



VOLVO

Volvo Cars Gent

Waterhergebruik in de automobielindustrie

Omgekeerde osmose in het fosfatatieproces Overzicht resultaten pilootproeven Volvo Cars Gent

- Editie 2 -

No part of this publication may be reproduced or distributed in any form or by any means without the written permission of the publisher.

Editie 2 - M. Schauwvlieghe & J. Gruwez - Pagina 1 - Datum: 07/12/00

Michel Schauwvlieghe (project coördinator Volvo)
Jan Gruwez, Filip Mergan (consultants Trevi)



VOLVO



Toekomstige samenstelling fosfatatie

- **Nieuwe producten voor aluminiumbehandeling**
 - ✓ toevoegen van 200 mg/l vrije fluoride
 - ✓ toevoegen van 10 g/body natrium
- **Oorspronkelijk voorstel**
 - ✓ doseren van Bonder F (NH_4F en NH_4HF_2) om het fluorgehalte te bereiken (31 kg/dag ammonium-stikstof te verwijderen)
 - ✓ doseren van Bonder N (NaNO_3) om het natriumgehalte op peil te houden (7 kg/dag nitraat-stikstof te verwijderen)
- **Huidig voorstel**
 - ✓ toevoegen van Bonder 26/2 F (NaF , NaHF_2 en KHF_2) om gewenste fluoride- en natriumconcentratie te bereiken (zonder toevoegen van ammonium- en nitraat-stikstof)



Vergelijking Bonder F & Bonder 26/2 F

	OORSPRONKELIJK VOORSTEL (F⁻ en Na⁺ afzonderlijk toevoegen)		HUIDIG VOORSTEL
Componenten	Fluor	Natrium	Fluor & Natrium
Produktnaam	Bonder F	Bonder N	Bonder 26/2 F
Samenstelling	NH ₄ F NH ₄ HF ₂	NaNO ₃	NaF, NaHF ₂ KHF ₂
Dosering voor P24	261 ml/body	70 ml/body	2330 ml/body (4.3% oplossing)
Afvalwater belasting	31 kg/d NH ₄ ⁺ -N 8 kg/d F ⁻	7 kg/d NO ₃ ⁻ -N	8 kg/d F ⁻
Kostprijs	23,- BEF/body	10,- BEF/body	12,- BEF/body
Produkt besparing	21,- BEF/body of 3 045 000,- BEF/jaar		



VOLVO



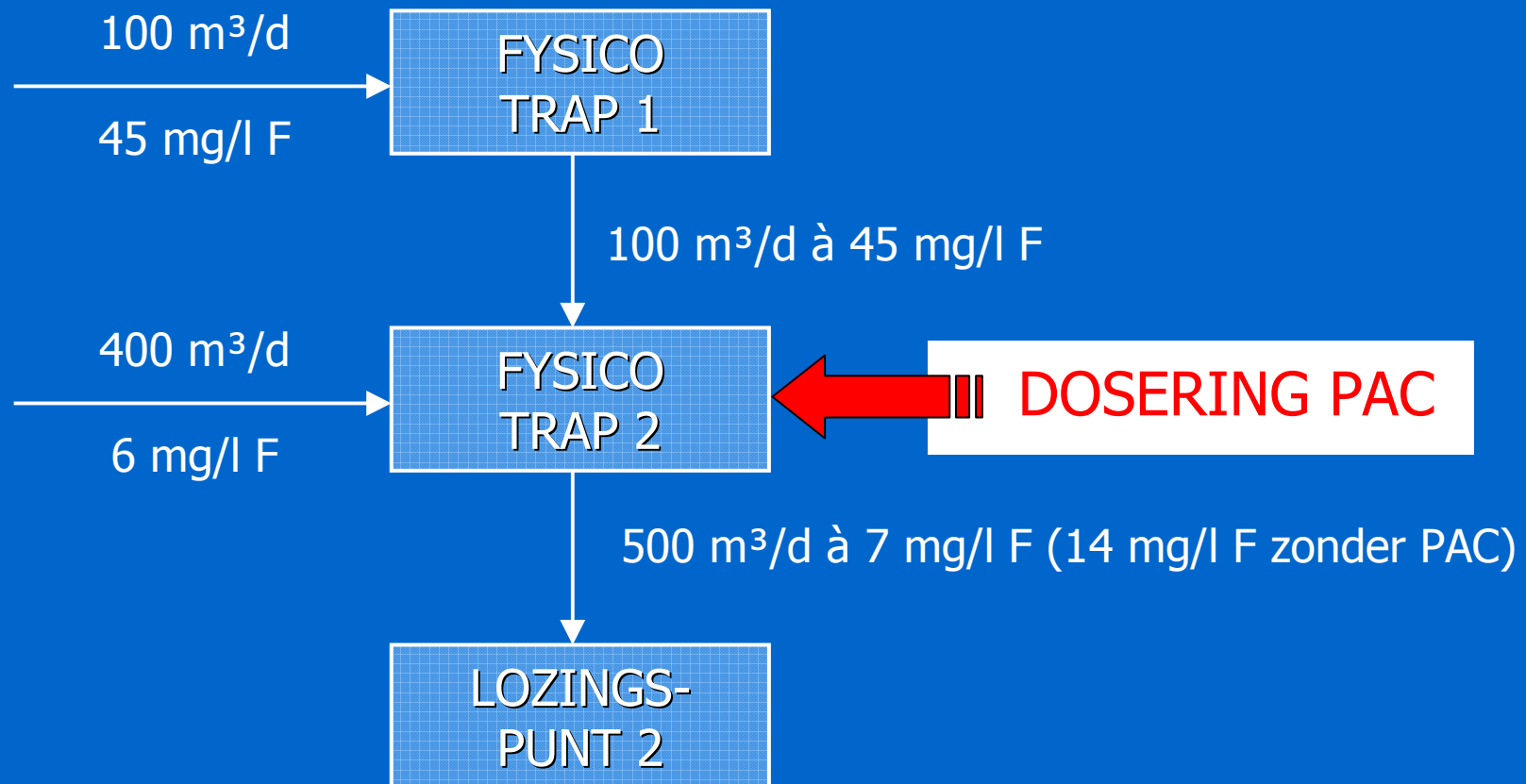
Gevolgen introductie van aluminium

- **Meer fluoride naar de afvalwaterzuivering**
 - ✓ Hogere fluorconcentraties in bad 14, 16 en 18 ten gevolge van dosering vrije fluoride in fosfatatiebad;
 - ✓ Toename spui slibindikker bad 14 ten gevolge van hogere slibproductie in fosfatatiebad;
 - ✓ Meer afvalwater van reinigingsactiviteiten ten gevolge van hogere reinigingsfrequentie fosfatatiebad en dumptank bad 14.

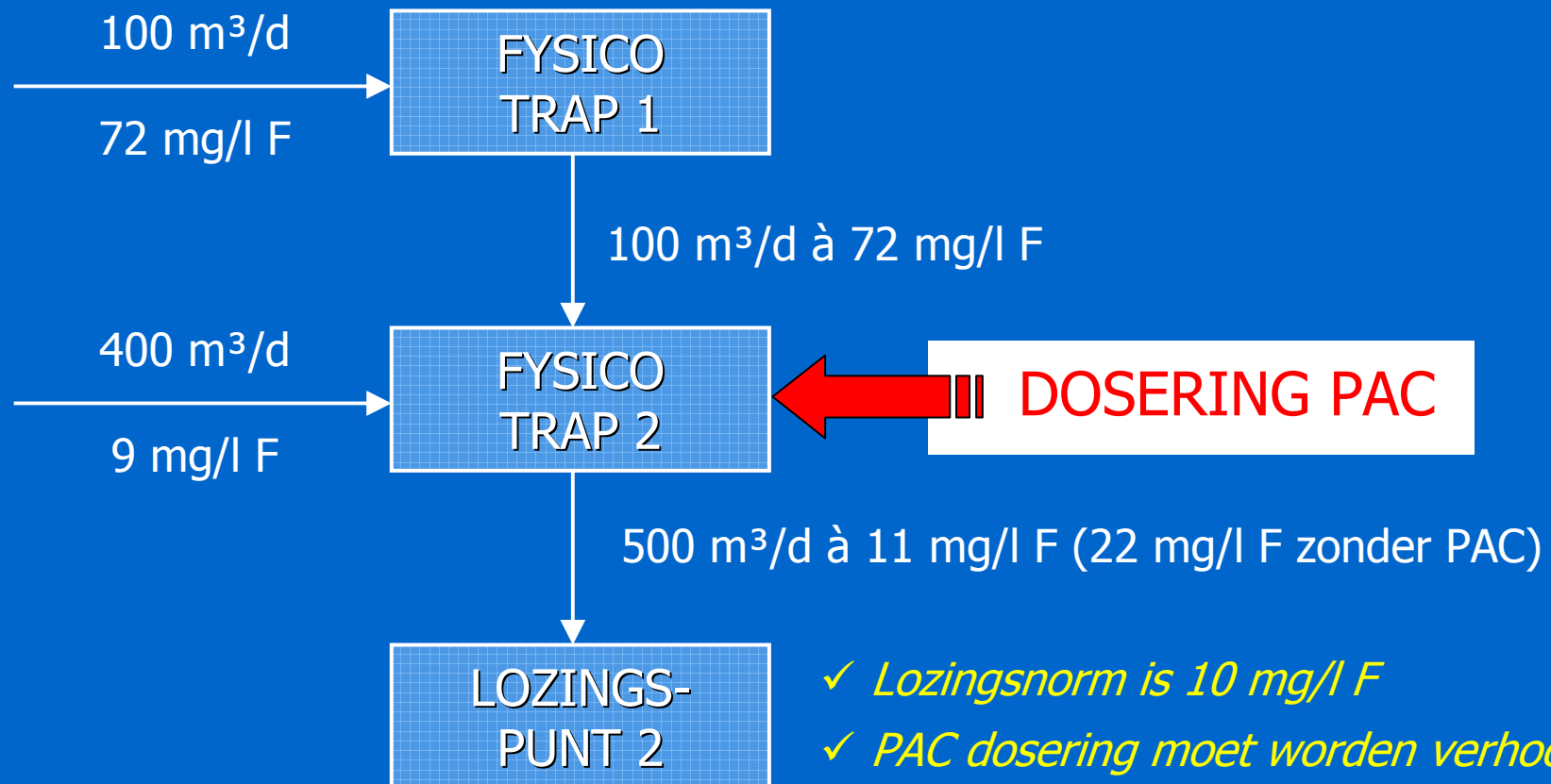
→ **FLUORVRACHT STIJGT VAN 6.9 kg/d NAAR 10.8 kg/d**



