
Waterhergebruik in de automobielindustrie : kringloopsluiting in de fosfatatie met omgekeerde osmose

*Jan Gruwez & Michel Schauwvlieghe
(Oppervlaktetechnieken & Corossiebestrijding, 2000)*

INLEIDING

Eén van de belangrijkste milieuknelpunten bij de oppervlaktebehandeling van metalen is ongetwijfeld de emissie van zware metalen in het afvalwater. In de meeste gevallen wordt de gevormde afvalwaterstroom fysicochemisch behandeld waarbij de metalen worden geprecipiteerd als hydroxide. Dit resulteert enerzijds in een hoog chemicaliënverbruik in de afvalwaterzuivering, anderzijds in een belangrijke hoeveelheid zuiveringsslib die als afvalstof dient te worden afgevoerd.

De laatste jaren wordt er steeds meer onderzoek verricht naar minder milieubelastende productietechnieken. Bij Volvo Cars NV te Gent werd, in samenwerking met het milieu adviesbureau Trevi NV, een procédé ontwikkeld om het spoelwater in de fosfatatielijns te recycleren met water- en grondstoffenrecuperatie. Na uitvoerig onderzoek op pilotschaal werd een tweetraps omgekeerde osmose installatie gedimensioneerd welke nog dit jaar zal worden gebouwd. Voor zover bekend wordt dit in Europa de eerste kringloopsluiting in de fosfatatiezone in de automobielindustrie die gebruik maakt van een tweetraps omgekeerde osmose.

MOTIVATIE VAN HET PROJECT

Beschrijving van het fosfatatieproces

Na de lasfabriek worden de koetswerken gereinigd en volgt er een eerste corrosiewerende behandeling. In de Europese autoindustrie is een dergelijke voorbehandelingslijn meestal als volgt opgebouwd:

- ontvetten,
- spoelen,
- activeren,
- fosfateren,
- spoelen,
- passiveren
- spoelen,
- drogen (eventueel).

Bij Volvo Cars te Gent gebeurt deze behandeling in een dompelijs waarbij de koetswerken volledig in de baden worden ondergedompeld. Door de meesleep vanuit de procesbaden worden de spoelbaden verontreinigd waardoor in de meeste gevallen een constante overloop van deze baden wordt voorzien naar de afvalwaterzuivering. Om het overloopdebiet tot een minimum te beperken is het aangewezen de spoeling uit te voeren in cascade. Het vereiste spoelwaterdebiet is afhankelijk van het aantal cascades, de hoeveelheid meesleep en de gewenste verdunningsgraad. In de veronderstelling dat de meesleepverliezen 10 liter per wagen bedragen en de gewenste verdunningsgraad 1/150 is, kan de vereiste hoeveelheid spoelwater voor een tweetraps cascade worden berekend op 122 liter per wagen. Voor een productie van 45 wagens per uur is bijgevolg een overloopdebiet van ongeveer 5.5 m³/h vereist.

Introductie van aluminium

Tegenwoordig zijn de koetswerken veelal opgebouwd uit verschillende materialen die in de voorbehandelingslijn simultaan moeten worden behandeld. Daarbij kunnen ondermeer de volgende soorten staal worden onderscheiden.

Tabel 1. Staal en verzinkt staal dat voor autocarrosseriebouw wordt aangewend

koud gewalst staal	diverse kwaliteiten
thermisch verzinkt staal	zink + 1 à 2% aluminium zink + 10% ijzer (Galvanneal) zink + 5% aluminium en 1% zeldzame aarden (Galfan) zink + 55% aluminium en 1.5% silicium (Galvalume)
elektrolytisch verzinkt staal	zink zink + 10% nikkel zink + 16% ijzer zink + 83% ijzer
thermisch en elektrolytisch verzinkt staal	zink + 16% ijzer / zink + 83% ijzer
voorgelakt verzinkt staal	zink of zink-nikkel + 3 tot 7 µm zinkstofdrijke verf zink-nikkel + 1 µm organische coating

In het streven naar gewichtsreductie en het daaraan verbonden lagere brandstofverbruik, worden er tegenwoordig steeds meer lichtere materialen geïntroduceerd. Hoewel magnesium en kunststoffen in de literatuur vaak vermeld worden als nieuwe materialen voor de autoindustrie, wordt er momenteel veel aandacht besteed aan de ontwikkelingen op het gebied van aluminium. Hierdoor is er een dalende trend waar te nemen voor wat betreft het gebruik van koudgewalst staal en een stijging merkbaar van het aluminiumgebruik.

Het is hierbij van belang te vermelden dat vooral de aluminiumhoudende zinklagen speciale aandacht vragen. Aluminium werkt immers in het algemeen als een gif in het fosfatatiebad. Dit maakt de toevoeging van fluoride noodzakelijk om het aluminium complex te binden waardoor het onschadelijk wordt. Bij het fosfateren van aluminium ontstaat op deze manier ongeveer drie keer zo veel slib als bij het fosfateren van staal.

