

ZAŁĄCZNIK I

Tablice

Tablica I.1

Wykaz głównych procesów obróbki powierzchniowej metali

Proces	Typ kąpieli	Główne składniki
odtłuszczenie	rozpuszczalnikowa	trójchloroetylen, czterochloroetylen
	alkaliczna	wodorotlenek sodu, węglany, fosforany, krzemiany
trawienie	kwaśna	kwasy solne, siarkowy, azotowy, chromowy, fluorowodorowy, chlorek żelaza
	alkaliczna	wodorotlenek sodu
cynkowanie	cyjankowa	cyjanek cynku, cyjanek sodu, wodorotlenek sodu, węglany
	alkaliczna bez-cyjankowa	cynkan sodu, wodorotlenek sodu
	słabo kwaśna	chlorek cynku, chlorek amonu, chlorek potasu
miedziowanie	cyjankowa	cyjanek miedzi, cyjanek sodu, wodorotlenek sodu, węglany
	siarczanowa	siarczan miedzi, kwas siarkowy
	pirofosforanowa	pirofosforan miedzi, pirofosforan potasu, wodorotlenek amonu
	do bezprądowego miedziowania	siarczan miedzi, wodorotlenek sodu, EDTA, formaldehyd
kadmowanie	cyjankowa	cyjanek kadmu, cyjanek sodu, wodorotlenek sodu, węglany
niklowanie	siarczanowa i chlorkowa	siarczan i chlorek niklu, kwas borowy
	amidosulfonianowa	amidosulfonian niklu, kwas borowy
	do bezprądowego niklowania	siarczan niklu, podfosforan sodu
chromowanie	kwaśna	kwas chromowy, kwas siarkowy
cynowanie	kwaśna	siarczan cyny, kwas siarkowy
	alkaliczna	cynian sodu, wodorotlenek sodu
	fluoroboranowa	fluoroboran cyny, kwas fluoroborowy, kwas borowy
srebrzenie	cyjankowa	cyjanek srebra, cyjanek potasu, węglan potasu
złocenie	cyjankowa	cyjanozłocin potasu, cyjanek potasu, węglan potasu
	obojętna	cyjanozłocin potasu, chlorek potasu, fosforan potasu
	słabo kwaśna	cyjanozłocin potasu, chlorek potasu, kwas cytrynowy
palladowanie	kwaśna	chlorek palladu, chlorek potasu, kwas solny
rodowanie	kwaśna	siarczan rodu, kwas siarkowy
platynowanie	alkaliczna	chlorek platyny, fosforan amonu
	kwaśna	chlorek platyny, kwas solny
mosiądzowanie	cyjankowa	cyjanek miedzi, cyjanek cynku, cyjanek sodu, węglany
brązowanie	cyjankowa	cyjanek miedzi, cynian sodu, cyjanek sodu, wodorotlenek sodu

nakładanie stopu cyna-ołów	fluoroboranowa	fluoroborany cyny i ołowiu, kwas fluoroborowy, kwas borowy
nakładanie stopu cyna-nikiel	chlorkowa	chlerek niklu, chlerek cyny, fluorek sodu, fluorek amonu
elektropolerowanie stali	kwaśna	kwas fosforowy, kwas siarkowy, kwas chromowy
elektropolerowanie aluminium	kwaśna	kwas fosforowy, kwas siarkowy, kwas chromowy
elektropolerowanie miedzi i jej stopów	kwaśna	kwas fosforowy
anodowanie	kwaśna	kwas siarkowy lub kwas szczawiowy lub kwas chromowy
fosforanowanie	kwaśna	fosforany sodu, fosforan cynkowo-wapniowy lub fosforan cynku, żelaza lub manganu, kwas fosforowy
chromianowanie	oparta na Cr(VI)	kwas chromowy lub dwuchromian potasu, kwas siarkowy
	oparta na Cr(III)	siarczan chromowo-potasowy
czernienie stali	alkaliczna	wodorotlenek sodu, azotan sodu lub azotyn sodu
zdejmowanie powłok	kwaśne	kwas solny, kwas siarkowy, kwas azotowy lub kwas chromowy
	alkaliczne	wodorotlenek sodu, cyjanek sodu, azotan amonu

Tablica I.2

Straty energii z powierzchni ogrzewanych kąpieli technologicznych w watach na jednostkę powierzchni lustra kąpieli ([1] Tabl.3.1), [35]

Temperatura kąpieli (°C)	Bez mieszania kąpieli, bez instalacji wyciągowej znad lustra kąpieli	Bez mieszania kąpieli, z instalacją wyciągową znad lustra kąpieli	Z mieszaniem kąpieli, z instalacją wyciągową znad lustra kąpieli
	W/m ² powierzchni lustra kąpieli		
30	352	559	839
35	530	837	1209
40	757	1196	1677
45	1048	1635	2268
50	1426	2198	3012
55	1922	2910	3949
60	2587	3815	5129
65	3505	4973	6621
70	4824	6469	8521
75	6844	8436	10974
80	10279	11096	14212
85	17386	17386	21188
90	41412	41412	46023

Tablica I.3

Praktyczne straty cynku przy cynkowaniu galwanicznym i wskaźnikowa skuteczność wykorzystania cynku określone w 4 różnych instalacjach wg źródeł niemieckich ([1] Tabl.3.8)

Nr instalacji	Oznaczenie	Cynk wchodzący do procesu	Cynk tracony		Stopień wykorzystania cynku w %
			w osadzie po neutralizacji	w ściekach	
I	kg Zn/rok	4 520	770	15	82,63
	Zn %	100	17,04	0,33	
II	kg Zn/rok	10 000	1 830	0,75	81,69
	Zn %	100	18,30	0,01	
III	kg Zn/rok	12 500	2 630	3,9	78,93
	Zn %	100	21,04	0,03	
IV	kg Zn/rok	25 200	4 620	32	81,54
	Zn %	100	18,33	0,13	