Huidige situatie afvalwaterbehandeling



Toekomstige situatie zonder RO

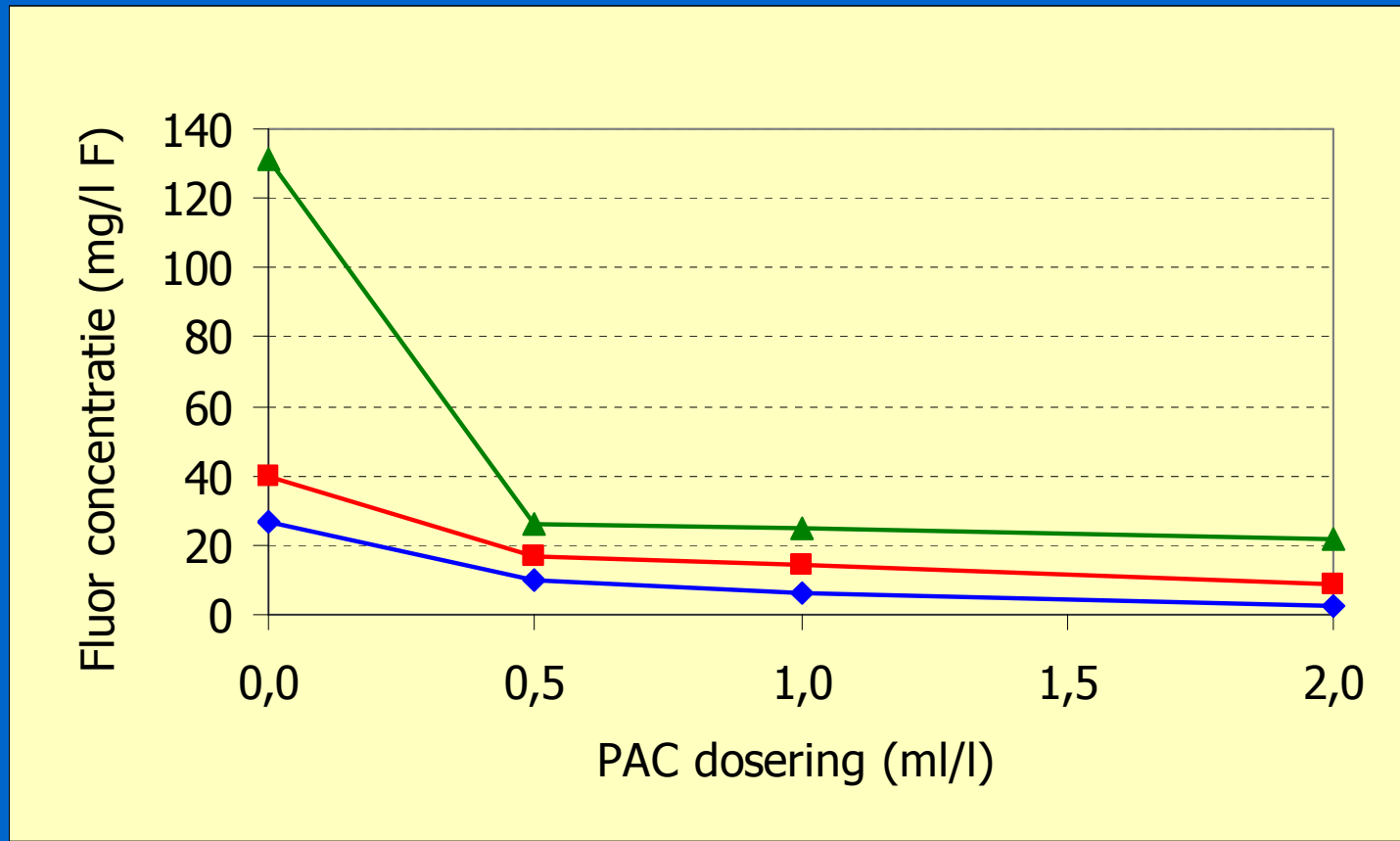


- ✓ *Lozingsnorm is 10 mg/l F*
- ✓ *PAC dosering moet worden verhoogd maar efficiëntie zal sterk afnemen !*