Samenstelling van het fosfatatiebad

De nieuwe Volvo modellen bevatten eveneens aluminium onderdelen waardoor ook bij Volvo Cars te Gent een relatief hoge fluorconcentratie in het fosfatatiebad is vereist. De gemiddelde samenstelling van het fosfatatiebad is weergegeven in onderstaande tabel 2.

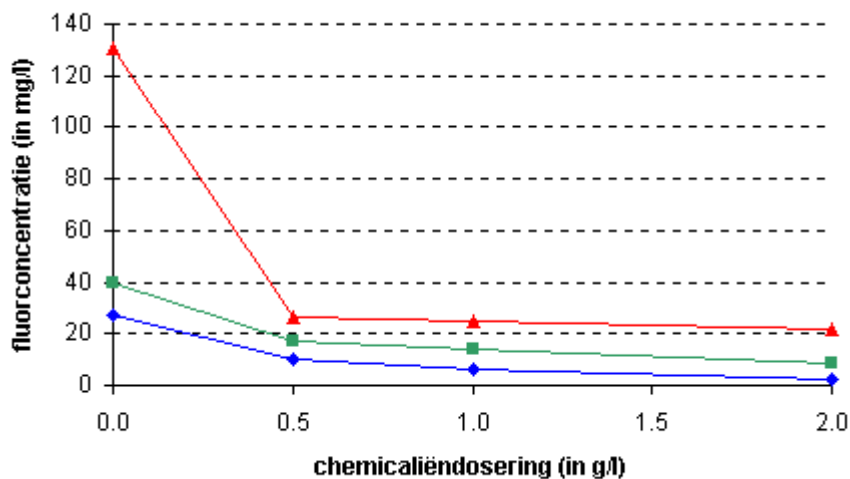
Tabel 2. Gemiddelde samenstelling fosfatatiebad Volvo Cars Gent

parameter	eenheid	concentratie
pH	-	3.6
geleidbaarheid	µS/cm	19150
zink	mg	Zn/l 1450
nikkel	mg	Ni/l 640
mangaan	mg	Mn/l 705
totaal fosfaat	mg	P/l 5920
nitraat	mg	N/l 1510
ammonium	mg	N/l 218
vrije fluoride	mg	F/l 200
totaal fluoride	mg	F/l 1784
natrium	mg Na/l	4750

Verwijdering van fluor in de waterzuivering

Sinds de introductie van aluminium wordt er een verhoogde fluorconcentratie in het afvalwater, dat naar de zuivering wordt geloosd, waargenomen. Dit maakt de dosering van een product in de fysicochemische waterzuivering noodzakelijk om deze fluorides te verwijderen en aldus aan de opgelegde lozingsnorm van 10 mg/l te kunnen voldoen.

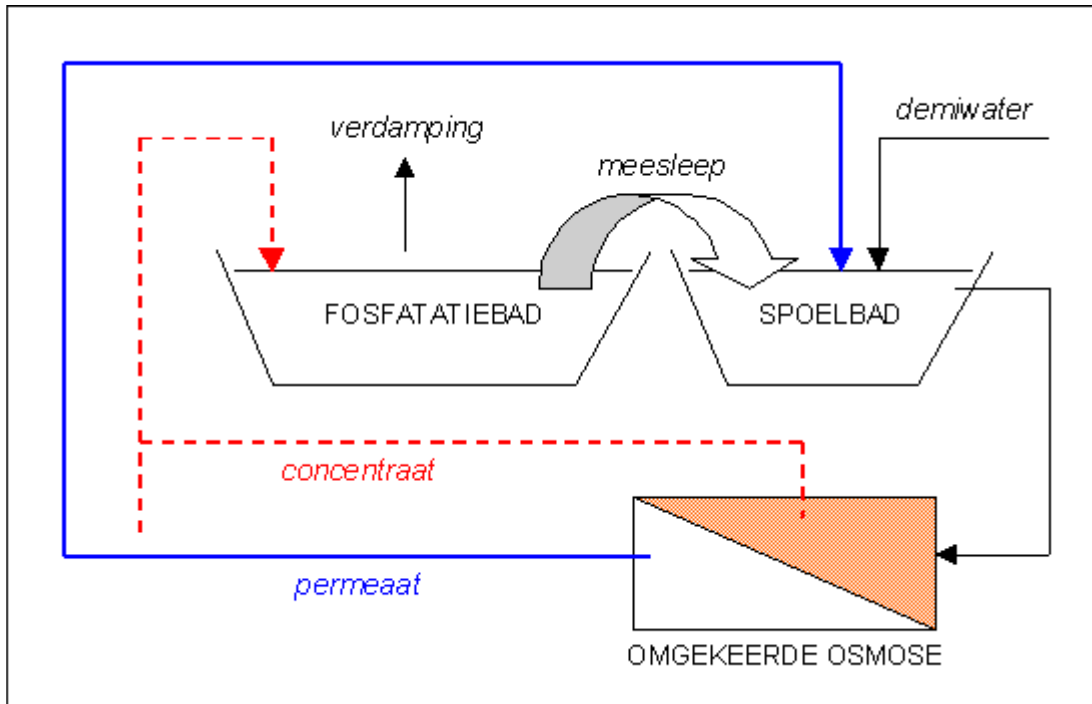
Laboratoriumtesten hebben aangetoond dat de verwijdering van fluor vooral efficiënt verloopt wanneer het influent een relatief hoog fluorgehalte vertoont. Bij lagere fluorconcentratie dient per kg verwijderde fluor beduidend meer product te worden toegevoegd. Het rendement van de dosering in functie van de fluorideconcentratie is weergegeven in figuur 1.



