

**Instytut Mechaniki Precyzyjnej  
Katarzyna Szmigielska**



## **Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) stosowane w galwanizerniach**

**Katowice - 21 września 2011 r.**

**COHIBA**  
Seminarium



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



Baltic Sea Region  
Programme 2007-2013

### **Charakterystyka branży**

**Obróbka galwaniczna:** elektrochemiczne nakładanie powłok ochronnych, dekoracyjnych z metali i ich stopów oraz nakładanie powłok konwersyjnych

#### **Główne procesy technologiczne:**

- **przygotowanie powierzchni mechaniczne i chemiczne**
- **trawienie stali i metali nieżelaznych**
- **nakładanie powłok z metali lub ich stopów, np.:**
  - z roztworów cyjankowych: cynkowanie, miedziowanie, kadmowanie, srebrzenie,
  - z roztworów bezcyjankowych: cynkowanie (kwaśne bądź alkaliczne), miedziowanie siarczanowe, niklowanie, chromowanie w roztworach chromu Cr(VI) lub Cr(III), cynowanie kwaśne lub alkaliczne
  - nakładanie powłok stopowych: np. Sn-Pb, Sn-Ni, Ni-P

## Charakterystyka branży – c.d.

- **elektropolerowanie stali i aluminium**
- **anodowanie aluminium i jego stopów**
- **nakładanie powłok konwersyjnych**, np.:
  - fosforanowanie,
  - chromianowanie cynku i miedzi w roztworach chromu Cr(VI)

### **Dodatkowe operacje technologiczne**, np:

- **płukanie**
- **usuwanie wadliwych powłok galwanicznych**
- inne

## Charakterystyka branży – c.d.

### **Główne rodzaje emisji zanieczyszczeń do wód i powietrza oraz odpady:**

- Wytwarzane w trakcie obróbki galwanicznej **ścieki** zawierają **wiele toksycznych substancji**, z których najbardziej niebezpieczne to cyjanki, metale (najczęściej chrom Cr(VI), **kadm**, nikiel), kwasy mineralne, alkalia i inne.
- **Zanieczyszczenia lotne**, stanowiące zwykle niewielką emisję, jak np. emitowane w czasie procesów technologicznych tlenki azotu, chlorowodór, dwutlenek siarki, czy też mgły i pyły.
- **Niebezpieczne odpady** - w postaci szlamów i osadów po neutralizacji ścieków o różnym stopniu uwodnienia, jak i zużytych kąpielii technologicznych i innych roztworów o znacznym stężeniu metali, kwasów, alkaliów itp.

## Charakterystyka branży – c.d.

### Substancje niebezpieczne w galwanizerniach:

- Metale ciężkie, np.:
  - **Kadm**
  - chrom 6-wartościowy
  - nikiel
- Kwasy mineralne, alkalia
- Węglowodory chlorowane i fluorowane, np. **PFOS**
- Cyjanki
- EDTA i inne związki chelatujące

– Substancje niebezpieczne określone w **Bałtyckim Planie Działań**

## Substancje niebezpieczne w galwanizerniach – c.d.

### **Kadm (Cd)**

- **Powłoki kadmowe:**
  - dawniej stosowano w celu zabezpieczenia wyrobów ze stali przed korozją w atmosferach mało zanieczyszczonych - odporne na korozję w środowisku obojętnym i alkalicznym (odporniejszy niż Zn)
  - do celów dekoracyjnych oraz
  - stosuje się w przemyśle lotniczym i kosmicznym, a także
  - w elektronice i elektrotechnice – dobra lutowność, brak korozji stykowej.
- ! Stopniowe ograniczenie stosowania procesu kadmowania (od lat '70 ubiegłego wieku) ze względu na **toksyczne i rakotwórcze właściwości kadmu i jego soli** oraz **wysoką cenę**

## Kadm (c.d.)



[Rozporządzenie REACH, zał. XVII, poz. 23, pkt 5 i 6]

**Powłoki kadmowe nie mogą być stosowane** do pokrywania wyrobów metalicznych lub części składowych wyrobów:

- **w urządzeniach i maszynach mających kontakt z żywnością:** urządzenia i maszyny służących do produkcji żywności, celów rolniczych, schładzania i zamrażania oraz do produkcji artykułów gospodarstwa domowego
- **do użytku w gospodarstwie domowym:** mebli, wyrobów sanitarnych, instalacji centralnego ogrzewania i klimatyzacji, w urządzeniach i maszynach do produkcji papieru i tektury oraz wyrobów włókienniczych i odzieżowych
- **urządzeń przemysłowych i maszyn** transportu bliskiego, pojazdów drogowych i rolniczych, pojazdów szynowych oraz statków

Katowice 2011

COHIBA

7

## Kadm (c.d.)



[Rozporządzenie REACH, zał. XVII, poz. 23, pkt 7]

**Dopuszcza się stosowanie galwanicznych powłok kadmowych** do:

- wyrobów i części składowych wyrobów stosowanych w sektorach **lotniczym, kosmicznym, górniczym, morskim i jądrowym**, których zastosowanie wymaga wysokich norm bezpieczeństwa oraz **w urządzeniach zabezpieczających** w pojazdach drogowych i rolniczych, szynowych oraz statkach
- **styków elektrycznych** zapewniających wymaganą niezawodność urządzeń, w których są instalowane bez względu na zastosowanie.