Tablica I.4

Charakterystyka jakościowa ścieków z galwanizerni

Oznaczenia: X – występuje w dużych ilościach; (X) – występuje w małych ilościach lub sporadycznie

Lp.	Procesy technologiczne	Rodzaj głównych zanieczyszczeń ścieków							
		alkalia	kwasy	metale	silne kompleksy metali	chrom Cr(VI)	cyjanki	oleje i tłuszcze	związki organiczne
1.	Mechaniczne przygotowanie powierzchni	X		X				X	X
2.	Chemiczne przygotowanie powierzchni (odtłuszczenie i mycie)	X			(X)		(X)	X	X
3.	Trawienie i dotrawianie	X	X	X		(X)			
4.	Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne		X	X					(X)
5.	Galwaniczne osadzanie metali								
	- kąpiele cyjankowe	X		X			X		(X)
	- kąpiele chromowe		X	X		X			
	- kąpiele alkaliczne bezcyjankowe	X		X	X				X
	- kąpiele kwaśne bezchromowe		X	X	(X)				(X)
6.	Bezprądowe osadzanie metali								
	- kąpiele cyjankowe	X		X			X		X
	- kąpiele kwaśne i alkaliczne	X	X	X	X	(X)			X
7.	Galwaniczne pokrywanie tworzyw sztucznych	X	X	X	X	(X)	(X)		X
8.	Procesy galwanoplastyczne	X	X	X	(X)	(X)	(X)		X
9.	Wytwarzanie powłok konwersyjnych	X	X	X	(X)	X			(X)
10.	Usuwanie powłok galwanicznych i konwersyjnych	X	X	X	(X)	X	X		X

Tablica I.5

Średnie wartości głównych wskaźników zanieczyszczeń ścieków w zestawieniu z dopuszczalnymi wartościami tych wskaźników dla ścieków wprowadzanych do wód i do ziemi oraz do urządzeń kanalizacyjnych według obowiązujących w Polsce przepisów prawnych

Lp.	Rodzaj wskaźnika	Średnie wartości wskaźników w ściekach z galwanizerni	Dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych	
			do wód i do ziemi [1*]	do urządzeń kanalizacyjnych [2*]
1	2	3	4	5
1	Chrom (VI), mg Cr/dm ³	1 – 20	0,1	0,2
2	Chrom ogólny, mg Cr/dm ³	1 – 100	0,5	1
3	Kadm, mg Cd/dm ³	1 - 20	0,4; (0,2) ¹⁾	0,4; (0,2) ¹⁾
4	Miedź, mg Cu/dm ³	1- 100	0,5	1
5	Nikiel, mg Ni/dm ³	1- 100	0,5	1
6	Cynk, mg Zn/dm ³	1- 100	2	5
7	Cyna, mg Sn/dm ³	1 – 10	2	2
8	Ołów, mg Pb/dm ³	1 – 5	0,5	1
9	Rtęć, mg Hg/dm ³	1 – 2	0,06; (0,03) ¹⁾	0,06 (0,03) ¹⁾
10	Srebro, mg Ag/dm ³	1 – 5	0,1	0,5
11	Kobalt, mg Co/dm ³	1 – 5	1	1
12	Żelazo ogólne, mg Fe/dm ³	1 – 500	10	2)
13	Glin, mg Al/dm ³	1 – 50	3	2)
14	Bor, mg B/dm ³	1 – 50	1	10
15	Sód, mg Na/dm ³	10 – 2 000	800 ³⁾	-
16	Potas, mg K/dm ³	1 – 100	80 ³⁾	-
17	Cyjanki wolne, mg CN/dm ³	1 – 100	0,1	0,5
18	Cyjanki związane, mg CN/dm ³	1 – 100	5,0	5
19	Chlor wolny, mgCl ₂ /dm ³	(może wystąpić w ściekach po chlorowaniu)	0,2	1
20	Chlor całkowity, mgCl ₂ /dm ³	j.w.	0,4	4
21	Chlorki, mgCl/dm ³	10 – 2 000	1 000 ⁴⁾	1 000
22	Siarczany, mg SO ₄ /dm ³	10 – 2 000	500 ⁴⁾	500
23	Fosforany, mg PO ₄ /dm ³	1 – 500	-	-
24	Węglany, mg CO ₃ /dm ³	1 – 500	-	-
25	Fluorki, mg F/dm ³	1 – 50	15	20
26	Rodanki, mg CNS/dm ³	1 – 10	10	30
27	Siarczki, mg S/dm ³	1 – 50	0,2	1
28	Azot amonowy, mg N _{NH4} /dm ³	1 – 50	10	100 ⁵⁾ ; 200 ⁶⁾
29	Azot azotanowy, mg N _{NO3} /dm ³	1 –100	30	-
30	Azot azotynowy, mg N _{NO2} /dm ³	1 –50	1	10
31	Substancje pow. czynne – anionowe, mg/dm ³	1 – 50	5	15
32	Substancje pow. czynne – niejonowe, mg/dm ³	1 – 50	10	20

33	Substancje ekstrahujące się eterem naftowym, mg/dm ³	1 – 100	50	100
34	Adsorbowalne związki chloroorganiczne - AOX, mg Cl/dm ³	(mogą wystąpić w ściekach po chlorowaniu)	1,0	1
35	Zawiesiny ogólne, mg/dm ³	10 – 1 000	35	⁷⁾
36	Zawiesiny łatwo opadające, ml/dm ³	10 – 100	0,5	10
37	ChZT _{Cr} , mg O ₂ /dm ³	100 – 10 000	125	⁷⁾
38	BZT ₅ , mg O ₂ /dm ³	10 – 1 000	25	⁷⁾
39	Odczyn, pH	0,5 – 13	6,5 – 8,5	6,5 – 9,5 (8 – 10) ⁸⁾
40	Temperatura, °C	10 - 35	35	35

[1*] – według rozporządzenia 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. Nr 137, poz. 984)

[2*] – według rozporządzenia 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. Nr 136, poz. 964)

Przypisy:

¹⁾ – średnia miesięczna

²⁾ – zanieczyszczenia ogranicza wartość wskaźnika: zawiesiny łatwo opadające

³⁾ – nie dotyczy sodu i potasu w związkach chemicznych z chlorkami i siarczanami występujących w wodach i ściekach, o których mowa w § 17 rozporządzenia.