Figuur 1. Fluorverwijdering in functie van initiële concentratie

Kringloopsluiting met omgekeerde osmose

Om de fluorconcentratie in het afvalwater te verhogen en daarmee het chemicaliënverbruik tot een minimum te beperken, werd een onderzoek gestart met omgekeerde osmose op het spoelwater van het fosfatatieproces. Daarbij is het bovendien niet uitgesloten dat het permeaat kan worden teruggestuurd naar het spoelbad en (een deel van) het concentraat kan worden gerecycleerd in het fosfatatiebad. Een schematische voorstelling van een dergelijke kringloopsluiting is weergegeven in figuur 2.



Figuur 2. Kringloopsluiting in het fosfatatieproces met omgekeerde osmose

De potentiële voordelen van een dergelijke kringloopsluiting kunnen als volgt worden samengevat:

- significante daling van het chemicaliënverbruik in de waterzuivering om de fluorides uit het afvalwater te verwijderen gezien hogere fluorconcentratie in het concentraat het rendement van de dosering sterk verhogen;
- daling van het waterverbruik en de hoeveelheid geproduceerd bedrijfsafvalwater bij hergebruik van het permeaat als spoelwater;
- daling van de vracht aan zware metalen (zink, nikkel, mangaan,...), fosfaat, nitraat en fluoride naar de afvalwaterzuivering bij hergebruik van het concentraat als compensatie van de verdampingsverliezen in het fosfatatiebad;
- daling van het productverbruik in het fosfatatiebad bij (gedeeltelijke) recyclage van het concentraat;
-

Parcom aanbeveling

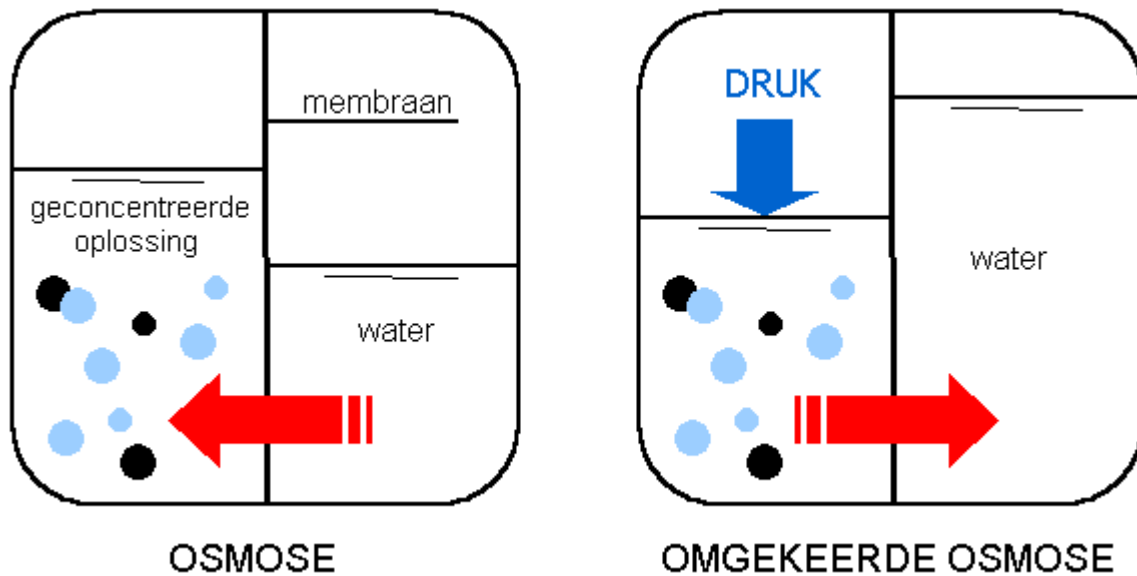
Het verdrag inzake de bescherming van het mariene milieu van de Noordoostelijke Atlantische Oceaan werd op 22 september 1992 te Parijs ondertekend. In dit zogenaamde OSPAR-verdrag verbinden de Partijen zich ertoe alle mogelijke maatregelen te treffen om de antropogene verontreiniging te voorkomen en te beëindigen teneinde het zeegebied te beschermen. De Parijse Commissie heeft voor de sector « electro-plating » een aanbeveling opgesteld, genaamd Parcom Recommendation 92/4.

In deze aanbeveling wordt er rekening gehouden met de laatste technologische ontwikkelingen. Zo wordt er ondermeer opgenomen dat er maximaal gebruik dient te worden gemaakt van de Best Beschikbare Technieken (BBT) teneinde de vervuiling tot een minimum te beperken. Ook de membraantechnieken zijn in de Parcom aanbeveling vermeld om de standtijd van de procesbaden te verlengen en tevens het spoelwater te recycleren. Daarenboven is opgenomen dat, indien mogelijk, het concentraat dient te worden gerecycleerd naar het procesbad (eventueel na bijkomende behandeling) om aldus een volledige kringloopsluiting te verkrijgen.

