

Onderzoek luchtemissies bij vloeistofbaden in de metaalelektro- industrie

27 maart 2007

Onderzoek luchtmissies bij vloeistofbaden in de metaalelektro- industrie

Deel 1: Literatuuronderzoek

Verantwoording

Titel	Onderzoek luchtemissies bij vloeistofbaden in de metaalelektro-industrie; Deel 1: Literatuuronderzoek
Opdrachtgever	Ministerie van VROM
Projectleider	ir. Berend Hoekstra
Auteur(s)	ir. Berend Hoekstra en ir. Liesbeth Nix
Projectnummer	4476643
Aantal pagina's	50 (exclusief bijlagen)
Datum	27 maart 2007
Handtekening	

Colofon

Tauw bv
afdeling Milieu & Veiligheid
Handelskade 11
Postbus 133
7400 AC Deventer
Telefoon (0570) 69 99 11
Fax (0570) 69 96 66

Dit document is eigendom van de opdrachtgever en mag door hem worden gebruikt voor het doel waarvoor het is vervaardigd met inachtneming van de rechten die voortvloeien uit de wetgeving op het gebied van het intellectuele eigendom. De auteursrechten van dit document blijven berusten bij Tauw. Kwaliteit en verbetering van product en proces hebben bij Tauw hoge prioriteit. Tauw hanteert daartoe een managementsysteem dat is gecertificeerd dan wel geaccrediteerd volgens:

- NEN-EN-ISO 9001.

Inhoud

Verantwoording en colofon	5
1 Inleiding.....	9
2 Activiteiten en processen	11
2.1 Afbakening van activiteiten.....	11
2.2 Beschrijving activiteiten	11
2.2.1 Elektrolytisch aanbrengen van metaallagen (galvaniseren).....	12
2.2.2 Stroomloos aanbrengen van metaallagen.....	19
2.2.3 (Elektrolytisch) beitsen en ontvetten.....	20
2.2.4 Aanbrengen van conversielagen (deklagen).....	23
2.3 Toepassing van processen	25
3 Emissies	31
3.1 Emissiebepalende factoren	31
3.2 Type emissies	31
3.3 Samenstelling vloeistofbaden veelvoorkomende processen.....	32
3.4 Meetgegevens	35
3.4.1 Literatuur	35
3.4.2 Gegevens VOM	37
3.4.3 Meetrapporten	38
4 Selectie relevante stoffen en processen	41
4.1 Voorselectie relevante stoffen en processen	41
4.2 Overzicht relevante componenten en processen	43

1 Inleiding

Het ministerie van VROM wil nader inzicht in de luchtemissies bij vloeistofbaden bij enkele processen binnen de metaalelektro-industrie. Het doel is om behoud van hetzelfde beschermingsniveau de processen en/of de informatieplicht naar de overheid te vereenvoudigen. Hierbij kan mogelijk een verlaging van de lasten voor het bedrijfsleven worden verkregen, dan wel worden onderbouwd waarom een vereenvoudiging in bepaalde gevallen niet mogelijk of wenselijk is. Dit project staat in nauwe relatie met de (ontwerp)activiteiten AMvB en de toekomstige ministeriële regeling. Het onderzoek geeft een onderbouwing bij het vaststellen van maatregelen in het kader van de activiteiten AMvB.

Tauw heeft in opdracht van het ministerie van VROM onderzoek gedaan naar de luchtemissies bij vloeistofbaden binnen de metaalelektro-industrie. Het onderzoek bestaat uit twee onderdelen:

1. Inventarisatie van beschikbare gegevens in de literatuur over luchtemissies en mogelijke maatregelen bij processen in de metaal-elektro industrie
2. Uitvoering van luchtemissiemetingen bij enkele processen

Dit rapport beschrijft de resultaten van het eerste deel.

Kenmerk R001-4476643ENI-srb-V01-NL

2 Activiteiten en processen

In de meeste bedrijven die in hun proces een oppervlaktebehandeling van metalen uitvoeren gebeurt deze oppervlaktebehandeling in verschillende stappen. Meestal worden de metalen oppervlakken eerst voorbehandeld voordat de eigenlijke oppervlaktebehandeling plaatsvindt. Deze voorbehandeling kan ontvetten en reinigen zijn, of kan het beitsen zijn, waarbij vooral oxidelagen worden verwijderd. Een combinatie van beide voorbehandelingen is eveneens mogelijk. Na de voorbehandeling worden de voorwerpen gespoeld en vervolgens wordt de eigenlijke oppervlaktebehandeling uitgevoerd. Na deze oppervlaktebehandeling worden de voorwerpen nogmaals gespoeld.

2.1 Afbakening van activiteiten

Het onderzoek richt zich op de volgende activiteiten binnen de metaalelektro-industrie:

- Elektrolytisch aanbrengen van metaallagen (galvaniseren)
- Stroomloos aanbrengen van metaallagen
- (Elektrolytisch) beitsen en ontvetten
- Aanbrengen van conversielagen (deklagen)

Als afbakening van de activiteiten hanteren we zoveel mogelijk het 'werkboek milieumaatregelen - metaal - en elektrotechnische industrie'.

2.2 Beschrijving activiteiten

Onder de beschouwde activiteiten vallen uiteenlopende processen, waarbij op verschillende manieren en met verschillende materialen wordt gewerkt. Onderstaand zijn algemene beschrijvingen van de activiteiten opgenomen.

2.2.1 Elektrolytisch aanbrengen van metaallagen (galvaniseren)

Procesbeschrijving

Galvaniseren is het langs elektrolytische weg aanbrengen van een hechtende metaallaag op een elektrode met het doel het oppervlak daarvan eigenschappen of afmetingen te geven, afwijkend van die van het grondmetaal. Galvaniseren is een elektrochemisch proces waarbij uit een oplossing een metaal wordt afgescheiden. Door middel van galvaniseren kunnen verschillende metaallagen op elkaar worden aangebracht.

In de overgrote meerderheid van de gevallen wordt galvaniseren uitgevoerd in een tank met een galvanische badvloeistof. Meestal is dit een waterige oplossing van zouten, zuren, basen of combinaties daarvan. Daarin zijn één of meer kathoden en anoden geplaatst.

Het te behandelen werkstuk wordt als de kathode geschakeld. Aan de kathoden (negatief geladen) zijn de volgende reacties mogelijk:

- Ontladen van metaalionen tot metaalatomen, die een neerslag vormen
- Ontladen van waterstofionen tot waterstofatomen, die zich verder verbinden tot waterstofmoleculen zodat waterstofgasontwikkeling optreedt
- Diverse reductiereacties

Aan de anoden (positief geladen) zijn de volgende reacties mogelijk:

- Omzetten van metaalatomen van het anodemateriaal in metaalionen die in de badvloeistof in oplossing gaan
- Ontladen van hydroxylionen gevolgd door de reactie tussen twee ontladen hydroxylgroepen tot een watermolecuul en een zuurstofatoom. Dit leidt tot zuurstofontwikkeling
- Diverse oxidatiereacties

Bij gebruik van een oplosbare anode levert de anode de benodigde metaalionen. Bij gebruik van een onoplosbare anode moeten de verbruikte metaalionen door middel van badcorrecties worden aangevuld, omdat een onoplosbare anode alleen voor de stroomtoevoer dient en geen metaalionen levert.

De massa van het afgescheiden metaal is evenredig met de hoeveelheid elektriciteit die door de elektrolyt wordt gevoerd (wet van Faraday). In de praktijk kan een lager stroomrendement van de hoeveelheid elektriciteit optreden, omdat een deel van de elektrische stroom voor andere processen dan metaalafscheiding wordt gebruikt, bijvoorbeeld waterstofontwikkeling. Het begrip rendement wordt gehanteerd voor het gewenste deel van het proces.

Om de resultaten van het elektrolytische proces te verbeteren kan het te behandelen voorwerp of de badvloeistof in beweging worden gebracht. Deze behandeling wordt agitatie genoemd.

Uitvoeringsvormen

Voor het galvaniseren bestaan verschillende uitvoeringsvormen. De belangrijkste uitvoeringsvormen zijn:

- Hangwerk. De meest toegepaste uitvoeringsvorm is dat het werkstuk als hangwerk in het bad wordt gebracht. Hierbij worden de werkstukken individueel op rekken of aan haken bevestigd door middel van verende contacten of metaaldraad. Dit kan handmatig of automatisch gebeuren
- Trommelwerk. Kleinere voorwerpen kunnen als trommelwerk worden behandeld, waarbij een ronddraaiende trommel met daarin de losse voorwerpen in het bad wordt gebracht. Ook trommelwerk kan zowel handmatig als automatisch plaatsvinden
- Continu. Buizen, dunne metalen profielen en kleinere voorwerpen kunnen ook door middel van continu galvaniseren worden behandeld. Bij continu galvaniseren worden de voorwerpen door een reeks van compartimenten gevoerd
- Tampongalvaniseren. Hierbij is de badvloeistof opgenomen in een tampon van poreus materiaal, die over het te behandelen oppervlak wordt bewogen

De afmetingen en de vorm van de baden wordt bepaald door een aantal factoren, zoals:

- Productiegrootte
- Afmetingen van de werkstukken
- Galvanotechnische afwegingen, zoals kathode-anode-afstand

Kleine baden kunnen in vierkante vorm worden gemaakt. Grotere baden zijn meestal langwerpig.

