

COHIBA

CONTROL OF HAZARDOUS SUBSTANCES
IN THE BALTIC SEA REGION

 PART FINANCED BY THE EUROPEAN UNION
(EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND)

 Baltic Sea Region
Programme 2007-2013

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) w obróbce powierzchniowej metali



Instytut Mechaniki Precyzyjnej
Elżbieta Rubel

Seminarium 21 września 2011, KATOWICE

COHIBA

 PART FINANCED BY THE EUROPEAN UNION
(EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND)

 Baltic Sea Region
Programme 2007-2013



Instalacje obróbki powierzchniowej

Europa

- w latach 2000/2001 liczba zakładów obróbki powierzchniowej zmniejszyła się o 30% w stosunku do stanu sprzed 2000 r.
- aktualnie istnieje 18 300 instalacji obróbki powierzchniowej
- **ogólna ilość odpadów niebezpiecznych wytwarzanych przez te instalacje to ok. 300 tys. ton rocznie**
- **do zużycia przemysłowego sprzedaje się rocznie ok. 4,5 miliona ton rozpuszczalników**

3



Ograniczenia w Europie

Dyrektywy UE

- ELV – End of Life Vehicles
- RoHS – Restriction of use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment
- WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment

4



RODZAJE INSTALACJI WYMAGAJĄCYCH POZWOLENIA ZINTEGROWANEGO

(Załącznik 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**

5



ZAKŁADY OBRÓBKII POWIERZCHNIOWEJ

- Galwanizernie
- Malarnie przemysłowe
- Cynkownie zanurzeniowe
- Zakłady metalizacji natryskowej

Charakterystyka branży, główne emisje zanieczyszczeń, dokumenty referencyjne BAT, działania BAT, przykłady wdrożeń BAT w basenie Bałtyku

6



GALWANIZERNIE

Główne procesy technologiczne

- ⇒ przygotowanie powierzchni mechaniczne i chemiczne
- ⇒ trawienie stali i metali nieżelaznych
- ⇒ **nakładanie powłok ochronnych, dekoracyjnych i funkcjonalnych:** cynkowanie, miedziowanie, kadmowanie, srebrzenie, chromianowanie cynku i mosiądzu w **roztworach chromu Cr(VI)**, chromowanie w **roztworach chromu Cr(VI)**, cynowanie
- ⇒ elektropolerowanie stali i aluminium, czernienie stali
- ⇒ usuwanie powłok galwanicznych.

7



MALARNIE PRZEMYSŁOWE

Główne procesy technologiczne

- ⇒ mechaniczne przygotowanie powierzchni
- ⇒ chemiczne przygotowanie powierzchni - **mycie i odtłuszczenie**, trawienie, wytwarzanie powłok konwersyjnych - tlenkowych, fosforanowych i chromianowych
- ⇒ malowanie natryskowe, zanurzeniowe i inne przy użyciu wyrobów lakierowych **rozpuszczalnikowych** lub wodorozpuszczalnych i wodorozcieńczalnych
- ⇒ malowanie metodą elektroforezy
- ⇒ malowanie farbami proszkowymi
- ⇒ usuwanie powłok malarskich

8



CYNKOWNIE ZANURZENIOWE

Główne procesy technologiczne

(nakładanie powłok cynkowych metodą zanurzeniową)

- ➔ mechaniczne przygotowanie powierzchni
- ➔ chemiczne przygotowanie powierzchni (odtłuszczenie i mycie, trawienie)
- ➔ topnikowanie
- ➔ suszenie
- ➔ cynkowanie zanurzeniowe (ogniowe)

9



METALIZACJA NATRYSKOWA

Główne procesy technologiczne

(nakładanie powłok natryskiwanych cieplnie)

- ➔ mechaniczne przygotowanie powierzchni - głównie obróbka luźnymi kształtkami (strumieniowo-ścierna)
- ➔ natryskiwanie cieplne różnych metali, ich stopów i innych materiałów.

10



Główne emisje zanieczyszczeń do wód i powietrza oraz odpady

PROCESY CHEMICZNEGO PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI

Ścieki - pochodzące w większości z płukania wyrobów zawierają zarówno **składniki kąpiele technologicznych**, jak i **metale** pochodzące z obrabianych powierzchni - m.in. fosforany, azotany (V), azotany (III), siarczany (VI), chlorki, fluorki, żelazo, cynk, miedź, chrom, związki powierzchniowo-czynne, oleje mineralne, tłuszcze itp.

