Nejnovější ekologické inovace firmy Atotech v povrchových úpravách

Ing. Roman Konvalinka, Atotech CZ, a.s.

Legislativa REACH

Evropská legislativní úprava známá pod zkratkou REACH, která vstoupila v platnost 1. června 2007, klade na průmysl povrchových úprav značné nároky. Proklamovaným cílem REACH je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před nežádoucími účinky chemických látek, z čehož vyplývají omezení výroby či používání mimořádně nebezpečných látek. K srpnu 2012 je na seznamu látek vyžadující autorizaci k použití (tzv. *Annex XIV*) celkem 14 látek *vzbuzujících mimořádné obavy* (anglicky SVHC - Substance of very high concern). Na tzv. *čekací listině* pro zařazení do *Annex XIV* je dalších 84 látek, mezi kterými je celá řada chemikálií běžně používaných pro povrchové úpravy. Seznam těchto látek navíc narůstá, tudíž je zde velký tlak na technologické inovace.

Dlouhodobou strategií výzkumu a vývoje v Atotechu, která jde ruku v ruce s legislativou REACH, je náhrada těchto látek neškodnými či alespoň méně škodlivými. Neopomenuto není ani hledání energetických a provozních úspor u technologií stávajících.

Kyselé zinkování bez kyseliny borité

Jednou z látek na „černé listině" je i kyselina boritá, která je od 1.12.2010 klasifikována jako toxická. Limitní koncentrací pro označení *toxické* ve výrobcích je 5,5 % obj. kyseliny borité, což je cca 55 g/l H_3BO_3. Toto není jediné omezení, které se vztahuje na kyselinu boritou. V některých, zejména přímořských zemích jako například ve Španělsku, je limitní koncentrace v odpadních vodách dokonce jen 2 ppm H_3BO_3. V budoucnu bude jistě tendence tyto limity zavést i na celoevropské úrovni. Atotech proto vyvinul a úspěšně zavedl do provozu kyselou zinkovací lázeň **Zylite ST** a kyselou lázeň pro pokov slitinou zinek-nikl **Zinni ST AF 210.**

Náhradou kyseliny borité v lázních za netoxický stabilizátor se lze nejen úplně vyhnout použití kyseliny borité, ale získat i další výhody. Stabilizátor se dodává v kapalné formě, čímž se značně usnadní manipulace, odpadá zdlouhavé rozpouštění jako u kyseliny borité a dávkování lze i snadno zautomatizovat. Nemůže také dojít k polarizaci anod a případnému zničení titanových košů. Starší lázně lze velmi snadno převést na tuto novou technologii.

Pasivace bez kobaltu

Pasivace na bázi trojmocného chrómu jsou běžně používané v průmyslu povrchových úprav pro galvanické povlaky Zn a ZnNi jako náhrada za chromátování přípravky s obsahem šestimocného chrómu . V současné době nabízejí nejlepší trojmocné pasivace vysokou protikorozní ochranu a jsou odolnější vůči vyšším teplotám než dříve používané přípravky se šestimocným chrómem. I když moderní pasivace neobsahují šestimocný chrom, stále se v nich vyskytují nebezpečné látky, mezi kterými jsou soli kobaltu. Legislativa REACH zařadila soli kobaltu na *čekací listinu* pro zařazení do seznamu látek, jejichž použití bude muset být autorizováno. Kvůli značnému finančnímu a administrativnímu nákladu na autorizaci, bude snazší se jejich použití úplně vyhnout.

Alternativní přípravky s nejméně stejnou účinností jsou dostupné již dnes. Jedním z nich je i **Ecotri NOCO**. Díky svému složení (bez kobaltu i bez komplexantů) umožňuje i výrazné snížení nároků a nákladů na likvidaci odpadních vod. První provozní zkušenosti získané ve Francii, Itálii i České republice prokázaly, že **Ecotri NOCO** umožňuje dosáhnout srovnatelné korozní odolnosti povlaku bezkyanidového alkalického zinku a kyselého zinku s povlaky získanými s Ecotri, Ecotri HC a Ecotri HC2. Korozní odolnost lze ještě dále zvýšit následnou aplikací vhodného utěsnění.