Procesomstandigheden

Elektrolyten

De samenstelling van de badvloeistof is afhankelijk van het aan te brengen metaal en de uitvoeringsvorm waarmee het metaal wordt aangebracht. Elektrolyten bestaan uit water als oplosmiddel, waarin een metaalzout van het metaal dat moet worden aangebracht, is opgelost. Daarnaast bevatten elektrolyten zouten, zuren of basen ten behoeve van de geleiding en de kristalstructuur. Het zure of basische karakter van de elektrolyten wordt bepaald door het metaalzout en de toevoeging van bijvoorbeeld: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , H_3BO_3 , NaOH of KOH . Binnen de basische elektrolyten wordt één groep apart genoemd: de cyaniden. In onderstaande figuur is een overzicht gegeven van toegepaste metaalzouten in zure, basische of cyanidische elektrolyten.

elektrolytisch proces	zuur elektrolyt	basisch elektrolyt	cyanidisch elektrolyt
verzinken	zinkchloride zinkfluoboraat zinksulfaat	zinkaas	zinkcyanide
verkoperen	koperfluoboraat kopersulfaat kopersulfamaat	koperpyrofosfaat	kopercyanide
verkoperen/verzinken			koper- en zinkcyanide
vernikkelen	nikkelchloride nikkelfluoboraat nikkelsulfaat nikkelsulfamaat		
verchromen	chromzuur		
vertinnen	tinfluoboraat tinsulfaat tinsulfonaat	stannaat	
verloden	loodfluoboraat loodsulfamaat loodsulfonaat		
verloden/vertinnen	lood-/tinfluoboraat lood-/tinsulfonaat		
verzilveren			zilvercyanide
vergulden	goudchloride		goudcyanide

Figuur 2.1 Overzicht toegepaste metaalzouten

Overige omstandigheden

Het elektrolytisch proces speelt zich af bij temperaturen van ongeveer 20 tot 70 °C. Dit betekent dat sommige baden verwarmd moeten worden. Door de elektrische stroom treedt er warmteontwikkeling op, waardoor de badtemperatuur zal stijgen en koeling van de baden noodzakelijk kan zijn. In de navolgende tabel is een overzicht gegeven van rendementen en temperaturen van verschillende galvanische processen.

Tabel 2.1 Globaal rendement en temperatuur bij verschillende processen voor galvaniseren (Vademecum oppervlaktetechnieken)

Proces	Type bad	Temperatuur bad [°C]	Rendement [%]
Verzinken	Cyanidisch	15-70	75-90
	Alkalisch cyanidevrij	15-40	50-70
	Zure glanzinkbaden	18-55	95-98
	Sulfaatinkbaden (zwavelzuur)	40-65	
	Fluorobaatinkbaden	20-40	
	Zinklegeringsbaden (Fe) zuur		95-100
	Zinklegeringsbaden (Fe) alkalisch		50-70
	Zure zink-kobaltbaden	20-40	95-100
	Alkalische zink-kobaltbaden	21-32	60-80
	Zure zink-nikkelbaden	30-75	95-100
	Alkalische zink-nikkelbaden	20-26	45-80
	Zink-mangaan legeringsbaden		
Vercadmiummen	Cyanidisch	20-35	
	Zure sulfaatcadmiumbaden	16-32	
	Neutrale chloridecadmiumbaden	25	
	Fluoroboraatcadmiumbaden	20-38	100
Verkoperen	Zure sulfaatbaden	15-50	100
	Cyanidisch	20-75	60 à 70
	Pyrofosfaatbaden	40-70	100
	Fluoroboraatbaden	20-76	Bijna 100
Verkoperen/verzinken (messing)	Cyanidisch	32-82	
Verkoperen/vertinnen (brons)	Cyanidisch	60-71	
Verkoperen/vernikkelen	Koper-nikkelbaden		
Vernikkelen	Sulfaatbaden	20-71	
	(Sulfamaatbaden)	25-70	
	(Chloridenikkelbaden)	38-65	
	(Fluoroboraatnikkelbaden)	38-76	
	(Nikkel-fosforbaden)	60-95	
Verchromen	Zuur (chromzuur en zwavelzuur)	38-42	15-17
Vertinnen	Basisch (stannaatbaden)	60-88	
	Sulfaattinbaden (zuur)	20-38	100
	Fluoroboraattinbaden (zuur)	16-50	100

Proces	Type bad	Temperatuur bad [°C]	Rendement [%]
Verloden	Zuur (fluoroboraat)		
Verloden/vertinnen (meer dan 50% lood)	Zuur (fluoroboraat)	18-40	
Verzilveren	Cyanidisch	20-38	
Vergulden	Cyanidisch (alkalisch)	50-70	
	Cyanidisch (zuur)	25-60	

Emissies

Aërosolvorming en vervluchtiging

Bij het galvaniseren ontstaan emissies naar de lucht doordat aerosolen gevormd kunnen worden en vrij kunnen komen. Daarnaast kan vervluchtiging van componenten plaatsvinden, afhankelijk van de temperatuur van het bad en de vluchtigheid van de badcomponenten.

De mate waarin aerosolen en daarmee emissies vrijkomen hangt af van een aantal zaken. De vorming van waterstofgas aan de kathode en zuurstofgas aan de anode bij het galvaniseren speelt een rol: hoe meer gassen er vrijkomen hoe meer aerosolen kunnen ontsnappen naar de lucht. Hoe lager het rendement van het proces is, hoe meer ongewenste reacties optreden, zoals de vorming van gassen (bijvoorbeeld waterstofontwikkeling). Een lager rendement betekent daarom meer kans op emissies. Agitatie draagt ook bij aan het vrijkomen van de emissies, omdat meer beweging in het bad meer aërosolvorming en meer emissies kan betekenen. Het type afzuiging tot slot kan ook een rol spelen. Bij bepaalde systemen kan er namelijk bij het uittillen van werkstukken lucht tegen de voorwerpen worden geblazen. Dit kan tot extra aërosolvorming leiden.

Type emissies

Door de aërosolvorming kunnen metaalemissies plaatsvinden. Bij het galvaniseren kunnen behalve metaalemissies nog andere componenten vrijkomen. Bij zure en basische elektrolyten komen zure en alkalische dampen vrij (bijvoorbeeld nitreuze, zout-, chroom- en zwavelzure dampen en ammoniak). Cyanidische elektrolyten zijn feitelijk ook basische baden. Bij deze baden kunnen ongewenste reacties plaatsvinden. Bij de verwerking van cyanidisch spoelwater of proceswater moet opmenging met zure stromen worden vermeden, om het ontstaan van waterstofcyanide (zeer giftig voor de mens) te voorkomen. Het ontstaan van zure en alkalische dampen hangt ook samen met de badtemperatuur. Een hogere temperatuur leidt tot meer damp en daardoor tot meer emissies.

Samengevat zijn de aard en omvang van de emissies bij het galvaniseren dus afhankelijk van:

- Type elektrolyt (zuur, basisch of cyanidisch)
- Vervluchtiging (afhankelijk van de temperatuur van het bad, dampspanning, en de vluchtigheid van de componenten)
- Aërosolvorming (ten gevolge van agitatie, badoppervlakte en/of gasvorming)

Afzuiging en emissiebeperkende maatregelen

Afzuiging bij galvaniseren

De afzuiging vindt bij voorkeur plaats op de plek waar de hoogste concentraties optreden. De hoeveelheid af te zuigen lucht is dan ook het kleinst. Baden worden daarom bij voorkeur zoveel mogelijk afzonderlijk afgezogen. De volgende baden komen in aanmerking om te worden afgezogen:

- Baden die giftige of agressieve gassen afgeven (zoutzuur, salpeterzuur en alle cyanidische baden)
- Baden die tijdens hun werking een gevaarlijke of hinderlijke nevel vormen (chroombaden, anodiseerbaden, elektrolytische ontvettingsbaden)
- Baden die bij hoge temperatuur werken, zodat een grote hoeveelheid waterdamp ontwikkelt (warm spoelen, fosfateerbaden)

De eventuele ruimtelijke afzuiging dient om resten aan schadelijke dampen te verwijderen. Eisen die aan de afzuiging worden gesteld kunnen minder worden door toepassing van maatregelen, zoals deksel op de baden of een laag drijvertjes of schuimmateriaal.

