnięcie bardzo wysokiego stopnia odzysku kąpieli, nawet powyżej 95 % i są stosowane w systemach zamkniętego biegu materiałowego (tzw. zero discharge systems) (zob. pkt 5.9.12).



Rys.5 Schemat 3-stopniowego płukania w płuczkach stacjonarnych z zateżnieniem wody płuczającej

g) Odzysk bezpośredni metodą WCK-1

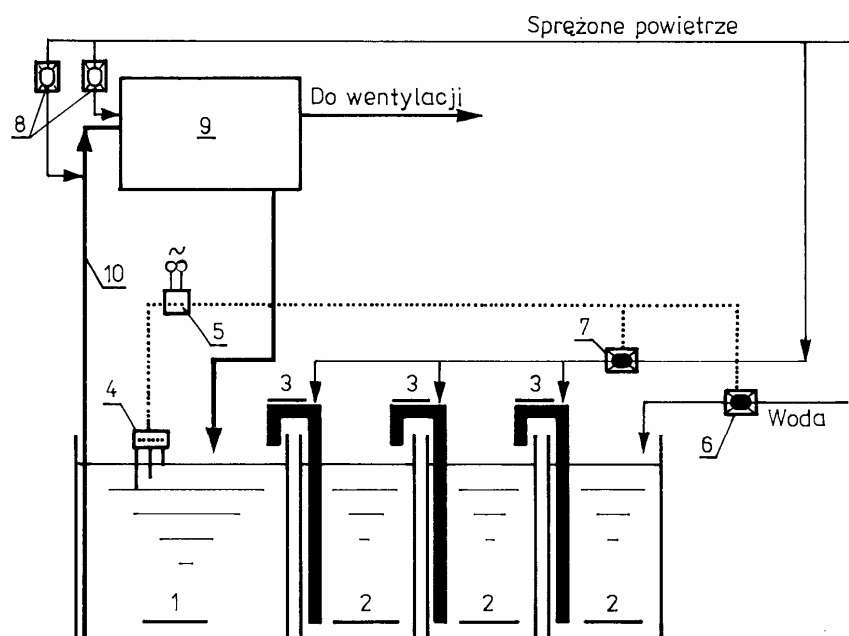
Jest to zautomatyzowany system odzysku bezpośredniego z kilku stacjonarnych płuczek odzyskowych WCK-1. Jest on przeznaczony głównie dla wanien i linii o obsłudze ręcznej, jego skuteczność jest znacznie większa od skuteczności prostego odzysku o ręcznym uzupełnianiu ubytków objętości kąpieli i wynosi zwykle ponad 80 %. W systemie tym do cyklicznego transportu wody z płuczki do płuczki i do wanny z kąpielą zastosowano tzw. podnośniki powietrzne, których działanie jest sterowane automatycznie poprzez regulator poziomu kąpieli w wannie roboczej ([2] 23.1.7), [36]. Schemat technologiczny tego systemu przedstawiono na rys.6.



Rys.6 Schemat technologiczny bezpośredniego odzysku kąpeli galwanicznych metodą WCCK-1
 1.Kąpiel galwaniczna; 2.Płuczka; 3.Podnośnik powietrzny; 4.Czujnik poziomu; 5. Elektroniczny regulator poziomu; 6,7.Zawór elektromagnetyczny

h) Odzysk bezpośredni przy użyciu wyparki IMPCHROM

W przypadku chromowania często stosowane niewielkie wanny o małej powierzchni parowania swobodnego uniemożliwiają osiągnięcie zadawalającej skuteczności odzysku nawet przy użyciu w/w metody WCCK-1. Dla tych kąpeli stosuje się z powodzeniem tanią wyparkę IMPCHROM (patenty 139.478 PL i 139.479 PL), która przez częściowe odparowanie kąpeli umożliwia wprowadzenie do niej zwiększonej objętości wody z systemu płuczek odzyskowych, a więc znaczne zwiększenie skuteczności odzysku ([2] 25.8.1), [36]. Schemat technologiczny tego systemu przedstawiono na rys.7.



Rys.7 Schemat technologiczny bezpośredniego odzysku kąpeli do chromowania za pomocą wyparki IMPCHROM

1.Kąpiel galwaniczna; 2.Płuczka; 3,10.Podnośniki powietrzne; 4.Czujnik poziomu;
 5. Elektroniczny regulator poziomu; 6,7.Zawór elektromagnetyczny; 8. Zawory regulacyjne;
 9.Wyparka IMPCHROM

Wyparka IMPCHROM umożliwia odzyskanie i zawrócenie do obiegu ponad 80% kąpieli wynoszonej z wanny na powierzchni chromowanych wyrobów. Stanowi typowy przykąd czystszej technologii, której stosowanie prowadzi do uzyskania szeregu efektów techniczno-ekonomicznych, jak ([45-56]):

- zmniejszenie zużycia kwasu chromowego do uzupełniania kąpieli
- wyeliminowanie ścieków ciągłych z procesu chromowania
- zmniejszenie zużycia wody do płukania
- zmniejszenie kosztu oczyszczania ścieków
- zmniejszenie ilości powstającego osadu poneutralizacyjnego
- poprawa jakości odprowadzanych ścieków.

5.7 Inne metody odzysku roztworów technologicznych i ich składników

5.7.1 Uwagi wstępne

Obok różnych metod odzysku omówionych przy regeneracji kąpieli (pkt 5.4) i przy bezpośrednim odzysku wynoszenia (pkt 5.5 i 5.6) stosuje się również i inne metody odzysku. Niektóre z nich przedstawiono poniżej.

W Tablicy I.15 (Załącznik 1) podano sumaryczne porównanie jakościowe głównych technologii odzysku metali i innych składników kąpieli technologicznych ze ścieków z płukania. Jak widać każda z metod ma swoje zalety i wady, które decydują o praktycznym zastosowaniu w poszczególnych przypadkach [36], [57]. Zastosowanie tych metod wymaga z reguły wyodrębnienia z głównej masy ścieków tego strumienia, z którego dany metal ma być odzyskiwany.

5.7.2 Metody wymiany jonowej

- a) Odzysk kwasu chromowego(VI) ze ścieków po chromowaniu można przeprowadzić przepuszczając je przez wymiennik kationowy w celu usunięcia zanieczyszczeń metalicznych i przez wymiennik anionowy w celu usunięcia chromu Cr(VI). Alkaliczny roztwór chromianów z regeneracji anionitu przepuszcza się następnie przez kationit wodorowy uzyskując czysty kwas chromowy (VI), który może służyć do uzupełniania kąpieli bezpośrednio lub po uprzednim zateżeniu ([2] 25.4.4), [36].
- b) Kationity silnie kwaśne stosuje się do odzysku miedzi z płuczek po miedziowaniu kwaśnym. Natomiast odzysk niklu z płuczek po niklowaniu prowadzi się najczęściej przy użyciu słabo kwaśnego kationitu w postaci sodowej (patent 132.534 PL).
- c) Metody jonitowe są często stosowane do odzysku metali szlachetnych z wód płuczających ([1] 4.12.2). I tak np.:
 - srebro może być odzyskiwane z płuczek po srebrzeniu na słabo zasadowej żywicy anionitowej. Typowa pojemność anionitów używanych do tego celu wynosi 50-75 g Ag/l żywicy. Z eluatu poregeneracyjnego srebro jest odzyskiwane elektrolitycznie
 - odzysk złota wymaga natomiast użycia silnie zasadowego anionitu w formie chlorkowej lub wodorotlenkowej, który następnie można poddać spalaniu i odnaleźć złoto w popiele. Typowa pojemność anionitu wynosi ok. 100 g Ag/l żywicy
 - pallad bywa odzyskiwany z roztworów kwaśnych, gdzie jest obecny w postaci chloro-kompleksu, za pomocą takiego samego silnie zasadowego anionitu, jak do odzysku złota. Typowa pojemność takiego anionitu wynosi 30-50 g Pd/l żywicy.
- d) Na rynku istnieje wiele typów małych kolumn jonitowych o pojemności żywicy 50-100 l typu przewoźnego umożliwiających stosunkowo łatwe zastosowanie ich dla wybranych płuczek w linii technologicznej. Kolumny takie mogą być regenerowane poza miejscem ich stosowania ([2] 25.4.2), [36].

5.7.3 Metody elektrochemiczne

Metody elektrochemiczne są stosowane m.in. do odzysku metali z płuczek odzyskowych po procesach nakładania tych metali, jak np. do odzysku metali szlachetnych, niklu, kadmu i in.

Zwykle potrzebne są do tego celu elektrolizery zdolne do obniżenia stężenia metalu w roztworze do kilku mg/l, po czym resztkowe ilości metalu są odzyskiwane przez sorpcję na odpowiednim jonicie. Stosowane są elektrolizery różnego typu, od prostych o płaskich katodach, do bardziej skomplikowanych, o katodach rotujących lub w postaci złóż fluidalnych, czy też zbudowanych z włókien węglowych ([1] 4.12.1; [2] 25.6.3), [36].

5.7.4 Metody membranowe

Elektrodializa

Elektrodializa jest procesem membranowej separacji jonowych substancji rozpuszczonych pod działaniem prądu stałego, przy zastosowaniu membran jonowymiennych przepuszczalnych tylko dla jonów dodatnich (membrany kationowe) lub tylko dla jonów ujemnych (membrany anionitowe).

W związku z tym elektrodializa jest stosowana m.in. do odzysku kąpieli technologicznych przez zateżenie ścieków z płukania (zob. pkt 5.6.6.f). Odpowiednia konstrukcja urządzeń do elektrodializy umożliwia zateżenie roztworu z płuczek odzyskowych po niklowaniu do ok. 80 g/l, co daje możliwość wykorzystania takiego roztworu do bezpośredniego uzupełniania kąpieli. Elektrodializa umożliwia również odzysk kąpieli do chromowania oraz do miedziowania i cynkowania ([2] 25.5.3), [36].

Odwrócona osmoza

W obróbce powierzchniowej metali metoda odwróconej osmozy znajduje główne zastosowanie również do zateżania i odzysku kąpieli z roztworów z płuczek odzyskowych (zob. pkt 5.6.6.f). Jest stosowana głównie dla odzysku kąpieli do niklowania.

Odwrócona osmoza, podobnie jak elektrodializa bywa niekiedy łączona z innymi metodami zateżania i oczyszczania, takimi jak metody wyparne lub wymiany jonowej ([2] 25.5.1), [36].

5.7.5 Metody wyparne

Metody te obok metod membranowych i wymiany jonowej stanowią podstawową technologię odzysku składników kąpieli technologicznych i są z powodzeniem stosowane w obróbce powierzchniowej metali i głównie do odzysku kąpieli do chromowania, niklowania i kadmowania. (zob. pkt 5.6.6.f). Stosowane są do tego celu zarówno próżniowe wyparki tzw. cienkowarstwowe zasilane roztworem z płuczek i kąpielą (w celu wykorzystania ciepła kąpieli), proste, próżniowe wyparki komorowe z wężownicą grzejną o pracy okresowej oraz kolumnowe wyparki atmosferyczne, pracujące pod normalnym ciśnieniem (nie umożliwiające odzysku destylatu). Te ostatnie mogą być ogrzewane przez promiennik podczerwieni ([1] 4.16.12.1). Zużycie energii w wyparkach wynosi średnio 150-200 kWh/m³ odparowanej wody.

Metody wyparne są szczególnie atrakcyjne w zastosowaniu do odzysku kąpieli do chromowania. Stosuje się m.in. kompleksowe systemy odparowania ścieków z płuczek wielostopniowych z pochłanianiem aerozolu kwasu chromowego(VI) w układzie wentylacyjnym i chłodzeniem kąpieli ([2] 25.8.3).

Dla prostych układów odzyskowych można stosować prostą i taną wyparkę IMPCHROM, w której do odparowania części wody z kąpieli wykorzystuje się ciepło kąpieli generowane podczas egzotermicznego procesu chromowania (zob. pkt 5.6.6.h).

5.8 Gospodarka energią, wodą i innymi surowcami

5.8.1 Ogrzewanie kąpeli technologicznych ([1] 4.4.2; 4.4.3):

- a) Kąpiele technologiczne często są ogrzewane bezpośrednio za pomocą zanurzeniowych grzałek elektrycznych. Stosowane jest również ogrzewanie poprzez węzownice grzejne zasilane gorącą wodą (pod ciśnieniem lub bezciśnieniowo) lub olejem grzewczym. Ogrzewanie przez węzownice zawsze stwarza pewne niebezpieczeństwo wystąpienia awaryjnej nieszczelności węzownic i zanieczyszczenia kąpeli olejem lub rozcieńczenia ich wodą. Przy używaniu grzałek elektrycznych wskazane jest monitorowanie poziomu kąpeli w wannach roboczych, by nie spowodować nadmiernego ubytku objętości kąpeli.
- b) Oszczędność energii zużywanej do ogrzewania kąpeli może być osiągnięta przez obniżenie temperatury kąpeli. Zależy to oczywiście od stosowanej technologii. Celowe jest więc stosowanie kąpeli niskotemperaturowych oraz przestrzeganie optymalnego jej składu i zakresu temperatury pracy.
- c) Straty energetyczne ogrzewanych roztworów znacznie rosną z ilością odciąganego powietrza z nad powierzchni kąpeli i z intensywnością mieszania kąpeli. Odciągane powietrze zwiększa parowanie i powiększa przez to straty energetyczne. Wskazane jest więc ograniczanie ilości powietrza odciąganego do systemów wentylacyjnych (zob. pkt 5.11)
- d) Stosowanie kulek pływających na powierzchni kąpeli zmniejsza parowanie i przyczynia się w ten sposób do ograniczenia strat energetycznych kąpeli.
- e) Oczywiście dobra izolacja termiczna wanień umożliwia uzyskanie pewnego zmniejszenia zużycia energii. Izolacja ta jednak nie powinna utrudniać obserwacji i kontroli szczelności wanień.
- f) Temperatura ogrzewanych roztworów powinna być monitorowana ręcznie lub automatycznie (w zależności od wielkości wanień i zużycia energii do ogrzewania).

5.8.2 Odparowanie i chłodzenie kąpeli ([1] 4.4.4):

- a) Do usuwania nadmiaru energii cieplnej z kąpeli pracujących w sposób egzotermiczny (jak np. większość kąpeli do chromowania) lub z innych względów wymagających chłodzenia i utrzymywania stałej temperatury, stosuje się odparowanie za pomocą wyparek, często za pomocą tanich wyparek atmosferycznych. Dodatkową bardzo ważną korzyścią jest w tym przypadku zmniejszanie objętości kąpeli, co umożliwia jej stałe uzupełnianie wodą z płukania, a więc realizację bezpośredniego odzysku strat kąpeli przez wynoszenie z wanny do płuczek (zob. pkt 5.6.6.h). Wydatek energetyczny każdej 1 kWh zużyty na odparowanie 1 l wody z kąpeli jest w ten sposób kompensowany przez bezpośredni odzysk wynoszenia, tj. zawrót do wanny technologicznej 1 l roztworu zawierającego wyniesione składniki kąpeli (zob. pkt 5.6.6.f).
- b) Ciepło pochodzące z kąpeli wymagających chłodzenia można ewentualnie wykorzystać do ogrzewania niektórych roztworów, ale koszty inwestycyjne takiego systemu (pompa ciepła) są znaczne.
- c) Stosowanie zamkniętych obiegów chłodzących umożliwia uzyskanie znacznego zmniejszenia zużycia wody do tego celu. Otwarte obiegi chłodzące mogą być stosowane wtedy, gdy pozwalają na to lokalne warunki zaopatrzenia w wodę i jej niska cena.

5.8.3 Mieszanie kąpeli ([1] 4.3.4):

- a) Do utrzymania stałego stężenia kąpeli w całej wannie i z wielu innych względów technologicznych, większość kąpeli wymaga w czasie swej pracy mieszania. Stosuje się do tego celu głównie mieszanie sprężonym powietrzem, turbulencje mechaniczną lub mieszanie przez ruchomą szynę katodową.