-
-
-

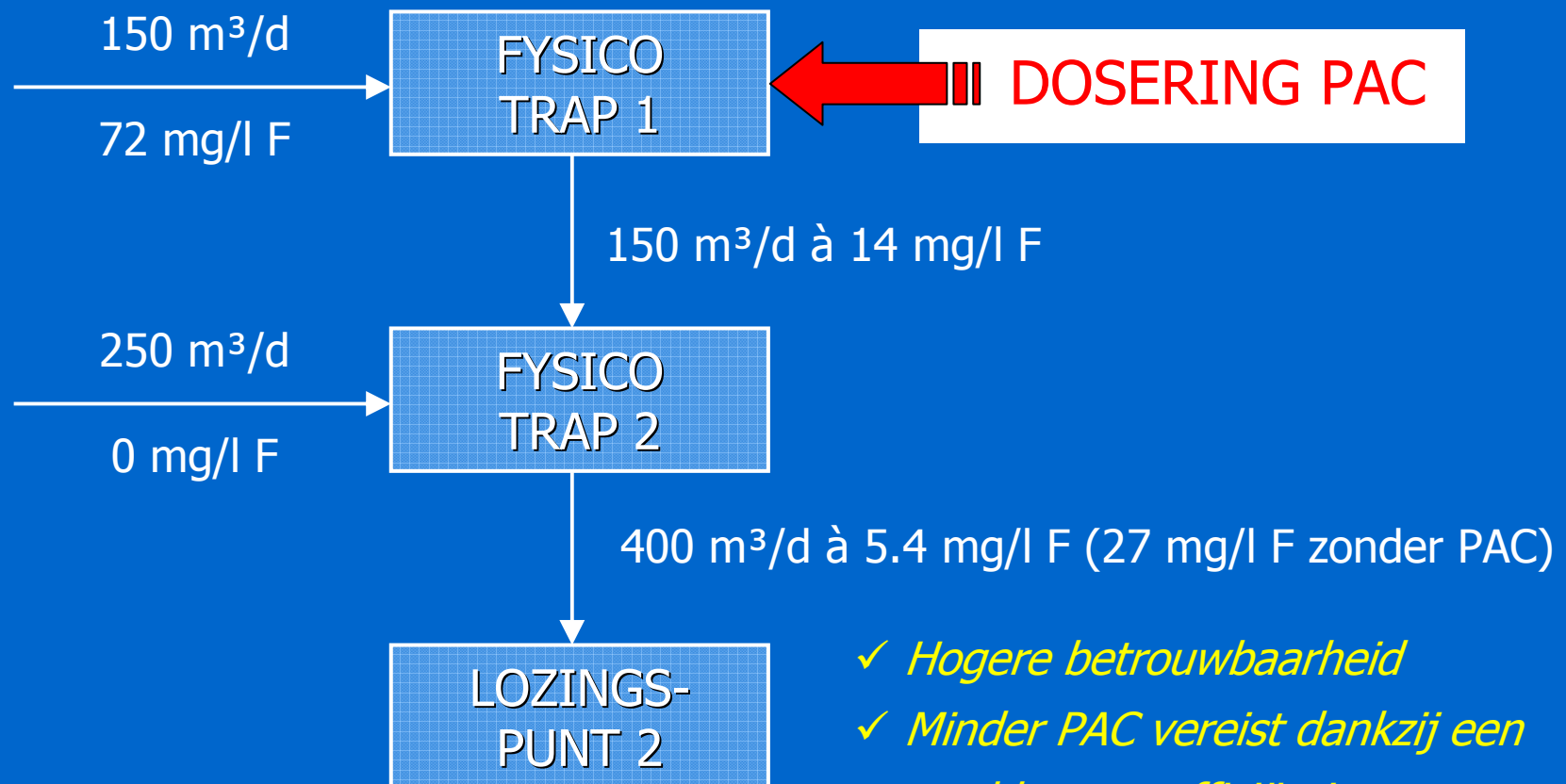


Rendement dosering PAC



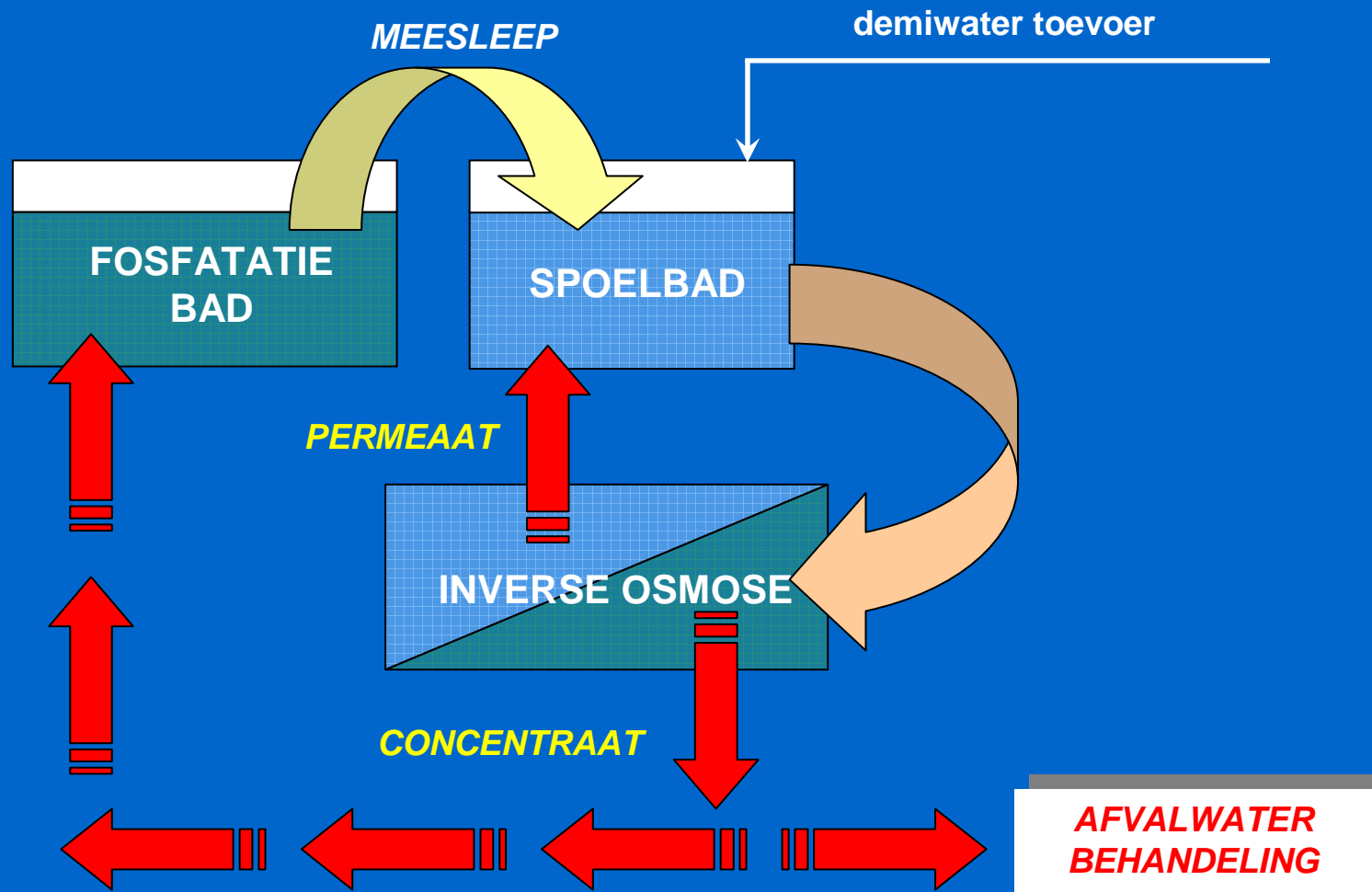
-
-
-
-
-
-
-
-
-

Toekomstige situatie met RO



- ✓ *Hogere betrouwbaarheid*
- ✓ *Minder PAC vereist dankzij een veel hogere efficiëntie*
- ✓ *Daling afvalwaterproductie*

Principe van kringloopsluiting





VOLVO



Waarom "closed loop" fosfatering ?

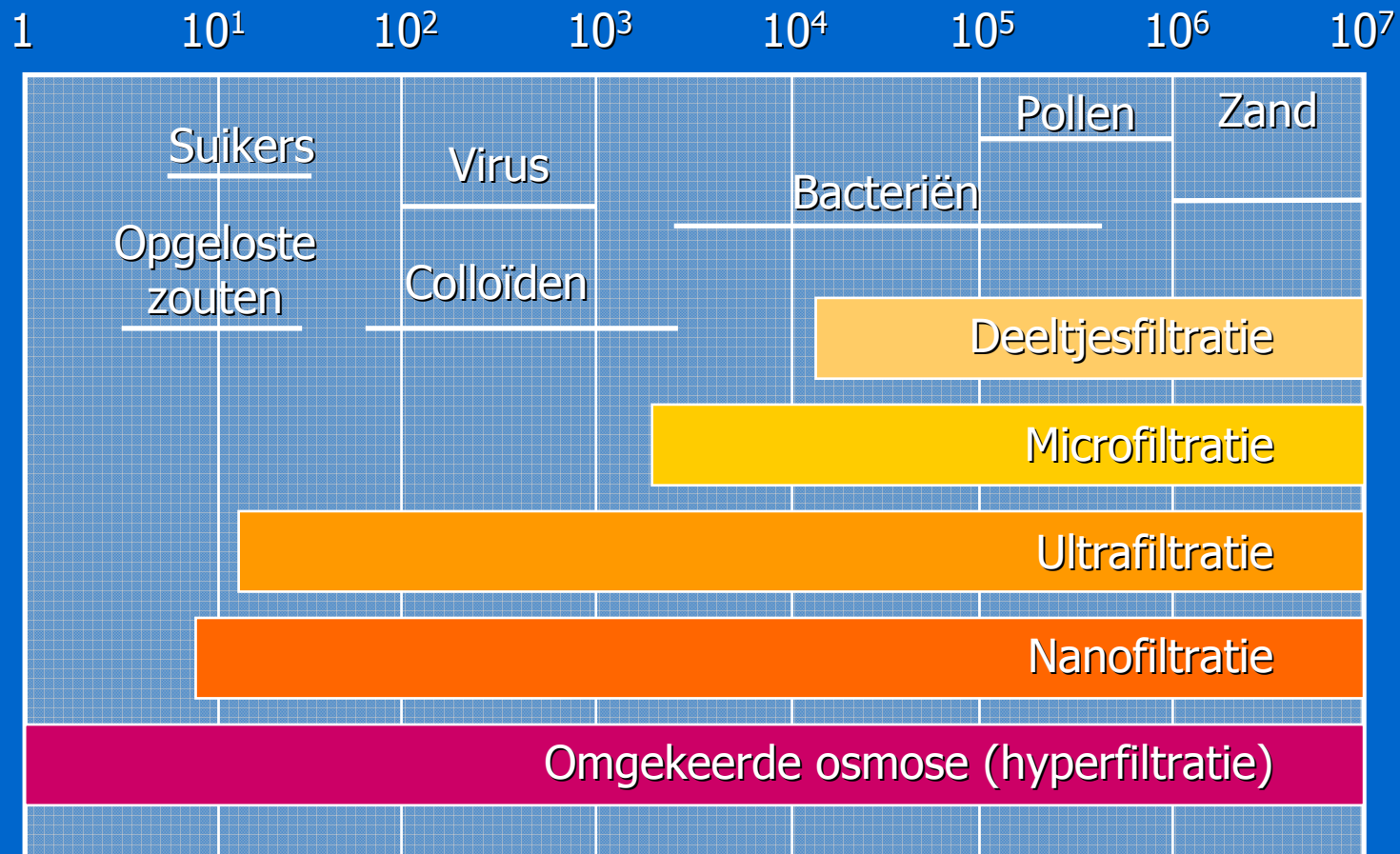
■ Potentiële voordelen

- ✓ Een significante reductie van het waterverbruik;
- ✓ Een daling van de hoeveelheid industrieel afvalwater;
- ✓ Een lager chemicaliënverbruik in het fosfatatiebad;
- ✓ Een reductie van de vracht aan zware metalen (zink, nikkel, mangaan,...), fosfaat, nitraat en fluoride naar de afvalwaterzuivering;
- ✓ Een daling van de exploitatiekosten in de fysico-chemische afvalwaterzuivering;
- ✓ Een reductie van de slibproductie;
- ✓ Verhoogde capaciteit in de diverse afwaterzuiveringsinstallaties voor eventuele toekomstige projecten (bv. toename productie).