⁴⁾ – Nie dotyczy chlorków i siarczanów zawartych w wodach i ściekach, o których mowa w §17 rozporządzenia

⁵⁾ – dotyczy oczyszczalni o Równoważnej Liczbie Mieszkańców < 5000

⁶⁾ – dotyczy oczyszczalni o Równoważnej Liczbie Mieszkańców ≥ 5000

⁷⁾ – wartości wskaźników należy ustalać na podstawie dopuszczalnego obciążenia oczyszczalni ładunkiem tych zanieczyszczeń

⁸⁾ – dotyczy ścieków zawierających cyjanki i siarczki

UWAGA: Jeżeli ilość wprowadzanych ścieków przemysłowych stanowi więcej niż 10 % ogólnej ilości ścieków komunalnych odprowadzanych do oczyszczalni lub gdy jest to niezbędne dla spełnienia warunków przy stosowaniu osadów z oczyszczalni na cele nieprzemysłowe, przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne może ustalić niższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń niż określone w załączniku nr 2 do rozporządzenia. Jeżeli z kolei ilość wprowadzanych ścieków przemysłowych stanowi mniej niż 10 % ogólnej ilości ścieków komunalnych odprowadzanych do oczyszczalni, przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne może ustalić wyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń niż określone w załączniku nr 2 do rozporządzenia.

Tablica I.6

Graniczne dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód w niektórych krajach europejskich oraz według różnych zaleceń europejskich (w mg/dm³) ([1] Tabl.8.3), [35], [37-38]

Wyszczególnienie	Anglia	Belgia	Francja	Hiszpania	Holandia	Niemcy	Włochy	Wartości zalecane według		
								1*	2**	3***
Ag		0,1			0,1	0,1		0,1	0,2	0,2
Al		10,0	5,0	20		3,0	2,0			
Cd	0,2	0,6	0,2	0,5	0,2	0,2	0,02	0,05	0,1	0,1
CN wolne			0,1	1,0	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2
Cr(VI)		0,5	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5
Cr ogólny	2,0	5,0	0,4	3,0	0,5	0,5	2,0	0,5	0,7	1,0
Cu	2,0	4,0	2,0	3,0	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	2
F		10,0	15,0	12		50				
Fe		20,0	5,0	5		3,0	2,0			
Hg			0,1	0,1	0,05			0,05	0,01	0,01
Ni	2,0	3,0	5,0	5,0	0,5	0,5	2,0	0,5	1	2,0
NO ₂			1,0							
P		2,0	10	5,0	15	2		2	5	5
Pb		1,0	1,0	1		0,5		0,5	0,5	0,5
Sn		2,0	2,0	5	2,0	2,0	10	2		
Zn	5,0	7,0	5,0	10	0,5	2,0	0,5	0,5	2	2
ChZT	5 000	300	150	1 500		400				
VOX				0,1	0,1	1,0		0,1	0,1	0,1
Oleje i tłuszcze								10	10	10
Zawiesiny łatwo opadające	50								25 (całkowite)	25 (całkowite)
Suma metali ciężkich	25		15		50 kg/rok					

1* zaleceń BATNEC

2** dla nowych instalacji według zaleceń HELCOM 16/6 i Grupy Banku Światowego (dotyczy odprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych)

3*** dla istniejących instalacji (z okresem obowiązywania do r. 2005) według zaleceń duńskich

Tablica I.7

Zakresy emisji do wód związane z zasadami BAT dla niektórych instalacji
 ([1] 5.1.8.3 Tabl. 5.2;)

Poziomy emisji do wód z niektórych instalacji stosujących zasady BAT Podane wartości dotyczą próbek średnich dobowych, nie filtrowanych przed analizą i pobranych ze ścieków po obróbce przed jakimkolwiek rozcieńczeniem, np. wodami chłodniczymi, innymi ściekami lub wodami odbiornika				
	Dla zawieszek, bębnow, małoseryjnej obróbki taśm w zwojach, części samochodowych, obwodów drukowanych i procesów innych niż wielkoseryjna obróbka ciągła taśm stalowych w zwojach		Dla wielkoseryjnej obróbki ciągłej taśm stalowych w zwojach	
Wszystkie wartości podane są w mg/l	Odprowadzanie do kanalizacji publicznej lub do wód powierzchniowych	Dodatkowe warunki – tylko przy odprowadzaniu do wód powierzchniowych	Powłoki Sn i Cr	Powłoki Zn lub Zn-Ni
Ag	0,1 - 0,5			
Al		1 - 10		
Cd	0,1 – 0,2			
CN wolne	0,01 – 0,2			
Cr(VI)	0,1 – 0,2		0,001 – 0,01	
Cr całkowity	0,1 – 2,0		0,03 – 1,0	
Cu	0,2 – 2,0			
F		10 – 20		
Fe		0,1 – 5	2 – 10	
Ni	0,2 – 2,0			
Fosforany jako P		0,5 – 10		
Pb	0,05 – 0,5			
Sn	0,2 – 2,0		0,03 – 1,0	
Zn	0,2 – 2,0		0,02 – 0,2	0,2 – 2,2
ChZT		100 – 500	120 – 200	
Węglowodory całkowite		1 – 5		
Lotne związki chloroorganiczne		0,1 – 0,5		
Zawiesiny		5-30	4 – 40 (tylko do wód powierz.)	