- b) Mieszanie kąpieli sprężonym powietrzem powoduje straty energetyczne związane z parowaniem kąpieli, zwłaszcza w połączeniu z odciąganiem powietrza do systemu wentylacyjnego (zob. Tablica I.2, Załącznik I). Tym niemniej jednak ze względu na swoje zalety, sposób ten jest często stosowany, zwłaszcza w tych przypadkach, w których mieszanie poprzez ruchomą szynę katodową nie jest wskazane ze względów technologicznych i powoduje np. zwiększenie liczby braków. Można stosować do tego celu dmuchawy niskociśnieniowe.
- c) Intensywne mieszanie sprężonym powietrzem może powodować powstawanie aerozoli i oparów zawierających rozpylone kropelki kąpieli. Sprężarki (dmuchawy) mogą być źródłem hałasu.
- d) Interesującą alternatywą może być mieszanie kąpieli przez przepompowywanie z użyciem dysz inżektorowych umieszczonych na dnie wanny. Aczkolwiek zużycie energii do tego celu jest większe od zużycia potrzebnego do tradycyjnego mieszania sprężonym powietrzem lub poprzez ruchomą szynę katodową, to zmniejszenie strat energetycznych związanych z parowaniem kąpieli w tych warunkach (a więc bez mieszania powietrzem) może kompensować wyższy koszt energetyczny tego systemu.

5.8.4 Inne możliwości zmniejszenia zużycia energii ([1] 4.4.1):

- a) Pewną oszczędność, nawet do 10-20%, można osiągnąć przez takie działania jak:
 - minimalizacja strat energetycznych przy zasilaniu instalacji prądem 3-fazowym
 - prowadzenie odpowiedniej konserwacji układów elektrycznych zasilających wanny technologiczne
 - zmniejszanie spadków napięcia na przewodach zasilających
 - stosowanie nowoczesnych, bardziej wydajnych prostowników
 - modyfikacja stosowanego prądu (prąd okresowo zmienny, prąd pulsujący), co może poprawić jakość uzyskiwanych powłok
 - prowadzenie prac szczególnie energochłonnych w okresach poboru tańszej energii elektrycznej itp.
- b) Optymalizacja wydajności prądowej kąpieli technologicznych może mieć również wpływ na ograniczenie strat energetycznych. Dotyczy to głównie utrzymywania odpowiedniego składu elektrolitów mającego wpływ na ich przewodnictwo elektryczne, jak np. odpowiedniego stężenia kwasu siarkowego(VI) w siarczanowych kąpielach do miedziowania, niskiego stężenia żelaza i chromu Cr(III) w kąpielach do chromowania technicznego itp.

5.8.5 Gospodarka wodą ([1] 4.4.5):

- a) Pierwszym i podstawowym działaniem w kierunku oszczędnej gospodarki wodą jest zlikwidowanie wszystkich źródeł niepotrzebnego i niekontrolowanego zużycia wody, jak nieszczelności wanien do płukania i innych zbiorników wodnych, nieszczelności zaworów, kranów i innych elementów instalacji wodnych, nieszczelności pomp, filtrów i innych urządzeń pomocniczych itp. W wielu istniejących instalacjach oszczędności z tego tytułu mogą być większe od spodziewanych i wynieść niekiedy nawet do 20-30% ogólnego zużycia wody w instalacji.
- b) Wszystkie punkty zużycia wody instalacji powinny być monitorowane w celu okresowego sprawdzania wskaźników zużycia wody w przeliczeniu na ustaloną jednostkę produkcji (zob. pkt 5.1.5). Instalacja wodna doprowadzająca wodę do płuczek, wanien i innych punktów poboru wody powinna być w miarę potrzeb zaopatrzona w odpowiednie zawory regulujące i zamykające, przepływomierze, liczniki wody itp.
- c) Do uzdatniania wody dla celów obróbki powierzchniowej metali najczęściej jest stosowana filtracja, demineralizacja lub odwrócona osmoza. Te dwa ostatnie źródła

dostarczają wodę o wysokiej jakości, która powinna być stosowana do przygotowania kąpieli i do niektórych operacji płukania. Odpowiednia jakość wody używanej do płukania jest w tym przypadku ważna ze względu na ochronę osadzanych powłok oraz kąpieli technologicznych przed wpływem zanieczyszczeń obecnych w wodzie ([2] 24.1.2). Do wielu operacji płukania w cyklu przygotowania powierzchni oraz do innych zastosowań pomocniczych w zupełności wystarczy woda oczyszczona przez filtrację lub nawet woda recykulowana lub pochodząca z obiegów chłodniczych.

5.8.6 Optymalizacja zużycia innych surowców ([1] 4.8):

- a) Skład większości kąpieli technologicznych ulega zmianie w czasie ich eksploatacji i musi być uzupełniany. Wszystkie uzupełniania składu kąpieli i anod powinny być monitorowane w celu okresowego sprawdzania zużycia surowców w przeliczeniu na jednostkę produkcji (zob. pkt 5.1.5).
- b) Z powodu wyższej wydajności anodowej w niektórych elektrolitach, np. w kąpielach do niklowania i cynkowania wzrasta stężenie metalu w roztworze. Przeciwdziałać temu można przez stosowanie anod nierozpuszczalnych, elektrolityczne usuwanie nadmiaru metalu, pokrywanie wyrobów wymagających grubszych pokryć itp.

5.9 Oczyszczanie ścieków ([2] 25.1), [58-62]

5.9.1 Uwagi wstępne

W mniejszym opracowaniu określenie „ścieki” ma charakter zwyczajowy, jest zgodne z przyjętym w języku technicznym nazewnictwem oraz odpowiada określeniom w dokumencie referencyjnym BREF 26. STM [1]. Wszelkie zanieczyszczone wody technologiczne, z procesów obróbki powierzchniowej metali i tworzyw sztucznych, objęte określeniem „ścieki” (z wyjątkiem opuszczających oczyszczalnię ścieków lub zakład) nie stanowią ścieków w rozumieniu ustawy Prawo ochrony środowiska czy ustawy Prawo wodne, gdyż są poddawane różnym procesom w urządzeniach stanowiących integralną część instalacji do powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych. Wewnętrzna oczyszczalnia ścieków i neutralizatory są urządzeniami technicznymi powiązаныmi technologicznie w ramach jednej instalacji, zgodnie z ustawową definicją instalacji (art. 3 pkt 6 ustawy – Prawo ochrony środowiska).

W obróbce powierzchniowej metali główna część emisji zanieczyszczeń jest kierowana do wód. Dlatego tak ważne znaczenie ma prowadzenie racjonalnej i oszczędnej gospodarki wodno-ściekowej (zob. pkt 5.8.5). Każdą operację należy w tym celu przeanalizować pod kątem technicznych możliwości zmniejszenia ilości zużywanej wody, a tym samym ilości powstających ścieków oraz wprowadzanego do nich ładunku zanieczyszczeń (zob. pkt 5.5 i 5.6). W instalacjach obróbki powierzchniowej metali powstają następujące rodzaje ścieków, które należy oczyszczać:

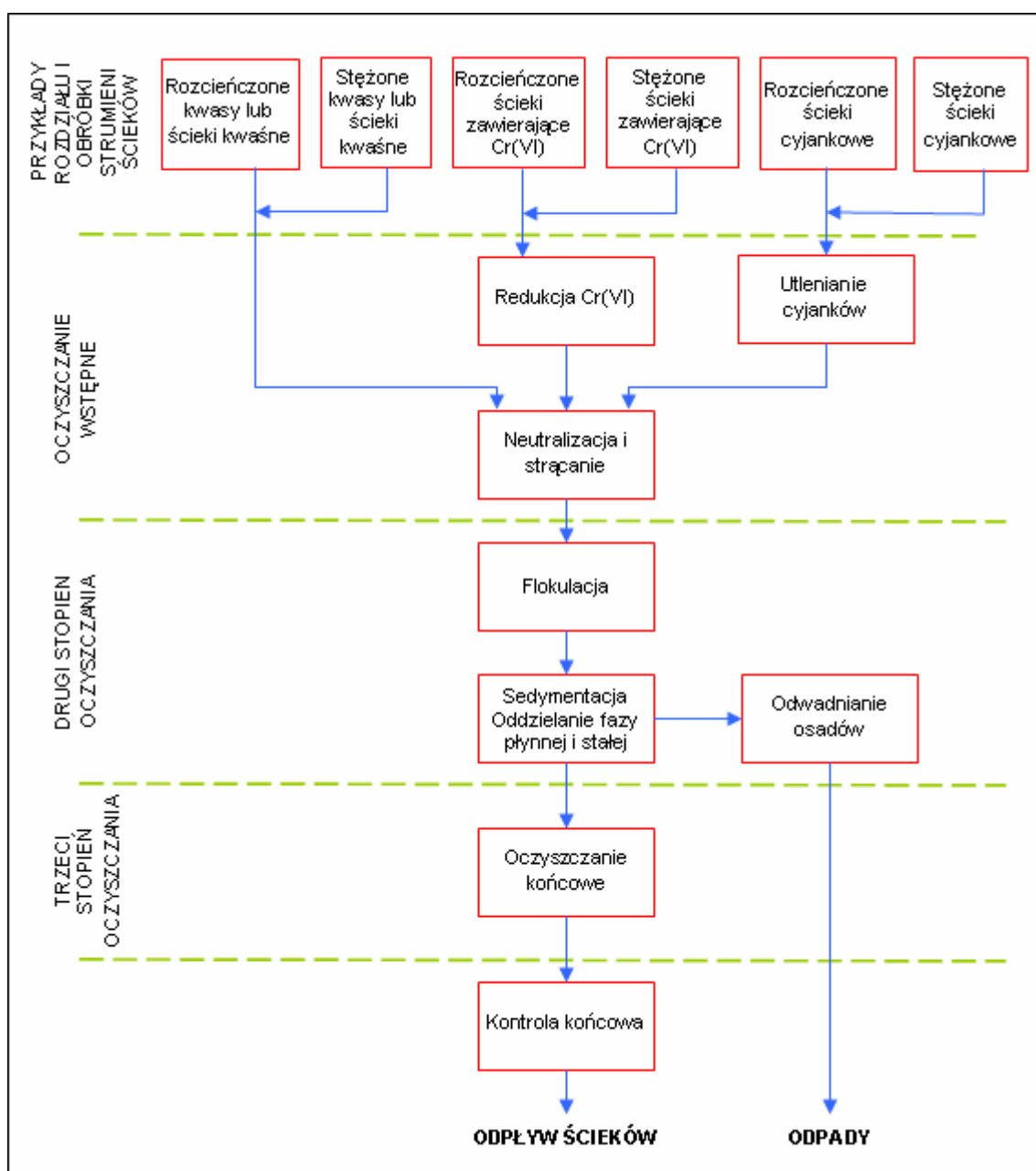
- ścieki rozcieńczone – wody z płukania w płuczkach przepływowych (wody popłuczne)
- ścieki o większym stężeniu – np. wody po płukaniu w płuczkach stacjonarnych (wody popłuczne), roztwory po regeneracji wymienniczy jonowych, wody z mycia podłóg itp.
- ścieki stężone – wymieniane okresowo zużyte kąpiele i roztwory stężone oraz zrzuty awaryjne wskutek np. nieszczelności pomp, zaworów, instalacji rurowych itp.

Stężenia zanieczyszczeń typowych wód z płukania wahają się na ogół od kilkunastu do kilkudziesięciu miligramów na litr. Stężenia zaś okresowo usuwanych zużytych kąpieli mogą sięgać nawet kilkudziesięciu gramów na litr. Największy wpływ na obniżenie obciążenia ścieków ma minimalizacja strat materiałów i surowców ([1] 2.13.1) (zob. pkt 4;5.6 i 5.7).

Dla zapewnienia właściwych warunków oczyszczania ścieków należy unikać jednorazowego odprowadzania do ścieków większych ilości roztworów stężonych. Należy je

gromadzić i w małych ilościach dozować do ścieków rozcieńczonych tak, aby nie przekroczyć roboczej pojemności oczyszczalni ścieków. Należy również używać roztworów alkalicznych do neutralizacji roztworów kwaśnych i na odwrót. Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest oczyszczanie ścieków w miejscu ich powstawania. Tam, gdzie jest to wymagane, należy przestrzegać rozdziału poszczególnych strumieni ścieków, tak aby mogły być właściwie oczyszczone w oczyszczalni wewnętrznej. W przypadku braku własnej oczyszczalni, zużyte roztwory technologiczne powinny być przekazywane wyspecjalizowanym firmom (zob. pkt 5.10.1).

Poniżej przedstawiono schemat technologiczny typowej oczyszczalni ścieków uwzględniający rozdział na poszczególne strumienie. (zob. Rys. 8).



Rys. 8 Schemat technologiczny przepływu ścieków w typowej oczyszczalni wewnętrznej ([1] Rys. 2.42)

5.9.2 Oczyszczalnie ścieków

Do oczyszczania ścieków z obróbki powierzchniowej metali najczęściej stosuje się fizyko-chemiczne metody unieszkodliwiania i usuwania szkodliwych zanieczyszczeń. Oczyszczanie ścieków przeprowadza się zasadniczo w urządzeniach (tzw. neutralizatorach) o działaniu okresowym oraz w urządzeniach o działaniu ciągłym ([1] 2.13.1; rys.2.42); [2] 25.2.5):

- a) Większość instalacji w Polsce jest wyposażona w neutralizatory o działaniu okresowym. Starsze neutralizatory tego typu, a zwłaszcza te budowane w latach 1980-90, są ręcznie obsługiwane, zaś nowsze są w dużym stopniu zautomatyzowane. Neutralizatory o działaniu okresowym składają się zwykle z następujących głównych części:
 - zbiorniki reakcyjne – zwykle po 2 na każdy rodzaj ścieków, pracujące na przemian – gdy jeden z nich pracuje, drugi w tym czasie napełnia się ściekami
 - osadnik do sedymentacji i oddzielania osadu wytrącanego ze zneutralizowanych ścieków
 - urządzenia do odwadniania osadu poneutralizacyjnego (np. prasa filtracyjna).Neutralizatory takie wyposażone są z reguły w różne urządzenia dodatkowe, jak zbiorniki i dozowniki potrzebnych reagentów, zbiorniki na zużyte roztwory, pompy, mieszadła mechaniczne itp. W nowoczesnych, zautomatyzowanych neutralizatorach tego typu odpowiednia aparatura pomiarowa steruje w tym przypadku zarówno zaworami na dopływie reagentów, jak i w sposób automatyczny kieruje napełnianiem zbiorników reakcyjnych, prowadzi ciągłą rejestrację wyników obróbki itp.
- b) Duża część nowych i z reguły większych instalacji w Polsce wyposażona jest w oczyszczalnie ścieków o działaniu ciągłym. Neutralizatory takie składają się z takich samych głównych części, jak neutralizatory działające okresowo, z tym jednak, że na każdy rodzaj ścieków przeznaczony jest jeden zbiornik pracujący w sposób ciągły, tj. przy ciągłym przepływie ścieków, ciągłym procesie obróbki poszczególnych rodzajów ścieków i ciągłym monitoringu wyników obróbki
- c) W kraju istnieje również kilka instalacji z neutralizatorami działającymi w tzw. systemie Lancy (zob. pkt 5.6.4.a) ([2] 25.3.1) oraz z oczyszczalniami ścieków metodą wymiany jonowej (zob. pkt 5.6.5) ([2] 25.4).

5.9.3 Rozdział ścieków:

- a) Niezależnie od podziału ścieków na strumienie wynikające z ich obiegów recyrkulacyjnych (zob. pkt 5.6.4), niektóre rodzaje ścieków muszą być ze względów technologicznych wydzielone i poddane oddzielnej obróbce unieszkodliwiającej przed połączeniem z innymi ściekami. Dotyczy to w szczególności ścieków cyjankowych, chromowych i ścieków zawierających azotany(III) (dawna nazwa azotyny)
- b) Stosuje się również wydzielone układy płukania odzyskowego służące do miejscowej recyrkulacji ścieków po poszczególnych operacjach nakładania powłok, np. po miedziowaniu, niklowaniu i chromowaniu. Układy te bywają wyposażane w wyparki, elektrolizery i przewoźne wymienniki jonitowe umożliwiające realizację bezpośredniego odzysku tych kąpieli lub ich składników, głównie metali (zob. pkt 5.6.6)
- c) W niektórych przypadkach wydzielone układy recyrkulacyjne stosuje się również z powodu znacznej toksyczności składników roztworów technologicznych, np. kadmu z kąpieli do nakładania powłok kadmowych. W niektórych krajach, np. w Niemczech i Anglii jest wymagane takie miejscowe usuwanie kadmu z wydzielonych ścieków po kadmowaniu ([1] 2.5.5).