PILOOTPROEVEN MET OMGEKEERDE OSMOSE

Werkingsprincipe van omgekeerde osmose

Het principe van omgekeerde osmose, ook wel inverse osmose of hyperfiltratie genoemd, kan worden toegelicht aan de hand van onderstaande figuur.



Figuur 3. Principe van omgekeerde osmose

Figuur 3 geeft een schematische voorstelling weer van een reservoir dat via een semipermeabele wand in twee compartimenten is onderverdeeld. Wanneer aan de ene kant van het membraan een zoutoplossing wordt gebracht, dan zal het niveau van de vloeistof in het compartiment dat de zoutoplossing bevat, stijgen. Dit is het gevolg van de osmotische druk die ontstaat doordat er doorheen het membraan een transport plaatsvindt van water naar de zoutoplossing.

Wanneer nu echter op de zoutoplossing een druk wordt uitgeoefend die groter is dan de osmotische druk, dan zal uit de zoutoplossing water doorheen het membraan naar het waterreservoir worden geperst. Het resultaat is dat de zoutoplossing meer geconcentreerd wordt en men zuiver (ontzout) water verkrijgt.

Membraankarakteristieken

Het membraan dat werd gebruikt tijdens de pilootproeven was een spiraalgewonden membraan van de firma Dow, nl. Filmtec TWLE30-4040. Het is een "low-energy" membraan dat het voordeel heeft weinig energie te verbruiken gezien er bij een relatief lage druk (van 10 à 16 bar) kan worden gewerkt. Het membraan is vervaardigd uit dunfilm composiet polyamide en kan worden gebruikt binnen een pH-gebied van 2 tot 11. Een pH-gebied van 1 tot 12 kan kortstondig worden toegepast tijdens de chemische reiniging van het membraan. De maximaal toelaatbare temperatuur voor het membraan bedraagt 45°C.

Pilootproeven met een ééntraps omgekeerde osmose

Beschrijving van de pilootinstallatie

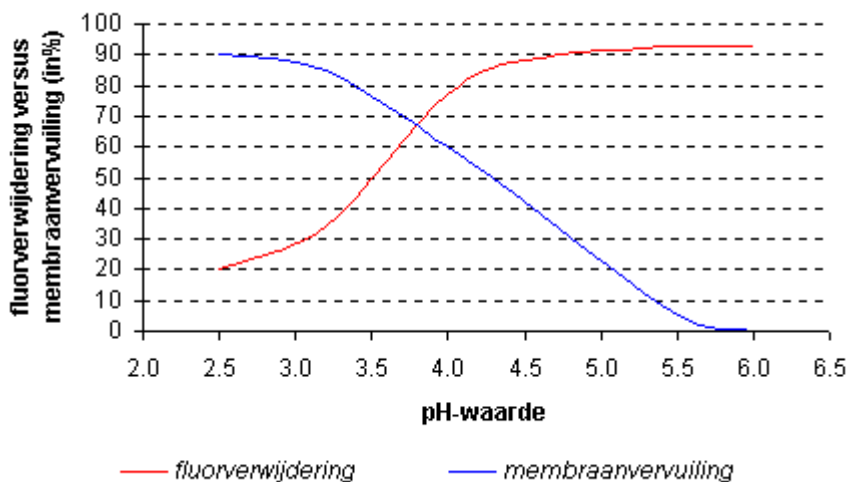
De pilootinstallatie was opgebouwd uit twee containers, respectievelijk een fosfatatiebad met fosfatatievloeistof en een spoelbad met gedemineraliseerd water. Simulatie van de meesleepverliezen gebeurde met behulp van een doseerpomp die een welbepaalde hoeveelheid badvloeistof naar het spoelbad verpompte.

Vanuit het spoelbad werd het water doorheen een microfilter naar de omgekeerde osmose installatie verpompt. Het permeaat werd gerecycleerd naar het spoelbad; het concentraat werd afgevoerd naar de afvalwaterzuivering. Het spoelbad werd voorzien van een verwarmingstoestel en een pH-elektrode met natriumhydroxidedosering om de invloed na te gaan van respectievelijk de temperatuur en de pH. Tenslotte werd, via een gestuurde klep, gedemineraliseerd water in het spoelbad toegevoegd als compensatie voor het verlies aan concentraat. De

recovery werd ingesteld op 75% of m.a.w. voor een toevoerdebiet van 1000 l/h werd 250 l/h concentraat afgevoerd en 750 l/h permeaat gerecycleerd.

Resultaten pilootproeven

In eerste instantie werden een aantal testen uitgevoerd om de invloed van de pH te controleren op het filtratieproces. Zoals blijkt uit figuur 4 zijn zowel de fluorideverwijdering als de membraanvervuiling zeer sterk pH-afhankelijk.

