
Het gebruik van natriumfluoride bij het fosfateren van aluminium leidt tot betere kwaliteit, een lagere productiekost en een beter leefmilieu

*Jan Gruwez & Michel Schauwvliege
(Oppervlaktetechnieken & Corossiebestrijding, 2002)*

SAMENVATTING

In de auto-industrie worden tegenwoordig steeds meer lichtere materialen geïntroduceerd in het streven naar gewichtsreductie en het daaraan verbonden lager brandstofverbruik. Hoewel magnesium en kunststoffen in de literatuur vaak worden geciteerd als nieuwe materialen, 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 koud gewalst staal en een stijging merkbaar van het aluminiumgebruik.

In de voorbehandeling van de koetswerken vereist het fosfateren van aluminium echter een voldoende hoge concentratie aan natrium en vrije fluoride in het fosfateerbad. Om deze gehalten op peil te houden, worden veelal producten aangewend op basis van natriumnitrat en ammoniumfluoride. Het gebruik van deze producten leidt aldus tot de aanwezigheid van ammonium en nitraatstikstof in de gevormde afvalwaterstroom. Gezien beide componenten in principe onnodig in het fosfateerbad worden toegevoegd, werd op Volvo Cars in Gent, in samenwerking met het milieuadviesbureau Trevi en de chemicaliënleverancier Chemetall, onderzoek verricht om deze verbindingen uit het productieproces te weren. Dit heeft uiteindelijk geleid tot de introductie van een poedervormig product op basis van natriumfluoride.

Door de lage oplosbaarheid van natriumfluoride in water werd geopteerd om het product in poedervorm aan te kopen en de gebruiksklare oplossing intern te bereiden. Daar het hier een schadelijk product betreft, werd tijdens de studie tevens maximale aandacht besteed om eventuele vrijgave van stof te voorkomen. Dit resulteerde in een volautomatische doseerinstallatie die er niet enkel voor zorgt dat er geen manuele taken moeten worden uitgevoerd maar bovendien garandeert dat er geen stof vrijkomt tijdens de diverse handelingen.

Naast de voordelen op het vlak van milieu, resulteerde de introductie van het nieuwe product tevens in een toename van de kwaliteit van de gefosfateerde koetswerken en een lagere productiekost. Gezien deze voordelen zijn nu ook tal van andere autoconstructeurs in dit nieuwe proces geïnteresseerd. Er wordt dan ook algemeen aangenomen dat dit project in de nabije toekomst navolging zal krijgen.

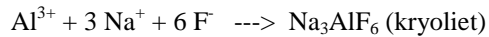
Fosfateren van aluminium

Vorming van kryoliet

Na de bewerkingen in de lasfabriek worden de koetswerken gereinigd en volgt er een eerste corrosiewerende behandeling. In de Europese auto-industrie bestaat een dergelijke voorbehandelingslijn meestal uit een aantal sproei- en/of dompelbaden waarin de koetswerken achtereenvolgens worden ontvet, geactiveerd, gefosfateerd en gepassiveerd. Tussentijdens zijn telkens de nodige spelbaden in cascade voorzien.

In de meeste gevallen zijn de koetswerken opgebouwd uit verschillende materialen zoals koud gewalst staal, thermisch verzinkt staal, elektrolytisch verzinkt staal, voorgelakt verzinkt staal, plastic, aluminium, enz.... Al deze materialen dienen in de voorbehandelingslijn simultaan te worden behandeld. Vooral de aluminiumhoudende zinklagen vragen hierbij speciale aandacht. Aluminium werkt immers in het algemeen als een gif in het fosfateerbad. Dit maakt de aanwezigheid van vrije fluoride en natriumionen in het fosfateerbad

noodzakelijk om het aluminium door complexvorming te binden waardoor het onschadelijk wordt. De reactie die hierbij optreedt, kan als volgt worden opgegeven:



Het gevormde kryolietlib dient vervolgens, tezamen met het overige fosfaatslib, uit het fosfateerbad te worden verwijderd door middel van een kamer- of membraanfilterpers, lamellenseparator en/of slibindikker.