5.9.4 Usuwanie olejów i tłuszczów ze ścieków

Głównym źródłem olejów i tłuszczów w ściekach są zwykle procesy odtłuszczenia i mycia w różnych etapach obróbki powierzchniowej metali. W skład ścieków zaolejonych wchodzi również często chłodziwa, oleje i smary pozostałe po obróbce mechanicznej i konserwacji, sole hartownicze, oleje obróbki cieplnej itp. Aczkolwiek w typowych ściekach z instalacji obróbki powierzchniowej metali zanieczyszczenia te występują w stosunkowo niewielkich ilościach, to w większych zakładach ilości ich mogą być większe ([2] 25.2.4).

W większości przypadków do usuwania olejów i tłuszczów wystarczy użycie prostych urządzeń typu odolejaczy, czy oddzielanie niezemulgowanych olejów. Niekiedy jednak konieczne jest zastosowanie specjalnych metod obróbki, zwłaszcza w obecności trwałych emulsji olejowo-wodnych i związków powierzchniowo czynnych (zob. pkt 5.4.8).

5.9.5 Oczyszczanie ścieków cyjankowych

Cyjanki są usuwane ze ścieków różnymi metodami ([1] 4.16.4), ([2] 25.2.1; 25.7; 25.8.2):

- przez utlenianie za pomocą różnych utleniaczy, jak np. chloranu(II) (dawna nazwa podchloryn), nadtlenu wodoru, tlenu, ozonu, siarczanu(VIII) i innych
- przez utlenianie anodowe
- przez utlenianie wspomagane promieniami UV
- przez usuwanie metodą wymiany jonowej itp.

Po usunięciu cyjanków ścieki te łączy się z innymi ściekami kwaśnymi i alkalicznymi w celu przeprowadzenia neutralizacji końcowej.

Niemal powszechnie stosuje się utlenianie cyjanków przez alkaliczne chlorowanie przy użyciu chloranu(I) sodu NaOCl przy $\text{pH} > 10$. Jednakże podczas tego procesu mogą powstawać toksyczne AOX (absorbowalne związki chloroorganiczne) (zob. pkt 5.3.2). Ponieważ brak jest skutecznego uniwersalnego zamiennika, utlenianie cyjanków za pomocą chloranu(I) sodu jest ciągle jeszcze najczęściej stosowaną procedurą oczyszczania tych ścieków. Chlorowanie cyjanków jest reakcją silnie egzotermiczną. Dlatego też powinno być stosowane dla ścieków o stężeniu cyjanków nie przekraczającym 1 g/l.

Podczas chlorowania ścieków cyjankowych chloranem(I) sodu utlenieniu ulegają w zasadzie wszystkie cyjanki proste sodu i potasu oraz kompleksowe cyjanki cynku i kadmu. Nieco wolniej przebiega utlenienie kompleksowego cyjanku miedzi(I). Natomiast kompleksowy cyjanek niklu jest bardzo trwały i do jego utlenienia potrzebny jest nadmiar utleniacza i długi czas reakcji, a kompleksowe cyjanki żelaza(II) i żelaza(III) nie utleniają się w ogóle. Dlatego należy przestrzegać dokładnego rozdziału ścieków w celu niedopuszczenia do przedostawania się żelaza i niklu do ścieków cyjankowych (zob. pkt 5.3.2). Jedyna praktyczna metoda usunięcia tych trwałych kompleksów cyjankowych polega na zastosowaniu nadtlenu wodoru przy jednoczesnym użyciu promieniowania nadfioletowego.

5.9.6 Oczyszczanie ścieków chromowych

Najszerze zastosowanie znalazła metoda chemicznej redukcji chromu Cr(VI) za pomocą disiarczanu(IV) sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ przy $\text{pH} < 2,5$. Dalsza obróbka tych ścieków polega na wytrącaniu wodorotlenku chromu Cr(III) podczas końcowej neutralizacji połączonych strumieni ścieków.

Jeżeli niewielkie ilości chromu Cr(VI) znajdują się w ściekach o charakterze alkalicznym, to można je usunąć za pomocą disiarczanu(III) sodu, hydrazyny lub związków żelaza(II) ([1] 4.16.6; [2] 25.2.2). Jednakże stosowanie do redukcji chromu żelaza(II) wiąże się z powstawaniem większych ilości osadu poneutralizacyjnego.

Użycie disiarczanu(IV) sodu do redukcji chromu wiąże się z wydzielaniem gazowego SO_2 , co wymaga stosowania wentylacji pomieszczeń, w których ten reagent jest przechowywany i używany.

5.9.7 Oczyszczanie ścieków zawierających azotany(III)

W typowych ściekach z obróbki powierzchniowej metali rzadko zachodzi konieczność stosowania specjalnej obróbki wydzielonych ścieków zawierających azotany(III) (dawna nazwa azotyny). W razie potrzeby usunąć je można przez utlenienie lub redukcję ([1]4.16.5; [2] 25.2.4).

Do utleniania jonów NO_2^- do NO_3^- stosuje się chloran(I) sodu NaOCl lub nadtlenek wodoru H_2O_2 . Użycie tego pierwszego wiąże się, tak jak w przypadku utleniania cyjanków, z powstawaniem toksycznych AOX (zob. pkt 5.3.2). Utlenianie NO_2^- powoduje wzrost zawartości w ściekach azotu azotanowego.

Do redukcji azotanów(III) można stosować disiarczan(IV) sodu lub kwas amidosulfonowy.

5.9.8 Neutralizacja ścieków i wytrącanie metali

- a) Neutralizacja ścieków kwaśnych i alkalicznych polega na doprowadzeniu ich pH do wartości określonych przepisami i wytrąceniu metali w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Przeprowadza się to zwykle dla połączonych strumieni ścieków cyjankowych po utlenieniu w nich cyjanków i ścieków chromowych po redukcji chromu Cr(VI) wspólnie z innymi ściekami kwaśnymi i alkalicznymi. Wykorzystuje się w ten sposób ich wzajemną neutralizację.
- b) Do końcowej neutralizacji ścieków stosuje się zawiesinę wodorotlenku wapnia w wodzie (tzw. mleko wapienne) lub roztwór wodorotlenku sodu.
- c) Podczas neutralizacji ścieków zawarte w nich metale ulegają wytrąceniu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu, który zwykle oddziela się od zneutralizowanych ścieków przez sedymentację. Wspólne wytrącanie wszystkich metali obecnych w ściekach ma tę zaletę, że obecność metali 3-wartościowych (Fe, Al) polepsza efekt strącania i sedymentacji metali 2-wartościowych. Należy pamiętać jednak o amfoterycznym charakterze wodorotlenków cynku i glinu, co powoduje, że w środowisku silnie alkalicznym tworzą one rozpuszczalne cynkany i gliniany. Ponadto wodorotlenki różnych metali mają nieco różne optymalne zakresy pH swego wytrącania. I tak, np. żelazo Fe(III) zaczyna wytrącać się już w lekko kwaśnym środowisku, podczas gdy nikiel, kadm i żelazo(II) wytrącają się dopiero przy pH ok. 9. Tak więc optymalny zakres pH neutralizacji ścieków i wytrącania metali w zależności od składu ścieków może wahać się od 7,5 do 9,5 ([1] 4.16.7; [2] 25.2.3).
- d) Wodorotlenki metali wytrącają się w postaci drobnego i wolno sedymentującego osadu. Ponadto na efektywność tego procesu ma wpływ stężenie obecnych w ściekach obojętnych soli. Dlatego stosuje się różnego rodzaju koagulanty i flokulanty mineralne, sole żelaza(III) i glinu, organiczne i syntetyczne, które przez koagulację wytrąconego osadu polepszają jego własności sedymentacyjne i filtracyjne. Dodatni wpływ w tym zakresie ma również wodorotlenek wapnia, używany do neutralizacji ścieków. Spośród flokulantów (polielektrolitów) syntetycznych największe zastosowanie w koagulacji wody i ścieków znalazły pochodne kwasu poliakrylowego. Flokulanty polimeryczne stosuje się często w połączeniu z koagulantami mineralnymi ([1] 4.16.7.1; [2] 25.2.3).
- e) W celu osiągnięcia wyższego stopnia oczyszczenia ścieków metale mogą być wytrącane w postaci siarczków, których rozpuszczalność jest znacznie niższa niż rozpuszczalność wodorotlenków. Metoda ta bywa stosowana, np. do usuwania resztkowych ilości metali, jako końcowy, dodatkowy stopień oczyszczania ścieków ([1] 4.16.7.2; [2] 25.9). Wytrącanie metali w postaci siarczków ułatwia usunięcie ich ze ścieków zawierających związki silnie kompleksotwórcze (zob. pkt 5.9.9). Stosowanie tej metody utrudnia jednak postępowanie z osadem poneutralizacyjnym i stwarza niebezpieczeństwo wydzielania siarkowodoru.

5.9.9 Wpływ związków kompleksotwórczych

Najczęściej stosowanymi w obróbce powierzchniowej metali związkami kompleksotwórczymi poza cyjankami są: polifosforany, aminy, kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas glukonowy, amoniak, kwas nitrylotrioctowy (NTA), trójetanoloamina (TEA) i EDTA. Obecność ich w ściekach może powodować utrudnienia w wytrącaniu metali ze ścieków.

Do wytrącania metali z roztworów zawierających w/w związki kompleksotwórcze, a zwłaszcza miedzi i niklu ze ścieków po bezprądowym osadzeniu tych metali można stosować disiarczan(III) sodu, borowodorki, dimetyloditiokarbaminian sodu (DTC), siarczan(VI) żelaza (II) lub wodorotlenek wapnia w wysokich zakresach pH. Również można je wytrącać w postaci siarczków (zob. pkt 5.9.8.e).

Kationowe kompleksy metali z amoniakiem i aminami, jak np. TEA są możliwe do usunięcia na słabo kwaśnym kationicie z imidodooctanowymi grupami czynnymi (tzw. kationit selektywny). Kompleksy metali z EDTA są rozbijane za pomocą wspomnianej już metody (zob. pkt 5.9.5) utleniania za pomocą nadtlenku wodoru z jednoczesnym naświetlaniem promieniami UV ([1] 4.16.8; [2] 25.9).

5.9.10 Wytrącanie niektórych anionów

- a) Fluorki wytrącane są ze ścieków przy ich neutralizacji wodorotlenkiem wapnia. Niekiedy konieczny jest do tego celu dodatek chlorku wapnia CaCl_2 . Można osiągnąć tą drogą stężenie końcowe fluorków rzędu 20 mg/l. Fluorki kompleksowe, jak BF_4 , AlF_6 i SiF_6 nie wytrącają się całkowicie za pomocą związków wapnia ([1] 4.16.9.1; [2] 25.2.3).
- b) Fosforany wytrącają się ze ścieków w postaci trudno rozpuszczalnego osadu za pomocą wodorotlenku wapnia przy $\text{pH} > 10$. Można je wytrącić również w postaci trudno rozpuszczalnych fosforanów(V) żelaza(III) lub glinu ([1] 4.16.9.2; [2] 25.2.3).
- c) Rozpuszczalność siarczanu wapnia w wodzie wynosi w przeliczeniu na jony siarczanowe SO_4^{-2} ok. 1,4 g/l. Tak więc w razie konieczności obniżenie stężenia siarczanów w ściekach poniżej tej granicy jest praktycznie możliwe jedynie przez ograniczenie stosowania roztworów o wysokim stężeniu siarczanów (np. kąpeli do trawienia w kwasie siarkowym(VI)), zmniejszenie częstotliwości zrzutów takich kąpeli do ścieków lub przez oddzielną neutralizację zużytych kąpeli tego typu przed odprowadzeniem ich do ogólnych ścieków kwaśnych i alkalicznych. W krajach UE problem ten jest praktycznie niespotykany ponieważ stężenie siarczanów w odprowadzanych ściekach jest rzadko limitowane. Jeżeli zaś wymagają tego warunki lokalne, to dopuszczalne stężenie siarczanów jest z reguły ustalane na poziomie co najmniej 1000 mg/l ([1] 4.16.9.3).

5.9.11 Końcowe oczyszczanie ścieków

Do końcowego doczyszczania zneutralizowanych ścieków stosuje się tzw. selektywne wymienniki jonitowe służące do usuwania resztkowych ilości metali nie usuniętych podczas ich oczyszczania konwencjonalnymi metodami fizyko-chemicznymi. Są to zwykle kationity słabokwaśne o grupach funkcyjnych karboksylowych lub imidodooctanowych. Dla skutecznego działania takich kationitów konieczne jest uprzednie usunięcie ze ścieków głównych ilości metali, zarówno przez intensyfikację bezpośrednich metod ich odzysku (zob. pkt 5.5 i 5.6), stosowania innych metod odzysku (zob. pkt 5.7) oraz skuteczne wytrącanie podczas końcowej neutralizacji ścieków (zob. pkt 5.9.8).

Kationit selektywny wymaga ochrony przed zanieczyszczeniami mechanicznymi i organicznymi. Jest więc zwykle poprzedzony filtrem piaskowym i filtrem z węglem aktywnym ([1] 14.16.10).

5.9.12 Zamknięte obiegi materiałowe i techniki bezściekowe

Zasadniczo trzy rodzaje metod w połączeniu z technikami odzysku bezpośredniego (zob. pkt 5.5 i 5.6) mogą być użyte do osiągnięcia zamkniętych obiegów materiałowych i bezściekowego prowadzenia procesów obróbki powierzchniowej metali ([1] 4.16.12), a mianowicie:

- metody wymiany jonowej (zob. pkt 5.7.2)
- metody wyparne (zob. pkt 5.7.5)
- metody membranowe (zob. pkt 5.7.4).

5.9.13 Monitoring i końcowa kontrola odprowadzanych ścieków

Ścieki odprowadzane z oczyszczalni muszą być sprawdzane w zakresie zgodności z warunkami obowiązujących przepisów i pozwoleń poprzez monitoring ([1] 4.16.13; 8.4; [2] 25.12):

a) przy ciągłej obróbce ścieków:

- ciągły, automatyczny pomiar i monitoring głównych parametrów obróbki ścieków, jak pH, potencjał redoxy, przepływ itp. oraz parametrów jakości i ilości odprowadzanych ścieków (pH, przepływ)
- okresowe analityczne sprawdzanie wyników oczyszczania ścieków przez pobór próbek i oznaczanie pH oraz stężeń głównych zanieczyszczeń, np. cyjanków, metali itp. (w zależności od zakresu działalności instalacji)
- połączenie tych dwóch rodzajów kontroli

b) przy okresowej obróbce ścieków:

- okresowe pomiary i oznaczenia ruchowe potrzebne do określania zapotrzebowania reagentów do obróbki poszczególnych rodzajów ścieków (wykonywane manualnie lub w sposób automatyczny)
- okresowe analityczne sprawdzanie wyników oczyszczania ścieków przez pobór próbek i oznaczanie pH oraz stężeń głównych zanieczyszczeń (jak w pkt a)
- okresowe pomiary i oznaczenia związane z neutralizacją zużytych roztworów technologicznych.

Przy obu rodzajach obróbki ścieków działania te wchodzą w zakres obsługi oczyszczalni ścieków, który może być określony w systemie zarządzania środowiskowego (zob. pkt 5.1). Gdy proces oczyszczania ścieków znajdzie się poza granicami ustalonych wartości mierzonych parametrów, przedsięwzięte zostają określone działania dla przywrócenia stanu zgodnego z procedurami obsługi oczyszczalni.

W Niemczech wszystkie oczyszczalnie ścieków z obróbki powierzchniowej metali działają w sposób okresowy.

5.10 Gospodarka odpadami ciekłymi i stałymi

5.10.1 Uwagi ogólne

W obróbce powierzchniowej metali oprócz ścieków powstają także różnego rodzaju odpady ciekłe. Są to te stężone roztwory technologiczne, które nie nadają się do neutralizacji w wewnętrznej oczyszczalni. W przypadku, gdy instalacja do obróbki powierzchniowej metali nie jest wyposażona w neutralizator, wówczas wody popłuczne z procesów galwanotechnicznych stanowią pozostałość poprodukcyjną, a więc kwalifikowane są jako odpady. Odpady te przeznaczone są do wywozu przez specjalistyczne firmy.

Główny odpad stanowi osad poneutralizacyjny wytwarzany podczas oczyszczania ścieków (zob. pkt 5.9), a jego ilość zależy od takich czynników jak:

- składniki materiałów wchodzących do procesu
- stopień zanieczyszczenia pokrywanych wyrobów

- straty kąpieli technologicznych przez wynoszenie
- czas użytkowania kąpieli technologicznych.