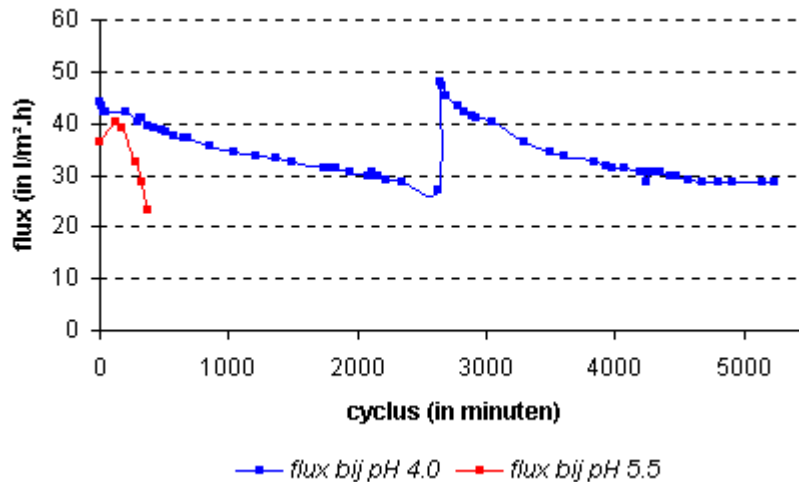


Figuur 4. Invloed van pH op fluorverwijdering en membraanvervuiling

Bij lage pH wordt een zeer lange cyclus bekomen omdat bij dergelijke pH waarden de metalen in oplossing blijven en zich bijgevolg niet snel vasthechten aan het membraanoppervlak. Probleem is echter dat bij lage pH de retentie voor fluor zeer laag is.

Bij hoge pH is de retentie voor fluor wel voldoende hoog maar treedt er, ten gevolge van de vorming van metaalhydroxides, zeer snel verstopping van het membraan op. Hierdoor is de cyclusduur uiterst kort waardoor het membraan zeer frequent moet worden gereinigd.

De beste resultaten werden bekomen bij pH 4. Bij deze pH bedroeg de retentie voor fluor 80% terwijl een gemiddelde cyclusduur van ongeveer 2 dagen werd bekomen. Zoals blijkt uit figuur 5 is er een zeer snelle afname van de flux.



Figuur 5. Flux bij pH 4.0 en pH 5.5 voor ééntraps omgekeerde osmose

Opvallend is echter wel dat bij lage pH enkel de retentie voor fluor laag is. Voor wat betreft de verwijdering van zink, nikkel, mangaan, fosfaat, nitraat,... worden wel zeer hoge rendementen (> 99%) bekomen. Concreet betekent dit dat eventueel bij lage pH zou kunnen worden gewerkt voor de verwijdering van de diverse metalen. Na neutralisatie zou dan in een tweede trap de fluoride kunnen worden verwijderd. Tijdens de neutralisatie zullen normaliter geen metaalhydroxides meer worden gevormd gezien de metalen reeds in de eerste trap werden geëlimineerd. Dit zou dus moeten toelaten een langere cyclustijd te bekomen.

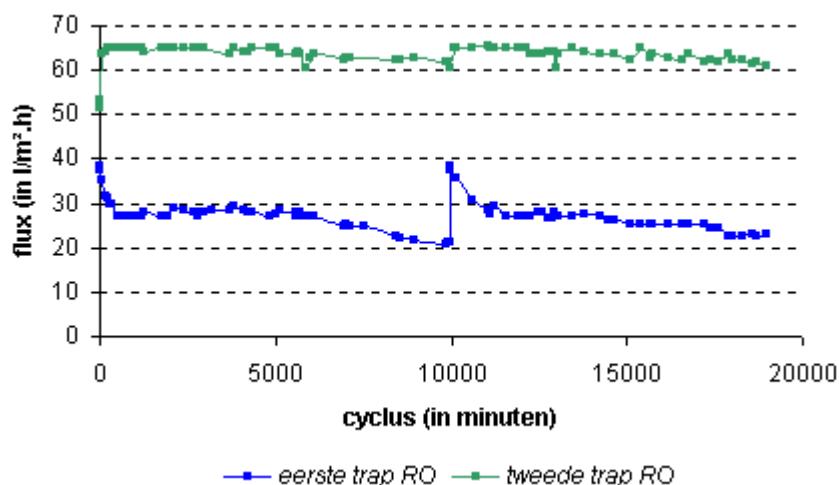
Pilootproeven met een tweetraps omgekeerde osmose

Beschrijving van de pilootinstallatie

De pilootinstallatie werd vervolgens uitgebreid tot een tweetraps installatie. In de eerste trap werd een aanzuring met fosforzuur (H_3PO_4) voorzien terwijl in de tweede trap een pH-neutralisatie met natriumhydroxide (NaOH) werd geïnstalleerd. De recovery voor de eerste trap bleef ongewijzigd (nl. 75%) en werd voor de tweede trap ingesteld op 90%. De pH in de eerste trap bedroeg ongeveer pH 2.5 à pH 3.5; in de tweede trap werd een neutralisatie uitgevoerd tot pH 6.0 à 7.0.