Dekorativní chromování bez šestimocného chromu

Šestimocný chrom je jednou z ikon nebezpečnosti chemikálií. Zatímco použití v následných úpravách zinku, slitin zinku a hliníku je dnes již téměř minulostí, sloučeniny šestimocného chromu se stále využívají v dekorativním chromování. Přitom již několik desetiletí existují na trhu alternativy. V poslední době byly tyto technologie navíc vylepšeny a Atotech je nabízí pod obchodním názvem **TriChrome**. Portfolio **TriChrome** je velmi široké a zahrnuje celou barevnou škálu od chromově bílé až po velice atraktivní kouřově tmavé povlaky

(nejnověji **Trichrome Graphite** poskytující nejtmavší odstín). Díky značnému technologickému pokroku je provoz těchto lázní sice stále náročnější než provoz tradičních lázní se šestimocným chromem, nicméně jejich výhody, zejména vysoká úroveň bezpečnosti práce, výrazně nižší koncentrace Cr v lázni, nižší pracovní teplota a vyšší vylučovací rychlost je předurčují jako plnohodnotnou náhradu. Situace s autorizací použití šestimocného chromu v dekorativním pokovení je stejná jako u pasivací s kobaltem, existuje 100% náhrada za enviromentálně horší produkt, tudíž nemá ekonomický smysl usilovat o získání autorizace.

Bezfosfátové předúpravy před lakováním

Voda kontaminovaná fosforem, ať z průmyslové výroby, z přebytečného hnojení, zemědělské výroby nebo z domácností, představuje značný problém pro vodní toky, neboť rozpuštěné sloučeniny fosforu narušují biologickou rovnováhu. Každoročně se nejen u nás objevují úhyny ryb v eutrofizovaných vodách, či zelenání téměř všech volných vodních nádrží v letních měsících. Eutrofizace vod znamená velký problém i například pro tak velké vodní útvary jako je Baltské moře či delta Dunaje. Problém s nadměrnou koncentrací fosforu ve vodách je tedy vskutku mezinárodní a jsou tendence omezit vypouštění sloučenin fosforu do životního prostředí.

Dle *přílohy č.1 nařízení vlády č 61/2003 Sb* je nejvyšší přípustná koncentrace celkového fosforu v odpadních vodách z provozů povrchových úprav 3 mg/l. Tato norma patří spíše mezi ty přísnější v EU (např. v jižní Evropě jsou normy běžně 10 – 50 mg/l), nicméně lze v budoucnu očekávat ještě její zpřísnění. Atotech přichází s řešením, které v současnosti jde i nad tento rámec. Řešením je naprostá eliminace použití sloučenin fosforu při lakování. Při použití tradiční fosfátovací technologie vznikají, jak je všeobecně známo, nežádoucí usazeniny a kaly, které způsobují četné provozní problémy jako je ucpávání trysek, potrubí, čerpadel a usazování na stěnách fosfátovacích komor. Navíc tradiční předúpravy před práškovým lakováním se zpravidla provozují při vyšších teplotách a produkují velké množství odpadního kalu, jehož likvidace je z ekologického hlediska problematická. **UniPrep** a **Interlox** jsou nejnovějšími řadami technologií pro předúpravu povrchu před lakováním. Tyto technologie nahrazují tradiční železnaté i zinečnaté fosfátování, přičemž principiálně odstraňují mnohé problémy spjaté s fosfátováním.

Prvním krokem jakékoliv předúpravy je samozřejmě dokonalé odmaštění zboží. Novinkou v portfoliu je odmašťovací lázeň neobsahující žádné sloučeniny fosforu **UniPrep PF – 1** (**P**hosphourous **F**ree). Lázeň je určena pro odmaštění všech běžných materiálů povlakovaných v práškových i mokrých lakovnách, přičemž pracuje při teplotě 25 – 50 °C. Životnost lázně lze nadále prodloužit využitím biotechnologie. Bioaktivní složky v lázni rozkládají organické látky, jakými jsou mimo jiné i nečistoty nebo mastnota, na oxid uhličitý a vodu. Tím dochází k přirozenému odbourávání nečistot v lázni a výraznému prodloužení životnosti lázně. Stojí za pozornost, že některé odmašťovací lázně Atotechu jsou v provoze bez výměny několik let! **UniPrep PF-1** neobsahuje silné komplexanty ani alkylfenolové povrchově aktivní látky, takže ani z tohoto hlediska nepředstavují odpadní vody žádný problém.