De voornaamste uitvoeringsvormen van afzuigsystemen voor galvanische baden zijn:

1. Wasemkap: wordt weinig gebruikt omdat het geen vrije ruimte boven het bad laat en er een grote hoeveelheid lucht moet worden afgezogen
2. Afzuigkap aan één zijde: wordt toegepast bij lange, smalle baden
3. Randafzuiging: voor baden die intensieve afzuiging nodig hebben (bijvoorbeeld chroombaden)
4. Wandafzuiging: voor het verwijderen van damp als de werkstukken omhoog worden gehesen (korte tijd in gebruik)
5. Push-pull afzuiging: voor brede of vierkante baden: afzuigkap aan achterzijde en inblaas (richting geven aan luchtstroom) aan de voorzijde

Emissiebeperkende maatregelen

In het Werkboek metaal-elektro worden enkele emissiebeperkende maatregelen benoemd:

- 'Afdekken' van badoppervlakken of toevoegen van oppervlaktespanningverlagende stoffen
Door het vloeistofoppervlak met een laag drijvende balletjes af te dekken of door oppervlaktespanningverlagende stoffen toe te voegen, kunnen emissies van gassen, dampen en nevels worden gereduceerd. Afhankelijk van de optredende emissies is deze maatregel toepasbaar op procesbaden waarbij gasontwikkeling in enige omvang plaatsvindt. Het afdekken van het vloeistofoppervlak door een laag drijvende balletjes is minder geschikt voor geautomatiseerde processen, omdat de balletjes in de vloeistof worden ondergedrukt en vervolgens uit de badvloeistof kunnen opspringen. Voor baden met een kritische badtemperatuur die gekoeld moeten worden is het afdekken minder geschikt. Bij verchromen worden soms PFOS ingezet. Toepassing hiervan is niet wenselijk vanwege de schadelijkheid voor het milieu (BREF)
- Behandeling van emissies naar lucht
Als kans op emissies aanwezig is, dan kunnen maatregelen nodig zijn om deze emissies af te vangen en te reinigen. De emissies verschillen per proces en bad en zijn tevens afhankelijk van eventuele verwarming van de baden. Emissiebeperkende maatregelen zijn met name van toepassing bij relevante emissies van ammoniak, nitreuze dampen (NO_x), HCl, chloorgas, Cr(VI), Cr(III), nikkel en cyanide [Werkboek metaal-elektro]. De emissie van diverse gasvormige stoffen kan worden gereduceerd door de dampen, gassen en dergelijke gericht af te zuigen en deze vervolgens na te behandelen, bijvoorbeeld door middel van de volgende technieken:
 - Druppelvanger
 - Gaswasser
 - Natte wassing met platenfilter

Specifiek wordt in het Werkboek metaal-elektro nog genoemd:

- Het nabehandelen van emissies met nikkeldampen is meestal niet noodzakelijk, aangezien het nikkel neerslaat op de afzuigleidingen. Deze neerslag dient bij het preventief onderhoud te worden verwijderd. Opgemerkt wordt dat hierover in het Werkboek geen nadere onderbouwing wordt gegeven
- Voor emissies van chroom(VI) (verchromen) geldt een minimalisatieverplichting in het kader van de NeR, waardoor altijd een maatregel getroffen dient te worden. Om bij sierchroom emissies naar lucht tegen te gaan worden tensiden aan het procesbad toegevoegd. Bij hardchroom wordt naast het toevoegen van tensiden aan het procesbad ook nog een gaswasser geplaatst

2.2.2 Stroomloos aanbrengen van metaallagen

Procesbeschrijving en uitvoeringsvormen

Het stroomloos aanbrengen van metaallagen is een elektrochemisch proces waarbij geen externe stroomvoorziening nodig is. Er zijn verschillende processen beschikbaar:

- Dompelneerslag: een metallische deklaag wordt gevormd door een verdringingsproces waarbij een metaal een ander (edeler) metaal uit een oplossing verdringt (uitwisseling)
- Contactproces: afscheiden van een metaallaag door de galvanische werking op een metaalsubstraat, waarbij dit in contact met een ander metaal in een oplossing wordt gedompeld die een verbinding van het af te scheiden metaal bevat (in de praktijk uitgevoerd met koper, goud, tin en zink)
- Autokatalytisch metaalafschieden: afscheiding van een metaallaag door gecontroleerde chemische reductie die door het afgescheiden metaal of legering gekatalyseerd wordt. Het autokatalytisch metaalafschieden is het neerslaan van een metaal, dat katalytisch, metallisch en hechtend moet zijn, op het voorwerp door middel van een chemisch reductieproces. Het aan te brengen metaal is een vloeistof dat zich in een bad bevindt of op het werkstuk wordt gesproeid. De metaalafscheiding vindt spontaan plaats en blijft doorgaan als het eerste metaal is afgescheiden. Het proces vindt dus autokatalytisch plaats
- Niet-katalytisch aanbrengen van metaallagen

Het stroomloos aanbrengen van metaallagen wordt voor diverse metalen beschreven, zoals nikkel, koper, zink, zilver, tin, lood en goud.

Procesomstandigheden

Badsamenstelling

Bij autokatalytisch metaalafschieden wordt gebruik gemaakt van vloeistofbaden die bestaan uit het metaalzout van de te vormen metaallaag, reductiemiddel, katalysator (chemische verbinding van het aan te brengen metaal), en stabilisatoren, glansmiddelen, bevochtigers et cetera.

Het autokatalytisch verkoperen vindt onder basische omstandigheden plaats. Een belangrijke badcorrectie is het voldoende alkalisch houden van het bad. Er is bij koperbaden sprake van een smal werktraject tussen passiviteit (geen koperafscheiding) en spontane afscheiding. Badsamenstelling en procesomstandigheden dienen nauw te worden bewaakt. Naast de koperzouten bevat het bad reductiemiddelen, complexeermiddelen en stabilisatoren.

Overige omstandigheden

Autokatalytisch metaalafschieden wordt voornamelijk toegepast voor het aanbrengen van koper- en nikkellagen. De koperlagen worden voornamelijk toegepast voor het maken van printplaten.

Nikkellagen worden veel toegepast op onderdelen in diverse industrieën. Verwarming van het elektrolyt (tot 90 °C), pH en agitatie (beweging; geen lucht inbrengen) zijn belangrijke procesfactoren.

Emissies

Bij het stroomloos aanbrengen van koper- en nikkeldekkingen komen volgens het Werkboek metaal-elektro met name NH_3 en metalen (koper- en nikkelhoudende nevels) vrij. Ammoniak komt alleen vrij in basische baden (volgens de reactie $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Opgemerkt wordt dat emissies naar verwachting met name door vervluchtiging ontstaan ten gevolge van hoge temperaturen. Er vindt dikwijls wel agitatie plaats, maar geen gasontwikkeling (geen aerosolvorming). Hierdoor zou verwacht mogen worden dat de emissies van metalen beperkt zijn.

Afzuiging en emissiebeperkende maatregelen

Zie bij galvaniseren

2.2.3 (Elektrolytisch) beitsen en ontvetten

Procesbeschrijving

Elektrolytisch ontvetten

Elektrolytisch ontvetten is de tweede ontvetting in de galvanotechniek en bij stroomloze metaalaafscheiding. Het principe van elektrolytisch ontvetten is dat men de voorwerpen die moeten worden ontvet in het ontvettingsbad in een gelijkstroomkring opneemt. Aan het metaal oppervlakte ontstaat daardoor gasontwikkeling (waterstof bij kathodisch ontvetten en zuurstof bij anodisch ontvetten). In feiten wordt bij elektrolytisch ontvetten dus alleen maar water door elektrolyse ontleed. Bij kathodisch ontvetten is de reinigende werking groot, omdat er tweemaal zoveel waterstofgas aan de kathode ontstaat als zuurstofgas aan de anode. Men gebruikt zwak tot sterk alkalische reinigingsmiddelen (loog). Evenals bij galvaniseren kan elektrolytisch ontvetten gebeuren door middel van hangwerk, trommelwerk of continu ontvetten.

Beitsen

Beitsen is het behandelen van metalen met een agressief middel waarbij het metaaloppervlak wordt aangetast met het doel een gelijkmatig schoon, chemisch reactief oppervlak te verkrijgen. Belangrijke beits- en etsmiddelen zijn zoutzuur, zwavelzuur, fosforzuur, salpeterzuur, chroomzuur, waterstoffluoride, loog, azijnzuur en beitspasta's (mengsel van zuren als aangemengd papje).

Beitsen vindt plaats in vier uitvoeringsvormen:

- Kwastbeitsen betreft het eenvoudig met een kwast aanbrengen van het beitsmiddel op het te beitsen voorwerp. Om beitsen op niet horizontale vlakken mogelijk te maken wordt hierbij vaak gebruikgemaakt van een beitspasta (of beitsgel). Deze methode wordt op grote schaal toegepast en is uitermate geschikt voor plaatselijk beitsen of het beitsen van grote of gemonteerde voorwerpen
- Dompelbeitsbaden zijn eenvoudige, stevig uitgevoerde procesbaden waarin de te beitsen voorwerpen worden ondergedompeld
- Beitsstrommels, zoals dompel-, klok- en roltrommels, zijn er in veel uitvoeringen. Met roltrommels is het mogelijk verschillende procesfasen achtereenvolgens uit te voeren door van de ene trommel in de andere over te gaan
- Continu-beitsinstallaties worden toegepast voor zeer grote producties van bijvoorbeeld metaalband, draad en gaas. Deze installaties worden zowel toegepast door enkele loonbeitsbedrijven als door geïntegreerde bedrijven bij specifieke toepassingen

Elektrolytisch beitsen gebeurt met zwavelzuur en chroomzuur als beitsmiddel en vindt plaats door middel van hangwerk. Elektrolytisch beitsen vindt anodisch plaats. Door de zuurstofontwikkeling aan het werkstuk laat de oxidelaag op het materiaal beter los. Eventueel wordt beitsremmer toegevoegd. Een beitsremmer zorgt ervoor dat het beitsproces wordt geremd. Zodoende worden oppervlakten die reeds schoon zijn niet beschadigd.

Procesomstandigheden

Er wordt gewerkt bij verschillende concentraties van zuren en bij verschillende temperaturen. Enkele voorbeelden zijn opgenomen in onderstaande tabel.