Ogólnie rzecz biorąc straty metali przez wynoszenie kąpieli wahają się od 5 do 30% ilości metali wchodzących do procesu.

Główne działania w kierunku unikania i minimalizacji osadów poneutralizacyjnych ([1] 4.17.2) to:

- przedłużenie czasu użytkowania roztworów technologicznych
- minimalizacja wynoszenia kąpieli
- bezpośredni odzysk wynoszonych kąpieli.

5.10.2 Zagęszczanie i odwadnianie osadów

Osad wydzielany w osadniku po końcowej neutralizacji ścieków i zawierający wytrącone wodorotlenki metali jest bardzo uwodniony – zawartość w nim wody zwykle wynosi ok. 98%. W przypadku używania wodorotlenku wapnia do neutralizacji ścieków w osadzie znajdują się również trudno rozpuszczalne związki wapnia. Do odwadniania osadów najczęściej są stosowane ([2] 25.11.2):

- Urządzenia bezciśnieniowe, jak np. tzw. poletka osadowe, w których odwadnianie zachodzi wskutek filtracji grawitacyjnej przez denną warstwę filtracyjną. Umożliwiają one odwodnienie do ok. 80% wody i były dawniej często stosowane w oczyszczalniach ścieków. W oczyszczalniach metodą Lancy (zob. pkt 5.9.2) stosowane były komory z przegrodami filtracyjnymi z porowatego materiału. Dla mniejszych instalacji do odwadniania stosunkowo niewielkich ilości powstającego osadu stosować można urządzenia z workami filtracyjnymi wykonanymi ze specjalnej tkaniny hydrofobowej.
- Urządzenia ciśnieniowe, z których najbardziej popularne są prasy filtracyjne płytowe, ramowe lub komorowe. Ciśnienie filtracji wynosi 0,2-1 MPa, powierzchnia filtracyjna – do 20 m², a osiągnięty stopień odwodnienia – do ok. 60% zawartości wody.
- Urządzenia próżniowe typu filtrów bębnowych, pracujące w sposób ciągły i stosowane dla większych ilości osadu.

Istnieją również inne urządzenia i sposoby odwadniania, jak np. za pomocą wirówek sedymentacyjnych, lecz są one rzadziej stosowane dla tego typu osadów. W Polsce najczęstsze zastosowanie znalazły prasy filtracyjne.

5.10.3 Wykorzystanie, unieszkodliwianie i składowanie osadów

Możliwości przemysłowego wykorzystania

Z uwagi na zawartość wartościowych metali osady poneutralizacyjne w wielu przypadkach mogą być wykorzystywane w celu ich odzysku. Przedmiotem odzysku mogą być zwłaszcza miedź, nikiel, chrom i cynk. Główne kierunki przemysłowego wykorzystania osadów w tym celu to ([1] 4.17.3; [2] 25.11.3):

- procesy hydro- i pirometalurgiczne stosowane w rafinacji metali nieżelaznych
- produkcja materiałów ceramicznych
- wykorzystanie w produkcji cementu i betonów
- produkcja niektórych związków chemicznych i roztworów o właściwościach użytkowych (np. wodorotlenek glinu używany do koagulacji ścieków).

Do wykorzystania najlepiej nadają się osady pochodzące z selektywnej obróbki ścieków zawierające wodorotlenki pojedynczych metali, bądź osady o przeważającym udziale jednego metalu. W wielu instalacjach jednak powstają osady, stanowiące mieszaninę wodorotlenków różnych metali, co utrudnia ich skuteczne wykorzystanie. Również zbyt wysoka zawartość niektórych anionów może stanowić przeszkodę w tym względzie. Inne warunki decydujące o możliwości takiego wykorzystania to stopień uwodnienia osadu, zawartość w nim odzyskiwanego metalu, zawartość składników przeszkadzających itp.

Największe możliwości odzysku metali przedstawiają sobą procesy metalurgiczne. Kierunek ten jest szczególnie rozwinięty w USA oraz w Niemczech i Austrii. Według źródeł UE ok. 30% wytwarzanych osadów poneutralizacyjnych z obróbki powierzchniowej metali jest w Niemczech wykorzystywane jako surowiec wtórny w przemyśle metali nieżelaznych ([1] 3.3.2). W Polsce metalurgiczne wykorzystanie osadów ma jeszcze bardzo małe zastosowanie praktyczne.

Z innych kierunków należy wymienić stosowane wykorzystanie osadów poneutralizacyjnych do produkcji cementu oraz elementów betonowych (Patent 74283 PL).

Zestawianie osadów

Osady poneutralizacyjne mogą być zestawiane, tj. przeprowadzane w postaci chroniącej je przed wymywaniem niebezpiecznych składników do środowiska. Wiąże się to jednakże stratą możliwości wykorzystania ich wartościowych składników. Do zestawiania osadów stosuje się różnego rodzaju mieszanki betonowe, do których poza cementem dodaje się również popioły lotne, związki wapnia i krzemiany. Istnieje także wiele preparatów handlowych i rozwiązań patentowych w tym zakresie.

Składowanie osadów

Osady poneutralizacyjne, jako odpady niebezpieczne powinny być składowane na specjalnych, odpowiednio zabezpieczonych składowiskach odpadów.

5.11 Minimalizacja i usuwanie emisji zanieczyszczeń lotnych

5.11.1 Uwagi ogólne

Minimalizacja i usuwanie emitowanych zanieczyszczeń lotnych (zob. pkt 4.5.3) jest konieczne z dwóch głównych względów:

- ochrona zdrowia pracowników obsługujących instalację
- ochrona infrastruktury instalacji i urządzeń kontrolno-pomiarowych.

Główne źródła i rodzaje zanieczyszczeń lotnych następujące w procesach obróbki powierzchniowej metali podano w Tablicy I.10 i I.11 (Załącznik I). W branży tej emisje zanieczyszczeń lotnych nie stanowią dużego zagrożenia dla środowiska.

5.11.2 Sposoby ograniczania emisji

Niektóre z najczęściej stosowanych sposobów ograniczania emisji zanieczyszczeń do powietrza to np.:

- w przypadkach uzasadnionych technologicznie i ekonomicznie - ograniczanie mieszania kąpieli technologicznych sprężonym powietrzem i zastępowanie go cyrkulacją roztworu przez przepompowywanie, stosowaniem ruchomej szyny katodowej itp.
- hermetyzacja niektórych linii technologicznych lub poszczególnych wanień, przykrywanie wanień, które nie są używane itp.
- stosowanie dodatków ograniczających powstawanie aerozoli w czasie pracy kąpieli (za wyjątkiem dodatków fluoropochodnych – zob. pkt 5.3.8)
- stosowanie kulek pływających na powierzchni kąpieli itp.

5.11.3 Systemy wyciągowe

Powszechnie wzdłuż dłuższych boków wanień stosuje się wyciągi szczelinowe (ssawy wentylacyjne) ([1] 4.18.3). Dla uzyskania skutecznej wentylacji wanień technologicznych konieczne jest zapewnienie minimalnej prędkości odciąganego powietrza potrzebnej do usunięcia pary wodnej, substancji lotnych i aerozoli z punktów najbardziej odległych od szczeliny wyciągowej nad lustrem kąpieli w wannie. Prędkość ta wynosi zwykle od 0,2 m/s przy usuwaniu pary wodnej do 0,5 m/s przy usuwaniu aerozoli przy chromowaniu technicznym. Tak więc ilości odciąganego powietrza są poważne, a zużycie energii do tego

celu jest znaczne. Stosuje się ssawy wentylacyjne jednostronne i dwustronne. Wyciągi jednostronne stosuje się na ogół dla wanien o szerokości nie przekraczającej 0,5 m. Szersze wanny wymagają wyciągów 2-stronnych.

Ilość odciąganego powietrza zależy od wielu czynników, jak np. wielkość wanny, czas pracy kąpieli i jej temperatura, skład kąpieli, rodzaj i wielkość emisji, używanie środków zmniejszających emisję aerozoli itp. Ze względu na konieczność ograniczania strat energetycznych, ilość powietrza odciąganego z nad powierzchni kąpieli technologicznych powinna być jak najmniejsza.

Zmniejszenie ilości odciąganego powietrza osiąga się najczęściej przez ograniczanie przestrzeni nad powierzchnią kąpieli w wannie za pomocą różnego rodzaju pokryw wanny, otwieranych i zamykanych automatycznie. Można tą drogą uzyskać redukcją ilości powietrza do 90%. Innym sposobem, aczkolwiek o ograniczonym zastosowaniu, jest system tzw. „push-pull” polegający na wytworzeniu przepływu powietrza nad lustrem kąpieli poprzez nadmuch powietrza z jednej strony wanny i wysysanie przez ssawy wentylacyjne po drugiej stronie wanny.

5.11.4 Oczyszczanie odciąganego powietrza

Zanieczyszczenia lotne usunięte z powietrzem odciąganiem z nad kąpieli w wannach najczęściej wymagają unieszkodliwienia (zob. Tabl. I.12 i I.16 – Załącznik I).

Na ogół do tego celu stosuje się następujące urządzenia ([1] 4.18.2) :

- separatory – wykrapacze aerozoli
- skrubery mokre i suche z odpowiednim wypełnieniem
- filtry
- wieże natryskowe i in.

W dużej części procesów obróbki powierzchniowej metali jest odciągany aerozol pary wodnej o charakterze kwaśnym lub alkalicznym, zawierający rozpylone cząsteczki kąpieli technologicznej. Aerozol ten wykrapla się, osiadając na ścianach i dnie kanału wentylacyjnego. Napotkawszy uszkodzenia w zabezpieczeniach antykorozyjnych kanału powoduje jego korozję, aż do całkowitego zniszczenia włącznie. Z tego względu trzeba dążyć do maksymalnego wyeliminowania obecności aerozolu w kanale wentylacyjnym. W większości przypadków wystarczająco skutecznymi urządzeniami w tym zakresie okazują się mechaniczne wykrapacze aerozolu, których działanie polega na zmianie kierunku przepływu powietrza w kanale. Sprawność urządzenia wynosi 60-95% i zależy od prędkości liniowej powietrza w kanale ([2] 26.3). Ze względu na konieczność zabezpieczenia przed korozją urządzeń wentylacyjnych wskazane jest instalowanie wykrapaczy aerozolu przed wentylatorami.

W zależności od potrzeb stosuje się inne z wyżej wymienionych urządzeń, począwszy od prostych skrubarów mokrych i suchych, filtrów itp., do bardziej skomplikowanych i kosztownych systemów wentylacji wanien i pochłaniania oparów.

Poszczególne rodzaje oparów mogą być pochłaniane i oczyszczane w następujących układach:

- opary z kąpieli cyjankowych i kwaśnych – pochłanianie w skrubarach alkalicznych
- opary zawierające tlenki azotu i kwas fluorowodorowy – w skrubarach kwaśnych
- opary zawierające chrom Cr(VI) – w wykrapaczach aerozoli.

Roztwory pochłaniające ze skrubarów są zwykle neutralizowane i oczyszczane w oczyszczalni ścieków.

5.12 Hałas

W obróbce powierzchniowej metali nie występują istotne emisje hałasu. Krótkotrwałe emisje hałasu wewnątrz pomieszczeń instalacji mogą występować przy załadunku drobnych części do bębnow galwanizatorskich oraz przy ich opróżnianiu. Niektóre operacje mechanicznego przygotowania powierzchni jak obróbka strumieniowo-ścierna, bębnowanie, operacje szlifiersko-polerskie itp. mogą być źródłem ciągłego poziomego hałasu. Te źródła hałasu wpływają na warunki BHP przy obsłudze instalacji.

Uciążliwość hałasu na zewnątrz pomieszczeń instalacji może być powodowana przez głośną pracę urządzeń wyciągowych i większych wentylatorów oraz przez dostawę części do obróbki powierzchniowej i ich odbiór. Uciążliwość ta może być zminimalizowana przez zainstalowanie drzwi komorowych (bay door) do budynku, stosowanie urządzeń tłumiących pracę wentylatorów, używanie osłon akustycznych, dostosowanie czasu dostawy i odbioru wyrobów do warunków lokalnych itp.

Stosowanie drzwi komorowych powoduje jednak pewien wzrost zapotrzebowania na energię do ogrzewania i wentylacji pomieszczeń instalacji.

6 Najważniejsze wymagania charakteryzujące BAT

WYMAGANIA OGÓLNE

6.1 System zarządzania środowiskowego

- a) Wprowadzenie systemu zarządzania środowiskowego (EMS), aczkolwiek nie jest obligatoryjne, to znacznie ułatwia spełnienie wymagań BAT (pkt 5.1.2).
- b) Stosowanie i rozwój czystszych technologii produkcyjnych (pkt 5.1.2).
- c) Stosowanie zasad minimalizacji ryzyka zanieczyszczenia środowiska (pkt 5.1.3).
- d) Minimalizacja liczby braków (pkt 5.1.4).
- e) Optymalizacja działania instalacji, w czym pomocne jest stosowanie porównawczych wartości wskaźnikowych (tzw. benchmarks) zużycia energii, wody i surowców (pkt 4.1; 5.1.5 i 5.8).
- f) Wdrożenie programu operacji porządkowych i konserwacyjnych, zawierającego szkolenie i działania prewencyjne pracowników w celu zminimalizowania specyficznych zagrożeń środowiskowych ([1] 4.1.1).

6.2 Projektowanie i budowa nowych instalacji oraz ich eksploatacja

- a) Zaprojektowanie linii technologicznych w sposób zapobiegający niekontrolowanej emisji zanieczyszczeń do środowiska (pkt 5.2.1).
- b) Bezpieczne magazynowanie i składowanie materiałów (pkt 5.2.2).
- c) Hermetyzacja procesów lub linii technologicznych (dla nowo budowanych instalacji, w których mogą wystąpić szczególnie niebezpieczne emisje zanieczyszczeń do powietrza) (pkt 5.2.3).
- d) Zapobieganie degradacji wyrobów przed i po obróbce powierzchniowej (pkt 5.2.4).
- e) Uwzględnienie ewentualnego zdania terenu na etapie projektowania lub modernizacji instalacji ([1] 5.1.12).

6.3 Minimalizacja strat kąpieli technologicznych przez wnoszenie i wynoszenie, technologia płukania i odzysk surowców

- a) Stosowanie dostępnych metod minimalizacji wnoszenia i wynoszenia kąpieli związanych z rodzajem pokrywanych wyrobów oraz z rodzajem i składem kąpieli (pkt 5.5.2; 5.5.3 i 5.5.4).
- b) Stosowanie dostępnych metod minimalizacji wynoszenia kąpieli związanych z warunkami pracy, a zwłaszcza z operowaniem zawieszkami i bębniami (pkt 5.5.5).
- c) Stosowanie skutecznych i ekonomicznych metod płukania umożliwiających dobre wypłukanie wyrobów przy oszczędnym zużyciu wody i bezpośrednim odzysku kąpieli technologicznych, opisanych w pkt 5.6, jak na przykład:
 - płukanie wielostopniowe
 - płukanie w płuczkach stacjonarnych i przepływowych
 - płukanie natryskowe
 - stosowanie płuczek typu „Eco” – minimalizacja wnoszenia (pkt 5.5.1)
 - różne połączenia tych metod.
- d) W uzasadnionych technicznie przypadkach stosowanie odzysku kąpieli technologicznych i ich składników przy użyciu metod wymiany jonowej, elektrochemicznych, membranowych lub/i wyparnych (pkt 5.7).

UWAGA: szczególnie godną zalecenia zasadą BAT przy eksploatacji kąpieli galwanicznych jest stosowanie zamkniętych (częściowo lub całkowicie) obiegów materiałowych (closed-loop) i systemów bezodpadowych (zero-discharge) przy zastosowaniu minimalizacji ścieków połączonej z bezpośrednim odzyskiem wynoszenia lub innymi metodami odzysku (pkt 5.6; 5.7; 5.9.12 i 8).