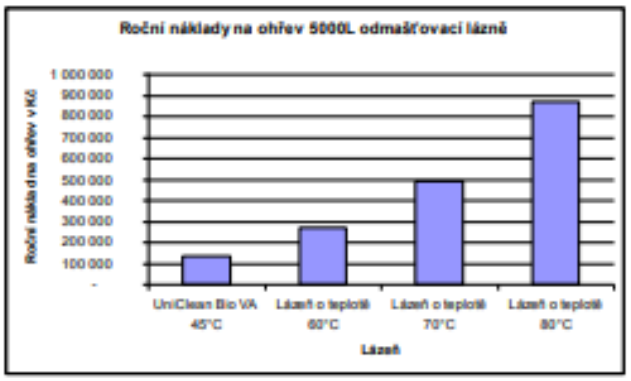
Pro pasivaci lze zvolit principiálně dvě odlišné technologie. První z nich je **UniPrep AP 100**, která na povrchu základního materiálu vytváří tenkou vrstvu organického polymeru. Tato vrstva, ač v řádu několika nanometrů, zajistí srovnatelnou, nebo i lepší korozní ochranu a přilnavost laku k základnímu materiálu jako železnatý fosfát. **UniPrep AP 100** se aplikuje postřikem nebo ponorem při teplotě 20°C a nevyžaduje následný oplach. Technologii lze použít na všechny základní materiály včetně hliníku. Přísada je vysoce koncentrovaná, takže se používá již v koncentracích od 0,1% obj.

Pokud jsou nároky na předúpravu vyšší nebo se zpracovává větší množství hliníku, je vhodnější použít pasivační technologii **Interlox 5705**. Interlox 5705 je bezchromovou zirkonovou pasivací určenou na všechny kovové základní materiály včetně hliníku, pro který je certifikována dle Qualicoat. Od technologie **UniPrep AP 100** se liší tím, že na povrchu základního materiálu vytváří konverzní vrstvu oxidu zirkoničitého. Tato vrstva je vysoce korozně odolná a díky své krystalické struktuře výrazně zvyšuje adhezi laku na základní materiál. Protikorozními vlastnostmi se **Interlox 5705** blíží nebo dosahuje kvalit zinečnatého fosfátování, ovšem za daleko příznivějších a jednodušších provozních podmínek. Technologie **Interlox 5705** je provozována za teplot od 15°C, nevytváří žádné usazeniny na stěnách postřikových boxů a je mimořádně snadno použitelná ve všech linkách s alespoň čtyřmi procesními vanami nebo postřiky.

Odmašťování za nízké teploty

Nízkoteplotní odmašťovací přípravky jsou samozřejmě využitelné i v galvanice, navíc s výhodou použití biotechnologie pro zajištění dlouhé životnosti lázně. Odmašťovací lázně řady **UniClean Bio** jsou navrženy tak,

aby zajistily výborné odmaštění celé řady základních materiálů již při teplotě 45°C. Speciální tenzidy zajistí odmaštění při nízké teplotě a biologická složka díky schopnosti přirozeně odbourávat emulgované oleje zase významně prodlouží životnost odmašťovací lázně, v některých případech až na roky. Odmašťovací lázeň se tak přirozeně regeneruje a odmašťovací účinek lázně se časem nesnižuje. Co se naopak výrazně sníží jsou náklady na ohřev a udržování teploty lázně (řádově více než o 50%!), množství odpadu a množství přísad pro znovuzakládání lázně. Provozní zkušenosti z ČR potvrzují významné úspory, navíc díky nízké provozní teplotě lze pro ohřev odmaštění využít tepelné čerpadlo a využít například odpadní teplo vznikající v galvanizačních láznich.



Graf 1.: Porovnání ročních nákladů na ohřev a udržování provozní teploty při 3 směnném provoze a objemu lázně 5000 litrů a ceně za energii 3,20 Kč/kWh.