Tabel 2.2 Gebruikte zuren bij verschillende metalen (bron: Vademecum Oppervlaktetechnieken)

Metaal	Gebruikte zuren
Staal	• Zoutzuur (koud en warm; doorgaans ca 15 wt%) • Zwavelzuur (koud en warm tot 50-60 C; doorgaans 5-25 wt%; ook 3,5-5 wt% bij 60-85 C) • Fosforzuur (geen schadelijke en agressieve dampen; bij verwarming geeft fosforzuur waterdamp echter gaat niet zelf in dampvorm over; koud en warm (tot 80 C); 15 wt%) • In literatuur ook andere zuren genoemd, zoals sulfaminezuur ('veilig zwavelzuur'), citroenzuur (duur; weinig gebruikt), azijnzuur (hinderlijke geur; beperkte toepassingsmogelijkheid)
Gietijzer	• HF (uiterst gevaarlijk; eventueel vervangen door ammoniumbifluoride)
Aluminium	• Loog (meest gebruikt; 50 C; dampen → afzuiging) • Mengsel chroomzuur/zwavelzuur of salpeterzuur; warm • Mengsel salpeterzuur/HF
Koper en legeringen	• Zwavelzuur (20 C) • Salpeterzuur (eventueel met zwavelzuur; 20 C) • Anders zoals salpeterzuur/fosforzuur en loog
RVS	• Veel recepten met zwavelzuur, salpeterzuur, zoutzuur, HF (40-60 C)
Zink	• Met name verdund zwavelzuur en zoutzuur
Nikkel	• Salpeterzuur/ zwavelzuur (hogere temperatuur >60 C) • Zoutzuur / zwavelzuur (idem)

Emissies

Bij zoutzuurbeitsen ontstaan door de vluchtigheid van zoutzuur dampen. Bij het salpeterzuurbeitsen (met name het kwastbeitsen en het sproei-beitsen) van metalen ontstaat een mengsel van stikstofoxiden, de zogenaamde nitreuze dampen. Ook bij salpeterzuur/fluorwaterstofbaden ontstaan dampen door oxidatie. De mate van de luchtverontreiniging is afhankelijk van de toegepaste concentratie en temperatuur. Het is te verwachten dat naarmate de temperatuur hoger is, door de vluchtigheid meer emissies ontstaan. Anderzijds kan het zijn dat bij toepassing van hogere temperaturen minder geconcentreerde baden noodzakelijk zijn, waardoor de verwachte emissie weer lager is. De relatie tussen emissies enerzijds en concentratie en temperatuur anderzijds wordt in de wetenschappelijke literatuur vastgelegd in formules. Ook bij het beitsen door middel van een pasta of gel kan luchtverontreiniging ontstaan, bijvoorbeeld tijdens het afspoelen met water onder hoge druk. Door het in een waterbad te dompelen waarschijnlijk niet direct. Het toepassen van pasta's is waarschijnlijk doorgaans erg kleinschalig.

Bij de elektrolytische beitsbaden komen 'zure dampen' vrij. Afhankelijk van de samenstelling en hoeveelheid kunnen deze tot geuroverlast of tot schade aan de gezondheid of aan materiële zaken leiden. Een en ander is afhankelijk van de temperatuur van het bad en de vluchtigheid van het zuur (zoutzuur). Een hogere temperatuur leidt tot meer emissies door meer vervluchtiging. Een minder vluchtig zuur zal relatief tot minder emissies leiden.

Emissiebeperkende maatregelen

Zie bij galvaniseren

2.2.4 Aanbrengen van conversielagen (deklagen)**Procesbeschrijving**

Conversielagen zijn hechtende anorganische deklagen op een metaaloppervlak, die ontstaan door een chemische of elektrochemische reactie tussen de bestanddelen van de badvloeistof en het metaaloppervlak. In tegenstelling tot het proces bij galvaniseren, werkt het metaal van het te behandelen werkstuk dus zelf mee aan de vorming van de deklagen.

Anodiseren

Anodiseren is het langs elektrochemische weg aanbrengen van een oxidelaag op metaal waarbij het metaal als anode fungeert. Verreweg de meest gebruikte methode is het zwavelzuuranodiseren op aluminium. Hiernaast komt ook chroomzuuranodiseren, fosforzuuranodiseren en oxaalzuuranodiseren voor. Het te anodiseren voorwerp (zwavelzuuranodiseren) hangt in een bad met verdund zwavelzuur, waar een elektrische stroom doorheen wordt gevoerd. Bij deze stroomdoorvoer worden aan de anode (het aluminiumoppervlak) reactieve zuurstofatomen gevormd. Een deel van de gevormde zuurstof reageert met het metaal tot metaaloxide. Tijdens het anodiseren gaat een deel van de gevormde aluminiumoxidelaag in oplossing. Hierdoor neemt de aluminiumconcentratie in het bad langzaam toe. Anodiseren vindt plaats bij 20 °C .

Bij chroomzuuranodiseren wordt in bijna alle gevallen chroom (VI) toegepast. De chroomzuurconcentraties lopen uiteen van circa 30-50 g/l vrij (ongebonden) CrO₃ bij een totaal gehalte van <100 g/l CrO₃. De temperatuur van het bad ligt tussen 30-45 °C. Met name tijdens het aanbrengen van spanning over het bad en het mengen van de chroomzuurvloeistof kunnen chroomzuurhoudende aerosolen uit het bad vrijkomen (SZW werkterreinanalyse chroom).

Fosfateren

Fosfateren is een chemische voorbehandelingsmethode waarbij een metaalfosfaatlaagje wordt aangebracht op metaal. De meest toegepaste conversielagen zijn de fosfaatlagen op staal. De belangrijkste methoden voor het aanbrengen van fosfaatlagen zijn:

- Sproeitunnel (met name geschikt voor grootschalige toepassingen, ijzer/zink)
- Dompelbad (voor kleinere series, complexe vormen, ijzer/zink)
- Kwastmethode
- Spuitlans (hoge druk, ijzer)

In spoeitunnels wordt op grote schaal ijzerfosfateren van blank staal toegepast. Het meest gebruikt is de drie- of vierfasentunnel. De eerste twee fasen bevatten dezelfde badvloeistof (ijzerfosfateermiddel gebaseerd op alkalifosfaten waaraan ontvettingsmiddelen zijn toegevoegd). In de eerste fase wordt voornamelijk ontvet en enigszins gefosfateerd. De tweede fase fosfateert hoofdzakelijk. In fase drie vindt koudspoelen plaats. Indien in vier fasen wordt gefosfateerd, dan bevat deze vierde fase een passieveermiddel. Dit kunnen chromaathoudende producten zijn, maar er bestaan ook chromaadvrije producten.

Dompelbaden worden onder meer toegepast om kleinere producties van een ijzerfosfaatlaag (ijzer(III)-fosfaat en ijzer(III)-oxide) te voorzien. Dompelbaden zijn ook geschikt om voorwerpen met complexe vormen te behandelen.

Chromateren

Chromateren is een chemische (voor)behandelingstechniek. Veel voorkomende chromateermethoden op aluminium zijn het geel chromateren en het groen chromateren. Geel chromateren is het op aluminium aanbrengen van vooral chromaatfluoridelagen. Deze lagen bevatten het zeswaardige chromaat. Tijdens het chromateren wordt chroom(VI) gedeeltelijk omgezet in chroom(III). De groene chroomfosfaatlagen bevatten alleen het driewaardige chroom dat veel minder giftig is dan het zeswaardige chroom. Baden voor groen chromateren bevatten chromaten, chroom(III)fosfaat, natriumaluminiumfosfaat en fosforzuur. Chromateerbaden voor het passiveren van zink bevatten in het algemeen salpeterzuur en bichromaat.

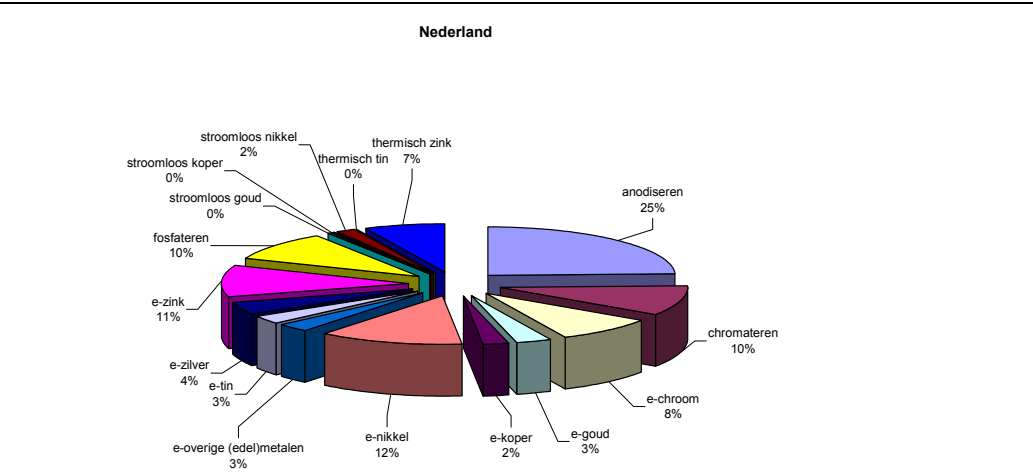
De meeste baden bij zinkchromateren worden door luchtagitatie gemengd om een homogene badsamenstelling en temperatuur te krijgen. Bij aluminiumchromateren wordt buiten de aanmaak van het bad geen agitatie toegepast. Bij luchtagitatie kan chroom mee de lucht in gaan. Het chromateerproces is geen elektrolytisch proces. Hierdoor worden geen aerosolen gevormd door elektrolyse van de oplossing. Daarnaast zijn de chroomconcentraties een factor 100-400 lager dan welke worden toegepast in hardverchromprocessen. Het proces wordt meestal uitgevoerd als dompelproces bij 15-20 °C (SZW werkterreinanalyse chroom).