6.4 Oszczędność energii, wody i innych surowców

- a) Stosowanie mieszania kąpieli technologicznych w czasie ich pracy. Używanie do tego celu hydraulicznej turbulencji kąpieli lub mieszania mechanicznego przez poruszanie pokrywanych wyrobem jest przykładem rozwiązania spełniającego wymagania BAT. Dopuszcza się również stosowanie do tego celu sprężonego powietrza, zwłaszcza w tych przypadkach, w których poruszanie szyną katodową może spowodować zwiększenie liczby braków lub być niewskazane z innych względów technologicznych (pkt 5.8.3)
- b) Stosowanie metod racjonalnego i oszczędnego zużycia energii do ogrzewania kąpieli technologicznych (pkt 5.8.1).
- c) Stosowanie metod racjonalnego i oszczędnego zużycia energii do chłodzenia kąpieli technologicznych (pkt 5.8.2). Wykorzystanie nadmiaru energii cieplnej kąpieli do jej odparowania jest przykładem rozwiązania spełniającego wymagania BAT. 1-stopniowe używanie wody bieżącej do chłodzenia kąpieli nie spełnia wymagań BAT, chyba że lokalne warunki zaopatrzenie w wodę umożliwiają zastosowanie takiego rozwiązania
- d) Stosowanie innych możliwości zmniejszenia zużycia energii (pkt 5.8.4). Działania w tym kierunku stanowią przykład rozwiązań spełniających wymagania BAT
- e) Stosowanie metod racjonalnego i oszczędnego zużycia wody i innych surowców (pkt 5.8.5 i 5.8.6), a zwłaszcza stosowanie recyrkulacji lub wielokrotnego użycia wody płuczącej (pkt 5.6.4).

UWAGA: Tam, gdzie stosuje się elektryczne grzałki zanurzeniowe lub bezpośrednio ogrzewa wanny, zaleceniem BAT jest zapobieganie powstawaniu pożaru poprzez ręczne lub automatyczne monitorowanie wanien w celu upewnienia się, czy nie są puste ([1] 5.1.4.2).

WYMAGANIA SZCZEGÓŁOWE

6.5 Substytucja i ograniczanie substancji toksycznych

- a) Jedną z podstawowych zasad BAT jest stosowanie substancji o możliwie małej toksyczności. Przykłady:
- stosowanie zamienników EDTA i innych związków o silnym działaniu kompleksotwórczym (pkt 5.3.7)
 - stosowanie zamienników PFOS i innych toksycznych związków powierzchniowoczynnych (pkt 5.3.8)
 - ograniczanie stosowania cyjanków. Stosowanie odtłuszczania w kąpielach, zawierających cyjanki jest przykładem rozwiązania nie spełniającego wymagań BAT (pkt 5.3.2)
 - eliminowanie stosowania kadmu i kąpeli do kadmowania (pkt 5.3.3)
 - w przypadkach uzasadnionych technicznie ograniczanie stosowania chromowania w roztworach chromu Cr(VI), zwłaszcza do chromowania dekoracyjnego (pkt 5.3.4)
 - stosowanie kąpeli do chromowania o możliwie jak najmniejszym stężeniu (pkt 5.3.4)
 - minimalizacja emisji zanieczyszczeń lotnych z operacji chromowania. Stosowanie do tego celu związków chemicznych typu PFOS nie spełnia wymagań BAT (pkt 5.3.8)
 - ograniczanie stosowania powłok konwersyjnych (pasywacja) opartych na chromie Cr(VI) na korzyść powłok opartych na chromie Cr(III) lub bezchromowych (pkt 5.3.4)
- b) modyfikacja i właściwy dobór metod mechanicznego przygotowania powierzchni (pkt 5.3.10)
- c) modyfikacja i właściwy dobór kąpeli do odtłuszczania, zwłaszcza poprzez eliminację odtłuszczania w rozpuszczalnikach organicznych typu trójchloroetylenu i czterochloroetylenu i zastępowanie ich alkalicznymi kąpielami wodnymi (pkt 5.3.11)
- d) modyfikacja i właściwy dobór kąpeli do fosforanowania (pkt 5.3.12)
- W Tablicy I.13 (Załącznik I) podano wykaz niektórych zamienników procesów i operacji technologicznych.

6.6 Regeneracja i konserwacja kąpeli technologicznych

- a) Działania w kierunku przedłużania okresu użytkowania kąpeli technologicznych przy zachowaniu ich właściwej skuteczności jest przykładem rozwiązań spełniających wymagania BAT (pkt 5.4).
- b) Szczególne znaczenie ma regeneracja i właściwa konserwacja alkalicznych kąpeli do odtłuszczania (np. przez usuwanie olejów i tłuszczów), do trawienia metali i do fosforanowania (pkt 5.4.8; 5.4.9 i 5.4.10)
- c) W przypadkach uzasadnionych ekonomicznie wykorzystywanie ciepła własnego kąpeli do chromowania (proces egzotermiczny) do jej częściowego odparowania i intensyfikacji bezpośredniego odzysku jej składników (pkt 5.6.6)
- d) W przypadkach uzasadnionych ekonomicznie wykorzystywanie ciepła własnego zużytych roztworów do uszczelniania powłok tlenkowych (anodowych) na aluminium do ogrzewania nowych roztworów uszczelniających oraz odzyskiwanie roztworów do trawienia aluminium (pkt 5.4.4)

- e) Stosowanie zamkniętego obiegu wody płuczącej po anodowaniu aluminium przez jej ciągle oczyszczanie i recyrkulację poprzez jonity nie spełnia wymagań BAT, ponieważ usuwane zanieczyszczenia wywierają taki sam niekorzystny wpływ na środowisko, jak chemikalia używane do okresowej regeneracji jonitów.

6.7 Ścieki

- a) Stosowanie zasad minimalizacji zużycia wody do płukania oraz ilości i obciążenia powstających ścieków (pkt 5.9.1)
- b) Nie usuwanie do ścieków roztworów stężonych (np. zużytych kąpeli technologicznych) w sposób utrudniający przebieg oczyszczania ścieków i przestrzeganie pojemności roboczej oczyszczalni ścieków (pkt 5.9.1)
- c) Stosowanie zasad właściwego rozdziału ścieków (pkt 5.9.3)
- d) Oczyszczanie ścieków zgodnie z zasadami opisanymi w pkt 5.9 ze zwróceniem szczególnej uwagi na usuwanie cyjanków, chromu Cr(VI), azotanów (III) (dawna nazwa azotyny) oraz olejów i tłuszczów (pkt 5.9.4 do 5.9.7)
- e) W razie potrzeby usuwanie ze ścieków niektórych anionów w celu spełnienia lokalnych limitów emisyjnych (pkt 5.9.10)
- f) Wytrącanie i usuwanie ze ścieków metali w zakresie pH optymalnym dla składu ścieków (pkt 5.9.8)

Referencyjne limity emisji do wód podane są w Tablicy I.7 (Załącznik I).

6.8 Odpady

- a) Stosowanie zasad minimalizacji strat składników kąpeli technologicznych do ścieków i ilości wytwarzanych odpadów (pkt 5.10.1)
- b) Właściwie oddzielone i zidentyfikowane odpady mogą być wykorzystane przemysłowo (pkt 5.10.3)
- c) Referencyjna, wskaźnikowa skuteczność wykorzystania materiałów w głównych procesach obróbki powierzchniowej metali jest podana w pkt 4.4.

W Tablicy I.9 (Załącznik I) podano wykaz głównych odpadów powstających w obróbce powierzchniowej metali.

6.9 Emisje zanieczyszczeń lotnych

Stosowanie zasad ograniczania i minimalizacji emisji zanieczyszczeń lotnych do powietrza, w szczególności emisji z takich kąpeli i operacji technologicznych, jak:

- roztwory kwaśne
- roztwory silnie alkaliczne
- roztwory cyjankowe
- roztwory chromu Cr(VI)
- roztwory zawierające nikiel
- rozpuszczalniki organiczne - źródło LZO
- polerowanie i inne operacje wytwarzające pyły

Kąpiele te i operacje wymagają stosowania urządzeń wyciągowych (pkt 5.11).

W Tablicy I.10 i I.11 (Załącznik I) przedstawiono niektóre dane jakościowe i ilościowe emisji do powietrza w głównych procesach obróbki powierzchniowej metali. W Tablicy I.12 (Załącznik I) podano zakresy stężeń zanieczyszczeń lotnych emitowanych do powietrza możliwych do osiągnięcia przy zastosowaniu BAT. Ujęto również techniki stosowane dla spełnienia wymagań środowiskowych.

W Tablicy I.16 (Załącznik I) zestawiono kąpiele i procesy, które mogą wymagać stosowania wentylacji wyciągowej z oczyszczaniem powietrza w celu ograniczenia emisji.

6.10 Hałas

- a) Zidentyfikowanie znaczących źródeł hałasu i ich potencjalnego wpływu na najbliższe otoczenie zewnętrzne instalacji.
- b) W razie potrzeby zastosowanie technicznych metod ograniczenia hałasu, takich jak np.:
 - zainstalowanie urządzeń tłumiących pracę dużych wentylatorów
 - użycie osłon lub obudów akustycznych urządzeń o wysokim poziomie emitowanego hałasu itp. (pkt 5.12).
- c) Stosowanie w razie potrzeby innych metod ograniczania wpływu hałasu na otoczenie, jak np.:
 - stosowanie drzwi komorowych (bay door) do budynku
 - minimalizacja hałasu przy dostawie i odbiorze wyrobów
 - ograniczenia czasu dostawy i odbioru wyrobów oraz dostosowanie go do warunków lokalnych itp. (pkt 5.12).

7 Najważniejsze wymagania BAT w zakresie monitoringu

7.1 Uwagi ogólne

Zakres prowadzonego monitoringu musi być zgodny z wymaganiami obowiązującego ustawodawstwa oraz prawa lokalnego.

Monitoringiem powinny być objęte:

- zużycie wody, energii i surowców chemicznych
- emisje do środowiska w zakresie parametrów odpowiadających granicznym wielkościom emisji lub parametrów procesów mających bardzo istotny wpływ na wielkość emisji
- procesy technologiczne instalacji
- parametry techniczne instalacji i urządzeń towarzyszących.

7.2 Zużycie wody, energii i surowców chemicznych

7.2.1 Zużycie wody

Monitoring ilości zużywanej wody powinien obejmować pomiar całkowitego zużycia wody przez instalację oraz obiekty z nią współpracujące, np. kotłownia, urządzenia chłodnicze, obiekty socjalne itp. Typ urządzenia pomiarowego właściciel lub dzierżawca instalacji powinien uzgodnić z jednostką dostarczającą wodę lub z organem administracyjnym wydającym pozwolenie wodno-prawne na korzystanie ze środowiska. Urządzenia do pomiaru wymagają okresowej legalizacji.

7.2.2 Zużycie energii

Monitoring efektywności wykorzystania energii może być realizowany poprzez:

- kontrolę zużycia energii cieplnej do celów grzewczych i technologicznych oraz ilości zużytych mediów grzewczych
- kontrolę całkowitego zużycia energii, jeżeli jest to możliwe w rozbiciu na zużycie do zasilania urządzeń instalacji oraz do zasilania obiektów i procesów z nią współpracujących.

7.2.3 Zużycie surowców chemicznych

Monitoring dotyczy zużycia chemikaliów i anod w procesach technologicznych instalacji oraz zużycia reagentów chemicznych do oczyszczania ścieków i do redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza.

UWAGA: Zużycie wody, energii i surowców chemicznych powinno być w miarę możliwości określane w postaci wielkości wskaźnikowych (tzw. benchmarks), tj. w przeliczeniu na jednostkę powierzchni poddawanej obróbce elektrochemicznej lub chemicznej i służących następnie do rutynowej kontroli działania procesów technologicznych instalacji (zob. pkt 4.2-4.4 i 5.1.5).

7.3 Emisje do środowiska

7.3.1 Ścieki

Monitoringiem powinna być objęta ilość i jakość ścieków:

- Ilość ścieków może być określana za pomocą urządzenia pomiarowego podlegającego okresowej legalizacji (zwłaszcza w oczyszczalniach ścieków o działaniu ciągłym w przepływie), na podstawie pojemności neutralizatorów (w oczyszczalniach ścieków o działaniu okresowym) lub też na podstawie określonego według pkt 7.2.1 zużycia wody przez instalację oraz obiekty z nią współpracujące.
- Kontrola jakości ścieków surowych może dotyczyć w zasadzie pomiarów ciągłych lub okresowych parametrów obróbki ścieków (zob. pkt 5.9.13) koniecznych do określania zapotrzebowania reagentów chemicznych do oczyszczania ścieków.
- Zakres kontroli jakości ścieków oczyszczonych powinien obejmować wszystkie substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska, których emisja może wynikać z technologii stosowanych w instalacji, zgodnie z wymaganiami przepisów prawnych i wytycznymi Najlepszej Dostępnej Techniki (zob. pkt 4.5). Zakres pomiarów, ich częstotliwość i w szczególnych przypadkach dobór metod pomiarowych, należy uzgodnić z odbiorcą ścieków, organem wydającym pozwolenie na odprowadzanie ścieków do wód lub do ziemi oraz z jednostką kontrolującą.
- Urządzenia do kontroli ścieków oczyszczonych powinny podlegać okresowej legalizacji, wzorcowaniu lub kontroli zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia pomiarowego, a używane odczynniki powinny posiadać wymagane certyfikaty jakości. W przypadku, gdy właściciel lub dzierżawca instalacji posiada umowę z firmą zewnętrzną na odbiór ścieków, obowiązek oczyszczenia ścieków przechodzi na odbierającego ścieki.

7.3.2 Emisje zanieczyszczeń do powietrza

Monitoring emisji do powietrza może być realizowany poprzez:

- wykonywanie pomiarów emisji do powietrza w przypadku, gdy wymagają go obowiązujące rozporządzenia Ministra Środowiska lub wymagania prawa lokalnego
- zapisy zużycia w instalacji surowców i materiałów pomocniczych, które mają wpływ na wielkość emisji oraz zapisy czasu pracy instalacji oraz okresowe kontrole pracy urządzeń redukujących emisję.

Jeżeli nie są wymagane przez prawo okresowe lub ciągłe pomiary emisji, to zapisy czasu pracy instalacji oraz zużycia surowców i materiałów pomocniczych będących źródłem emisji pozwalają na określenie rzeczywistej emisji.

Jeżeli analiza rodzajów i wielkości emisji wykaże, że procesy prowadzone w instalacji nie mają znaczącego wpływu na otaczające środowisko, wystarczający jest monitoring zużycia surowców i materiałów pomocniczych połączony z monitoringiem kluczowych parametrów procesu technologicznego instalacji, jak np. ciągły pomiar temperatury, kontrola składu kąpieli technologicznych itp.

7.3.3 Odpady

Postępowanie z odpadami powinno odpowiadać wymaganiom Ustawy o odpadach oraz prawa lokalnego. Monitoring odpadów powinien być realizowany poprzez:

- okresowe kontrole miejsc do składowania lub czasowego gromadzenia odpadów
- okresowe kontrole zalecanej segregacji odpadów
- okresowe kontrole prowadzonej ewidencji odpadów oraz sposobu unieszkodliwiania odpadów.

7.3.4 Emisje hałasu

Urządzenia do elektrochemicznej lub chemicznej obróbki powierzchni nie powinny stanowić źródła ponadnormatywnej emisji hałasu do środowiska. Monitoring hałasu powinien być realizowany poprzez wykonywanie:

- okresowych pomiarów hałasu na stanowiskach pracy zgodnie z wymaganiami BHP
- okresowych przeglądów urządzeń pracujących w instalacji
- pomiarów hałasu emitowanego do środowiska w przypadku istotnej modernizacji urządzeń pracujących lub instalacji nowych urządzeń, które mogą być dodatkowym źródłem hałasu.

7.4 Procesy technologiczne instalacji

Monitoring procesowy może być realizowany poprzez:

- kontrolę składu chemicznego kąpieli technologicznych
- kontrolę zużycia wody, energii i surowców chemicznych w procesach technologicznych instalacji oraz okresowe porównywanie wyników kontroli z wartościami wskaźnikowymi określonymi według pkt 7.2
- kontrolę zużycia reagentów chemicznych do oczyszczania ścieków i redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz okresowe porównywanie wyników kontroli z wartościami wskaźnikowymi określonymi według pkt 7.2
- kontrolę zgodności prowadzonych operacji z instrukcjami technologicznymi
- kontrolę sprawności maszyn i urządzeń
- kontrolę operacji technologicznych w zakresie spełniania wymagań prawa ochrony środowiska (segregacja odpadów, eksploatacja urządzeń redukujących emisję zanieczyszczeń do powietrza itp.)
- kontrolę stanowisk pracy w zakresie przestrzegania przepisów BHP
- kontrolę zmian i modyfikacji operacji technologicznych oraz nowych technologii w zakresie identyfikacji znaczących aspektów środowiskowych
- kontrolę sprzętu p.poż – zgodnie z wymaganiami ustawodawstwa.