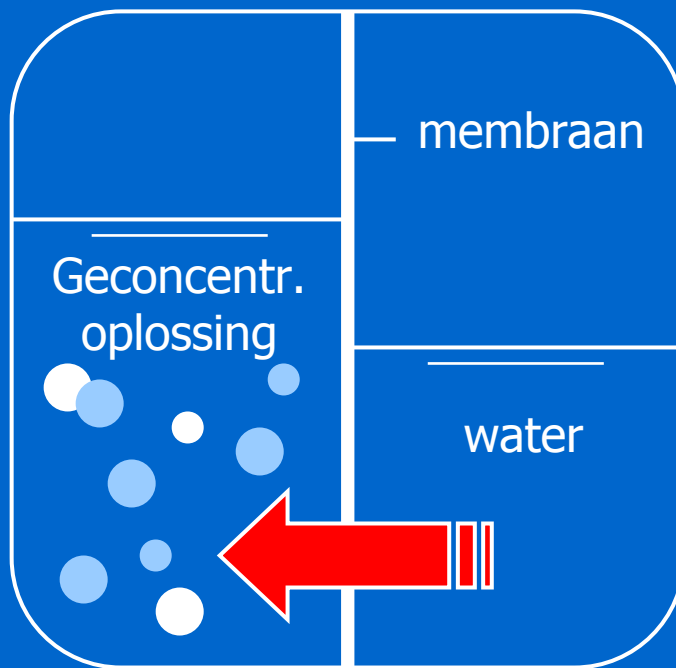


Het filtratie spectrum

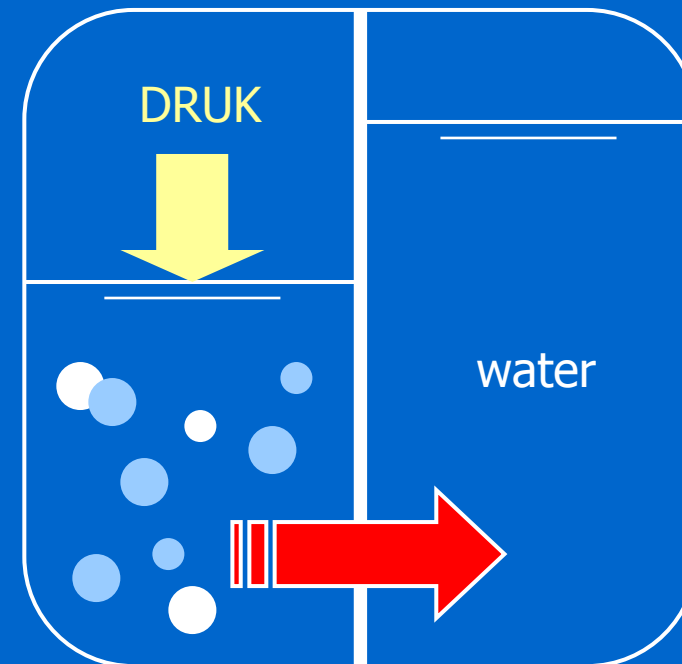
Angström eenheden



Principe van omgekeerde osmose



OSMOSE



**OMGEKEERDE
OSMOSE**



VOLVO



Waarom omgekeerde osmose ?

■ Testresultaten Volvo Zweden

Diverse scheidingstechnieken werden getest in verschillende Volvo vestigingen (Volvo Car Corporation in Göteborg en Volvo Construction Equipment in Hallsberg)

- ✓ De beste resultaten werden verkregen met omgekeerde osmose;
- ✓ Het permeaat kan in principe leidingwater in het spoelbad vervangen;
- ✓ Het concentraat kan niet hergebruikt worden zonder bijkomende behandeling;
- ✓ Het membraan met de beste flux was van het FilmTec type (spiraal gewonden membraan).



Technische gegevens RO membraan

■ Membraan karakteristieken

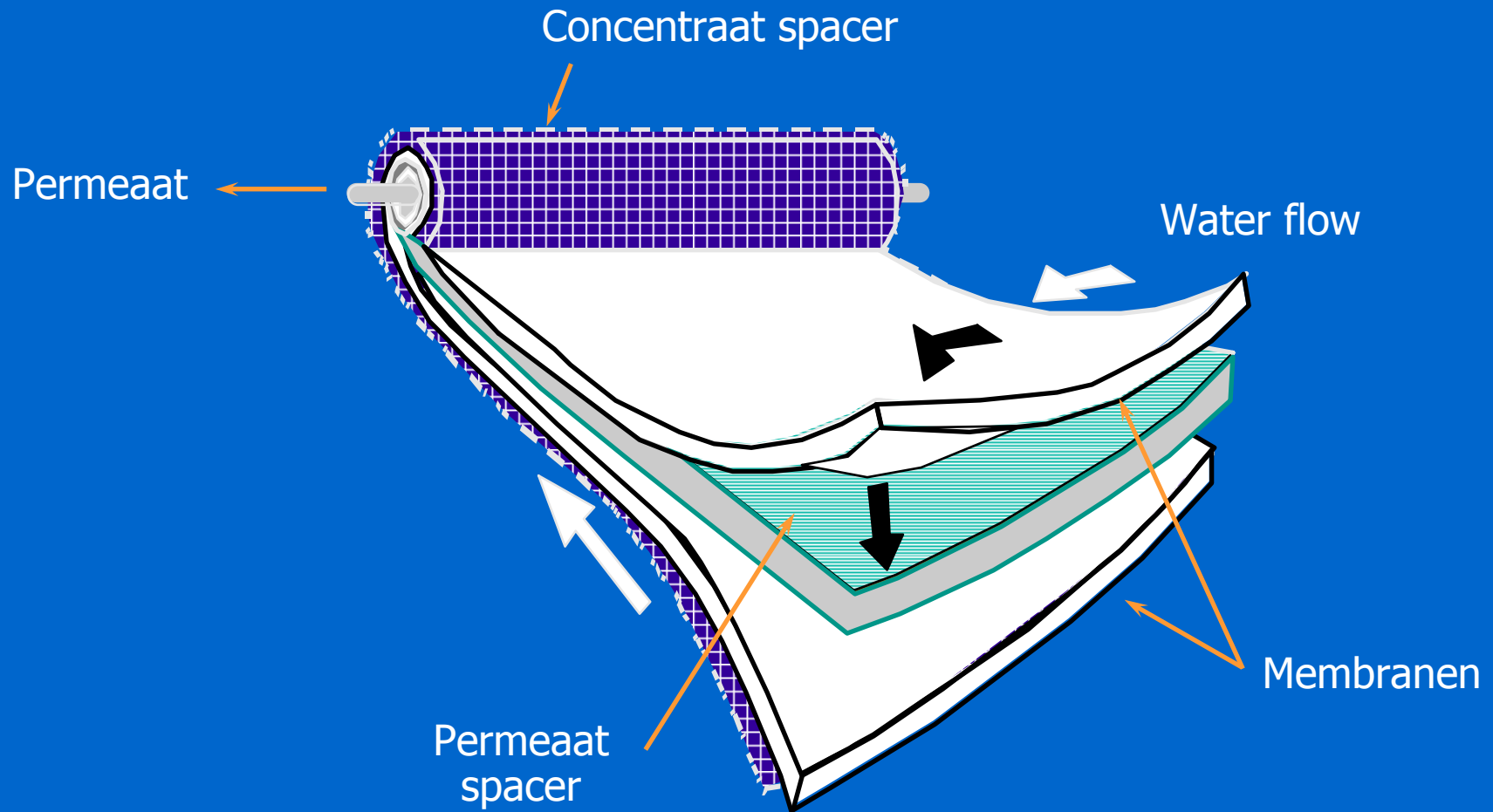
- ✓ Leverancier : FilmTec Corporation (Dow Chemical Company)
- ✓ Type : spiraal gewonden dunne-film polyamide

■ Limieten

- ✓ Maximum werkdruk : 69 bar
- ✓ Maximum werktemperatuur : 45 °C
- ✓ Vrij chloor tolerantie : < 0.1 mg/l
- ✓ pH-range tijdens werking : pH 2-11
- ✓ pH-range tijdens chemische reiniging (30 min.) : pH 1-12