Tablica I.8

Wyniki pomiarów rzeczywistych stężeń głównych metali w ściekach odprowadzanych z kilku instalacji referencyjnych w Niemczech ([1] 8.5)

Lp.	Typ instalacji	Główny program produkcji	Wielkość produkcji (m ² /rok)	Metal i in.	Stężenie (mg/l)		
					dopuszczalne	wg pomiaru w zakładzie	wg. pomiaru zewnętrznego
1	2	3	4	5	6	7	8
A	Wydział wewnętrzny-zakładowy	Cu (cyjank.)	54 000	Cu	0,5	0,13	0,18-0,63
		Ni		Ni	1,0	0,13	0,20-0,34
		Ni chem.		Zn	2,0	0,24	0,05-0,15
C	j.w	Cu	-	Cu	0,5	0,25	-
		Ni		Ni	1,0	0,2	-
		Cr		Cr	0,5	0,1	-
				Fe	3,0	1,8	-
E	j.w.	Zn	63 000	Zn	2,0	0,8-1,2	1,1
		Cu, Ni, Sn		CN	0,2	<0,2	0,1
		Ag		Cr	0,5	0,2-0,4	0,3
F	Galwanizernia usługowa	Cu, Ni, Sn	66 000	Cr	0,5	0,1-0,4	0,05-0,15
		Ag		Cr(VI)	0,1	<0,01	<0,01
				Zn	2,0	0,1-1	0,1-0,33
				Cu	0,5	0,06-0,1	0,05-0,1
				Ni	0,5	0,1-0,15	0,1
				Sn	2,0	<0,4	<0,2
G	j.w	Zn	158 000	Cr	0,5	0,4	0,3
		Ag		Cr(VI)	0,1	<0,1	<0,01
		Fosforanowanie		Zn	2,0	1,0-1,3	1,0-1,1
H	Wydział wewnętrzny-zakładowy	Zn (kwaśny)	200 000	Cr	0,5	0,3-0,4	0,4
		Zn/Fe		Cr(VI)	0,1	<0,05	<0,05
		Zn/Ni		Zn	2,0	1,6-1,8	1,7
				Ni	0,5	0,3-0,5	0,4
L	Galwanizernia usługowa	Zn (cyjank.)	468 000	Cr	0,5	0,3	< 0,05
		Zn (kwaśny)		Cr(VI)	0,1	< 0,1	< 0,05
		Sn, Ni, Cr		Zn	2,0	0,9-1,2	< 0,22
		Ni chem.		CN	0,2	-	< 0,05

Tablica I.9

Zawartość głównych składników osadu po neutralizacji ścieków w wybranych galwanizerniach krajowych ([2] 25.11.2) i zagranicznych ([1] 8.5)

Lp.	Ilość osadu (ton/rok)	% uwodnienia	Zawartość głównych składników (w g/kg suchej masy osadu)							
			Ca	Fe	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb
1	-	63,8	210	7	119	25	118	4	<0,04	1,1
2	-	66,0	92,5	21,5	11,5	15	20	13	0,05	-
3	-	68,0	9	1	30	0,1	0,2	225	0,04	-
4	-	67,5	5	1	170	1	<0,2	0,4	0,25	-
5	-	72,8	131	127	25	7	157	183	<0,05	2,3
6	-	65,2	490	7	7	14	28	6	<0,03	<0,03
7	-	67,2	62	60	145	21	1	58	<0,04	0,8
8	-	91,4	27	30	2	0,1	0,1	265	<0,04	<0,04
9	-	92,8	77	15	83	42	74	7	<0,1	<0,1
10	-	90,3	61	12	23	0,3	0,2	4	0,9	-
11	-	97,8	200	22	106	0,6	<0,1	6	-	-
12	-	99,0	215	27	81	0,5	0,5	2	<0,5	<0,5
13	-	65-75	55,1	37,3	0,1	26,9	49,5	38,1	-	0,32
14	-	50	112,5	17,5	44,5	4,3	14,8	2,2	-	-
15	-	65	-	65	7,2	-	120	-	-	-
16	-	60-70	-	43	5,5	0,6	22	290	-	-
17	-	-	-	11,7	6,8	0,4	9,2	34,6	-	-
18	-	-	-	107	15	-	81,5	253	-	-
19	7	60	55	37	-	27	50	38		1
20	27	50	113	17,5	45	4,3	15	2,2		
21	237	52			0,13	0,2	1,4	0,1		
22	10	65						40		
23	20	65		200	20	5	5	210		
24	30	60	30	129				198	0,1	0,4
25	60	30						200		
26	58	30						131		
27	181	60		42				200	<0,1	

Lp. 1-2) z nakładania powłok Cu-Ni-Cr, Zn i inn. w dużej galwanizerni krajowej

Lp. 3) z nakładania powłok Zn w dużej galwanizerni krajowej

Lp. 4) z chromowania technicznego w średniej wielkości galwanizerni krajowej

Lp. 5) z nakładania powłok Cu-Ni-Cr, Zn i inn. w dużej galwanizerni krajowej (neutralizacja ścieków metodą Lancy)

Lp. 6) z nakładania powłok Cu-Ni-Cr, Zn i inn. w średniej wielkości galwanizerni krajowej (neutralizacja ścieków metodą Lancy)

Lp. 7) z nakładania powłok Cu-Ni-Cr, Zn, anodowanie Al, elektropolerowanie stali i inn. w dużej galwanizerni krajowej

Lp. 8) z cynkowania drobnicy w bębnoch w dużej galwanizerni krajowej (neutralizacja ścieków metodą Lancy)

Lp. 9) z nakładania różnych powłok w średniej wielkości galwanizerni krajowej

Lp. 10-11) z nakładania różnych powłok w średniej wielkości galwanizerni krajowej (osobna neutralizacja ścieków kwaśno-alkalicznych i chromowych)