Dosering van natrium en vrije fluoride

In de praktijk wordt het natriumgehalte veelal op peil gehouden door dosering van natriumnitrat (NaNO_3) in het fosfateerbad. De vereiste concentratie aan vrije fluoride wordt meestal verkregen door de toevoeging van een mengsel ammoniumfluoride (NH_4F) en ammoniumwaterstofdifluoride (NH_4HF_2). Het verbruik van deze producten wordt bepaald door tal van factoren zoals productieaantallen, meesleepverliezen, percentage aluminium op de wagen, enz.,...

Voor Volvo Cars Gent kan worden berekend dat ongeveer 10 gram Na^+ per wagen is vereist. Dit is relatief weinig gezien er in het fosfateerbad reeds een aanzienlijke hoeveelheid natrium aanwezig is onder de vorm van natriumnitriet (NaNO_2) dat als accelerator wordt gebruikt. Om deze waarde te bereiken dient ongeveer 70 ml per wagen van het product op basis van natriumnitrat in het fosfateerbad te worden gedoseerd. Dit resulteert in een kost van ongeveer 0.25 € per wagen. Rekening houdend met het natriumgehalte in het product stemt dit overeen met 37 gram NaNO_3 of 6.1 gram NO_3^- -N per wagen. Voor een productie van 45 wagens per uur kan de geloosde vracht aan nitraatstikstof worden bepaald op 6.6 kg NO_3^- -N per dag.

Wat de dosering betreft van het product op basis van ammoniumfluoride en ammoniumwaterstofdifluoride werd de dosering geraamd op 261 ml/wagen. Dit zorgt voor een kost van ongeveer 0.57 € per wagen. Rekening houdend met het percentage ammonium in het product en de productieaantallen vertegenwoordigt dit een ammoniumvracht van 30.7 kg NH_4^+ -N per dag.

Zoals blijkt heeft de hierboven beschreven methodiek een aantal belangrijke nadelen. Vooreerst moeten twee afzonderlijke producten in het fosfateerbad worden toegevoegd wat resulteert in een relatief hoge exploitatiekost (ongeveer 0.83 € per wagen). Dit impliceert tevens dat er voor elk product een afzonderlijke opslagtank, doseerpomp, doseerleiding, besturingssysteem, enz... dient te worden voorzien. Dit veroorzaakt niet enkel een aanzienlijke investeringskost maar resulteert bovendien in bijkomende administratieve kosten qua bestelling, transport, levering e.d.. Daarenboven is ook de inname van plaats in het bedrijfsgebouw een niet te verwaarlozen kostenpost.

Ook op het vlak van milieu is er ongetwijfeld een negatieve impact. Het gebruik van de stikstofhoudende producten vertegenwoordigt immers op dagbasis een vracht van ruim 37 kg stikstof die via de biologische afvalwaterzuivering dient te worden geëlimineerd. Deze stikstofverwijdering gebeurt via nitrificatie (omzetting van ammonium naar nitraatstikstof onder aërobe omstandigheden) en denitrificatie (omzetting van nitraatstikstof tot stikstofgas onder anoxische omstandigheden). Gezien de bestaande biologische afvalwaterbehandeling op Volvo Cars in Gent hierop niet werd gedimensioneerd, zou de introductie van aluminium en het daaraan gekoppelde gebruik van stikstofhoudende producten resulteren in een aanzienlijke investeringskost voor uitbreiding van het bestaande biologische zuiveringsstation. Momenteel dient in de zuiveringsinstallatie immers "slechts" ongeveer 10 à 15 kg stikstof via nitrificatie/denitrificatie te worden verwijderd.

In overleg met de chemicaliënleverancier Chemetall werd nagegaan op welke manier natrium en vrije fluoride (de nodige componenten) in het fosfateerbad kunnen worden gedoseerd zonder dat hierbij ammonium en nitraatstikstof (overbodige componenten) moeten worden toegevoegd. Uiteindelijk werd een product ontwikkeld op basis van natriumfluoride (NaF), natriumwaterstofdifluoride (NaHF_2) en kaliumwaterstofdifluoride (KHF_2).