Resultaten pilootproeven

Uit figuur 6 blijkt dat nu een veel stabielere flux kon worden bekomen (27 l/m².h) en dat hierdoor de cyclustijd significant kon worden verhoogd (tot ongeveer 7 dagen).



Figuur 6. Flux bij pH 3.5 in trap 1 en pH 6.0 in trap 2 van tweetraps RO

Een overzicht van de retentie voor de meest relevante parameters is weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Retentie voor de meest relevante parameters met een tweetraps omgekeerde osmose installatie

parameter	eenheid	permeaat	retentie
pH	-	6.6	-
geleidbaarheid	µS/cm	25	94%
zink	mg	Zn/l < 0.2	> 99%
nikkel	mg	Ni/l < 0.1	> 99%
mangaan	mg	Mn/l < 0.2	> 97%
totaal fosfaat	mg	P/l < 0.05	> 99%
nitraat	mg	N/l 0.90	95%
ammonium	mg	N/l < 0.015	> 99%
totaal fluoride	mg	F/l 2.9	86%
natrium	mg Na/l	4.9	92%

Chemische reiniging van de membranen

Na elke test werden de membranen chemisch gereinigd. Een dergelijke reiniging omvat achtereenvolgens een zuurspoeling, een demiwaterspoeling, een alkalische spoeling en opnieuw een demiwaterspoeling.

De zuurspoeling werd uitgevoerd met een product op basis van salpeterzuur (HNO₃) en nam ongeveer 30 minuten in beslag. Na 10 minuten spoelen met gedemineraliseerd water werd gedurende 30 minuten gespoeld met een product op basis van natriumhydroxide (NaOH). Finaal werd het membraan steeds gedurende 60 minuten nagespoeld met gedemineraliseerd water.

Tijdens het reinigen werd vastgesteld dat het rendement van de chemische reiniging significant kon worden verhoogd indien de reiniging werd uitgevoerd bij verhoogde temperatuur. Tijdens de pilootproeven werd telkens gereinigd bij een temperatuur die ongeveer 5°C hoger was dan de temperatuur tijdens bedrijf.

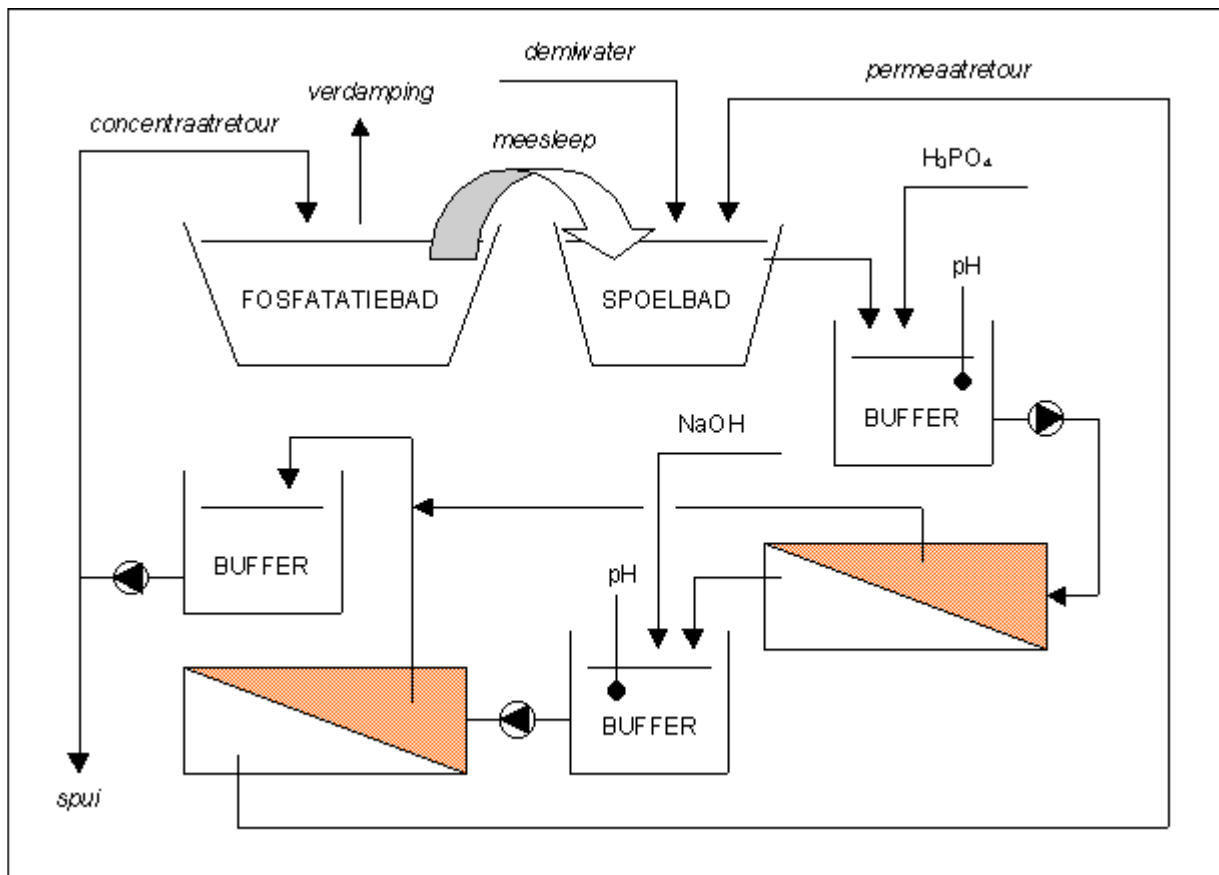
DIMENSIONERING TWEETRAPS OMGEKEERDE OSMOSE