11



Główne emisje zanieczyszczeń

PROCESY CHEMICZNEGO PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI

Zanieczyszczenia lotne - najbardziej toksyczne i uciążliwe dla środowiska powstają przy stosowaniu rozpuszczalnikowych technologii oczyszczania powierzchni (głównie mycie i odtłuszczenie). Do atmosfery emitowane są takie rozpuszczalniki jak **ksylen, toluen, benzen, trójchloroetylen, czterochloroetylen, chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne**

Odpady - to przede wszystkim osady po neutralizacji ścieków, szlamy powstające w procesach fosforanowania, produkty korozji i zanieczyszczenia usuwane z powierzchni wyrobów

Do odpadów zaliczają się również **zużyte kąpiele technologiczne** zawierające stężone kwasy mineralne, alkalia, rozpuszczone metale, rozpuszczalniki organiczne, oleje, tłuszcze

12



Główne emisje zanieczyszczeń



MALARNIE PRZEMYSŁOWE

Zanieczyszczenia lotne - głównie w postaci par rozpuszczalników organicznych i drobnych pyłów powstających przede wszystkim w kabinach lakierniczych i urządzeniach suszarniczych. Są to pary takich rozpuszczalników, jak: solvent nafta, benzyna lakowa, ksylen, butanol, octan etylu, octan butylu, butyloglikol

Odpady stałe to głównie odpadowe materiały malarskie (tzw. "overspray") powstające w układach wody obiegowej w natryskowych kabinach lakierniczych, pozostałości farb i lakierów oraz odpady pochodzące z czyszczenia kabin i urządzeń, z wymiany filtrów w kabinach tzw. suchych, jak również z usuwania starych powłok malarskich z wyrobów i zawieszek technologicznych.

13



Główne emisje zanieczyszczeń



CYNKOWNIE ZANURZENIOWE

Odpady ciekłe: zużyte kąpiele do odłuszczenia, trawienia i topnikowania, które często zawierają alkalia, kwasy mineralne (np. HCl), oleje i tłuszcze, związki powierzchniowo-czynne, chlorek żelaza, chlorek cynku, chlorek potasu, związki amonowe

Odpady stałe: głównie odpady metalowe w postaci tzw. twardego cynku, popiołu cynkowego, cynku z rozprysków, tlenku cynku i niewielkich ilości innych metali, jak żelazo, ołów, glin i **kadm**

Zanieczyszczenia lotne: zawarte w gazach odlotowych gazowe produkty reakcji, pary i cząstki pyłów materiału ściernego i cynku

14



Główne emisje zanieczyszczeń ZAKŁADY METALIZACJI NATRYSKOWEJ

Zanieczyszczenia lotne: pary cynku (przy najczęściej stosowanych powłokach cynkowych)

Odpady stałe: zużyte ścierniwo z obróbki luźnymi kształtkami (strumieniowo-ściernej), produkty korozji, niewielkie ilości złomu z resztek drutu używanego do metalizacji.

15



BREFs

Dokumenty referencyjne (BREFs)

| | |
|------------|----------------|
| STM | 08.2006 |
| STS | 08.2007 |
| ENE | 02.2009 |
| MON | 07.2003 |

Obecnie opracowane poradniki

Obecnie przetłumaczone BREFs

www.mos.gov.pl

Dokumenty referencyjne (BREFs)

<http://eippcb.jrc.es> (Reference Documents)

16



Priorytety Najlepszej Dostępnej Techniki

w branży obróbki powierzchniowej

- **Eliminacja** źródeł emisji szkodliwych substancji.
- **Zastępowanie** szkodliwych materiałów mniej szkodliwymi.
- **Minimalizacja** powstających odpadów, których nie można wyeliminować.

17



BAT

Limity emisyjne i warunki eksploatacyjne określone w Pozwoleniu Zintegrowanym powinny być ustalone w wyniku procesu oceny wielu czynników *m.in.* :

- warunków referencyjnych (BREFs)
- kosztów ewentualnej modernizacji lub wdrożenia usprawnień technologii
- sytuacji ekonomicznej zakładu
- lokalnych warunków środowiska

(Zał. IV Dyrektywy IPPC)

18



BAT

BAT to nie wymóg zastosowania konkretnego rozwiązania technologicznego, ale parametry ekologiczne i techniczne prowadzące do **CELU - maksymalnej możliwej ochrony środowiska przy optymalnym zaangażowaniu środków**