Testen op laboratoriumschaal toonden aan dat met het nieuwe product de gevormde fosfaatlaag van uitstekende kwaliteit was en dit voor alle materialen waaruit het koetswerk is opgebouwd (inclusief aluminium).

Niettemin heeft het product op basis van natriumfluoride ook een aantal belangrijke nadelen. De geringe oplosbaarheid van het product in water (ongeveer 4.3%) zorgt ervoor dat het onder meer om economische redenen onrealistisch is om het product in vloeibare vorm aan te kopen. Aanschaf in poedervorm heeft dan weer

het nadeel dat het stof, dat eventueel kan vrijkomen tijdens de aanmaak van een verdunde gebruiksklare oplossing, zeer schadelijk is. Om deze reden werd gesteld dat een manuele aanmaak door de operatoren was uitgesloten en er verder moest worden gezocht naar een volautomatisch doseersysteem.

Volautomatische poederdoseerinstallatie

Opbouw

Na een gedetailleerde studie werd een installatie ontworpen die in staat is om een welgekende hoeveelheid van het poedervormig product vanuit containers in een voormengtank te brengen zonder dat hierbij enig stof vrijkomt. In de voormengtank wordt de gewenste verdunning bekomen (ongeveer 4%) door het product op te lossen in gedemineraliseerd water. Na roeren wordt de oplossing naar een opslagtank gepompt van waaruit het gedoseerd wordt naar het fosfateerbad. De volledige installatie wordt continu geventileerd om het vrijkomen van stof in de werkruimte te vermijden.

De installatie is opgebouwd uit vier belangrijke onderdelen, namelijk:

- een opslagcontainer met het poedervormig product;
- het ontladingsstation dat zorgt voor de stofvrije afvoer van een welbepaalde hoeveelheid product;
- een voormengtank waarin het poeder in gedemineraliseerd water wordt opgelost;
- een opslagtank voor opslag van de verdunde oplossing van waaruit het mengsel wordt toegevoegd in het fosfateerbad.

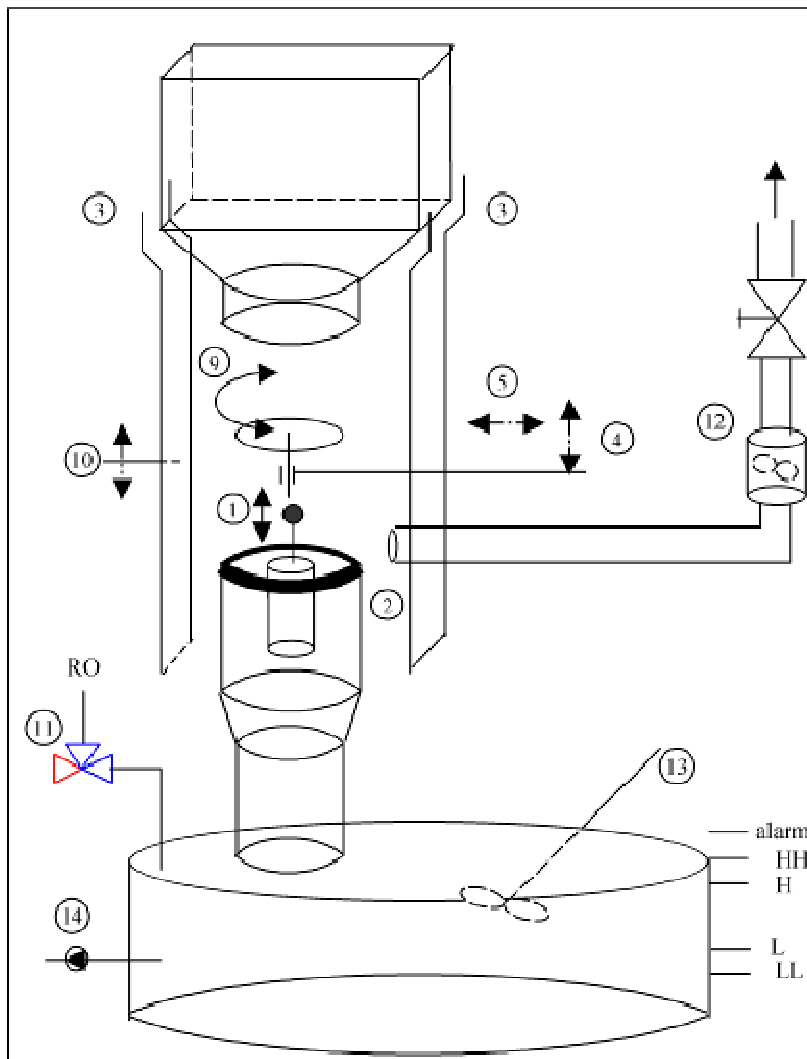
De werking van deze onderdelen wordt hierna verder toegelicht.