Emissies en emissiebeperkende maatregelen

In het algemeen is de luchtverontreiniging bij het aanbrengen van conversielagen gering (Werkboek metaal-elektro). Anodiseren gebeurt meestal met zwavelzuur bij lage temperaturen. Fosfateren en chromateren gebeurt niet elektrolytisch waardoor er weinig aerosolvorming optreedt. In verschillende situaties verdient het echter toch aanbeveling om na te gaan of emissies naar lucht (kunnen) optreden die eventueel behandeld dienen te worden. Bij chroomzuuranodiseren komen bijvoorbeeld chroomzuurhoudende aerosolen vrij (chromium VI).

2.3 Toepassing van processen

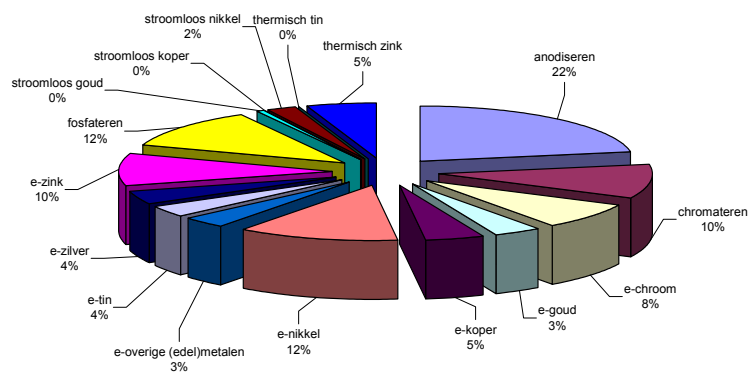
Onderzocht is welke processen binnen de gekozen activiteiten substantieel voorkomen in Nederland. Om inzicht te verkrijgen van de belangrijkste, meest voorkomende, processen die bij de oppervlaktebehandeling in vloeistofbaden voorkomen, zijn de ledenbestanden van de Nederlandse en Belgische VOM geanalyseerd. Hierbij zijn de bedrijven uitgesplitst naar soorten activiteiten (processen) die zij toepassen. In de twee navolgende figuren zijn de cirkeldiagrammen weergegeven van deze analyse. De gegevens zijn ook nog in tabelvorm opgenomen. Opgemerkt wordt dat onderstaande gegevens zijn gebaseerd op het VOM ledenbestand. De mate van toepassing van processen in andere branches is niet nader onderzocht. Op basis van informatie van de VOM en de Stichting Adviescentrum Metaal (SAM) wordt verwacht dat met deze gegevens de belangrijkste situaties wel worden gedekt. Daarnaast wordt opgemerkt dat er geen onderscheid gemaakt kan worden tussen grote en kleine toepassingen.



Figuur 2.2 Onderverdeling meest voorkomende processen Metalektro in Nederland (exclusief voorbehandeling zoals reinigen/ontvetten en beitsen)
(Het voorvoegsel 'e-' duidt op het elektrolytisch aanbrengen van de betreffende laag)

Kenmerk R001-4476643ENI-srb-V01-NL

Nederland + België



Figuur 2.3 Onderverdeling meest voorkomende processen Metalektro in Nederland en België (exclusief voorbehandeling zoals reinigen/ontvetten en beitsen)
(Het voorvoegsel 'e-' duidt op het elektrolytisch aanbrengen van de betreffende laag)

Tabel 2.3 Overzicht meest voorkomende processen in Nederland en België (het voorvoegsel 'e-' duidt op het elektrolytisch aanbrengen van de betreffende laag)

Nederland		Nederland en België	
Proces	Aantal bedrijven	Proces	Aantal bedrijven
anodiseren	110	anodiseren	162
e-nikkel	56	e-nikkel	89
e-zink	48	fosfateren	86
chromateren	46	chromateren	73
fosfateren	44	e-zink	70
e-chroom	38	e-chroom	58
thermisch zink	31	thermisch zink	38
e-zilver	19	e-koper	33
e-goud	14	e-zilver	27
e-tin	13	e-tin	26
e-overige (edel)metalen	12	e-goud	25
e-koper	11	e-overige (edel)metalen	24
stroomloos nikkel	7	stroomloos nikkel	15
stroomloos goud	1	stroomloos goud	3
stroomloos koper	1	stroomloos koper	1
thermisch tin	1	thermisch tin	1

Uit de figuren en tabel blijkt dat Nederland en België nagenoeg dezelfde onderverdeling kent. Uit de cirkeldiagrammen valt af te leiden dat de top zes van de processen in Nederland door 76 % van de bedrijven wordt uitgevoerd. Deze top zes bestaat uit (meest voorkomend proces bovenaan):

1. anodiseren
2. e-nikkel
3. e-zink
4. chromateren
5. fosfateren
6. e-chroom

Het voorvoegsel 'e-' duidt op het elektrolytisch aanbrengen van de betreffende laag. De verdeling die uit deze analyse naar voren komt, sluit goed aan bij het beeld van het ledenbestand van de Stichting Adviescentrum Metaal. Het anodiseren bestaat voornamelijk uit anodiseren van aluminium. Opgemerkt wordt dat genoemde selectie zich richt op de belangrijkste toepassingen en niet specifiek de meest milieuhygiënisch relevante. In het volgende hoofdstuk wordt nader ingegaan op de (verwachte) emissies bij de verschillende processen.

Er zijn op dit moment geen gegevens bekend/beschikbaar van de totale doorzet aan producten per proces (bijvoorbeeld behandeld oppervlak per proces). Dit zou tezamen met de top zes meest voorkomende processen een completer beeld scheppen van het netto meest toegepaste proces (op basis van materiaal doorzet c.q. materiaalverbruik). Ten behoeve van dit onderzoek wordt daarom bovenstaande top zes als leidraad aangehouden.

Bij de analyse worden naast bovenstaande top zes tevens de volgende veel voorkomend voorbehandelingprocessen beschouwd:

- Beitsen
- Etsen

Kenmerk R001-4476643ENI-srb-V01-NL

3 Emissies

3.1 Emissiebepalende factoren

Uit het voorgaande hoofdstuk kunnen emissiebepalende factoren worden vastgesteld die de aard en de omvang van emissies bepalen. De aard van de emissies is afhankelijk van:

- Badsamenstelling / type elektrolyt (zuur, basisch of cyanidisch)
- Optredende reacties

Emissie vinden plaats door vervluchtiging (gassen en dampen) en 'meesleuren' (aerosolen). De omvang van de emissies is afhankelijk van:

- Temperatuur van het bad en vluchtigheid componenten (dampspanning)
- Kenmerken proces (agitatie, badoppervlakte)
- Stroomverbruik /rendement (minder rendement betekent meer gasvorming)
- (Vorm van werkstuk)

De daadwerkelijke emissie wordt daarnaast bepaald door de wijze van afzuiging en nabehandelen van de emissies.

3.2 Type emissies

Uit het voorgaande hoofdstuk blijkt dat veel voorkomende emissies bij vloeistofbaden binnen de metaalelektro-industrie zijn:

- Zure dampen (zoals zwavelzuur, zoutzuur, nitreuze dampen, chroomzuur, waterstoffluoride)
- Metalen (zoals chroom, nikkel, zink, zilver, cadmium, tin, koper, lood)
- Waterstofcyanide / cyanides
- Ammoniak, NO₂

3.3 Samenstelling vloeistofbaden veelvoorkomende processen

De badsamenstelling is van belang bij het vaststellen welke mogelijke relevante emissies kunnen optreden bij een bepaald proces. In deze paragraaf wordt per veel voorkomend proces in de metalektro, de daarbij horende regulier toegepaste stoffen uiteengezet. Hierbij zijn de volgende acht processen beschouwd (in alfabetische volgorde):

1. Anodiseren
2. Beitsen
3. Chromateren
4. E-chroom
5. E-nikkel
6. E-zink
7. Etsen
8. fosfateren;

Het voorvoegsel 'e-' duidt op het elektrolytisch aanbrengen van de betreffende laag.

Aan de hand van literatuurgegevens kan een matrix samengesteld worden die per proces de meest voorkomende stoffen aanduidt. Deze matrix is opgenomen in figuur 3.1. In deze matrix is tevens, voor zover gegevens beschikbaar zijn, veel voorkomende badconcentraties (in g/l, tenzij anders aangeduid) van de verschillende stoffen opgenomen. Een kruisje betekent dat de stof wel in het bad zit, maar dat de concentratie onbekend is. De badconcentraties kunnen toegepast worden bij het vaststellen van de theoretisch maximum massastromen, indien metingen niet beschikbaar zijn .

Op basis van deze matrix kan een overzicht gemaakt worden van emissies die bij de meest voorkomende processen mogelijk zijn. Deze procesafhankelijke emissiematrix is weergegeven in figuur 3.2. Een kruisje in figuur 3.2 betekent dat bekend is dat die emissies vrijkomen bij het proces, maar dat niet bekend is in welke mate. In deze matrix is tevens de klasse-indeling volgens de NeR opgenomen.