- Lp. 12) z chromowania technicznego w średniej wielkości galwanizerni krajowej
- Lp. 13) z nakładania powłok Cu i Ni (różnego typu) w średniej wielkości galwanizerni niemieckiej
- Lp. 14) z nakładania powłok Cu, Ni, Cr w średniej wielkości galwanizerni niemieckiej
- Lp. 15) z nakładania powłok Ni-Cr w średniej wielkości usługowej galwanizerni duńskiej
- Lp. 16) z nakładania powłok Zn, Ni-Cr, Sn i Cu w największej usługowej galwanizerni duńskiej
- Lp. 17) z nakładania powłok Zn i Ni-Cr w średniej wielkości usługowej galwanizerni duńskiej
- Lp. 18) z nakładania powłok Zn i Ni w średniej wielkości usługowej galwanizerni duńskiej
- Lp. 19) z nakładania powłok Cu(CN), Ni, Ni chem. w średniej wielkości galwanizerni niemieckiej
- Lp. 20) z nakładania powłok Cu, Ni, Cr w średniej wielkości galwanizerni niemieckiej
- Lp. 21) z nakładania powłok Cu, Ni, Cr, Ni chem., Ag, Au w dużej galwanizerni niemieckiej
- Lp. 22) z nakładania powłok Zn, Cu, Ni, Sn, Ag w średniej wielkości galwanizerni niemieckiej
- Lp. 23) z nakładania powłok Cu, Ni, Sn, Ag w średniej wielkości galwanizerni niemieckiej
- Lp. 24) z nakładania powłok Zn, Ag i fosforanowania w dużej galwanizerni niemieckiej
- Lp. 25) z nakładania powłok Zn, Zn/Fe, Zn/Ni w dużej galwanizerni niemieckiej
- Lp. 26) z nakładania powłoki Zn i pasywacji w dużej galwanizerni niemieckiej
- Lp. 27) z nakładania powłok Zn, Sn, Ni, Cr, Ni chem. w dużej galwanizerni niemieckiej

Tablica I.10

Dane jakościowe emisji do powietrza w głównych procesach obróbki powierzchniowej metali

Proces	Składniki kąpieli, które mogą być emitowane do atmosfery	Temperatura stosowania kąpieli [°C]	Typ emitowanych głównych zanieczyszczeń powietrza
1	2	3	4
1. Procesy przygotowania powierzchni			
- odtłuszczenie rozpuszczalnikowe	trójchloroetylen czterochloroetylen	temperatura otoczenia lub 85-120 (pary)	pary trójchloroetylenu i czterochloroetylenu
- odtłuszczenie alkaliczne (chemiczne i elektrolityczne)	alkaliczne sole sodowe	70-95	mgła alkaliów, para wodna
- odtłuszczenie emulsyjne	rozsuszczałniki org. chlorowcopochodne węglowodorów	20-60	pary rozpuszczalników organicznych chlorowcopochodnych węglowodorów
- trawienie i dekapowanie stali	kwasy solny i siarkowy	20-80	gazowy chlorowodór, mgła kwasów
- trawienie stali nierdzewnej	kwasy azotowy, fluorowodorowy	50-80	tlenki azotu, fluorowodór
- trawienie miedzi i jej stopów	kwasy solny	20-30	gazowy chlorowodór
j.w.	kwasy siarkowy	50-80	mgła kwasów, para wodna
j.w.	kwasy azotowy, siarkowy	20-30	tlenki azotu, mgła kwasów
- trawienie aluminium	wodorotlenek sodu	60	mgła alkaliów
j.w.	kwasy chromowy, siarkowy	60	mgła kwasów
j.w.	kwasy azotowy	20-30	tlenki azotu
j.w.	kwasy fosforowy, azotowy	90	tlenki azotu, mgła kwasów
j.w.	kwasy siarkowy, fluorek sodowy	20	gazowy fluorowodór, mgła kwasów
- trawienie stopów magnezu	kwasy chromowy, solny, azotowy	20-70	tlenki azotu, mgła kwasów, para wodna
2. Nakładanie powłok (kąpiele cyjankowe)			
- cynkowanie	sole cyjankowe, wodorotlenek sodu	20-45	cyjanki, mgła alkaliów
- miedziowanie	sole cyjankowe, wodorotlenek sodu	20-75	cyjanki, mgła alkaliów, para wodna
- mosiądzowanie, brązowanie	sole cyjankowe, wodorotlenek amonu	20-35	cyjanki, gazowy amoniak

- kadmowanie	sole cyjankowe	20-35	cyjanki
- srebrzenie	sole cyjankowe	20-45	cyjanki
- złocenie	sole cyjankowe	25-95	cyjanki, para wodna
3. Nakładanie powłok (kąpiele kwaśne i alkaliczne)			
- chromowanie	kwaskromowy	50-60	mgła kwasu chrom.
- cynkowanie	sole amonowe	20-40	gazowy amoniak
- cynkowanie	chlorek cynku	20-40	mgła chlorku cynku
- cynkowanie	wodorotlenek sodu	30-80	mgła alkaliów, para wodna
- cynkowanie	fluoroborany	20-75	mgła fluoroboranów, para wodna
- kadmowanie	fluoroborany	20-75	mgła fluoroboranów, para wodna
- miedziowanie	siarczan miedzi, kwas siarkowy	25-50	mgła kwasów
- miedziowanie	fluoroborany	20-75	mgła fluoroboranów, para wodna
- niklowanie (kąpiele siarczanowe i chlorkowe)	-	25-50	-
- cynowanie	cynian sodu	60-75	mgła soli cyny, para wodna
- cynowanie (kąpiel siarczanowa)	-	20-45	-
- nakładanie stopów cyna-ołów	fluoroborany	20-40	mgła fluoroboranów
4. Elektropolowanie			
- stali	kwaskiarkowy, fluorowodorowy, chromowy	20-140	mgła kwasów, gazowy fluorowodor, para wodna
- aluminium	kwaskiarkowy, fluorowodorowy	60-95	mgła kwasów, gazowy fluorowodor, para wodna
- miedzi i jej stopów	kwaskfosforowy	20	mgła kwasów
5. Nakładanie powłok konwersyjnych			
- anodowanie aluminium	kwaskiarkowy, chromowy	35 i powyżej	mgła kwasów
- fosforanowanie	-	50-90	para wodna
- chromianowanie	-	15-30	-
- czernienie stali	stężone alkalia, azotany, azotyny	95-160	mgła alkaliów, para wodna
- barwienie aluminium	-	20-30	-
- uszczelnianie aluminium	-	60-10	para wodna