7.5 Parametry techniczne instalacji i urządzeń towarzyszących

Monitoring parametrów technicznych instalacji może być realizowany poprzez:

- kontrolę sprawności urządzeń instalacji w trakcie regeneracji kąpieli lub wymiany kąpieli technologicznych, łącznie z kontrolą szczelności wszystkich urządzeń zbiornikowych instalacji, pomp, filtrów, zaworów itp.
- kontrolę szczelności wszystkich urządzeń zbiornikowych do neutralizacji ścieków (np. przez obserwacje i pomiar poziomu cieczy w zbiornikach)
- kontrolę szczelności mis bezodpływowych w miejscach składowania odpadów niebezpiecznych oraz substancji chemicznych (np. przez zalanie misy wodą, obserwacje i pomiar poziomu cieczy w misach).

Monitoring zbiorników neutralizacyjnych oraz okresowe kontrole szczelności mis bezodpływowych w pomieszczeniach magazynowych zapobiegają awaryjnym zanieczyszczeniom ziemi.

7.6 Inne zalecane zakresy monitoringu

- Monitoring zmian przepisów w zakresie ochrony środowiska, co gwarantuje możliwość szybkiego dostosowywania się do przepisów prawa.
- Monitoring terenu instalacji w trakcie jej postępu przez służby dyżurne lub firmy zajmujące się ochroną obiektu.

Wykaz aktów prawnych dotyczących kontroli emisji z instalacji:

(aktualnych na dzień 8 stycznia 2009 roku)

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 15 grudnia 2005 r. w sprawie wzorów wykazów zawierających informacje i dane o zakresie korzystania ze środowiska oraz o wysokości należnych opłat i sposobu przedstawiania tych informacji i danych (Dz.U. 2005 Nr 252, poz.2128),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008 r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody (Dz.U. 2008 Nr 206 poz.1291)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 grudnia 2005 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 2005 Nr 260, poz.2181),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie rodzajów wyników pomiarów prowadzonych w związku z eksploatacją instalacji lub urządzenia i innych danych oraz terminów i sposobów ich realizacji (Dz.U. 2008 nr 215 poz.1366)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów hałasu w środowisku (Dz.U. 2007 nr 120 poz.826)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 Nr 137, poz.984),
- Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. 2006 Nr 136, poz.964),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. w sprawie dopuszczalnych mas substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych (Dz.U. 2004 Nr 180 poz.1867),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 Nr 165, poz.1359),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112, poz.1206),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz.U. 2004 Nr 128 poz.1347),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 21 kwietnia 2006 r. w sprawie listy rodzajów odpadów, które posiadacz odpadów może przekazywać osobom fizycznym lub jednostkom organizacyjnym nie będącym przedsiębiorcami, oraz dopuszczalnych metod ich odzysku (Dz.U. 2006 Nr 75, poz.527).

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 lutego 2006 r. w sprawie wzoru dokumentów stosowanych na potrzeby ewidencji odpadów (Dz.U. 2006 Nr 30, poz.213),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów (Dz.U. 2002 Nr 220, poz.1858),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz.U. 2003 Nr 61, poz.549),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 października 2003 roku w sprawie dopuszczalnych poziomów pól elektromagnetycznych w środowisku oraz sposobów sprawdzenia dotrzymania tych poziomów (Dz.U. 2003 Nr 192, poz.1883).

8 Rozwiązania przyszłościowe

Minimalizacja ścieków i rozwiązania bezściekowe na przykładach rozwiązań niemieckich (na podstawie [1] 8.13).

8.1 Podstawy technologii bezściekowych

Rosnący koszt wody i oczyszczania ścieków jest motorem napędowym poszukiwania rozwiązań wodooszczędnych. Na całkowity koszt użycia wody składają się:

- koszt pobieranej wody surowej
- koszt uzdatniania wody surowej (w razie potrzeby)
- koszt oczyszczania ścieków
- opłaty za odprowadzanie ścieków
- koszty kontroli ścieków (próbki i monitoring)
- koszt usuwania osadu poneutralizacyjnego.

W Niemczech całkowity koszt przemysłowego użycia wody sięga nawet 50 Euro/m³, w czym największy udział mają koszty związane z oczyszczaniem ścieków i usuwaniem osadu poneutralizacyjnego.

U podstaw decyzji dotyczącej zastosowania technologii bezściekowych leży znalezienie odpowiedzi na pytanie czy:

- koszty związane z wodą surową, ściekami, osadem poneutralizacyjnym są wyższe od
- kosztu wprowadzenia systemu recyrkulacji wody.

System taki jest bardzo kosztowny i wymaga z reguły zastosowania technik wyparnych. Z drugiej zaś strony przepisy niemieckie związane z Dyrektywą IPPC wymagają zarówno oszczędnego użycia wody, jak i przestrzegania granicznych stężeń odprowadzanych ścieków. W większości dużych galwanizerni niemieckich emisja ścieków została w ciągu ostatnich 10 lat poważnie ograniczona i spadła np. z 30.000 – 50.000 m³/rok do kilku tysięcy m³/rok.

8.2 Technologie minimalizacji ścieków – przykład zakładu A

W projektowanej instalacji cynkowania galwanicznego planowano zastosowanie technologii bezściekowej. Na etapie przedprojektowym okazało się jednak, że wobec braku w zakładzie źródła nadmiaru energii cieplnej, wprowadzenie tej technologii nie będzie zgodne z wymaganiami procesu zoptymalizowanego energetycznie. Obliczenia wykazały ponadto, że

system bezściekowy będzie zbyt kosztowny w porównaniu z technologią minimalizacji ścieków. Zbudowana instalacja o zdolności produkcyjnej 400.000 m²/rok wytwarza tylko 1215 m³ ścieków rocznie, co oznacza zużycie wody zaledwie 3 l/m² pokrywanej powierzchni.

Zastosowana technologia minimalizacji ścieków opiera się na optymalnym systemie płukania w płuczkach 3-stopniowych. Woda z płukania po cynkowaniu jest zateżniona przy użyciu wyparki i całkowicie zużywana do uzupełniania objętości kąpeli, podczas gdy destylat jest używany do płukania. Woda z płukania po pasywacji jest oczyszczana na jonitach i powraca do płuczek. Jedyne ścieki z pasywacji pochodzą z regeneracji jonitów. Dzięki takiemu systemowi oczyszczalnia ścieków mogła być odpowiednio mniejsza, a koszty jej budowy niższe, co skompensowało koszt zastosowanej technologii wodooszczędnej.

8.3 Technologie bezściekowe dla pojedynczych procesów – przykład zakładu B

Technologia bezściekowa dla całej instalacji (galwanizerni) jest często nie do zaakceptowania ze względów finansowych. W pewnych warunkach natomiast może być korzystne zastosowanie jej dla niektórych wybranych procesów (linii) technologicznych.

W zakładzie B zaprojektowano przebudowę starej 15-letniej chromowni i wyposażenie jej w technologię bezściekową i bezodpadową. Projekt ten był wspomagany finansowo przez Niemieckie Ministerstwo Środowiska. Stara linia do chromowania, wyposażona w płuczki 3-stopniowe i elektryczny system chłodzenia kąpeli do chromowania, zużywała 60 ton CrO₃ na rok, z czego 23 tony trafiło do ścieków wytwarzając ponad 500 t/rok osadu poneutralizacyjnego.

W nowym systemie zastosowano wykorzystanie ciepła parowania kąpeli do jej chłodzenia. Woda z 1-szej płuczki stacjonarnej (służąca również do wymywania kwasu chromowego z aerozolu z systemu wyciągowego kąpeli) jest kierowana do wyparki, gdzie ulega ochłodzeniu i zateżnieniu, a następnie jest zawracana do kąpeli. System płukania w płuczce 5-stopniowej łączący płukanie zanurzeniowe z natryskowym jest tak zaprojektowany, że zużywana ilość wody płuczającej nie przekracza ilości wody odparowywanej z kąpeli i może służyć do jej uzupełniania. W ten sposób jest uzyskany zamknięty obieg zarówno kąpeli, jak i wody płuczającej a podczas chromowania nie wytwarzane są żadne ścieki ani odpady.

Kąpiel do chromowania jest regenerowana metodą elektrodializy (zob. pkt 5.4.7) – chrom Cr(III) utlenia się do Cr(VI), a szkodliwe zanieczyszczenia – kationy żelaza, miedzi i cynku usuwa się selektywnie. Niewielkie ilości ścieków powstają z płukania po odłuszczeniu oraz z ww. regeneracji. Obróbka tych ścieków jest źródłem powstawania 7 t/rok osadu poneutralizacyjnego.

Niektóre efekty techniczne i ekonomiczne tego systemu to:

- wyeliminowanie potrzeby zakupu 23 ton/rok kwasu chromowego oraz reagentów chemicznych do oczyszczania ścieków – o wartości 25.000 Euro/rok
- wyeliminowanie kosztu usuwania osadu poneutralizacyjnego w wysokości 75.000 Euro/rok
- oszczędność wody surowej – 300.000 Euro/rok.

Dzięki takiemu obniżeniu kosztów eksploatacyjnych instalacji koszt inwestycyjny zastosowanego systemu bezściekowego został zamortyzowany w ciągu 1 roku.

8.4 Technologie bezściekowe dla całej instalacji – przykład zakładu C

Jest to przykład instalacji do cynkowania drobnych znormalizowanych części (śruby i nakrętki). Instalacja ta stanowiła wydział wewnątrz zakładowy. Ze względu na lokalizację zakładu w pobliżu ujęcia wody pitnej zdecydowano się na zastosowanie w instalacji

technologii bezściekowej. Kluczem do ekonomicznie uzasadnionego wprowadzenia tej technologii było oszczędne użycie wody do płukania i bezpośredni odzysk wynoszonych kąpieli oraz możliwości wykorzystania nadmiaru energii cieplnej pochodzącej z zakładowej hartowni. Zastosowano tu:

- 6-stopniową płuczkę kaskadową po cynkowaniu
- wyparkę próżniową do zateżnienia wody płuczającej i zawracania jej do kąpeli
- 3-stopniowe płuczki kaskadowe po wszystkich pozostałych operacjach z bezpośrednim wykorzystaniem wody płuczającej do uzupełniania objętości kąpeli gorących
- wymienniki jonitowe do oczyszczania wody z płuczek przepływowych.

Dzięki takim rozwiązaniom zużycie wody w instalacji zostało zredukowane do ok. 1200 m³/rok, tj. ok. 1300 l/h. Z tej ilości 200-300 l/h wody z płukania po cynkowaniu wymagało odparowania, a pozostała objętość ok. 1000 l/h stanowiła ścieki. Neutralizowano je wodorotlenkiem sodu i po wytrąceniu osadu wodorotlenków metali, zateżniono przy użyciu nisko energetycznej wyparki z rekompresją pary. Osad poneutralizacyjny po odwodnieniu na prasie filtracyjnej wywożono na składowiska, zaś koncentrat z wyparki suszono i umieszczano na oddzielnym składowisku.

Koszty inwestycyjne zastosowanego systemu:

Główny koszt 500.000 Euro stanowił zakup wyparki i suszarki. Dzięki jednak możliwości zastosowania małych i prostych urządzeń do obróbki ścieków, oszczędności wyniosły ok. 100.000 Euro.

Koszty eksploatacyjne:

Niskie koszty eksploatacyjne stanowią główną zaletę technologii bezściekowej. W omawianym przypadku koszty energetyczne były niskie dzięki użyciu w wyparce i suszarce nadmiaru energii cieplnej pochodzącej z hartowni. Główne oszczędności w wysokości 120.000 Euro/rok uzyskano dzięki znacznemu obniżeniu zużycia wody, wyeliminowaniu opłat z tytułu odprowadzania ścieków, zmniejszeniu kosztu reagentów chemicznych do obróbki ścieków oraz znacznemu obniżeniu kosztu składowania odpadów. Oszczędności te pozwoliły na zamortyzowanie kosztu inwestycyjnego wdrożenia technologii bezściekowej w ciągu 4 lat.

9 Kierunki rozwoju technologii elektrolitycznej obróbki metali

9.1 Cynkowanie

Cynkowanie jest najszerszej rozpowszechnionym procesem galwanicznym służącym głównie do ochrony elementów stalowych przed korozją. Nowoczesne zestawy dodatków blaskotwórczych do kąpeli galwanicznych umożliwiają prowadzenie procesu cynkowania z dużą wydajnością w kąpielach bezcyjankowych. Udział kąpeli cyjankowych w przemyśle znacznie zmalał w ostatnich dziesięcioleciach na skutek silnej konkurencji ze strony bardziej ekologicznych, nowoczesnych elektrolitów bezcyjankowych, z których obecnie najbardziej rozpowszechnione są dwa rodzaje kąpeli: alkaliczna oraz chlorkowa o odczynie słabo kwaśnym. Kąpiele te posiadają dobrą wgłębność i zdolność krycia, a osadzone powłoki wykazują wysoki połysk, a więc mają obok ochronnych dobre właściwości dekoracyjne. Wydajność prądowa i szybkość osadzania powłoki są nieco wyższe z kąpeli chlorkowych w porównaniu do elektrolitów alkalicznych.

Do ciągłego cynkowania drutu i blach stalowych stosuje się stężone, kwaśne kąpiele siarczanowe, umożliwiające pracę przy bardzo wysokich gęstościach prądu zapewniających odpowiednią szybkość osadzania powłoki. Elektrolitycznie cynkowane blachy konkurują z powodzeniem z blachami cynkowanymi zanurzeniowo (dawna nazwa – cynkowanie ogniowe), a wykorzystuje się je m.in. w przemyśle motoryzacyjnym, budownictwie,

urządzeniach gospodarstwa domowego i in.. Czasem dla ułatwienia procesów łączenia lub malowania blach karoseryjnych stosuje się powłokę dwuwarstwową: cynk czysty + powłoka stopowa, np. Zn-Ni.

Przeprowadzone szczegółowe badania korozyjne w atmosferach sztucznych i naturalnych wykazały, że niewielki dodatek składnika stopowego np. Fe, Ni, Co lub Cr do powłoki cynkowej znacząco podnosi właściwości antykorozyjne powłok cynkowych. Efektem prób technologicznych było opracowanie całej gamy kąpeli słabo kwaśnych i alkalicznych do otrzymywania powłok stopowych cynku z ww. dodatkami stopowymi. Powłoki te znalazły zastosowanie do zabezpieczania przed korozją części stalowych eksploatowanych w szczególnie trudnych warunkach korozyjnych, np. elementów znajdujących się w komorze silnika samochodowego.

Nowoczesne technologie cynkowania galwanicznego stopniowo wypierają proces kadmowania. Z uwagi na cenę metalu oraz toksyczne właściwości kadmu i jego soli proces kadmowania jest coraz rzadziej stosowany. Badania korozyjne wykazały, że w większości środowisk powłoki cynkowe dobrej jakości wykazują równorzędne właściwości ochronne, a więc mogą zastąpić powłoki kadmowe. W wyjątkowych przypadkach, kiedy ważna jest łatwiejsza lutowność powłok kadmowych lub zdolność hamowania korozji stykowej stal – aluminium, wtedy powłoki kadmowe mają jeszcze zastosowanie. Najnowsze doniesienia jednak wskazują, że nowe elektrolityczne powłoki stopowe, np. Zn-Mn mogą zastąpić kadm również w tym przypadku.

9.2 Miedziowanie

Powłoki miedziane stosowane są głównie w układach trójwarstwowych Cu-Ni-Cr jako warstwy ochronno-dekoracyjne do zabezpieczania przed korozją elementów stalowych oraz do niektórych zastosowań technicznych i funkcjonalnych (ochrona stali przed nawęglaniem i azotowaniem, produkcja obwodów drukowanych, poligrafia, galwanoplastyka). W praktyce przemysłowej do galwanicznego miedziowania najczęściej stosowana jest kąpiel cyjankowa oraz kwaśna siarczanowa, rzadziej pirofosforanowa, fluoroboranowa lub amidosulfonowa. Opracowanie zestawów substancji dodatkowych o specyficznym działaniu, w tym związków blaskotwórczych, doprowadziło do rozpowszechnienia w przemyśle kąpeli siarczanowej, umożliwiającej osadzanie z dużą wydajnością błyszczących powłok miedzianych. W porównaniu do kąpeli cyjankowych elektrolity siarczanowe charakteryzują się niższą wgłębnością i nie można ich stosować do bezpośredniego miedziowania stali, ale należy uprzednio nałożyć podwarstwę miedzi z kąpeli cyjankowej lub podwarstwę niklu.