Spiraalgewonden RO membraan



-
-
-

VOLVO

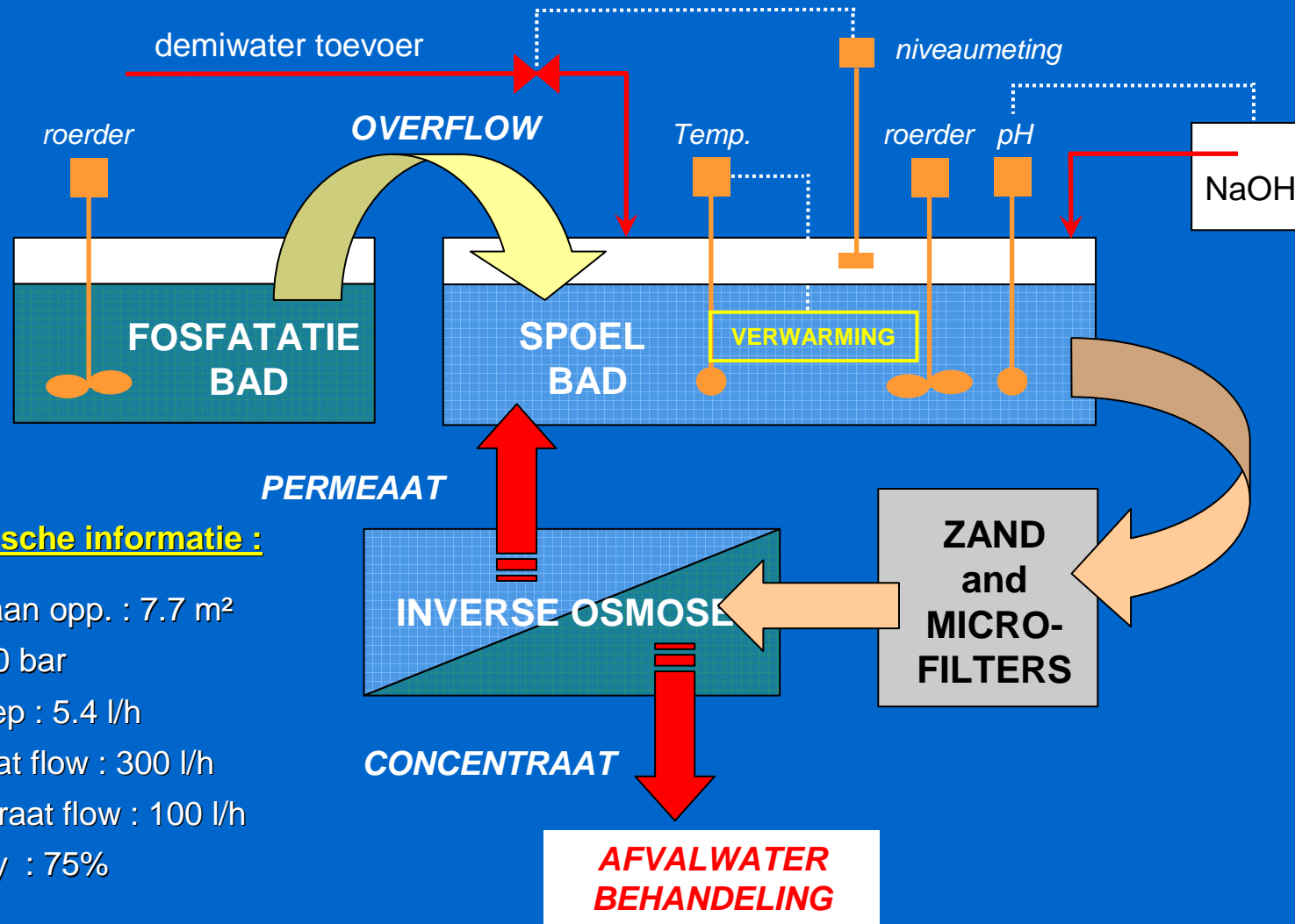


Foto FilmTec RO elementen



Foto Eurowater

Voorstelling pilootopstelling (ééntraps)



□ **Technische informatie :**

- ✓ membraan opp. : 7.7 m²
- ✓ druk : 20 bar
- ✓ meesleep : 5.4 l/h
- ✓ permeaat flow : 300 l/h
- ✓ concentraat flow : 100 l/h
- ✓ recovery : 75%



Recovery (symbool S)

■ Definitie

De recovery is de verhouding tussen de hoeveelheid permeaat en het toevoerdebiet (som van permeaat en concentraat).

■ Formule

$$S = \frac{Q_p}{Q_f} \times 100 \%$$

■ Recovery tijdens de testen

- ✓ ingesteld op een gemiddelde recovery van 75%
(80% bij start, 70% bij einde)





Rejection (symbool R)

■ Definitie

De reductie van de verschillende componenten werd berekend door de gemeten concentraties in het permeaat te vergelijken met de gemeten concentraties in de voedingsstroom.

■ Formule

$$R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \times 100\%$$

■ Theoretische waarden

✓ NaF	98%
✓ NaNO ₃	93%
✓ NiSO ₄	99%
✓ SiO ₂	98%





Flux (symbool J)

■ Definitie

De flux is de hoeveelheid water dat door het membraan stroomt, meestal uitgedrukt in volume per eenheid van tijd en oppervlak, bijvoorbeeld liter per uur per m².

■ Formule

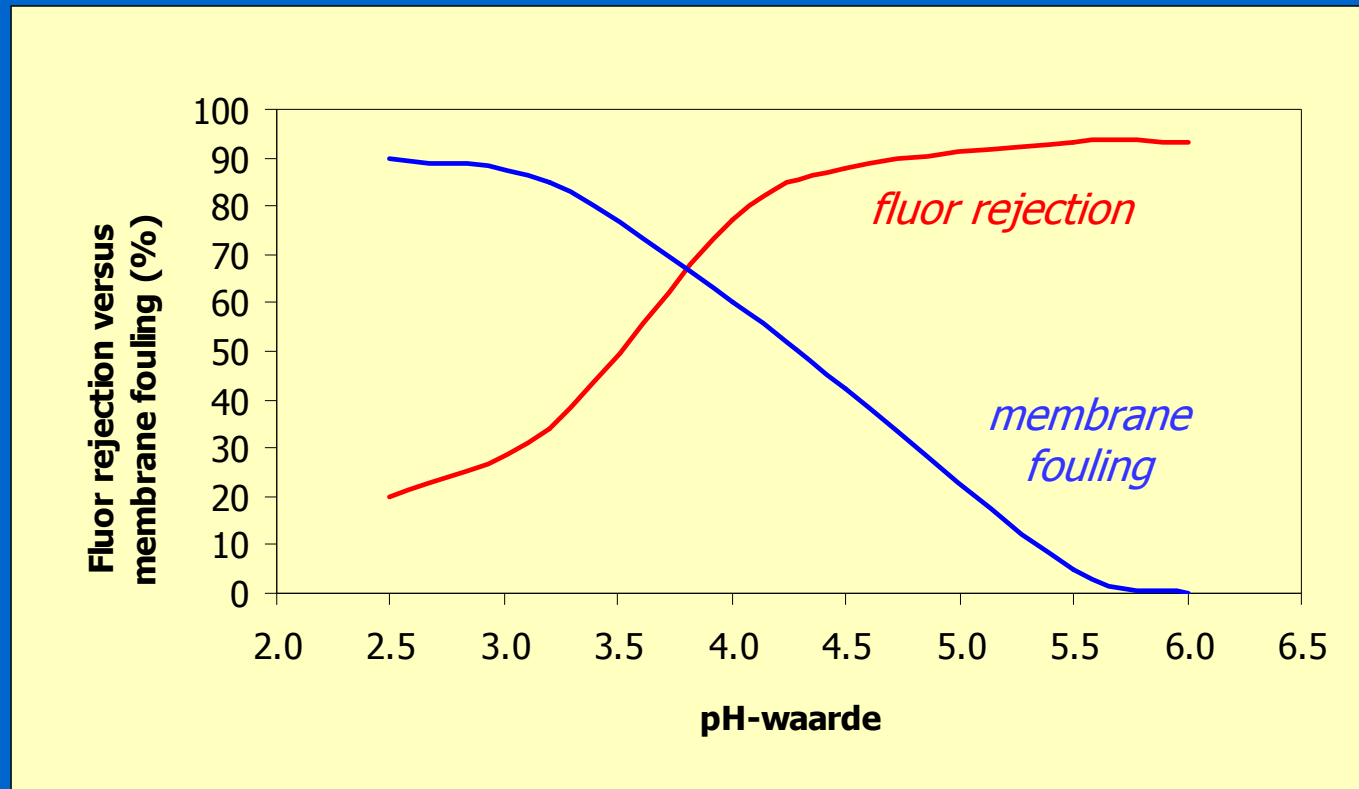
$$J = \frac{Q_p}{A}$$

■ Theoretische waarden

- ✓ Nominaal actief opp. van FilmTec BW 30 LE-440 membraan : 41 m²
- ✓ Max. debiet : 44 m³/d
- ✓ Flux : 45 l/m².u



Invloed van de pH op het proces



→ Fluor rejection en membrane fouling zijn zeer sterk pH afhankelijk !