6. Zdejmowanie powłok			
- chromowych	wodorotlenek sodu,	20-65	mgła alkaliów, para wodna
- chromowych	kwasy solne	20-50	gazowy chlorowodór
- chromowych	kwasy siarkowe	20-30	mgła kwasów
- cynkowych	wodorotlenek sodu, cyjanek sodu	20-30	cyjanki, mgła alkaliów
- cynkowych	kwasy azotowe	20-30	gazowe tlenki azotu
- kadmowych	azotan amonu	20-30	amoniak
- kadmowych	kwasy solne	20-30	gazowy chlorowodór
- miedzianych	wodorotlenek sodu, cyjanek sodu		cyjanki, mgła alkaliów
- miedzianych	kwasy chromowe	20-50	mgła kwasów
- niklowych	kwasy siarkowe	20-30	mgła kwasów
- niklowych	kwasy solne	20-30	gazowy chlorowodór
- niklowych	kwasy siarkowe, kwasy azotowe	20-30	gazowe tlenki azotu, mgła kwasów
- srebrnych	wodorotlenek sodu, cyjanek sodu	20-30	cyjanki, mgła alkaliów
- srebrnych	kwasy siarkowe, kwasy azotowe	20-80	gazowe tlenki azotu, mgła kwasów, para wodna
- miedzianych i brązowych	wodorotlenek sodu, cyjanek sodu	20-30	cyjanki, mgła alkaliów
- złotych	wodorotlenek sodu, cyjanek sodu	20-30	cyjanki, mgła alkaliów
- złotych	kwasy siarkowe	20-40	mgła kwasów
- cynowych	kwasy solne	20-30	gazowy chlorowodór
- cynowych	wodorotlenek sodu	20-90	mgła alkaliów, para wodna
- anodowych	kwasy chromowe	50-90	mgła kwasów, para wodna
- fosforanowych	kwasy chromowe	75	mgła kwasów, para wodna
- fosforanowych	wodorotlenek amonu	20-30	gazowy amoniak

Tablica I.11

Wyniki niektórych pomiarów emisji chlorowodoru (HCl), tlenków azotu (N₂O₅), związków chromu (CrO₃), cyjanowodoru (HCN) i metali (Cd, Zn) w kilku krajowych galwanizerniach ([2] Tabl. 26.1 – 26.4)

Lp.	Proces technologiczny	Rodzaj urządzenia	Skład kąpieli [g/dm ³]	Temp. kąpieli [°C]	Zawartość zanieczyszczeń w powietrzu odciganym z urządzenia [mg/m ³]				
					HCl	N ₂ O ₅	CrO ₃	HCN	Metale
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Trawienie w kwasie solnym	kabina trawialnicza -drobnica trawiona w koszu	HCl:H ₂ O 2:1	20	2,99	-	-	-	-
2			1:1	20	1,74	-	-	-	-
3			1:2	20	0,74	-	-	-	-
4		wanna – drobnica na zawieszkiach	1:1	otocz.	2,10	-	-	-	-
5		wanna – wyroby na zawieszkiach	1:1	otocz.	3,60	-	-	-	-
6			1:2	otocz.	3,30	-	-	-	-
7	Trawienie mosiądzu	trawienie wyrobów w wannie	HNO ₃ stęż.	20–50	-	1000-2200	-	-	-
8		trawienie płytek w kabinie trawialniczej	HNO ₃ 40%	26–30	-	570-3200	-	-	-
9		„	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , Na ₂ Cr ₂ O ₇ , HCl	17-26	-	2,4-10,2	-	-	-
10	Polerowanie chemiczne Al	wanna galwaniczna	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	130	-	160	-	-	-
11	Chromowanie	chromowanie techniczne w wannie	CrO ₃ - 250	48	-	-	0,4-3,3	-	-
12		chromowanie dekoracyjne w wannie	CrO ₃ - 400	50	-	-	0,10	-	-
13	Kadmowanie	wanna	CdO, NaCN,	21	-	-	-	0,27	Cd – 0,007
14		kielich zanurz.	NaOH	27	-	-	-	0,77	Cd – 0,041
15	Cynkowanie	wanna	ZnO, NaCN, NaOH	20	-	-	-	0,09-1,00	Zn – 0,005-0,012
16		kielich		20	-	-	-	0,93	Zn – 0,035
17		bęben		20	-	-	-	3,90	-
18	Miedziowanie	wanna	CuCN, NaCN,	20	-	-	-	0,97-1,43	-
19		bęben	NaOH	20	-	-	-	3,90	-
20	Srebrzenie	wanna	AgCN, KCN	20	-	-	-	2,60	-

Tablica I.12

Zakresy stężeń niektórych zanieczyszczeń lotnych emitowanych do powietrza możliwych do osiągnięcia przy zastosowaniu BAT oraz stosowane techniki ograniczania emisji ([1] 5.1.10 Tabl.5.4)