Katowice 2011

COHIBA

8

## Substancje niebezpieczne w galwanizerniach – c.d.

### **PFOS - kwas perfluorooktanosulfonowy i jego sole**



$C_8F_{17}SO_3R$ , gdzie R: -H, -M<sup>+</sup>

- ⇒ stosowany jest jako **dodatek zmniejszający napięcie powierzchniowe i zapobiegający tworzeniu mgły wodnej** spowodowanej wydzielaniem gazu na elektrodach podczas procesów galwanicznych, np:
- **w chromowaniu Cr(VI)** - zapobiega tworzeniu się aerozolu zawierającego Cr(VI),
  - **w miedziowaniu** - zapobiega powstawaniu mgły przez regulowanie ilości wytwarzającej się piany i poprawę stabilności kąpeli, jednocześnie polepsza jasność i przyczepność powłok,
  - **w niklowaniu** - jako nie pieniający środek powierzchniowo-czynny, zmniejsza zewnętrzne napięcie i zwiększa wytrzymałość powłok poprzez eliminowanie wżerów, pęknięć i łuszczenia.
- ⇒ **trwały, wykazujący zdolność do bioakumulacji i toksyczny (PBT) [BREF STM]**

Katowice 2011

COHIBA

9

### PFOS (c.d.)

[Rozp. REACH, zał. XVII, poz. 53]

- ! na obszarze Unii Europejskiej **nie mogą być wprowadzane do obrotu ani stosowane** jako substancje lub w mieszaninach w stężeniach równych lub większych niż 50 mg/kg, ale
- ! **dopuszcza** się jego stosowanie do następujących wyrobów oraz substancji i mieszanin potrzebnych do ich wyprodukowania:
  - **filtrów mgły olejowej stosowanych w niedekoracyjnym twardym chromowaniu(VI) galwanicznym** oraz **środków zwilżających wykorzystywanych w kontrolowanych systemach galwanizacji**, gdzie ilość **PFOS uwalnianych do środowiska jest ograniczona do minimum** dzięki pełnemu stosowaniu odpowiednich **najlepszych dostępnych technik**, opracowanych zgodnie z dyrektywą 2008/1/WE

Katowice 2011

COHIBA

10

## Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)

Zastosowanie Najlepszych Dostępnych Techniek w zakresie modyfikacji stosowanych procesów technologicznych do nakładania powłok ochronno-dekoracyjnych i funkcjonalnych oznacza:

1. stosowanie procesów technologicznych mniej uciążliwych dla środowiska
2. zmniejszenie strat chemikaliów – składników kąpieli technologicznych
3. oszczędność surowców – przede wszystkim metali i wody
4. optymalizację zużywanej energii



**Minimalizacja emisji**

## Zestawienie ważniejszych działań w kierunku BAT – c.d.

### ad 1. Zastosowanie procesów technologicznych mniej uciążliwych dla środowiska:

- wprowadzanie alternatywnych procesów i operacji technologicznych wolnych od substancji toksycznych, np.:

#### Zamienniki kadmu

- 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 **przemysle samochodowym** z dużymi szansami na zastąpienie powłok kadmowych w **przemysle lotniczym i kosmicznym**

## Zestawienie ważniejszych działań w kierunku BAT – c.d.

### Zamienniki PFOS

- 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) [BREF STM, 4.9.2 oraz 8.2].
- W takim przypadku jako rozwiązanie BAT zalecane jest: stosowanie obiegu zamkniętego tego związku oraz monitorowanie i kontrola jego emisji do powietrza
- **Alternatywa** - stosowanie zamiennych procesów z użyciem roztworów nie zawierających PFOS: np. roztwory Cr(III) w niedekoracyjnym twardym chromowaniu galwanicznym [BREF STM, 6.2].
- Stosowanie innych środków powierzchniowoczynnych wolnych od **PFOS**

## Zestawienie ważniejszych działań w kierunku BAT – c.d.

### ad 2. Zmniejszenie strat chemikaliów – składników kąpeli technologicznych:

- stosowanie technologii z zamkniętym obiegiem niektórych metali np. stosowane dla **kadm**, chromu(VI)
- stosowanie kąpeli niskostężeniowych
- stosowanie nowych generacji kąpeli o przedłużonej trwałości
- ograniczanie częstotliwości wymian głównych kąpeli do obróbki wstępnej przez stosowanie odpowiednich metod ich regeneracji
- bezpośredni odzysk kąpeli technologicznych lub ich składników, np. metali
- inne metody odzysku, jak np. elektrochemicznego odzysku niektórych metali, odzysku przez odparowanie, przy użyciu jonitów itp.