Główne kierunki współczesnych badań nad rozwojem technologii galwanicznego miedziowania są następujące:

- poszukiwanie możliwości bezpośredniego miedziowania stali w roztworach becyjankowych,
- opracowanie nowych kompozycji substancji dodatkowych, szczególnie do kąpeli siarczanowej,
- zastosowanie prądu impulsowego w celu poprawienia parametrów procesu nakładania powłok miedzianych,
- poprawa wgłębności kąpeli do miedziowania, co ma szczególne znaczenie przy metalizowaniu otworów w obwodach drukowanych,
- doskonalenie metod kontroli procesu miedziowania, sposobów analizy kąpeli i ich konserwacji.

9.3 Niklowanie

Jednym z najszerzej rozpowszechnionych procesów galwanicznych jest niklowanie, służące głównie do zabezpieczania elementów stalowych przed korozją i nadawania im dekoracyjnego wyglądu. Przy zagrożeniu korozją atmosferyczną dobrą ochronę stali zapewniają powłoki trójwarstwowe Cu-Ni-Cr. Obok wyrobów stalowych niklowaniu często poddaje się także części wykonane z miedzi lub jej stopów, np. z mosiądzu. Rozwinięciem znanych kąpeli do niklowania typu Wattsa są roztwory do niklowania błyszczącego, zawierające specyficzne dodatki blaskotwórcze. Substancje dodatkowe pozwalają na odpowiednie do potrzeb dobieranie i regulowanie podstawowych parametrów kąpeli i powłok (naprężenia własne, stopień i zakres połysku, stopień mikrowygładzania, zawartość obcych pierwiastków np. siarki w powłoce i in.). Główne kierunki badań rozwojowych w dziedzinie niklowania są następujące:

- kąpiele niskostężeniowe, korzystne z uwagi na koszty i ochronę środowiska,
- nowe zestawy dodatków blaskotwórczych, poprawiające parametry kąpeli i właściwości powłok,
- powłoki niklowe o specjalnych właściwościach dekoracyjnych (np. tzw. nikiel „antyczny”, nikiel satynowy i in.),
- zastosowania powłok niklowych do celów funkcjonalnych i technicznych (m.in. powłok nanostrukturalnych),
- wykorzystanie warstw elektroosadzonego niklu jako matrycy do wytwarzania powłok kompozytowych.

W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej rozwijane są głównie zastosowania procesu elektroosadzania niklu do otrzymywania powłok funkcjonalnych, zwłaszcza stopowych i kompozytowych. Przy użyciu metod elektrochemicznych uzyskano powłoki złożone z matrycy niklowej z wbudowanymi cząstkami fazy rozproszonej twardej (np. SiC, B) lub miękkiej (PTFE, CF_x). Zmieniając skład i strukturę takich warstw kompozytowych można stosownie do potrzeb regulować ich właściwości tribologiczne, odporność na zużycie mechaniczne, a także nadać właściwości samosmarne.

9.4 Chromowanie

Proces chromowania wykorzystywany jest głównie do nakładania grubych warstw chromu (50 – 200 μm) na elementy stalowe w celu polepszenia ich właściwości mechanicznych, szczególnie odporności na ścieranie (chromowanie techniczne). Chromowaniu poddaje się np. matryce, tłoczniaki, formy, elementy silników spalinowych. Powłoka chromowa nie tylko zabezpiecza element przed zużyciem mechanicznym, ale także chroni go przed korozją. Drugie szerokie zastosowanie powłok chromowych to nakładanie cienkich (0,2 – 1,0 μm) ochronno-dekoracyjnych powłok chromu na części pokryte błyszczącą warstwą galwanicznego niklu.

Powłoki chromowe otrzymuje się najczęściej z kąpeli zawierających związki chromu (VI). Większość tych związków została uznana za substancje rakotwórcze i dlatego główne kierunki badań to poszukiwanie kąpeli bardziej bezpiecznych lub wprowadzanie zamienników powłok chromowych w celu całkowitego wyeliminowania użycia związków chromu.

Do pierwszej grupy prac należą badania nad osadzaniem chromu z roztworów Cr(III). Kąpiele wykorzystujące związki Cr(III) są już używane w niektórych krajach do otrzymywania dekoracyjnych powłok chromowych, a przewiduje się także ich zastosowanie do chromowania technicznego.

Do drugiej grupy rozwiązań należy zastąpienie technicznych warstw chromu przez

odporne na zużycie i korozję powłoki stopowe, np. ze stopu Ni-W. Natomiast stopy Sn-Ni i Sn-Co mogą w przyszłości częściowo zastąpić dekoracyjne powłoki chromowe.

W wielu przypadkach w miejsce chromowania technicznego wprowadza się inne techniki inżynierii powierzchni, np. powłoki z węglików chromu wytwarzane przez natryskiwanie cieplne, procesy azotowania, powłoki otrzymywane metodami PVD.

9.5 Powłoki z metali szlachetnych

Powłoki z metali szlachetnych, takich jak złoto, srebro, pallad, platyna, rod stosowane są do celów dekoracyjnych głównie w jubilerstwie oraz do celów technicznych w elektronice. Zakres ich stosowania wynika ze specyficznych cech użytkowych poszczególnych metali, ich cen, a czasem także mody, np. w wyrobach jubilerskich.

Celem prowadzonych badań rozwojowych jest przede wszystkim poprawienie właściwości użytkowych powłok oraz poszukiwanie nowych efektów dekoracyjnych. Osiąga się to przez modyfikacje składów kąpieli i warunków osadzania, stosowanie dodatków stopowych lub dodatkowych obróbek uszlachetniających. Twardość powłok złotych można np. zwiększyć przez wprowadzanie małych stężeń dodatków stopowych, głównie pierwiastków z grupy żelaza. W jubilerstwie często stosowano cienkie powłoki złota na podwarstwie błyszczącego niklu. Ponieważ wykazano alergizujące właściwości jonów niklu, dlatego dla wyrobów jubilerskich stykających się ze skórą ludzką wymaga się teraz pełnej szczelności zewnętrznych powłok złota. Podwarstwy niklu zastępuje się czasem bardziej bezpiecznymi powłokami stopowymi, np. z białego brązu (stop Sn-Cu o podwyższonej zawartości cyny).

W jubilerstwie i elektronice stosuje się bardzo różnorodne materiały powłokowe wytwarzane metodami elektrolitycznymi. Szczególnie gama stosowanych warstw stopowych jest bardzo szeroka. Poszukiwanie nowych rozwiązań jest często związane z potrzebą dostosowania się do zastrzonych wymagań ochrony środowiska lub BHP. Dlatego coraz mniejsze zastosowanie mają np. kąpiele fluoroboranowe do cynowania lub nakładania powłok stopowych Sn-Pb. Stosowanie ołowiu w sprzęcie elektronicznym zostało zakazane, dlatego powłoki lutowicze Sn-Pb są zastępowane materiałami bezołowiowymi, np. warstwami cyny lub jej bezołowiowymi stopami. Zastosowanie stopów Sn-Bi, Sn-Sb, Sn-Co, Ni-P, Ni-B, Sn-Co, Sn-Ni, Ni-Fe w nowoczesnym sprzęcie elektronicznym stale rośnie.

9.6 Anodowe utlenianie aluminium

Przez anodową polaryzację aluminium w roztworach odpowiednich kwasów można wierzchnią warstwę metalu przekształcić w doskonale przylegającą do podłoża powłokę tlenkową Al_2O_3 . Powłoka ta skutecznie chroni podłoże przed korozją atmosferyczną i jest szeroko stosowana do zabezpieczania elementów aluminiowych w budownictwie, transporcie i innych branżach przemysłu. Proces wytwarzania powłoki tlenkowej na aluminium w języku technicznym zwykle nazywamy „anodowaniem”. Wynikiem tego procesu jest najczęściej bezbarwna, porowata powłoka tlenkowa o strukturze amorficznej i cechach dobrego izolatora. Wysoka twardość powłoki powoduje, że chroni ona dobrze podłoże przed uszkodzeniem mechanicznym. Aby uzyskać dobrą odporność korozyjną stosuje się dodatkową operację tzw. uszczelniania powłoki tlenkowej - wypełnienie porów wodorotlenkiem glinu w obróbce hydrotermicznej.

Dla uzyskania efektów dekoracyjnych porowata powłoka tlenkowa przed uszczelnianiem może podlegać procesowi barwienia; często wykorzystuje się tu dobre właściwości adsorpcyjne warstwy tlenkowej.

Rozwój technologii anodowego utleniania aluminium idzie w kierunku poprawienia

właściwości użytkowych powłok anodowych, obniżenia kosztów procesu anodowania, poszerzenia gamy możliwych do uzyskania efektów barwnych i dekoracyjnych. Wprowadza się nowe metody automatycznej kontroli i konserwacji stosowanych roztworów.

Do ochronno-dekoracyjnego wykańczania architektonicznych elementów aluminiowych coraz szerzej wykorzystuje się metodę tzw. elektrolitycznego barwienia aluminium. Polega ona na wbudowywaniu na drodze redukcji elektrochemicznej cząstek metalu obcego do wnętrza porów wstępnie wytworzonej anodowej powłoki tlenkowej. Uzyskuje się w ten sposób estetyczne i trwałe warstwy tlenkowe zabarwione najczęściej na kolor brązowy lub czarny. Rozwinięciem tej metody jest otrzymywanie tzw. barw interferencyjnych, stosowanych już także w architekturze.

Uzyskane wyżej opisaną metodą warstwy kompozytowe tlenek glinu – metal znalazły zastosowanie nie tylko w budownictwie; posiadają one również interesujące właściwości katalityczne, tribologiczne, magnetyczne, optyczne i dlatego mają potencjalnie znacznie szerszy zakres możliwych zastosowań.

9.7 Powłoki konwersyjne

Do najszerszej stosowanych powłok konwersyjnych należą powłoki fosforanowe i chromianowe. Powłoki fosforanowe stosuje się szeroko w procesie przygotowania powierzchni elementów metalowych, zwłaszcza stalowych przed malowaniem oraz jako warstwy przeciwcierne. Powłoki chromianowe służą głównie do podwyższenia odporności przed korozją elektrolitycznych powłok cynkowych oraz w obróbce aluminium dla zapewnienia dobrej przyczepności powłok malarskich. Powłoki konwersyjne mają też znaczenie dekoracyjne, gdyż służą także do otrzymywania barwnych efektów na powierzchni metalu (np. powłoki cynkowe w kolorze czarnym lub zielonym).

Celem prowadzonych prac rozwojowych jest przede wszystkim obniżenie zakresu stosowania trucizn i środków szkodliwych, zwłaszcza azotynów i związków chromu (VI). Opracowano szereg wariantów kąpeli do pasywacji cynku i aluminium, które w przyszłości mogą zastąpić roztwory do chromianowania. Pasywacje bezchromianowe zwykle jeszcze nie w pełni dorównują procesowi chromianowania, który nadaje warstwie powierzchniowej bezkonkurencyjne właściwości ochronne. Szczególnie trudno jest uzyskać efekt tzw. „zaleczania” powłoki konwersyjnej, który występuje w przypadku powłok chromianowych i polega na samorzutnej regeneracji powłoki w miejscach uszkodzonych.

Opracowane w ostatnich latach roztwory do pasywacji bezchromianowej cynku i aluminium zawierają jako główny składnik zwykle sole cyrkonu, tytanu, manganu, molibdenu, metali ziem rzadkich, ceru, kobaltu. Stosuje się też krzemiany, związki krzemooorganiczne, a także kompozycje związków nieorganicznych i polimerów. Interesująca jest tzw. technika SAM („self assembled molecules”) polegająca na wytwarzaniu na powierzchni metalu monomolekularnej warstewki cząsteczek o określonej orientacji przestrzennej.

9.8 Podsumowanie

Przedstawiona wyżej krótka informacja o kierunkach rozwoju technologii galwanicznych wskazuje, że jest to nadal żywa i znajdująca nowe zastosowania dziedzina techniki. Obok tradycyjnej roli ochronno-dekoracyjnej obecnie głównym kierunkiem rozwoju są powłoki techniczne i funkcjonalne, posiadające specyficzne właściwości związane zwykle z wprowadzaniem do produkcji nowych wyrobów zaawansowanej techniki. Dobrym przykładem mogą tu być elektrolityczne warstwy kompozytowe z osnową niklową. Fazę rozproszoną może stanowić faza twarda (np. SiC, diament), polimery (np. teflon) lub

mikrokapsułki zawierające oleje, oligomery lub inhibitory korozji. Przy wykorzystaniu kilku różnych rodzajów mikrowtrąceń uzyskuje się tzw. warstwy hybrydowe. W ten sposób można w szerokim zakresie regulować m.in. właściwości tribologiczne powłoki, współczynniki tarcia, odporność na ścieranie, a także uzyskać tzw. warstwy samosmarne, stosowane w precyzyjnych mechanizmach bezsmarowych. Ważnym kierunkiem badawczym są także materiały nanostrukturalne, np. elektrolityczne powłoki niklowe lub srebrne osadzone w odpowiednio dobranych warunkach elektrolizy.

Elektrolitycznie otrzymywane nowe materiały mogą służyć także w badaniach naukowych do obserwacji nowych zjawisk fizycznych. Przykładem są tu tzw. supersieci – bardzo cienkie układy wielowarstwowe złożone z odpowiednio dobranych pierwiastków. Osadzenie na przemian ferromagnetyka (np. Ni) i paramagnetyka (Cu, Ag) prowadzi do uzyskania materiału o nowych właściwościach magnetycznych.

W nowoczesnej galwanotechnice coraz częściej stosuje się prąd impulsowy, ultradźwięki i inne techniki wspomagające proces elektroosadzania w celu poprawienia jego wydajności i podniesienia jakości powłok. Powłoki o nowych właściwościach można uzyskać przez łączenie obróbki galwanicznej z innymi technikami inżynierii powierzchni, np. PVD, implantacją jonową, obróbką laserową. Istnieją także przykłady stosowania w galwanotechnice roztworów niewodnych do elektroosadzania np. powłok z glinu; w Europie działa kilka instalacji przemysłowych aluminiowania pracujących na tej zasadzie.

Podsumowując można wymienić następujące główne kierunki rozwoju współczesnej galwanotechniki:

- Eliminowanie z użycia substancji szkodliwych, negatywnie działających na organizmy ludzkie i środowisko naturalne lub o silnym działaniu korozyjnym.
- Rozwój elektrolitycznych metod wytwarzania i zastosowań materiałów nanostrukturalnych.
- Szersze stosowanie technik impulsowych w miejsce procesów stałoprądowych. Przykładem uzyskanych korzyści może być osiągnięcie większej równomierności rozkładu grubości elektrolitycznych powłok miedzianych, a więc obniżenie zużycia tego metalu.
- Rozwój technologii pokrywania powłokami elektrolitycznymi „trudnych” materiałów, takich jak magnez czy tworzywa sztuczne.
- Wykorzystanie do elektroosadzania metali jako rozpuszczalników niewodnych tzw. cieczy jonowych. Można wtedy otrzymać powłoki z metali, których osadzenie z roztworów wodnych nie jest możliwe, np. z glinu, a także unika się szkodliwego zjawiska nawodorowania podłoża.
- Rozwój zastosowań elektrolitycznych powłok funkcjonalnych w mikroelektronice i energetyce (ogniwa paliwowe, baterie i kolektory słoneczne i in.).

Na koniec warto wspomnieć o wprowadzaniu nowoczesnych metod kontroli powłok i stosowanych roztworów, konserwacji kąpeli galwanicznych. Monitorowanie in situ właściwości powłok i stężeń kąpeli nie jest już nowością, podobnie jak ciągłe dozowanie składników roztworów. Przykładem może tu być automatyczny układ jonitowy zapewniający utrzymywanie stałego stężenia jonów glinu w kąpeli do anodowania, stosowany już w wielu galwanizerniach w Polsce.