Emisje mg/Nm ³	Zakresy emisji związane z potencjalnymi BAT mg/Nm ³	Procesy wielko- seryjnej obróbki stalowych taśm w zwojach mg/Nm ³	Niektóre techniki stosowane dla spełnienia lokalnych wymagań środowiskowych związanych z zakresami emisji
Tlenki azotu (jako NO ₂)	<5 - 500		Skrubery lub wieże adsorpcyjne dają na ogół wartości poniżej 200 mg/l. Niższe wartości można uzyskać przy użyciu skrubierów alkalicznych
Fluorowodór	<0,1 – 2		Skruber alkaliczny
Chlorowodór	<0,3 - 30	Nakładanie powłok Sn lub Cr 25 - 30	Skruber wodny 1*
SO _x jako SO ₂	1,0 - 10		Przeciwprądowa wieża adsorpcyjna z wypełnieniem i końcowy skrubier alkal.
Amoniak (jako N-NH ₃)	0,1 – 10 (dane z bezprądowego niklowania)		Skruber wodny
Cyjanowodór	0,1 – 3,0		Procesy nie mieszane powietrzem Procesy niskotemperaturowe Procesy nie-cyjankowe Dolna granica zakresu może być uzyskana przy użyciu skrubiera alkalicznego
Cynk	<0,01 – 0,5	Nakładanie powłok Zn lub Zn-Ni 0,2 – 2,5	Skruber wodny 1*
Miedź	<0,01 – 0,02		1*
Chrom Cr(VI) i jego związki (jako Cr)	Cr(VI)<0,01-0,2 Cr całk.<0,1-0,2		Substytucja Cr(VI) przez Cr(III) lub kąpiele bezchromowe ([1] 5.2.5.7) Separator kropelek aerozolu Skrubery lub wieża adsorpcyjna
Ni i jego związki (jako Ni)	<0,01 – 0,1		Kondensacja w wymienniku ciepła Skruber wodny lub alkaliczny Filtracja 1*
Pyły	<5 - 30	Nakładanie powłok Sn lub Cr 1 – 20	Uzyskanie niskich wartości wymaga użycia skrubiera wodnego, cyklonu lub filtracji (pyły z suchych procesów) oraz skrubiera wodnego lub alkalicznego (pyły z mokrych procesów) 1*

1* W niektórych przypadkach ten zakres wartości można uzyskać bez końcowej obróbki (tj. urządzeń „końca rury”)

Uwaga: puste pola w kolumnie procesów wielkoseryjnej obróbki w zwojach oznaczają brak danych.

Tablica I.13

Wykaz niektórych możliwych zmienników tradycyjnych procesów i operacji technologicznych

Lp.	Proces (operacja) technologiczny	Możliwy zamiennik kąpeli lub technologii	Główne zalety lub wady
1	2	3	4
1	Odtłuszczenie w trójchloroetylenie, benzynie, nafcie lub w innych rozpuszczalnikach organicznych	- odtłuszczenie w kąpielach alkalicznych lub emulsyjnych	- eliminacja rozpuszczalników organicznych - poprawa warunków bhp i p.poż
2	Odtłuszczenie w tradycyjnych kąpielach alkalicznych	- kąpiele niskotemperaturowe - kąpiele niskostężeniowe - kąpiele zawierające biodegradowalne SPC - regeneracja kąpeli metodą mikro- lub ultrafiltracji	- oszczędność energii - niższy stopień zanieczyszczenia powstających ścieków - przedłużenie trwałości kąpeli, a więc zmniejszenie stopnia zanieczyszczenia ścieków
3	Tradycyjne trawienie w kwasach	- kąpiele z dodatkiem inhibitorów trawienia	- zmniejszenie kruchości wodorowej - zmniejszenie zużycia kwasu - przedłużenie trwałości kąpeli - poprawa warunków bhp
4	Fosforanowanie	amorficzne	- kąpiele niskotemperaturowe - kąpiele zawierające biodegradowalne SPC - regeneracja kąpeli metodą mikro- lub ultrafiltracji
		krystaliczne	- kąpiele o ograniczonej zawartości metali ciężkich - kąpiele bezazotynowe - uproszczone fosforanowanie o ograniczonej liczbie operacji - kąpiele o zmniejszonej ilości wytwarzanego szlamu - płukanie końcowe bezchromianowe
5	Tradycyjne czernienie stali	- kąpiele bezazotynowe	- eliminacja azotynów - proces 2-stopn.
		- fosforanowanie tzw. czarne	- wyższa odporność korozyjna
		- cynkowanie z pasywacją czarną	- wyższa odporność korozyjna
		- chromowanie na czarno	- wyższa odporność korozyjna

6	Anodowanie aluminium (w kwasie siarkowym)	- kąpiele z dodatkami usprawniającymi proces (np. z kwasem szczawiowym), ciągła regeneracja kąpeli, kąpiele do odłuszczenia i trawienia Al o przedłużonej trwałości, niskotemperaturowe uszczelnianie Al	- wyższa wydajność procesu - łatwiejsze odprowadzanie ciepła z kąpeli - mniejsze straty zużytych kąpeli - oszczędność energii
7	Cynkowanie galwaniczne w kąpeli cyjankowej	- kąpiele średnio- i niskocyjankowe	- redukcja zawartości cyjanków w ściekach
		- kąpiele słabokwaśne oparte na związkach amonowych	- eliminacja cyjanków - wyższa wydajność
		- kąpiele chlorkowe, bezamonowe	- j.w. - eliminacja związków amonowych
		- kąpiele alkaliczne	- j.w. - zmniejszona korozyjność kąpeli - ułatwiona eksploatacja
8	Kadmowanie galwaniczne	- cynkowanie (bezcyjankowe)	- eliminacja kadmu - eliminacja cyjanków
		- nakładanie powłok stopowych, np. Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Cr	- j.w.
9	Inne procesy nakładania powłok (do srebrzenia, miedziowania, mosiądzowania) i odłuszczenia	- kąpiele bezcyjankowe	- eliminacja cyjanków
10	Chromowanie galwaniczne	- kąpiele niskostężeniowe	- redukcja zawartości Cr(VI) w ściekach
		- kąpiele bez Cr(VI) oparte na Cr(III)	- eliminacja Cr(VI) - utrudniona eksploatacja - ograniczenie do chromowania dekoracyjnego
		- nakładanie powłok stopowych, np. Ni-W	- eliminacja Cr(VI)
11	Chromianowanie (pasywacja) w kąpielach zawierających Cr(VI) cynku, srebra, aluminium, miedzi, mosiądzu	- kąpiele niskostężeniowe	- redukcja zawartości Cr(VI) w ściekach
		- kąpiele bez Cr(VI) oparte na Cr(III)	- eliminacja Cr(VI) - niższa odporność korozyjna
		- kąpiele bezchromowe	- j.w.
		- inne procesy, np. lakierowanie	- j.w. - specyficzne zastosowanie
12	Trawienie metali, np. Al. w kąpielach Cr(VI)	- kąpiele oparte na H ₂ SO ₄ i H ₂ O ₂	- eliminacja chromu