Een aanvulling op onderstaande matrix is het overzicht van meest risicovolle processen wat betreft giftigheid en omvang van emissies dat volgt uit het INRS rapport 'Cuves de Traitment de Surface' (INRS ED651): warm beitsen, warm of elektrolytisch polijsten, elektrolytisch verchromen, verkobalsten, vertinnen en vernikkelen, stroomloos aanbrengen van koper- en nikkellagen, anodiseren (aanbrengen conversielagen chroom) en elektrolytische en chemische stripprocessen. Stripprocessen zijn in dit onderzoek niet meegenomen. Verkobalsten komt niet of nauwelijks voor in Nederland.

<i>Proces</i>	<i>anodiseren</i>	<i>beitsen</i>	<i>e-chroom</i>	<i>e-nikkel</i>	<i>e-zink</i>	<i>etsen</i>	<i>chromateren</i>	<i>fosfateren</i>
Stof(groep)								
Anorganische kleurstoffen	x				3,5-18			
Aziijnzuur			210				x	
Ba-acetaat			7,5					
CaCl ₂						x		
Chroomzuur	30-100	150	80-400				x	
Cr(III) elektrolyt			20					
Cr(VI) elektrolyt			195-520				0,3-25	
FeCl ₃						x		
Fosfaten							x	x
Glansmiddel				x	x			
Glycerine/glycol	x							
H ₂ SO ₄	180-280	5-500	2,5	100		x		
H ₃ BO ₃			50	30-45	10-40			
H ₃ PO ₄	x	100-200		50				x
HCl		180-220		125 ml/l		x		
HF		40-250						
HNO ₃		100-500				x		
Na ₂ SO ₄			0,5-160				x	
NaCl	x				130-180			
NaCN					5-100			
NaCNS			32					
NaOH	x	30-100			80-250	40-100		
NH ₄ Cl				25				
NiCl ₂				35-240				
Nikkelsulfamaat				350-600				
NiSO ₄				70-375				
Organische kleurstoffen	x							
Oxaalzuur	30-60							
Oxidatiemiddelen								x
Zilver							x	
ZnCl ₂					30-55			
ZnO					1-15			
ZnSO ₄					x			

Figuur 3.1 Matrix samenstelling vloeistofbad en proces (g/l, tenzij anders vermeld)

Opmerkingen:

- Het voorvoegsel 'e-' duidt op het elektrolytisch aanbrengen van de betreffende laag.
- 'x' betekent dat de stof wel in het bad kan zitten, maar dat de concentratie onbekend is.

Stof(groep)	NeR			Mogelijke emissies per proces							
	klasse	grensmassa	emissie-eis	anodiseren	beitsen	e-chroom	e-nikkel	e-zink	etsen	chromateren	fosfateren
Anorganische kleurstoffen				x				2			
Azijnzuur	gO2	500	50			7				x	
Ba-acetaat	sA3	10	5			1					
CaCl2	S	200	5/20/50						x		
Chroomzuur	MVP1	0.15	0.05	2	5	8				x	
Cr(III) elektrolyt	sA3	10	5			3					
Cr(VI) elektrolyt	MVP1	0.15	0.05			9				1	
FeCl3									x		
Fosfaten										x	x
Glansmiddel							x	x			
Glycerine/glycol	sO	-	5	x							
H2SO4	gA2	15	3	3	1	2	4		x		
H3BO3	*S*	200	5/20/50			5	2	3			
H3PO4	gA2	15	3	x	4		3				x
HCl	gA3	150	30		6		5		x		
HF	gA2	15	3		3						
HNO3	gA3	150	30		4				x		
Na2SO4						6				x	
NaCl				x				6			
NaCN	sA3	10	5					5			
NaCNS						4					
NaOH	sA3	10	5	x	2			7	1		
NH4Cl							1				
NiCl2	sA2	2.5	0.5				6				
Nikkelsulfamaat	sA2	2.5	0.5				8				
NiSO4	sA2	2.5	0.5				7				
Organische kleurstoffen				x							
Oxaalzuur				1							
Oxidatiemiddelen											x
Zilver	sA1	0.25	0.05							x	
ZnCl2	sA3	10	5					4			
ZnO	S	200	5/20/50					1			
ZnSO4	S	200	5/20/50					x			
Behalve bovenstaande stoffen zijn tevens de volgende emissie mogelijk											
Proces	NeR	NeR	NeR	anodiseren	beitsen	e-chroom	e-nikkel	e-zink	etsen	chromateren	fosfateren
klasse	grensmassa	emissie-eis									
HCN	gA2	15	3			x		x			
NOx	gA5	2000	-		x				x		
H2S	gA2	15	3	x	x	x			x	x	
NH3	gA3	150	30		x		x				
SO2	gA4	2000	150	x	x	x			x		
Cl2	gA2	15	3		x				x		

Figuur 3.2 Matrix procesgekoppelde mogelijke emissies

Opmerkingen:

- De aanduiding van mogelijke emissies per proces in kolommen 5 t/m 12 zijn voorzien van een nummer of het symbool 'x'. De nummers geven de volgorde aan van badconcentratie (en dus niet de emissie) van de betreffende stoffen (1=hoogst voor dat proces, x=onbekend voor dat proces).
- De grensmassastroom heeft eenheid g/uur en emissie-eis heeft eenheid mg/m3

3.4 Meetgegevens

3.4.1 Literatuur

Alhoewel de voorgaande paragraaf een overzicht geeft van de mogelijke emissies die op kunnen treden bij de belangrijkste processen, zijn de emissies zelf hiermee niet kwantitatief bepaald. Hiertoe moeten gegevens van emissiemetingen beschikbaar zijn. Uit de diverse literatuurstudies (onder andere bibliotheken TU Delft, Universiteit Utrecht, ISI Web of Science, Internet algemeen) blijkt dat weinig daadwerkelijke meetgegevens ontsloten worden. De meetgegevens uit de literatuur die beschikbaar zijn, betreffen over het algemeen emissiegegevens van afvalwater.

De BREF 'Surface treatments of metals and plastics' stelt tevens dat 'oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen geen grote bron van luchtmissies vormen'. Er zijn in deze BREF enkele meetresultaten opgenomen. Samen met andere luchtmissiemetingen (onder andere US-EPA) kan hiermee een matrix opgesteld worden met emissiegegevens. Deze matrix is opgenomen in figuur 3.3. Voor zover bekend hebben de metingen veelal betrekking op de emissie na een veel voorkomende nageschakelde techniek.

Aan de hand van de figuur is een eerste beeld te vormen van de daadwerkelijke emissies bij de belangrijkste processen. Het totaalbeeld is echter verre van compleet. Wel kunnen in een volgende fase van dit onderzoek de gemeten waarden afgezet worden tegen de grenswaarden van de NeR.

	Stof	Cl2	CN	Cr	Cr(VI)	Cu	H2SO4	HCl	HF	NH3	Ni	NOx	SO2	Zn
Bron														
SAM bedrijf x	massastroom (g/u)	16						<15				495	<1	
	concentratie (mg/m3)	9						<9				290	<1	
EPA														
e-hardchroom	massastroom (g/u)			43	41									
gem tank oppervlak: 6,5 m2	concentratie (mg/m3)			2,6	2,5									
gem A.h: 17919														
gem debiet: 16785 m3/hr														
e-decoratief chroom	massastroom (g/u)			56,1	34,7									
gem tank oppervlak: 12,6 m2	concentratie (mg/m3)			1,7	1,0									
gem A.h: 51670														
gem debiet: 33600 m3/hr														
BREF Oostenrijk														
e-zink	massastroom (g/u)													0,05-0,07
gem debiet: 37700 m3/hr	concentratie (mg/m3)													2,2
e-nikkel(koper)	massastroom (g/u)		3,75			<2,78					0,134			
gem debiet: 20000 m3/hr	concentratie (mg/m3)		0,1-0,2			<0,01					<0,01			
BREF Nederland														
e-chroom	massastroom (g/u)													
gem debiet: 2000 m3/hr	concentratie (mg/m3)				0,006-0,019									
BREF GB														
beitsen	massastroom (g/u)													
gem debiet: 4120 m3/hr	concentratie (mg/m3)							1,8						
e-chroom	massastroom (g/u)													
gem debiet: 6394 m3/hr	concentratie (mg/m3)			<0,01										
BREF Duitsland														
beitsen	massastroom (g/u)													
gem debiet: 12000 m3/hr	concentratie (mg/m3)		0,3-0,5		<0,2	<0,6	0,34	1,02	<0,2	<0,1	22,4			
BREF Zweden														
beitsen	massastroom (g/u)													
gem debiet: - m3/hr	concentratie (mg/m3)							6,9-9,1						
e-zink	massastroom (g/u)													
gem debiet: 11900 m3/hr	concentratie (mg/m3)							1,2					3,6	0,3
e-nikkel	massastroom (g/u)													
gem debiet: - m3/hr	concentratie (mg/m3)							0,2			<0,06		0,01-0,08	

Figuur 3.3 Emissiemeetgegevens gerelateerd aan meest voorkomende processen

3.4.2 Gegevens VOM

Onderstaande tabel geeft een overzicht van de meetgegevens die via de VOM bekend zijn.