## Zestawienie ważniejszych działań w kierunku BAT – c.d.

### ad 3. oszczędność surowców – przede wszystkim metali i wody:

- stosowanie urządzeń mechanicznych do ograniczania zużycia wody do płukania
- minimalizacja wynoszenia kąpieli na powierzchni pokrywanych wyrobów i innych strat kąpieli
- stosowanie skutecznych i ekonomicznych metod płukania

### ad. 4. optymalizacja energii używanej na:

- mieszanie kąpieli
- ogrzewanie kąpieli – np. zastosowanie dobrej izolacji wanien, stosowanie pokryw (zmniejszenie strat związanych z parowaniem kąpieli)

## BAT – typowe przykłady inwestycji

### Inwestycje krótkoterminowe:

- regulacja dopływu wody do płuczek – np. zawory kulowe
- dozowniki wody uruchamiane mechanicznie lub elektronicznie na określony przedział czasu
- przepływomierze - do ustalania aktualnego zużycia wody w płuczkach
- regulacja czasu obcieku wsadu - komórka fotoelektryczna do regulacji czasu zatrzymania zawieszek i bębnow nad wanną
- płukanie natryskowe nad kąpielą - dostosowania zwłaszcza dla kąpieli pracujących w podwyższonej temperaturze
- płukanie wyrobów przed i po procesie technologicznym w tej samej płuczce (tzw. płuczki „Eco” lub płuczki „połączone”)
- kilkakrotne używanie tej samej wody do płukania po kilku operacjach, np. woda z płukania po trawieniu może być jeszcze raz użyta do płukania po odtłuszczeniu (tzw. płukanie „przedłużone”)

## BAT – typowe przykłady inwestycje (cd)

### Inwestycje długoterminowe:

- wielostopniowe płuczki przeciwprądowe, tzw. kaskadowe
- przeciwprądowe płuczki bezprzepływowe z wykorzystaniem wody płuczącej do uzupełniania strat objętości kąpeli przez odparowanie
- jak wyżej, ale z zateżaniem wody płuczącej
- oddzielne płukanie natryskowe
- odzysk przez odparowanie wody płuczącej lub/i kąpeli
- odzysk elektrochemiczny, np. metali z 1-szej płuczki odzyskowej
- mikro- lub ultrafiltracja, np. do regeneracji kąpeli do mycia i odtłuszczania przez separację membranową olejów i tłuszczów z kąpeli
- zastosowanie wirówek do oddzielania olejów i tłuszczów z kąpeli j/w
- wymiana jonowa do oczyszczania wody płuczącej, do jej odzysku lub do innych specyficznych celów

## Wdrożenia BAT w Europie - przykłady

### CCP-Technology (Closed Chromium Plating Technology) – technologia chromowania galwanicznego z obiegiem zamkniętym:

- skuteczny sposób zapobiegania emisji PFT w szczególności **PFOS**
- cały elektrolit i woda płuczająca pozostają w obiegu,
- optymalizacja procesu płukania z zastosowaniem płuczek kaskadowych
- odzysk elektrolitu chromowego,
- zużycie PFT jest znacznie ograniczone a stężenie ściśle kontrolowane i dokumentowane,
- w tej technologii odzyskuje się także energię cieplną,
- koszty energii elektrycznej i zużywanego kwasu chromowego oraz opłaty z tytułu odprowadzania ścieków są znacznie zredukowane, a tym samym produkcja staje się bardziej opłacalna.

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

## Wdrożenia BAT w Europie

Technologie, które pozwalają obniżyć ładunek PFT (fluorowych środków powierzchniowoczących) w ściekach z produkcji galwanicznej:

- substytucja PFOS związkiem bezpieczniejszym dla środowiska -  $H_4PFOS$
- technologie próżniowe i wyparkowe
- obróbka przy zastosowaniu węgla aktywnego
- filtracja na węglu aktywnym połączonych strumieni ścieków
- filtracja na węglu aktywnym poszczególnych strumieni ścieków
- obróbka elektrochemiczna.

Przykład zakładów Hansgrohe S.A. w Schiltach w **Niemczech**:

- zastosowanie wyparek pozwala na 90% redukcję zawartości **PFOS** w wodach popłucznych z procesów chromowania
- ich filtracja na węglu aktywnym redukuje ten ładunek o 99 % (stężenie PFOS spada do 0,5  $\mu\text{g/l}$ , a po filtracji dwustopniowej nawet do 0,1  $\mu\text{g/l}$ ).
- koszt inwestycyjny takiej instalacji waha się od 15 000 – 60 000 € w zależności od koncepcji instalacji filtracji i parametrów linii galwanicznej.

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

## Krajowe rozwiązania

*Prace naukowe, projekty celowe, wdrożenia technologii **IMP** w branży galwanicznej*

### Zamienniki chromowania technicznego:

- Pasywacje bez chromu(VI)
- Powłoki stopowe niklu lub kobaltu z wolframem
- Powłoki bezprądowe (autokatalityczne niklu z fosforem)
- Galwaniczne powłoki stopowe niklu lub kobaltu z fosforem



Institut Mechniki Precyzyjnej  
Warszawa

# Dziękuję za uwagę

## COHIBA



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



Baltic Sea Region  
Programme 2007-2013