Ekologicky šetrné chemické odlakování

Stoprocentní kvalita povrchové úpravy a nulová zmetkovitost je cílem každého výrobce. Tento cíl je ale prakticky nedosažitelný, tudíž nastává problém, jak opravit vadnou povrchovou úpravu. V lakovnách se navíc kromě opravy zmetků jedná i o odlakování dílů pro repasi, odlakování závěsů, háčků a případně i maskovacího materiálu. Zařízení pro odlakování bývá často kvůli svému „negativnímu vlivu" na okolí umístěno v nepříliš viditelných místech výroby nebo se, ještě raději, provádí odlakování externě. Legislativa REACH se také velmi citelně dotkla i oblasti chemického odlakování. Již nyní platí praktický zákaz dříve běžně používaného dichlormethanu, přičemž další látky jsou na listině látek mimořádně nebezpečných (1-methyl-2-pyrrolidon, formaldehyd).

Odlakovače **Master Remover** byly uvedeny na trh již v roce 2007, mají všechny výhody chemických odlakovacích lázní, ale díky svému složení vyhovují všech dnešním požadavkům na ekologicky šetrný provoz. Lázně vynikají i bezkonkurenční rychlostí odlakování a prakticky neomezenou životností lázně, neboť je lze snadno filtrovat a doplňovat. Nejpoužívanější lázeň z portfolia, **Master Remover 4500**, je tvořena emulzí nezávadného organického rozpouštědla s alkalickou směsí hydroxidů a tenzidů. Tato emulze tak za tepla dokáže odstraňovat nejrůznější laky rychlostí 3 - 10µm (při 40 – 70°C) za minutu. Odlakování dílců s vrstvou práškového laku cca 80 - 100µm je tak záležitostí maximálně desítek minut.

Program Ecosolutions společnosti Total

Program **Ecosolutions** ropného koncernu Total, jehož jednou ze součástí je i Atotech, vyzdvihuje inovativní řešení pro úspory energií a snížení dopadu průmyslové výroby na životní prostředí. Výrobek s označením Ecosolutions musí mít stejný výkon jako konvenční produkt, ale zároveň musí umožnit výrazné snížení spotřeby energie, vody nebo emisí. Program Ecosolutions byl představený v roce 2009 a dnes zahrnuje více než 30 různých výrobků z portfolia koncernu Total.

Tricotect – Regenerační Systém pro Pasivace

V roce 2011 byl regenerační systém **Tricotect** společnosti Atotech oceněn známkou Ecosolutions. Tricotect je regenerační jednotka na bázi iontoměničů pro regeneraci pasivačních lázní. Tím, že odstraňuje z pasivační lázně rozpuštěný zinek a železo, umožňuje Tricotect prakticky neomezenou životnost lázně bez nutnosti její pravidelné

obměny. Díky stabilně nízké koncentraci kontaminantů tak lze udržovat stálou vysokou kvalitu povrchové úpravy a stabilní vzhled zboží.

Spojením moderních chemických přípravků a speciálního výrobního zařízení tak lze uspokojit i ty nejnáročnější požadavky na kvalitu a zároveň zachovat hospodárnost procesů.

Závěr

Legislativa REACH přináší do průmyslu povrchových úprav velké množství nových omezení a zákazů. Ač je jejich naplňování jistě nepříjemné a na první pohled zbytečné, berme to jako impulz, který povede ke zlepšení provozní praxe a snížení byť i jen části dopadu průmyslové výroby na životní prostředí. Plnohodnotné alternativní technologie jsou již dnes k dispozici, stačí je jen začít naplno využívat.

Zdroje:

European Chemical Agency: http://echa.europa.eu/web/guest

English abstract

Changes in the metal finishing industry are either driven by improved product performance, better economic properties of processes or environmental concerns. The new European regulation REACh, in force since 2007, brings new limitations for using substances of very high concern, e.g. salts of cobalt and hexavalent chromium or boric acid. Atotech, as leading worldwide supplier of surface treatment solutions, is coming with new technologies that comply not only with REACh, but bring further technological advantages to its users.