Tabel 3.1 Overzicht meetgegevens

Proces	Geëmitteerde stoffen	Concentraties [mg/m ³]	Massastroom [gram/uur]	Omstandigheden
Vernikkelen -1-	Ni	0,011 - 0,012	0,1 - 0,3	Nikkelfosforbad, gemeten in afzuigkanaal, push-pull afzuiging, geen reiniging, temperatuur 90 °C, stroomloos
Vernikkelen -2-	Ni	0,004 - 0,027	0,007 - 0,28	Afgezogen lucht via gaswasser afgevoerd
Stroomloos Nikkel	Ni	0,007 -	n.b.	Stroomloos nikkelbad, geen reiniging, wel afzuiging, 90°C, geen badafschermende middelen
Nikkel-messing	Ni	< 0,01	< 0,02	Nikkelbad 60 °C
	Cu	< 0,03	< 0,07	Messingbad 40 °C
	HCl	< 1	< 2	Afkookbad 60 °C
	NaOH	0,34	0,6	
	CN	< 0,02	0,4	
Nikkel-Tin	Ni	0,018	0,159	Gekoeld, 18 °C, rendement >95 %
	Cu	0,019	0,164	Zwavelzuurbeitsbaden in reeks (20 °C, 10 %)
	Ag	< 0,033	< 0,279	Geen reiniging, wel badrandafzuiging
	Pb	< 0,006	< 0,055	
	Cr	0,011	0,098	
	HCl	6	52	
	SO ₂	20	176	
	NO ₂	0,72	6,5	
Verzinken -1-	SO ₂	5,2	59	Zinkbaden rendement 70 %, alkalisch, geen reiniging
	Ag	< 0,037	< 0,424	Zoutzuur beitsbaden (kamertemperatuur, 18 %)
	HCl	< 5,8	< 66	(met beitsremmer), geen reiniging
	NO ₂	< 0,21	< 2,3	
Verzinken -2-	Cl ⁻	1,4 - 4,6	16,74	Massastroom is som van 4 reeksen
	NO ₃ ⁻	2,5 - 8,9	< 31,4	Zinkbad (zuur) los afgezogen, met druppelvanger
	SO ₄ ²⁻	0,6 - 2,2	< 8,5	Alkalisch zink in reeks (deels druppelvangers)
				Zinkbaden op kamertemperatuur, beitsbaden 50-60 °C
Verzinken -3-	Cr	< 0,01	< 0,07	Zinkbad 18-25 °C
	Zn	< 0,1	< 0,8	Afkookbad 60 °C
	HCl	< 1,6	< 12	

Proces	Geëmitteerde stoffen	Concentraties [mg/m ³]	Massastroom [gram/uur]	Omstandigheden
	NaOH	2,1	9,7	
Verchromen	Cr (totaal)	0,003 - 0,035	0,005 - 0,058	Afgezogen lucht via gaswasser afgevoerd
Verzilveren +	Ag	0,029	0,301	Cyanidisch zilver, 20 °C (gekoeld)
cyanidisch koper	Cr	0,011	0,117	Cyanidisch koper (circa 50 °C, rendement >90 %)
	CN	0,411	4,3	Geen reiniging
Cromateren -	Pb	0,006	0,071	Chemisch nikkelbad (beetje zwavelzuur), geen reiniging
passiveren	Ni	0,013	0,159	Beitsbaden voor koper, zwavelzuur, geen reiniging
	Cu	0,013	0,168	Hoge zwavelzuurwaarde mogelijk veroorzaakt door:
	Ag	0,0027	0,35	- de beitsbaden: met zwavelzuurperoxide, continue
	Cr	0,009	0,114	reactie, daardoor continue aerosolvorming, OF
	H ₂ SO ₄	9,5	216	- printplatenlijn: stroomloos koper en nikkel, plus warme
	HCl	< 4	< 49	ijzerchloride baden (zwavelzuurbron)
	HNO ₃	0,44	6,3	
	HF	< 0,1	< 1	
Fosfateren	NaOH	0,33 - 1,46	0,7 - 3,1	Afkookbad 60 °C
				Fosfateerbad 55 °C
n.b. = niet bekend				

3.4.3 Meetrapporten

Er is een handvol rapporten beschikbaar met meetgegevens bij begeleidingscommissie, SAM en Tauw. Opgemerkt wordt dat de beschrijving van de omstandigheden van de metingen in de rapporten doorgaans uiterst summier is. Naast ontbrekende gegevens omtrent procestype, procesomstandigheden (badsamenstelling, badgrootte, temperatuur en dergelijke) is dikwijls ook niet duidelijk of wel of geen emissiebeperkende voorziening aanwezig is. Onderstaande tabel geeft een overzicht van de ranges die volgen uit de diverse aanvullende meetrapporten.

Tabel 3.2 Gegevens meetrapporten

Component	Gemeten concentratie [mg/m ³]	Gemeten massastroom [g/h]	Omstandigheden/processen
Nikkel	0,001-0,2	<0,01-0,4	Nikkelbaden
Chroom	0,06-0,4	0,06-1,3	Chroombaden, afzuiging en druppelvanger/gaswasser
Koper	0,0002-0,003	0,001-0,02	Koperbaden
Zink	0,02-0,06	0,2-0,4	Zinkbaden
H ₂ SO ₄	1-2	2-4	Oppervlaktebehandeling, afzuigstelsysteem
HF	0,1-0,28	0,23-0,64	Oppervlaktebehandeling, afzuigstelsysteem
HCl	3	5	Zoutzuurbaden
HNO ₃	9-27	10-40	Salpeterzuurbaden
Chroomzuur	<0,01	<0,02	Oppervlaktebehandeling, afzuigstelsysteem
Fosforzuur	<0,1-0,1	<0,2-0,3	Oppervlaktebehandeling, afzuigstelsysteem

4 Selectie relevante stoffen en processen

Uit de huidige beschikbare literatuurgegevens en meetrapporten blijkt dat emissies naar de lucht voor oppervlaktebehandeling in de metaalektro niet veel aandacht hebben gekregen. Het merendeel van de onderzoeken die zich richten op oppervlaktebehandeling in procesbaden beschrijven in hoofdzaak emissies als gevolg van afvalwater.

Er is een beperkt aantal meetresultaten beschikbaar. Deze meetresultaten lijken er doorgaans op te wijzen dat de luchtemissies beperkt zijn. Opgemerkt wordt dat de conclusie niet sluitend is, omdat dikwijls niet duidelijk is onder welke omstandigheden metingen zijn uitgevoerd en dat dikwijls niet duidelijk is of emissiebeperkende voorzieningen worden toegepast. De gemeten concentraties voldoen doorgaans aan de vereisten van de NeR.

In dit hoofdstuk wordt een selectie gemaakt van relevante stoffen en processen. Daarnaast worden ten behoeve van deel 2 van dit onderzoek (uitvoeren luchtemissiemetingen bij vloeistofbaden) aanbevelingen gedaan omtrent nader te onderzoeken stoffen en processen.

4.1 Voorselectie relevante stoffen en processen

De BREF 'Surface treatments of metals and plastics' stelt dat 'oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen geen grote bron van luchtemissies vormen'. Er is een lijst opgenomen met van belangzijnde processen en componenten (zie navolgende figuur).

Bij de selectie van relevante stoffen en processen wordt uitgegaan van een afbakening van relevante processen gebaseerd op de BREF. Als uitgangspunt wordt genomen dat als in zijn algemeenheid afzuiging niet noodzakelijk lijkt vanuit persoonsbescherming, dat in dat geval de emissie van het proces niet milieurelevant is. Persoonsbeschermingsmiddelen zijn niet gebruikelijk.

Type of solution or activity	Solutions needing air extraction	
In all cases:		
Cyanide		
Cadmium		
Hexavalent chromium	Solutions which are used for electroplating, and/or are heated and/or are agitated with air	
Nickel solutions	Solutions agitated with air	
Ammonia	Solutions emitting ammonia, either where ammonia is a component or a breakdown product	
Dust producing activities such as polishing and finishing		
Using insoluble anodes	In all solutions hydrogen and/or oxygen are formed and there is a risk of deflagration, see individual processes and techniques in Chapters 2 and 4.	
Acid solutions		
	Solutions not needing extraction	Solutions needing extraction
Processes containing nitric acid with emissions of NO _x		Processes for the surface treatment of metals which are likely to result in the release into the air of any acid-forming oxide of nitrogen include: • chemical brightening of aluminium • bright dipping or chemical polishing of copper alloys • pickling using nitric acid, which may also contain hydrofluoric acid • in-situ cleaning using nitric acid • chemical stripping using nitric acid
Pickling and stripping using hydrochloric acid	Hydrochloric acid used at ambient temperatures and concentrations below 50 vol % technical grade with water generally does not evolve HCl gas or fumes which require extraction for health and safety reasons	Hydrochloric acid used at higher concentrations and/or at elevated temperatures generates significant releases of HCl gas or fume which requires extraction for health and safety reasons and to prevent corrosion in the workplace
Pickling and stripping using sulphuric acid	Sulphuric acid used at temperatures below 60 °C generally does not evolve acid mists which require extraction for health and safety reasons	Sulphuric acid used at temperatures above 60 °C releases a fine aerosol of the acid which requires extraction for health and safety reasons and to prevent corrosion in the workplace
Pickling using hydrofluoric acid		In all cases
Alkali solutions		
Aqueous alkaline cleaning	Alkaline cleaning chemicals are non-volatile and do not require fume extraction for health and safety reasons or local environmental protection	Alkaline cleaning tanks operating above 60 °C can generate significant amounts of water vapour which may be extracted for operator comfort and to prevent corrosion

Table 3.21: Solutions and activities which may require prevention of fugitive emissions

Figuur 4.1 Lijst BREF

4.2 Overzicht relevante componenten en processen

Onderstaande tabel geeft een overzicht van relevante componenten en processen gebaseerd op het uitgevoerde literatuuronderzoek. Daarnaast worden ten behoeve van deel 2 van dit onderzoek (uitvoeren luchtemissiemetingen bij vloeistofbaden) aanbevelingen gedaan omtrent nader te onderzoeken stoffen en processen. De onderbouwing is gebaseerd op het onderhavige onderzoek.