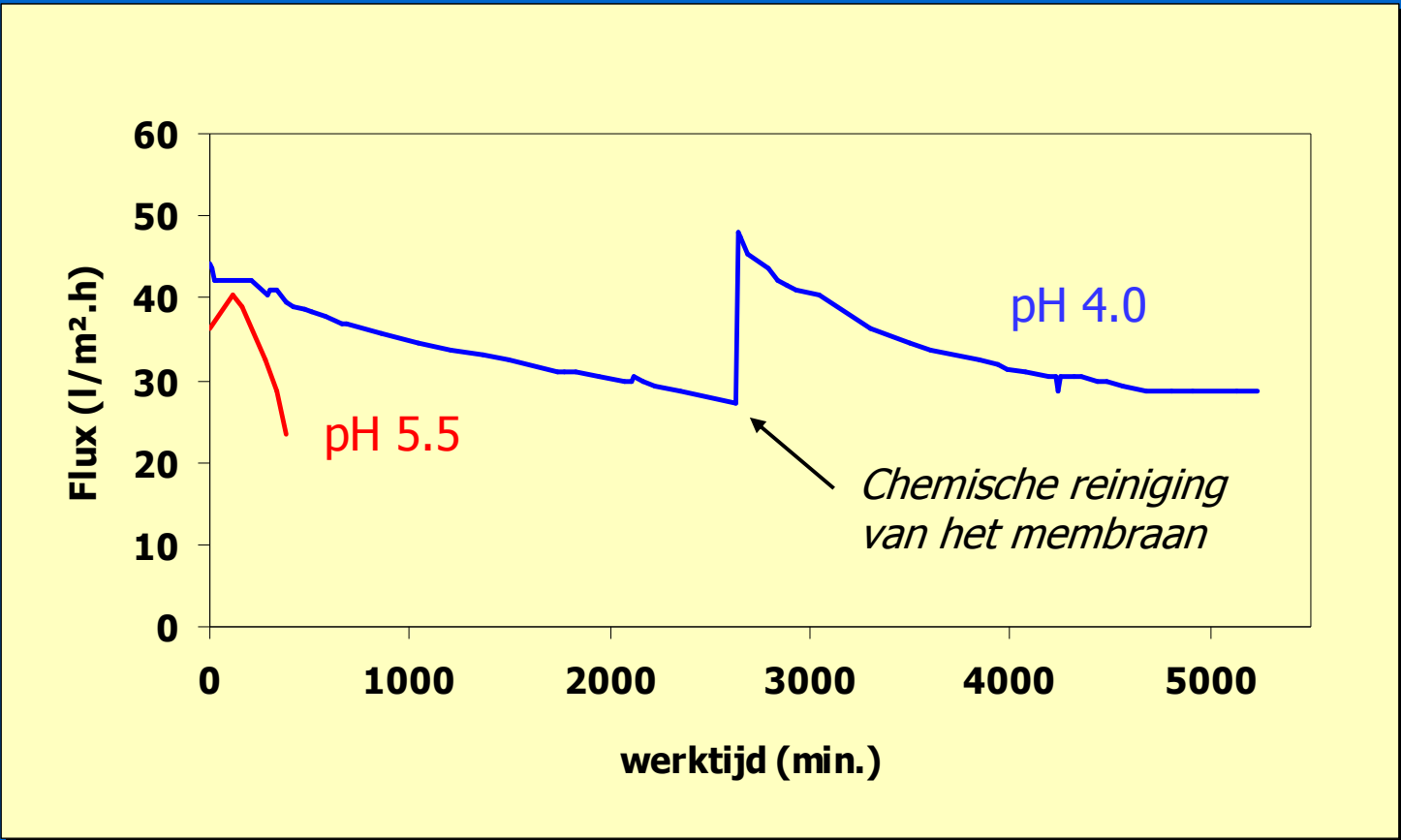
Resultaten pilootproeven (ééntraps)

Parameters	Unit	Dompelfosfatatie zone		Omgekeerde osmose		
		Fosfatatie bad	Spoel bad	Permeaat	Concentraat	Rejection
Debiet	l/h	5.4	335	235	100	-
pH	-	3.6	4.0 *	3.6	4.5	-
Cond.	µS/cm	19150	473	71	1025	85 %
Zink	mg Zn/l	1490	19	< 0.2	46	> 99 %
Nikkel	mg Ni/l	640	8.0	< 0.1	24	> 99 %
Mangaan	mg Mn/l	705	8.7	< 0.2	24	> 98 %
Fosfaat	mg P/l	5920	76	0.08	190	> 99 %
Nitraat	mg N/l	1510	20	< 0.23	46	> 99 %
Nitriet	mg N/l	4.0	0.04	< 0.015	0.10	> 65 %
Ammonium	mg N/l	218	2.8	0.16	7.1	94 %
Fluoride	mg F/l	1784	22	4.2	55	81 %
Natrium	mg Na/l	4750	72	0.9	188	99 %

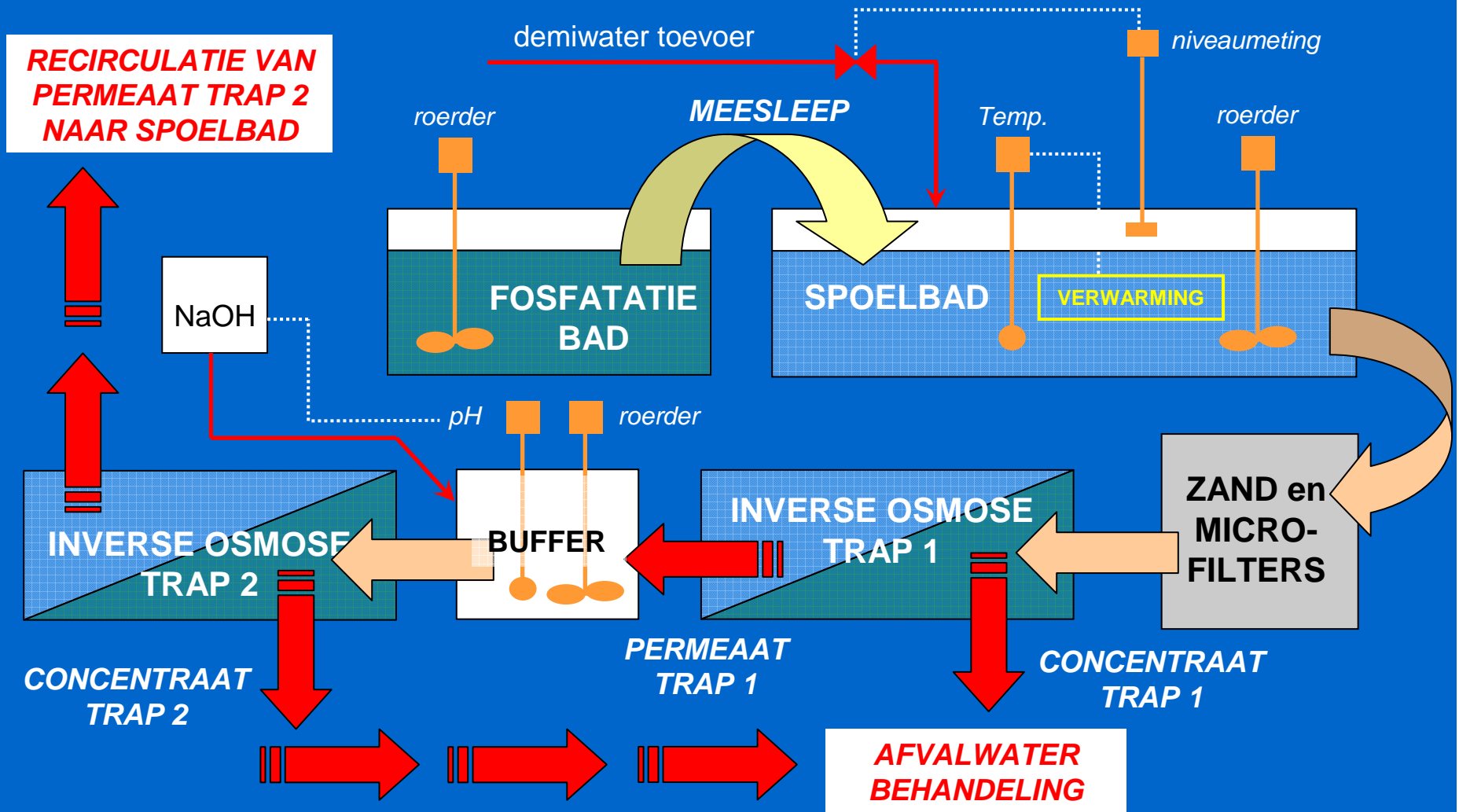
* Neutralisatie met NaOH tot pH 4



Evolutie van de flux ééntraps RO



Voorstelling pilootopstelling (tweetraps)



Technische informatie tweetraps RO

	TRAP 1	TRAP 2
Membraan type	FilmTec TW30-4040	FilmTec TWLE30-4040
Werkdruk	20 - 25 bar	10 - 16 bar
pH-regeling	Geen neutralisatie	Neutralisatie tot pH 5.0
Permeaat flow	300 liter/uur	450 liter/uur
Concentraat flow	100 liter/uur	50 liter/uur
Recovery	75 %	90 %