10 Literatura

- [1] Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, August 2006, European Commission, <http://eippcb.jrc.es>
- [2] Poradnik Galwanotechnika. Praca zbiorowa. Wydanie trzecie zmienione. WNT, Warszawa 2002
- [3] Nakonieczny A., Rubel E.: Development Directions of the Environmentally Sound Technologies in Surface Treatment of Metals – 18th International Congress of Chemical and Process Engineering 27-31 August 2008 Praha, Czech Republic, CHISA 2008 – Summaries 5 Systems and Technology E 4.5, str. 1708
- [4] Program Wykonawczy do Krajowego Planu Działań na rzecz Technologii Środowiskowych na lata 2007-2009, z uwzględnieniem perspektywy na lata 2010-2012, 22 lutego 2007, Ministerstwo Środowiska, Warszawa
- [5] Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for Ferrous Metals Processing Industry, December 2001, European Commission
- [6] Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment Using Organic Solvents, August 2007, European Commission
- [7] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/1/WE z dnia 15 stycznia 2008 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli (*dawna Dyrektywa 96/61/WE*); Directive 2008/1/EC of The European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control (*Council Directive 96/61/EC*)
- [8] Kieszkowski M.: Dyrektywa IPPC i Pozwolenia Zintegrowane – wprowadzenie; Biuletyn Galwanotechnika nr 2 (19), s.8-9, 2003
- [9] Kieszkowski M.: Niektóre problemy wprowadzania zasad Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) w branży obróbki powierzchniowej metali. Czysta Produkcja, Katowice, 2(29), s.31-35, 2004
- [10] Rubel E., Buczko Z., Kozłowska A.: Najlepsze Dostępne Techniki i System REACH w obróbce powierzchniowej metali, Materiały szkoleniowe Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, Kazimierz Dolny, listopad 2008
- [11] Uzyskiwanie pozwoleń zintegrowanych; Materiały pomocnicze: obróbka powierzchniowa. WS ATKINS - Polska Sp.z o.o. Gliwice. 2003
- [12] Pozwolenia zintegrowane dla branży obróbki powierzchniowej metali. Materiały pomocnicze z Seminarium Informacyjno-Szkoleniowego Instytutu Mechaniki Precyzyjnej i Sp. WS Atkins – Polska. IMP, Warszawa, grudzień 2003
- [13] Współczesne technologie galwaniczne oraz innowacyjne rozwiązania BAT. Materiały szkoleniowe z Seminarium Szkoleniowego Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Hajnówce, kwiecień 2007
- [14] Jak wdrażać innowacje technologiczne w firmie. Poradnik dla przedsiębiorców. Praca zbiorowa. PARP, Warszawa 2005
- [15] Murphy M.: Technical development in 2001: Inorganic “metallic” finishes, processes and equipment. Metal Finishing, 2, s.8-52, 2002
- [16] Jelinek T.W.: Uspechi galvanotechniki. Obzor mirovoj specialnoj literatury za 2000 – 2001 gody. Galv.Obrab.Poverch., X(2), s.9-15, 2002
- [17] Jelinek T.W.: Uspechi galvanotechniki. Obzor mirovoj specialnoj literatury za 2000 – 2001 gody. Galv.Obrab.Poverch., X(3), s.10-26, 2002
- [18] Jelinek T.W.: Fortschritte in der Galvanotechnik. Eine Auswertung der Internationalen Fach- literatur 2001/2002. Galvanotechnik, 1, s.46-74, 2003
- [19] Maule U., Kaszmann H.: Marksituation und Zukunftsperspektiven in der Galvanotechnik Galvanotechnik, 8, s.2044 – 2048, 2002

- [20] Rajagopal I., Totlani M.K.: Recent developments in plating. *Trans.Met.Finish.Ass.of India*, 110(4), s.199-212, 2001
- [21] Schetty R.: Emerging plating processes for advanced electronic applications. *Metal Finishing*, 1, s.18-21, 2002
- [22] Bieliński J., Bielińska A.: Nowe materiały i technologie galwanotechniki. *Ochrona przed Korozją*, 4, s.91-93, 2002
- [23] Bieliński J.: Niektóre problemy i trendy współczesnej galwanotechniki. *Biuletyn Galwanotechnika*, 3(18), s.4-5, WNT Warszawa, 2002
- [24] Safarzyński S.: Stan polskiej galwanotechniki. *Poradnik Galwanotechnika*. Rozdz.33, s.765- 775. WNT Warszawa 2002
- [25] Gulbas M.: Recyclingverfahren und –anlagen in der Oberflächenbehandlung und metallar - beitenden Industrie. *Galvanotechnik*, 10, s.2564-2568, 2003
- [26] Tomassi P.: Rozwój technologii galwanicznych. *Materiały Seminarium IMP Technologie galwaniczne – dziś i jutro, Międzynarodowe Targi Poznańskie*. Poznań, 10.06.2003
- [27] Tomassi P.: Bezpieczeństwo i higiena pracy w galwanotechnice. *Materiały Warsztatów. Przystosowanie galwanizerni krajowych do obowiązujących regulacji prawnych polskich i Unii Europejskiej*. Warszawa, 28 maja 2004
- [28] Tomassi P., Kieszkowski M.: Możliwości zagospodarowania i składowania odpadów pogalwanicznych. *Materiały Warsztatów. Przystosowanie galwanizerni krajowych do obowiązujących regulacji prawnych polskich i Unii Europejskiej*. Warszawa, 28 maja 2004
- [29] Andziak J.: Metody i środki strumieniowo-ściernego przygotowania powierzchni przed nakładaniem powłok ochronnych oszczędzające środowisko. *IV Ogóln. Konferencja Nauk.-Techn. Czystsze Technologie - Powłoki Malarskie*, s.21-29. Łódź-Rogów, 2-3.12.2002
- [30] Błachowicz E.: Pozwolenia Zintegrowane (IPPC) oraz Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) w procesach zabezpieczeń antykorozyjnych, *Ochrona przed Korozją*, Nr 4, s.94-97, 2005
- [31] Rubel E., Drobek A.: Dostęp do informacji o środowisku w świetle rozporządzenia E-PRTR, *Biuletyn Galwanotechnika PTG*, 2007, nr 13 (28), str. 11
- [32] Rozporządzenie 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z 18 grudnia 2006 roku w sprawie Rejestracji, Oceny, Udzielania Zezwoleń i Stosowanych Ograniczeń w zakresie Chemikaliów (REACH) oraz utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów
- [33] Rubel E., Buczek Z.: REACH - nowy element polityki ekologicznej Unii Europejskiej, *Biuletyn Galwanotechnika PTG*, 2007, nr 13 (28), str. 9-10
- [34] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/112/WE z dnia 16 grudnia 2008 zmieniająca dyrektywy Rady 76/768/EWG, 88/378/EWG, 1999/13/WE oraz dyrektywy 2000/53/WE, 2002/96/WE i 2004.42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w celu dostosowania ich do rozporządzenia nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin
- [35] BAT Reference Document – surface treatment of metals and plastics using electrolytic and chemical processes. CETS – European Committee for Surface Treatment. June 2001
- [36] Kieszkowski M.: *Oczyszczanie ścieków i odzysk surowców w obróbce powierzchniowej metali (monografia IMP)*. Wyd. Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 1992
- [37] *Batneec Guidance Note for Electroplating Operations*. Ardcavan, Wexford, Ireland. EPA 1996
- [38] *BAT Guidance note – Electroplating; IPPC Project Estonia*. COWI. December 1999
- [39] Błachowicz E., Kozłowska A.: Możliwości ograniczenia emisji VOC w technologiach chemicznej obróbki powierzchni przed malowaniem. *Workshop "Duplex Systems and Coatings with Low Content of Organic Volatile Compounds Application, Protection Properties and Impact to the Environment"*, s.119-128. Warszawa, 26-27.04.2004
- [40] HELCOM Recommendation 16/6, March 1995

- [41] Błachowicz E.: Ekological technologies of chemical pretreatment of metal surfaces and membrane processes for micro- or ultrafiltration, *Engineering and Automations*, Nr 1, s.102-105, 2004
- [42] Błachowicz E.: Mikrofiltracja i ultrafiltracja w procesach oczyszczania kąpieli obróbczych. *Mat. z Sympozjum IMP, Ochrona środowiska w obróbce powierzchniowej metali*, s. 133-135. MTP, Poznań, 19.06.2001
- [43] Błachowicz E.: Możliwości ograniczenia odpadów przemysłowych w procesach chemicznej obróbki powierzchni ze szczególnym uwzględnieniem mikro- i ultrafiltracji, *Mat. z XXX Krajowej Konf. Nauk-Tech. "Nauka i praktyka w walce z korozją"*, s.13-20. Kule, 24-26. 04.2002
- [44] Błachowicz E., Bobryk J., Olszewski, J. Raabe: Zastosowanie nowych membran ceramicznych w procesach chemicznej obróbki powierzchni metali. *Ochrona przed Korozją. Wydanie Specjalne Nr 11A/2002; Mat. VIII Ogólnop. Sympozjum Nauk.-Techn. "Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej"*, s. 125-130. Poraj, 20-22.11.2002
- [45] Kieszkowski M.: Zasady czystszych technologii galwanotechnicznych. *Międzynarodowe Seminarium IMP "Inżynieria Powierzchni '97"*; Publ.- *Mat.z Seminarium*, s.179-184. Warszawa, 12-14.05.1997
- [46] Kieszkowski M.: *Cleaner technologies in plating shops*", *European Federation of Corrosion Congress EUROCORR'99*; Publ. - *Mat.z Konferencji (CD-Rom)*. Aachen, Germany, 30.08.-2.09.1999
- [47] Kieszkowski M.: *Czystsze technologie w powłokach galwanicznych. I Ogólnopolska Konferencja Techniczna i Wystawa SIMP "Czystsze Technologie-Powłoki Metalowe"*; Publ.- *Mat.z Konferencji*, s.16-24. Łódź, 9-10.12.1999
- [48] Kieszkowski M.: *Environmental friendly technologies of the application of anticorrosion protection coatings. Międzynarodowa Konferencja "KSCS-2000 - Novel Materials and Methods of Improvement of Corrosion Resistance"*; Publ. *Mat. z Konferencji (Proceedings)*, s.310-314. Zakopane, 30.08.-2.09.2000
- [49] Kieszkowski M i inn.: *Ekologiczne technologie obróbki powierzchniowej i cieplnej metali. Konferencja IMP "Ochrona środowiska w obróbce powierzchniowej metali" podczas 72 Międzynarodowych Targów Technologii i Dóbr Inwestycyjnych*; Publ.- *Mat. z Konferencji*, s. 1-29. Poznań 19.06.2001
- [50] Nakonieczny A., Kieszkowski M.: *Cleaner production methods in the application of anticorrosion protection coatings. Międzynarodowa Konferencja "HUN-Pra-PARTEC"*; Publ.- *Mat.z Konferencji*, s.263-265. Budapest, 21-24.08.2001
- [51] Kieszkowski M., Tomassi P.: *Przegląd Czystszych Technologii w wytwarzaniu powłok galwanicznych. II Ogólnopolska Konferencja Techniczna "Czystsze Technologie-Powłoki Metalowe"*; Publ.- *Mat.z Konferencji*, s.67-76. Łódź-Rogów, 6-7.12.2001
- [52] Kieszkowski M.: *Cleaner technologies in the metal finishing industry. How to minimize the environmental impact. Międzynarodowa Konferencja "CORROSION-2002"*; Publ.- *Mat.z Konferencji*, t.2, s.848-51. Lwów, Ukraina, 4-6.06.2002
- [53] Kieszkowski M., Tomassi P.: *Przegląd Czystszych Technologii w wytwarzaniu powłok galwanicznych". Ochrona przed Korozją*, nr 12, s.323-327, 2002
- [54] Kieszkowski M. *Wybrane zagadnienia Najlepszych Dostępnych Technik BAT obróbki powierzchniowej metali Czystsza Produkcja, Eko-zarządzanie; Kwartalnik Stowarzyszenia "Polski Ruch Czystszej Produkcji"*, Katowice; 2006, nr 3 (38), str. 60-67
- [55] Kieszkowski M., Rubel E. *"Zastosowanie Najlepszych Dostępnych Technik (BAT) w obróbce powierzchniowej metali" Inżynieria Powierzchni nr 4, str. 47-53, 2005*
- [56] M.Kieszkowski: *Cleaner production methods for the metal finishing operations – way to reduce environmental impact. Referat wygłoszony na Międzynarodowej Konferencji "Coastal Zone Research: an ELOISE Approach" (Politechnika Gdańska)*; Publ. – *Book of Abstracts s.157. Gdańsk, 24-27.03.2003*
- [57] *Cleaner Technologies within the electroplating industry – a handbook. IPU, Lyngby, Danmark 1996*
- [58] Andziak J., Kieszkowski M., Milewski W., Nakonieczny A.: *Wybrane aspekty organizacji i legislacji w ochronie przed korozją w krajach Unii Europejskiej i w Polsce. Międzynarodowa Konferencja EFC "KOROZJA '99"*; Publ.- *Mat. z Konferencji. Częstochowa, 22-25.06.1999*

- [59] Nakonieczny A., Kieszkowski M.: Environmental aspects of the application of anticorrosion protection coatings. Międzynarodowy Kongres "CHISA-2000"; Publ. - Mat z Konferencji (CD-Rom). Praha, Rep.Czeska, 27-31.08.2000
- [60] Kieszkowski M.: Zagadnienia ochrony środowiska w technologii nakładania antykorozyjnych powłok ochronnych. Międzynarodowe Seminarium z okazji 55-lecia IMP. "Technologie i zarządzanie ochroną przed korozją". Zegrze, 26-27.10.2000
- [61] Kieszkowski M.: Environmental problems of anticorrosion protection systems". Międzynarodowa Konferencja "CORROSION-2000"; Publ.- Mat. z Konferencji, t.2, s.743-745. Lwów, Ukraina, 6-9.06.2000
- [62] Kieszkowski M.: Ochrona środowiska w galwanizerniach. Konstrukcje Stalowe nr 1 (59), s.28 -29, 2003
- [63] Kieszkowski M.: Współpraca polsko-duńska w zakresie czystszych technologii galwanotechnicznych, Seminarium IMP "Wybrane zagadnienia walki z korozją na tle wymagań Unii Europejskiej"- w czasie Wystawy "KOROZJA '98"; Publ. - Mat. z Seminarium, s.57-63. Politechnika Warszawska, 25-26.02.1998
- [64] Kieszkowski M.: Wyniki wdrożenia czystszych technologii produkcyjnych w Żywieckiej Fabryce Sprzętu Szpitalnego FAMED S.A. w Żywcu oraz w Fabryce Automatyki Chłodniczej FACH S.A. w Cieszynie, Seminarium "Nowoczesne metody i narzędzia oceny zarządzania środowiskiem" - podsumowujące duńsko-polski program transferu czystszych technologii dla polskiego przemysłu elektro-maszynowego; Publ. - Zeszyty Problemowe Pol. Ruchu Czystszej Produkcji nr 3/2001, s.73-88. Żywiec 28.11.2001
- [65] Kieszkowski M.: Niektóre wyniki zastosowań czystszej produkcji w galwanizerniach. Inżynieria Powierzchni nr 3, s.35-40, 2002

11 Słowniczek skrótów

IPPC	-	Zintegrowane zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń wg Dyrektywy IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control [7]
BAT	-	Najlepsza Dostępna Technika (Best Available Techniques)
BREFs	-	Dokumenty referencyjne Najlepszej Dostępnej Techniki opracowane w Technicznych Grupach Roboczych, wydane przez biuro IPPC w Seville
EDTA	-	Silnie kompleksujący organiczny związek z grupy amin, inne nazwy: kwas etylenodiaminotetraoctowy, kwas wersenowy, komplekson II (EthyleneDiamineTetraacetic Acid)
PFOS	-	Sulfonian perfluorooktanu (PerFluoroOctane Sulphonate)
NPE	-	Oksyetylenowany nonylofenol (Nonyl Phenyl Ethoxylate)
LZO	-	Lotne związki organiczne
EMS	-	System Zarządzania Środowiskowego (Environmental Management System)
EMAS	-	Schemat systemu zarządzania środowiskowego wprowadzony Rozporządzeniem EMAS nr 1836/93, zmodyfikowana wersja - Rozporządzenie nr 761/2001 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 marca 2001 roku

12 Załączniki

Załącznik I – Tablice

Załącznik II – Przykłady zastosowanych rozwiązań przemysłowych [63-65]

Załącznik III – Spis treści dokumentu referencyjnego 26. BREF STM