Schematische weergave van de omgekeerde osmose installatie bij Volvo Cars Gent

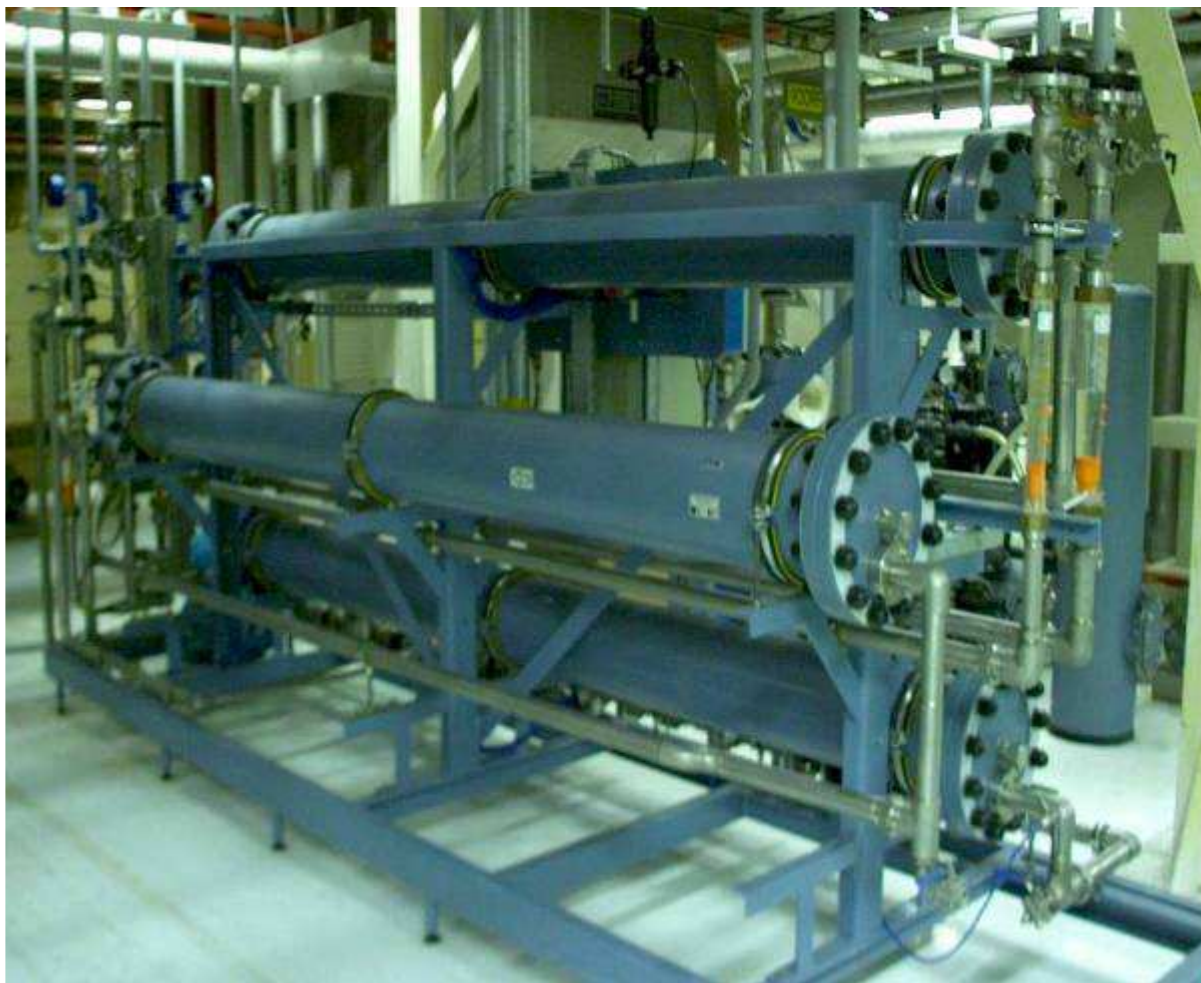
De tweetraps omgekeerde osmose installatie die zal worden voorzien bij Volvo Cars te Gent werd gedimensioneerd voor een capaciteit van 6 m³/h. Bij de vooropgestelde recovery van 75% in de eerste trap, betekent dit een permeaatopbrengst van 4.5 m³/h. De permeaatopbrengst van de tweede trap bedraagt, bij de vooropgestelde recovery van 90%, ruim 4 m³/h. Deze hoeveelheid zal integraal worden gerecycleerd naar het spoelbad na de fosfatatie. Het waterverbruik en de hoeveelheid geproduceerd afvalwater in deze zone zal bijgevolg met eenzelfde hoeveelheid afnemen.