Resultaten pilootproeven RO - trap 1

Parameters	Eenheid	Dompelfosfatatie zone		Omgekeerde osmose - trap 1 -		
		Fosfatatie bad	Spoelbad	Permeaat trap 1	Concentraat trap 1	Rejection trap 1
Debiet	l/h	5.4	325	225	100	-
pH	-	3.4	3.6	3.3	3.8	-
Cond.	µS/cm	18220	402	192	771	52 %
Zink	mg Zn/l	1580	17	0.21	49	99 %
Nikkel	mg Ni/l	628	7.5	< 0.1	18	> 99 %
Mangaan	mg Mn/l	660	7.4	< 0.2	18	> 97 %
Fosfaat	mg P/l	5680	63	0.13	169	> 99 %
Nitraat	mg N/l	1690	18	3.7	44	80 %
Nitriet	mg N/l	1.8	0.03	< 0.015	0.06	> 56 %
Ammonium	mg N/l	250	2.6	0.44	6.4	98 %
Fluoride	mg F/l	1700	21	9.5	48	55 %
Natrium	mg Na/l	4970	59	0.6	138	99 %

Resultaten pilootproeven RO - trap 2

Parameter	Eenheid	Dompelfosfatatie zone		Omgekeerde osmose - trap 2 -		
		Fosfatatie bad	Buffer tank	Premeaat trap 2	Concentraat trap 2	Rejection trap 2
Debiet	l/h	5.4	540	495	45	-
pH	-	3.4	6.3 *	6.6	59	-
Cond.	µS/cm	18220	79	25	440	68 %
Zink	mg Zn/l	1580	< 0.2	< 0.2	0.76	-
Nikkel	mg Ni/l	628	< 0.1	< 0.1	0.23	-
Mangaan	mg Mn/l	660	< 0.2	< 0.2	0.23	-
Fosfaat	mg P/l	5680	0.09	< 0.05	0.38	-
Nitraat	mg N/l	1690	3.8	0.90	24	76 %
Nitriet	mg N/l	1.8	0.02	< 0.015	0.10	-
Ammonium	mg N/l	250	0.04	0.02	0.16	-
Fluoride	mg F/l	1700	9.5	2.9	55	69 %
Natrium	mg Na/l	4970	18	4.9	95	73 %

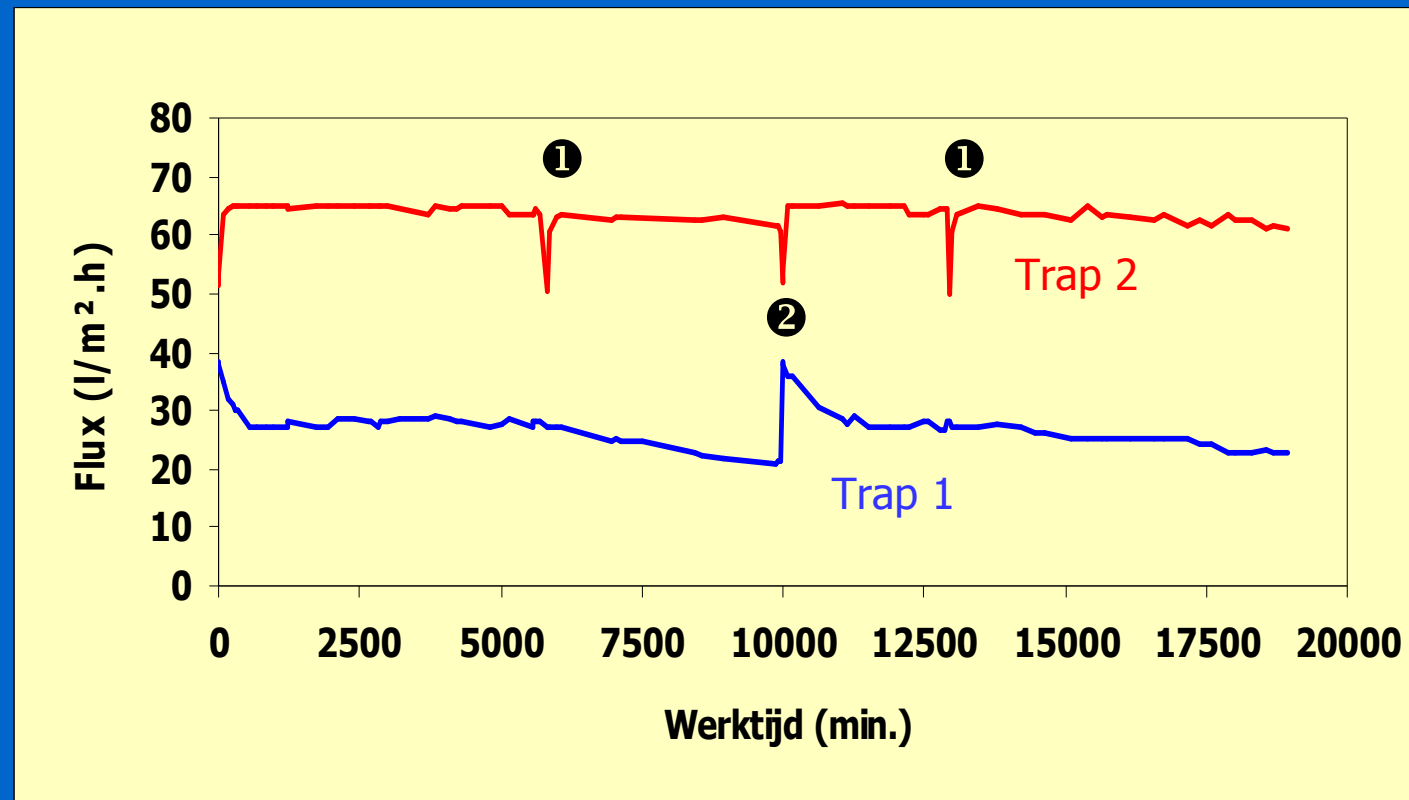
* Neutralisatie tot pH 6,0 met NaOH

Resultaten pilootproeven - trap 1 & 2

Parameter	Eenheid	Dompelfosfatatie zone		Omgekeerde osmose - trap 1 & 2 -		
		Fosfatatie bad	Spoel bad	Buffer tank	Permeaat trap 1	Rejection trap 1 & 2
Debiet	l/h	5.4	325	540	495	-
pH	-	3.4	3.6	6.3 *	6.6	-
Cond.	µS/cm	18220	402	79	25	94 %
Zink	mg Zn/l	1580	17	< 0.2	< 0.2	> 99 %
Nikkel	mg Ni/l	628	7.5	< 0.1	< 0.1	> 99 %
Mangaan	mg Mn/l	660	7.4	< 0.2	< 0.2	> 97 %
Fosfaat	mg P/l	5680	63	0.09	< 0.05	> 99 %
Nitraat	mg N/l	1690	18	3.8	0.90	95 %
Nitrite	mg N/l	1.8	0.03	0.02	< 0.015	> 95 %
Ammonium	mg N/l	250	2.6	0.04	0.02	> 99 %
Fluoride	mg F/l	1700	21	9.5	2.9	86 %
Natrium	mg Na/l	4970	59	18	4.9	92 %