13	Niklowanie galwaniczne	- kąpiele niskostężeniowe	- redukcja zawartości Ni w ściekach
Nakładanie różnych powłok (koncepcja)			
14	cynkowanie gotowych wyrobów	- cynkowanie (lub nakładanie stopów Zn) blachy	- przeniesienie procesu nakładania powłoki do huty
15	powłoki chromowe i innych metali	- powłoki kompozytowe o specjalnych właściwościach - naddźwiękowe natryskiwanie cieplne (HVOF) różnych materiałów powłokowych	- eliminacja chromu - specyficzne zastosowanie
16	niektóre powłoki galwaniczne	- powłoki napylane próżniowo (PVD, CVD)	- eliminacja kruchości wodorowej
17	powłoki cynkowe i innych metali	- powłoki Zn uzyskiwane zanurzeniowo metodą „Dacromet” lub Zn-Al typu Galfan lub Galvalume	- eliminacja kruchości wodorowej - bardzo dobra przyczepność - wyższa odporność korozyjna - proces bezprądowy

Tablica I.14

Zużycie wody płuczającej (wyrażone w litrach na litr wynoszonej kąpieli) w wielostopniowych płuczkach kaskadowych w zależności od wymaganego kryterium płukania R ([1] Tabl.4.7)

Kryterium płukania R (x:1)	10 000	5 000	1 000	200
Liczba stopni płukania	Konieczna ilość wody płuczającej w l/h			
jeden	10 000	5 000	1 000	200
dwa	100	71	32	14
trzy	22	17	10	6
cztery	10	8	6	4
pięć	6	5	4	3

Tablica I.15

Sumaryczne porównanie jakościowe głównych technologii odzysku metali ze ścieków z płukania [36], [57]

	Odparowanie	Wymiana jonowa	Odwrócona osmoza	Elektrodializa
Stężenie roztworu poddawanego obróbce	wysokie	bardzo niskie	niskie	średnie
Stężenie roztworu po obróbce	bardzo wysokie	średnie	niskie	wysokie
Stopień usunięcia metali ze ścieków	niski	bardzo wysoki	wysoki	średni
Konieczność użycia reagentów chemicznych	nie	tak	nie	nie
Zużycie energii	wysokie	bardzo niskie	średnie	niskie

Tablica I.16

Zestawienie kąpieli i procesów, które mogą wymagać stosowania wentylacji wyciągowej z oczyszczaniem odciąganego powietrza ([1] 5.1.10 Tabl. 5.3)

Rodzaj kąpieli lub procesu	Kąpiele wymagające ekstrakcji powietrza	
We wszystkich przypadkach:		
Cyjankowa		
Kadmowa		
Chromowa Cr(VI) następujących rodzajów →	<ul style="list-style-type: none"> • do chromowania elektrolitycznego • ogrzewana lub samoogrzewająca się • mieszana powietrzem 	
Do niklowania	Gdy jest mieszana powietrzem	
Amoniakalna	Roztwory emitujące amoniak lub gdy amoniak jest składnikiem kąpieli albo produktem rozkładu	
Procesy wytwarzające pył, jak polerowanie i szlifowanie		
Procesy stosujące nierozpuszczalne anody	Wszystkie: tworzy się tlen i/lub wodór i występuje ryzyko zapłonu	
Roztwory kwaśne		
	Roztwory nie wymagające ekstrakcji	Roztwory wymagające ekstrakcji
Procesy prowadzone w kwasie azotowym z emisją NO _x		Procesy obróbki powierzchniowej wydzielające tlenki azotu: <ul style="list-style-type: none"> • chemiczne rozjaśnianie Al • chem. polerowanie stopów Cu • trawienie w HNO₃, (może zawierać HF) • czyszczenie w HNO₃ • chemiczne usuwanie powłok w HNO₃
Trawienie i usuwanie powłok w kwasie solnym	Kwas solny w temp. otoczenia w stęż. poniżej 15 % nie emituje HCl gaz. wymagającego ekstrakcji powietrza ze względów zdrowotnych lub bezpieczeństwa	Kwas solny w stęż. powyżej 15 % i/lub w podwyższonej temp. emituje HCl gaz. i wymaga ekstrakcji powietrza ze względów zdrowotnych i bezpieczeństwa oraz dla zapobiegania korozji w miejscu pracy
Trawienie i usuwanie powłok w kwasie siarkowym	Kwas siarkowy w temp. poniżej 60°C nie emituje mgły kwasu wymagającej ekstrakcji powietrza ze względów zdrowotnych lub bezpieczeństwa	Kwas siarkowy w temp. powyżej 60°C wywołuje emisję drobnego aerozolu kwasu wymagającego ekstrakcji powietrza ze względów zdrowotnych i bezpieczeństwa oraz dla zapobiegania korozji w miejscu pracy
Trawienie w kwasie fluorowodorowym		We wszystkich przypadkach
Roztwory alkaliów		
Wodne alkaliczne roztwory do odtłuszczenia	Alkaliczne chemikalia odtłuszczające są nietłotne i nie wymagają ekstrakcji powietrza ze względów zdrowotnych i bezpieczeństwa lub ochrony środowiska	Alkaliczne kąpiele do odtłuszczenia pracujące w temp. powyżej 60°C generują znaczne ilości pary wodnej, która może podlegać ekstrakcji dla zapewnienia komfortu pracy i zapobiegania korozji