Tabel 4.1 Overzicht componenten en stoffen bij diverse processen

Component	Galvaniseren	Stroomloos aanbrengen metaallagen	Beitsen	Anodiseren	Fosfateren	Chromateren	Toelichting	Wel/niet meenemen in meetonderzoek?
METALEN								
Chroom	X		X	X		X	Processen met chroom VI zijn qua emissies kritisch. In de BREF worden specifiek vloeistofbaden genoemd gebruikt voor galvaniseren en/of warme baden en/of agitatie met lucht. Per proces wordt het volgende opgemerkt: - Bij verchromen zijn doorgaans voorzieningen nodig om de NeR-normen te halen - Bij chroomzuuranodiseren kunnen emissies optreden echter de omvang is onbekend. Het toepassen van chroomzuuranodiseren in Nederland is beperkt. Het betreft volgens VOM 2 bedrijven - De emissies bij chromateren zijn naar verwachting laag ten opzichte van verchromen (geen elektrolytisch proces, lage badconcentraties, kamertemperatuur) - Er is geen informatie over emissies bij chroomzuurbeitsen. Uit mondelinge informatie blijkt dat chroomzuurbeitsen wel wordt toegepast echter kleinschalig In AMvB zullen maatregelen worden voorgeschreven. Bij het toepassen van emissiebeperkende maatregelen is het aannemelijk dat kan worden voldaan aan de grenswaarden uit de NeR.	Niet

Component	Galvaniseren	Stroomloos aanbrengen metaallagen	Beitsen	Anodiseren	Fosfateren	Chromateren	Toelichting	Wel/niet meenemen in meetonderzoek ?
Nikkel	X	X					In de BREF worden specifiek vloeistofbaden benoemd met agitatie met lucht als zijnde relevant voor luchtemissies. De gevonden concentraties zijn doorgaans laag, maar het is niet uit te sluiten dat er in een aantal gevallen wel concentraties kunnen optreden waardoor maatregelen noodzakelijk zijn. Mogelijk relevante processen zijn elektrolytisch en stroomloos vernikkelen.	Wel
Zink	X	(X)					Weinig bekend van emissies. Naar verwachting geen overschrijding van de NeR-norm, omdat zink in de NeR onder totaal stof valt.	Wellicht
Zilver	X	(X)					Verzilveren vindt altijd cyanidisch plaats (zowel stroomloos als elektrolytisch). Het cyanidisch verzilveren vindt daarnaast plaats met een zeer hoog rendement, waardoor er geen significante emissies zijn te verwachten	Niet
Cadmium	X						In BREF worden baden met cadmium als relevant benoemd. Emissies zijn niet bekend. Het rendement van het galvaniseren is laag. Cadmium wordt alleen toegepast in een aantal uitzonderingsgevallen (materiaal voor defensie)	Niet
Tin	X	(X)					Heel weinig over bekend, naar verwachting weinig problemen (sA3). Het rendement van het zure proces is heel hoog.	Wellicht

Kenmerk R001-4476643ENI-srb-V01-NL

Component	Galvaniseren	Stroomloos aanbrengen metaallagen	Beitsen	Anodiseren	Fosfateren	Chromateren	Toelichting	Wel/niet meenemen in meetonderzoek ?
Koper	X	X					Er is weinig over bekend. Beschikbare emissiecijfers duiden op lage massastromen en concentraties. Rendement van verkoperen (behoudens cyanidisch) is bijna 100 %. Bij stroomloos verkoperen (basisch) vindt geen gasontwikkeling plaats. Wel vindt agitatie plaats en is de temperatuur van het proces hoog. De verwachting is echter dat de emissies beperkt zijn. Komt volgens VOM weinig/niet voor in Nederland.	Wellicht
Lood	X	(X)					Er is weinig over bekend. Verloeden komt alleen voor bij PGE in Eindhoven, en dan nog vooral als legering met tin, waarbij het aandeel tin doorgaans het grootste is.	Niet
Goud	X	(X)					Vergulden vindt feitelijk alleen cyanidisch plaats (zowel stroomloos als elektrolytisch). Er worden geen significante emissies verwacht.	Niet
ZUREN/ BASEN								
Cyaniden	X	X					Processen met cyaniden zijn qua emissies kritisch. In BREF worden baden met cyaniden als relevant benoemd. Het cyanidisch aanbrengen van metaallagen blijft echter voorlopig nog buiten de AMvB.	Niet
Zwavelzuur	X	X	X	X			Volgens BREF zijn emissies relevant bij temperaturen boven de 60 °C. Processen met zwavelzuur vinden in de meeste gevallen vooral onder die temperatuur plaats. Opmerkingen over processen:	Wellicht

							- Over emissies bij galvaniseerprocessen is weinig bekend. Overschrijdingen zijn niet uit te sluiten - In Vademecum voor oppervlaktetechnieken wordt gebruik van zwavelzuur (enkele grammen/liter) genoemd bij dompelverkoperen en dompelvertinnen. Gezien deze concentraties zijn relevante emissies niet aannemelijk - Beitsen in zwavelzuur wordt veel toegepast. Ook gebruik bij elektrolytisch beitsen. Hoeveelheid gegevens over emissies beperkt, hoewel indien aan de orde concentraties op niveau in nabijheid van NeR - Het gebruik van zwavelzuur bij anodiseren vindt plaats in verdunde concentraties en omgevingstemperatuur Bij processen waar wél met hogere temperaturen wordt gewerkt betreft het doorgaans minder geconcentreerde oplossingen waardoor emissies weer minder worden. Overschrijdingen niet uit te sluiten. In AMvB kan mogelijk volstaan worden met randvoorwaarden van BREF wat betreft temperatuur. Anderzijds zijn er weinig meetgegevens bekend en kan zwavelzuur vaak in één keer meegenomen worden met een meetprogramma.	
Zoutzuur	X		X				In BREF wordt zoutzuur bij beitsen als relevant genoemd met name bij hoge concentraties (>50 vol %) en verhoogde temperaturen. Komt veelvuldig voor bij beitsen en overschrijdingen zijn niet uit te sluiten.	Wel
Salpeterzuur	(X)		X			(X)	In BREF wordt salpeterzuur bij onder meer beitsen als relevant genoemd. Komt veelvuldig voor en overschrijdingen zijn niet uit te sluiten	Wel
Chroomzuur	X		X	X		X	Zie bij chroom	

Kenmerk R001-4476643ENI-srb-V01-NL

HF			X				In BREF wordt beitsen met HF in alle situaties als relevant beoordeeld. Komt veelvuldig voor en overschrijdingen zijn niet uit te sluiten.	Wel
Fosforzuur	X		X	X	X	X	Vanwege de geringe vluchtigheid worden geen relevante emissies verwacht	Niet
Boorzuur	X		-				Boorzuur is een vaste stof niet vluchtige stof die goed oplost in water en ethanol. Boorzuur of boraten worden gebruikt om de pH op een bepaalde waarde te houden. Er is geen relevante emissie te verwachten.	Niet
NaOH / KOH	X	X	X				In BREF als relevant benoemd bij reinigen boven 60 °C. Voor onderhavige processen niet benoemd. Wordt met name genoemd vanwege vorming van veel waterdamp bij hogere temperaturen.	
Oxaalzuur	-		-	X			Oxaalzuuranodiseren is een zeer specialistisch proces en wordt weinig toegepast. Komt bij VOM ledenbestand niet voor. Oxaalzuur wordt niet genoemd bij andere toepassingen.	Niet
Azijnzuur	(X)		X				Azijnzuur wordt vooral gebruikt om de pH van baden bij het verchromen te beïnvloeden, en bij verchromen zijn meestal al maatregelen nodig die ook de azijnzuuremissie beperken. Azijnzuur heeft bovendien een zeer penetrante geur en het gebruik wordt daarom uit geuroogpunt al beperkt.	Niet
NH3	X	X					Kan als reactieproduct worden geëmitteerd. Grensmassaastroom van NeR is hoog, zodat het niet aannemelijk lijkt dat emissie daarvoor relevant is.	

Opmerkingen:

Met X wordt bedoeld dat de emissie van de betreffende component niet is uit te sluiten. Bij metalen wordt met (X) bedoeld dat het betreffende metaal wordt toegepast bij het elektrolytisch of stroomloos aanbrengen van metaallagen. In de literatuur wordt voor genoemde metaal echter niets over emissies daarvan bij dat proces genoemd. Bij zuren / basen wordt met (X) bedoeld dat de concentraties in het bad heel laag zijn en dat de eventuele emissies dus als laag wordt ingeschat.

Kenmerk R001-4476643ENI-srb-V01-NL