19



CHEMICZNE PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI

BAT Minimalizacja emisji i odpadów

- zastępowanie mycia i odtłuszczenia w trójchloroetylenie („tri”) i czterochloroetylenie („tetra”) myciem i odtłuszczeniem w wodnych kąpielach alkalicznych
- stosowanie regeneracji kąpeli do mycia i odtłuszczenia oraz kąpeli myjąco-fosforanujących metodą mikro- i ultrafiltracji
- eliminacja lub ograniczanie zawartości metali ciężkich i azotanów (III) w kąpeli do fosforanowania
- zmniejszanie ilości szlamu wytwarzanego w procesach fosforanowania
- stosowanie uproszczonych metod fosforanowania krystalicznego o zmniejszonej liczbie zabiegów technologicznych
- stosowanie fosforanowania w kąpielach opartych na rozpuszczalnikach organicznych
- eliminacja związków Cr(VI) z kąpeli do pasywacji po fosforanowaniu
- stosowanie kąpeli niskotemperaturowych

20



MALARNIE PRZEMYSŁOWE

BAT Minimalizacja emisji do powietrza

- ograniczanie zawartości lotnych związków organicznych (LZO, ang. VOC=Volatile Organic Compounds) w wyrobach lakierowych
- wprowadzanie do wyrobów lakierowych rozpuszczalników o mniejszej szkodliwości (np. zamiast związków aromatycznych)
- stosowanie wyrobów lakierowych o wysokiej zawartości części stałych, nielotnych (**High-solid**)
- zastępowanie tradycyjnych wyrobów lakierowych materiałami wodorozpuszczalnymi i wodorozcieńczalnymi
- stosowanie farb proszkowych oraz technologii ich nanoszenia
- stosowanie technologii malowania kataforetycznego
- właściwe magazynowanie materiału malarskiego (odparowanie w czasie magazynowania)
- odzysk i recykling lub unieszkodliwianie rozpuszczalników emitowanych do atmosfery w urządzeniach malarskich i suszarniczych itp

21



MALARNIE PRZEMYSŁOWE

BAT Minimalizacja wytwarzanych odpadów

- zmiany recepturowe wyrobów lakierowych polegające głównie na eliminacji pigmentów zawierających metale ciężkie (**Hg, Cd**)
- stosowanie oszczędnych i proekologicznych technik aplikacyjnych zwiększających stopień osadzania materiału powłokowego na malowanych wyrobach, jak np. natrysk pneumatyczny elektrostatyczny
- stosowanie farb proszkowych
- stosowanie malowania kataforetycznego
- stosowanie odpowiednich metod koagulacji, separacji i przemysłowego wykorzystania odpadowych materiałów malarskich (tzw. "overspray") opartych na rozpuszczalnikach organicznych w natryskowych kabinach lakierniczych z obiegiem wodnym
- stosowanie odzysku materiałów powłokowych (głównie w technologiach malowania proszkowego i kataforetycznego)

22



CYNKOWNIE ZANURZENIOWE I ZAKŁADY METALIZACYJNE



BAT Minimalizacja emisji i odpadów

- hermetyzacja obróbki strumieniowo-ściernej z odzyskiem materiału ściernego
- stosowanie do odtłuszczania niskotemperaturowych kąpeli alkalicznych lub kwaśnych o zmniejszonej emisji zanieczyszczeń lotnych
- stosowanie odtłuszczania tzw. biologicznego (metoda szwedzkiej firmy Recyclean)
- stosowanie niskostężeniowych kąpeli do trawienia w kwasie solnym
- stosowanie odzysku i przerobu materiałów odpadowych, np. szlamu z regeneracji kąpeli do topnikowania, tzw. twardego cynku, popiołu cynkowego itp.
- stosowanie nowoczesnych technologii nanoszenia powłok stopowych typu GAL- FAN lub GALVALUME
- stosowanie aluminowania zanurzeniowego (ogniowego) zamiast cynkowania
- nakładanie powłok natryskiwanych cieplnie przy użyciu stopów cynku lub aluminium

23



Substancje niebezpieczne

dla środowiska Morza Bałtyckiego
a obróbka powierzchniowa metali



- związki trójbutyllocyny (TBT) → STS
- eter pentabromodifenyłowy (pentaBDE)
- eter oktabromodifenyłowy (oktaBDE)
- eter dekabromodifenyłowy (dekaBDE)
- sulfonian perfluorooktanu (PFOS) → STM
- kwas perfluorooktanowy (PFOA)
- Heksabromocyklododekan (HBCD)
- rtęć (Hg) → STS, STM
- kadm (Cd) → STS, STM

24



Związki trójbutylocyny (TBT)