Het poedervormig product dat is samengesteld uit een mengsel natriumfluoride, natriumwaterstofdifluoride en kaliumwaterstofdifluoride, wordt geleverd in roestvrij stalen containers van 1000 kg. Wanneer aan een aantal startvoorwaarden is voldaan, kan met behulp van een vorkheftruck een volle container op de installatie worden geplaatst. Vervolgens wordt het deksel onderaan de container verwijderd en wordt de container neergelaten tot op de dichtingsring.

De dosering geschiedt in drie stappen: een grofdosering, een middendosering en een fijndosering. Tijdens de dosering zijn de mixer in de voormengtank evenals twee vibratoren in werking. Na een stabilisatietijd worden de tolerantiegrenzen gecontroleerd (bv. 3.7% - 4.3%). Is de ondergrenswaarde nog niet bereikt, dan wordt de doseerklep gedurende x tijd open gestuurd en wordt de stabilisatietijd opnieuw doorlopen. Bij het bereiken van de ondergrens en na het verstrijken van de ingestelde mixtijd wordt de inhoud van de voormengtank verpompt naar de opslagtank. Dit gebeurt met behulp van een aantal niveauschakelaars. Na deze cyclus wordt de voormengtank opnieuw gevuld met gedemineraliseerd water voor een volgende cyclus.

Vanuit de opslagtank wordt de oplossing van natriumfluoride toegevoegd in het fosfateerbad. De dosering geschiedt aan de hand van het gehalte aan vrije fluor in het bad dat continu wordt gemeten met behulp van een titro-analyser. Het huidige setpunt bedraagt 200 mg/l.

Een schematische voorstelling van het doseerstation volgt in onderstaande figuur.



Figuur 1. Schematische voorstelling van het doseerstation

Balans

Door de introductie van het nieuwe product diende de bestaande afvalwaterzuivering niet te worden uitgebreid voor de verwijdering van de stikstofcomponenten aanwezig in de originele producten. Hierdoor kon een aanzienlijke investering (honderdduizenden Euro) worden vermeden.

De installatie heeft daarenboven geleid tot een significante reductie van de exploitatiekost van 0.83 € per wagen tot ongeveer 0.30 € per wagen. Rekening houdend met de huidige productie van 160000 wagens per jaar betekent dit een besparing van ongeveer 84800 € op jaarbasis. De kostprijs voor de hierboven beschreven installatie bedroeg ongeveer 100000 €. Er kan bijgevolg worden gesteld dat de terugverdientijd van deze installatie ongeveer 14 maanden bedraagt.

Tenslotte is het belangrijk om aan te stippen dat met het nieuwe product ook een toename van de kwaliteit van de gefosfateerde wagens werd vastgesteld. Dit alles heeft ertoe geleid dat het proces in de automobilwereld reeds veel interesse heeft opgewekt. Er wordt dan ook aangenomen dat binnenkort heel wat constructeurs dezelfde omschakeling zullen verrichten.

Referenties

Cossemant A., Gruwez J. & Schauwvlieghe M., Handleiding fluoridedosering bad 14 dipfos, Volvo Cars Gent, 2001.

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

Gruwez J., Schauwvlieghe M., Waterhergebruik in de automobieliindustrie: kringloopsluiting in de fosfatatie met omgekeerde osmose, Syllabus Watersymposium Breda, 2001.

Van der Klis T., Auto-industrie neemt corrosieweerstand serieus: veel nieuwe inzichten gepresenteerd op Eurocorr '98, Oppervlaktetechnieken & Corrossiebestrijding, 1999.