De beide concentraatstromen (1.5 m³/h voor de eerste en 0.5 m³/h voor de tweede trap) zullen worden afgevoerd naar een buffertank waarvan een deel (in de beginfase ongeveer 0.5 m³/h) zal worden aangewend om het niveau in het fosfatatiebad op peil te houden. De resterende hoeveelheid zal worden behandeld in de fysicochemische afvalwaterzuivering.

Een schematische weergave van het proces is voorgesteld in figuur 7.



Figuur 7. Schematische voorstelling tweetraps omgekeerde osmose Volvo Cars Gent



Figuur 8. Foto omgekeerde osmose installatie Volvo Cars Gent

Kosten / baten analyse

Een raming van de gerealiseerde besparingen, evenals van de exploitatiekosten, is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Raming besparingen versus exploitatiekosten tweetraps omgekeerde osmose

raming besparingen op jaarbasis:				
• daling verbruik stadswater	513		000,-	BEF
• afname productie bedrijfsafvalwater	2	123	000,-	BEF
• reductie chemicaliënverbruik fluorideverwijdering	3	589	000,-	BEF
• daling productverbruik in fosfatatiebad	86		000,-	BEF
• reductie reinigingsfrequentie spoelbaden	272		000,-	BEF
• TOTAAL			6 583 000-	BEF
raming exploitatiekosten op jaarbasis:				
• elektriciteitsverbruik	162		000,-	BEF
• reiniging membranen en chemicaliënverbruik	163		000,-	BEF
• vervangen membranen omgekeerde osmose	600		000,-	BEF
• opvolgingskost	234		000,-	BEF

• TOTAAL	1 159 000,- BEF
daling waterverbruik en hoeveelheid bedrijfsafvalwater	20 206 m ³ /jaar

Zoals blijkt uit bovenstaande tabel kan de netto besparing op jaarbasis worden geraamd op bijna 5 500 000,- BEF/jaar. De investering die ongeveer 15 000 000,- BEF zal bedragen, is bijgevolg binnen de drie jaar terugverdiend.

BESLUIT

De introductie van aluminium voor de productie van de nieuwe Volvo modellen resulteerde in een verhoogde concentratie aan fluoride in het bedrijfsafvalwater dat naar de zuivering wordt afgevoerd. Via de overloop van de spoelbaden na de fosfatatie wordt nu immers beduidend meer fluor geloosd. Om een maximaal rendement van de chemicaliëndosering in de fysicochemische afvalwaterzuivering te bekomen, werd onderzoek verricht naar een geschikte techniek om de fluorides te concentreren. Daartoe werden pilootproeven uitgevoerd met omgekeerde osmose.

Om membraanvervuiling tot een minimum te beperken en tevens een voldoende hoge retentie te bekomen voor de parameter fluoride, bleek een tweetraps omgekeerde osmose installatie een absolute vereiste. Hierbij werd de eerste trap bedreven bij een lage pH teneinde de vorming van metaalhydroxides te vermijden. In deze trap werden nagenoeg alle metalen, fosfaten en nitraten geëlimineerd. Door de lage pH-waarde kon echter onvoldoende fluor worden verwijderd. Om deze reden werd het permeaat in een volgende fase geneutraliseerd en via een tweede trap behandeld om de fluorides te elimineren.

Finaal werd een permeaatkwaliteit bekomen met een voldoende hoge kwaliteit voor hergebruik in de spoelbaden. Een deel van concentraat kan worden gerecycleerd naar het fosfatatiebad ter compensatie van de verdampingsverliezen; de overmaat dient te worden geloosd naar de waterzuivering.

De installatie van deze tweetraps omgekeerde osmose op Volvo Cars te Gent zal resulteren in een jaarlijkse besparing van ruim 6.58 MBEF. De jaarlijkse exploitatiekost werd geraamd op ongeveer 1.16 MBEF. Concreet komt het erop neer dat de investering, die ongeveer 15,- MBEF zal bedragen, binnen de drie jaar kan worden terugverdiend. Daarenboven wordt een daling van het waterverbruik en de hoeveelheid bedrijfsafvalwater verwacht van ruim 20 000 m³/jaar of omgerekend 140 liter per geproduceerde wagen.

LITERATUUR

Gruwez J., Deboosere S., Praktijkboek Milieu & Bedrijf, Kluwer Editorial, Hoofdstuk Water, 1997.

Parcom Recommendation 92/4 on the reduction of emissions from the electroplating industry, 1992.

Schauwvlieghe M., Gruwez J., Water reuse and waste water minimization in the automotive industry: reverse osmosis in the phosphating process, 1999.

Van der Klis T., Autoindustrie neemt corrosieweerstand serieus: veel nieuwe inzichten gepresenteerd op Eurocorr '98, Oppervlaktetechnieken & Corrosiebestrijding, 1999.