- związki trójbutylocyny mogą występować w starych powłokach malarskich statków i starych jachtów
- operacje remontów i konserwacji starszych powłok statków: śrutowanie i szlifowanie generują duże ilości pyłów zawierających **metale ciężkie i TBT**

Obróbka hydrościerna generuje tylko 1.5% ilości odpadów powstających przy konwencjonalnym śrutowaniu (**STS**)

- zabroniono stosowania farb na bazie TBT **od 1 stycznia 2003**
- zabroniono używania powłok malarskich z aktywnym TBT od **1 stycznia 2008**, co oznaczało, że takie jednostki musiały zostać odsprzedane lub mieć usunięte niepożądane powłoki
- stosowanie TBT na mniejszych jachtach jest zabronione od ponad 18 lat

[IMO \(International Maritime Organization\)](#)

25



pentaBDE oktaBDE dekaBDE



- eter pentabromodifenylowy (pentaBDE)
- eter oktabromodifenylowy (oktaBDE)
- eter dekabromodifenylowy (dekaBDE)

Stosowane w farbach i materiałach wykończeniowych obudów komputerów, skrzynek elektrycznych, sprzęcie AGD i audio/video

Zaprzestano produkcji 2 pierwszych z nich.

poza STS i STM

26



Kwas perfluorooktanowy (PFOA)

- TEFLON – *może być rakotwórczy*
Stosowany w w przemyśle motoryzacyjnym, do produkcji tkanin „oddychających” i powłok zapobiegających przywieraniu aplikowanych na naczynia kuchenne
- **Amerykańska agencja ochrony środowiska EPA rozpoczęła działania w celu redukcji i stopniowej eliminacji PFOA z produkcji przemysłowej**

poza STS i STM

27



Heksabromocyklododekan

ulega bioakumulacji w organizmach żywych i obniża ich płodność

Heksabromocyklododekan (HBCD) należy do grupy bromoorganicznych antypirenów (BOA), dodawany jest do tworzywa polimerowego jako środek opóźniający spalanie materiałów, w tym organicznych

Zanieczyszcza powietrze ulatniając się z czasem z farb, wykończenia sprzętu elektrycznego i mebli.

poza STS i STM

28



Rtęć (Hg)

Odpad niebezpieczny z utylizacji próżniowych lamp rtęciowych stosowanych do:

- utwardzania powłok lakierowych i farb nie zawierających rozpuszczalników organicznych **BAT – ograniczenie emisji VOC (LZO)**
- odparowania roztworów technologicznych w wyparkach UV (promieniowanie ultrafioletowe)
- ogrzewania suszarkami UV elementów poddawanych obróbce powierzchniowej

STS

29



Kadm (Cd)

- Składnik pigmentów farb i powłok lakierowych
- Składnik kąpeli galwanicznych do kadmowania

Stosowanie ściśle ograniczone prawem

STS

30



Wdrożenia BAT w Europie



- Integracja procesów lakierowania w fabrykach BMW – redukcja emisji VOC o 13% przy 40% wzroście przepustowości linii
- Firmy Dürr i Henkel opracowały opartą na chemicznej obróbce powierzchni (bez udziału prądu) metodę nakładania wysokiej jakości powłok antykorozyjnych **pozbawionych metali ciężkich** na karoserie samochodowe

Rubel E. Szmigielska K. „Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży obróbki powierzchniowej metali – IMP, MŚ I/2009”

31



Wdrożenia BAT w Europie



- W zakładach Forda w Saarlouis obniżono emisję LZO dzięki efektywnemu zastosowaniu wysokiej klasy lakierów o dużej zawartości części stałych tzw. **lakierów High Solid**
Przestawienie produkcji na lakiery **wodorozcieńczalne** było zbyt kapitałochłonne i wiązało się ze zbyt daleko idącą przebudową linii

Rubel E. Szmigielska K. „Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży obróbki powierzchniowej metali – IMP, MŚ II/2009”

32



Wdrożenia BAT w Europie

- Norweska firma Advanced Marine Coatings opracowała gładką, o wysokiej jakości i odporności na ścieranie powłokę do pokrywania kadłubów statków
„Green Ocean Coating Heavy Duty” – dzięki zastosowaniu węglowych nanorurek redukuje opór wody względem kadłuba, co przekłada się na mniejsze zużycie paliwa i obniżenie emisji CO₂

Rubel E. Szmigielska K. „Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Technik dla branży obróbki powierzchniowej metali – IMP, MŚ I/2010”

33



Dziękuję za uwagę