* Neutralisatie tot pH 6,0 met NaOH

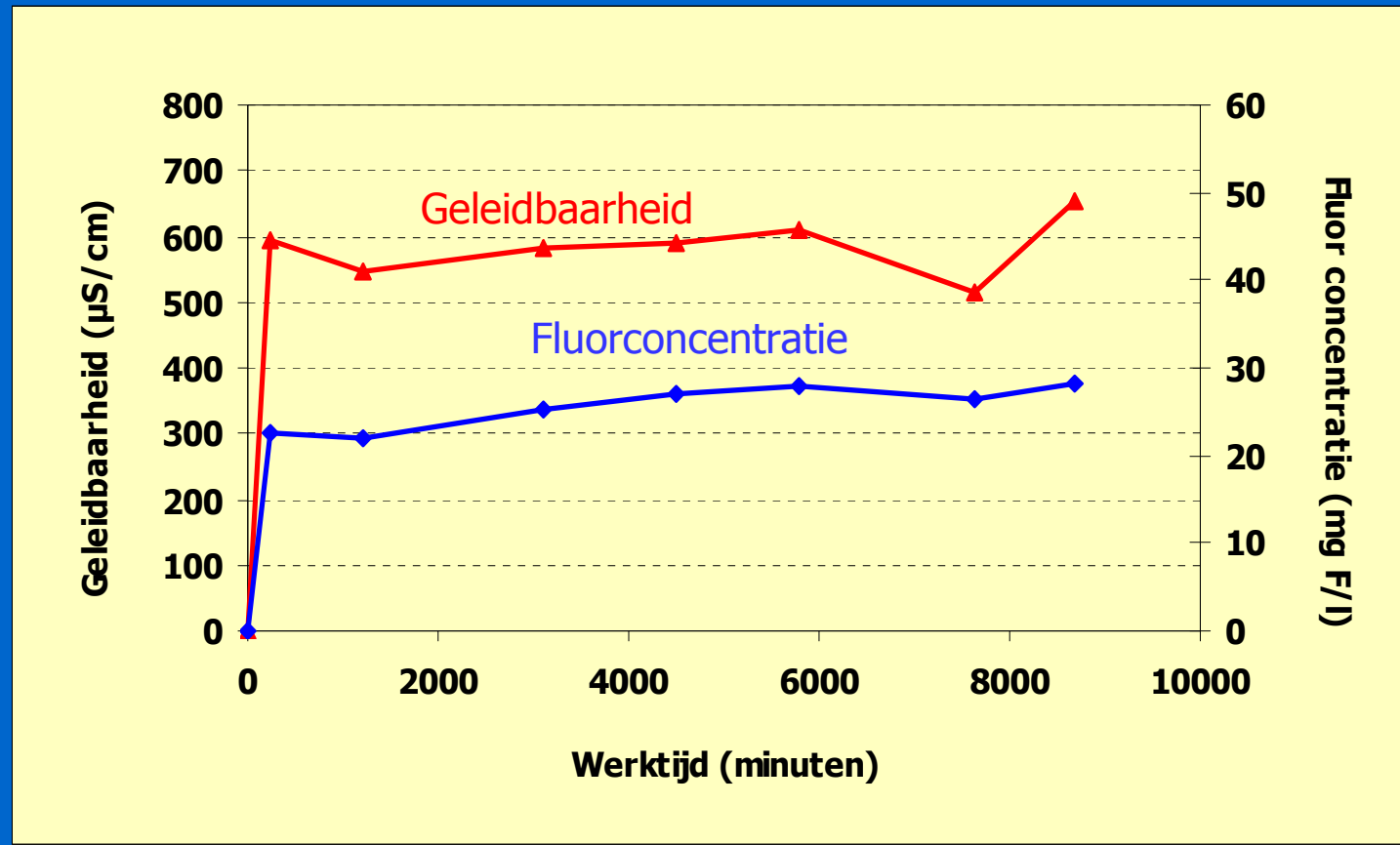
Evolutie van de flux tweetraps RO



- ① Lagere temperatuur na het weekend
- ② Chemische reiniging van de membranen



Evolutie geleidbaarheid en fluor



Chemische reiniging van membranen

■ Zure reiniging

- ✓ produktnaam : P3-ultrasil 75 (Henkel Ecolab)
- ✓ samenstelling : op basis van salpeterzuur (max. 30% HNO_3)
- ✓ dosering : 0.3% (3 ml/l of 4.2 g/l in gedemineraliseerd water)
- ✓ temperatuur tijdens reinigen : procestemperatuur + 5°C
- ✓ duur : 30' reinigen met product; 10' spoelen met demiwater.

■ Alkalische reiniging

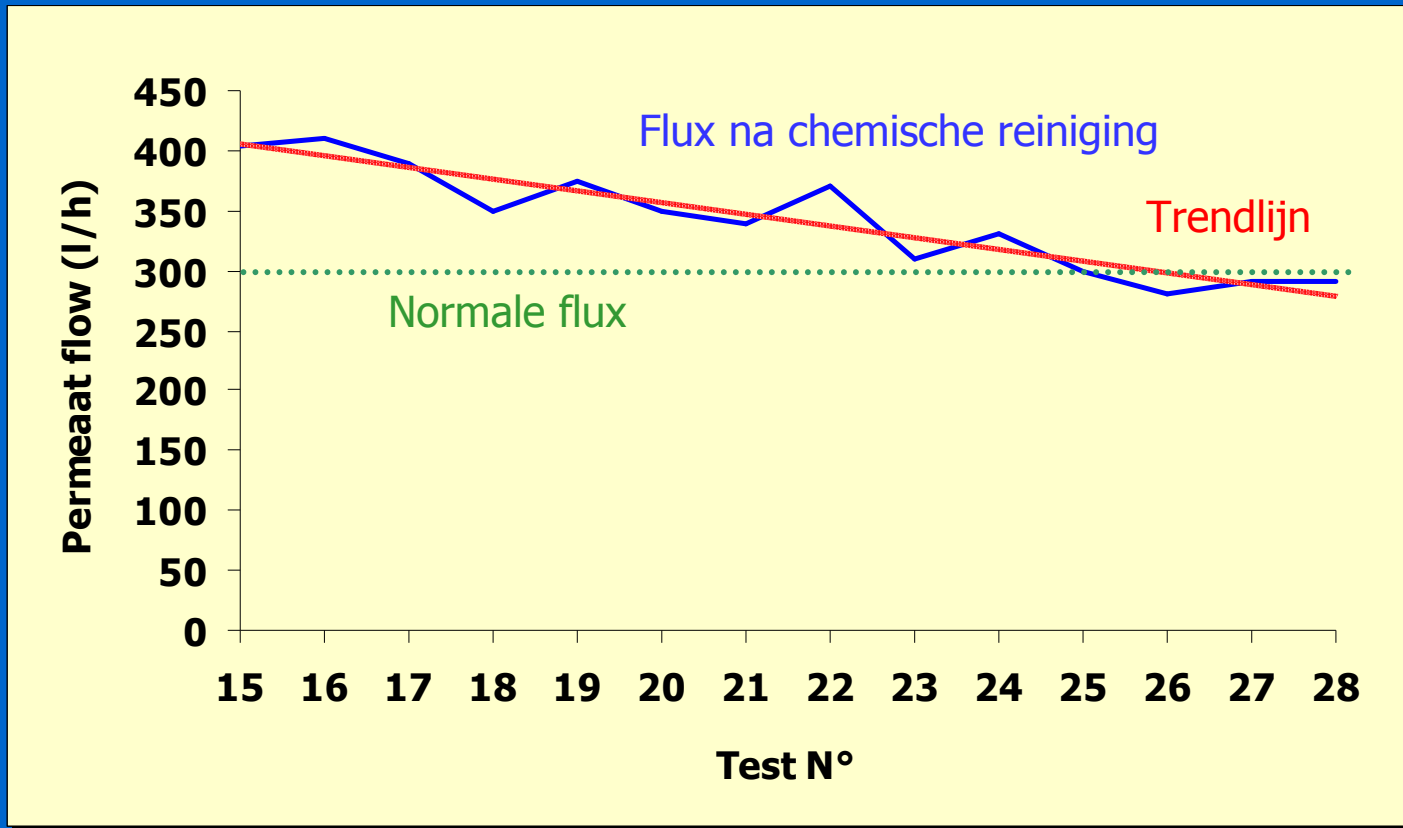
- ✓ produktnaam: P3-ultrasil 11 (Henkel Ecolab)
- ✓ samenstelling: op basis van NaOH (max. 30% NaOH)
- ✓ dosering : 0.5% (5 g/l in gedemineraliseerd water)
- ✓ temperatuur tijdens reinigen : procestemperatuur + 5°C
- ✓ duur : 30' reinigen met product ; 60' spoelen met demiwater.

Afvalwater van chemische reiniging

Parameter	Eenheid	Omgekeerde osmose – trap 1 –		Omgekeerde osmose – trap 2 –	
		Zure fractie	Basische fractie	Zure fractie	Basische fractie
pH	-	1.9	12.1	1.9	12.1
Geleidbaarheid	µS/cm	9560	7950	9410	8680
Zink	mg Zn/l	2.2	< 0.2	1.3	< 0.2
Nikkel	mg Ni/l	0.6	-	0.9	-
Mangaan	mg Mn/l	0.5	< 0.2	< 0.2	< 0.2
o-fosfaat	mg P/l	345	12	340	1
tot. fosfaat	mg P/l	358	106	358	98
Nitraat	mg N/l	278	6.0	270	0.7
Fluoride	mg F/l	38	105	47	108
C.O.D.	mg O ₂ /l	< 15	1562	< 15	1661

-
-
-

Beginflux na chemische reiniging



Inspectie van het membraan door Dow

- **Fysische inspectie** (*visuele identificatie van eventuele vervuiling*)
 - ✓ het element bleek nog steeds in goede conditie te zijn;
- **Evaluatie van prestatie** (*vergelijking met typische eigenschappen*)
 - ✓ verlies aan flux (130 l/h vs. 348 l/h)
 - ✓ doorlaat van zouten (zout rejection 93.2% vs. 98.0%)
- **Element autopsie** (*opengesneden membraan in lengterichting*)
 - ✓ membraanoppervlak bleek relatief rein
 - ✓ dunne laag vuil die met water kon worden afgespoeld
 - ✓ het membraan vertoonde niettemin een bruine kleur
- **EDXRF** (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*)
 - ✓ hoofdcomponenten van de vervuiling bleken ijzer en fosfor te zijn
 - ✓ zink en lood werden teruggevonden in kleinere concentraties
 - ✓ gereinigd membraan vertoonde nog een behoorlijke hoeveelheid ijzer

Voorstel omgekeerde osmose installatie

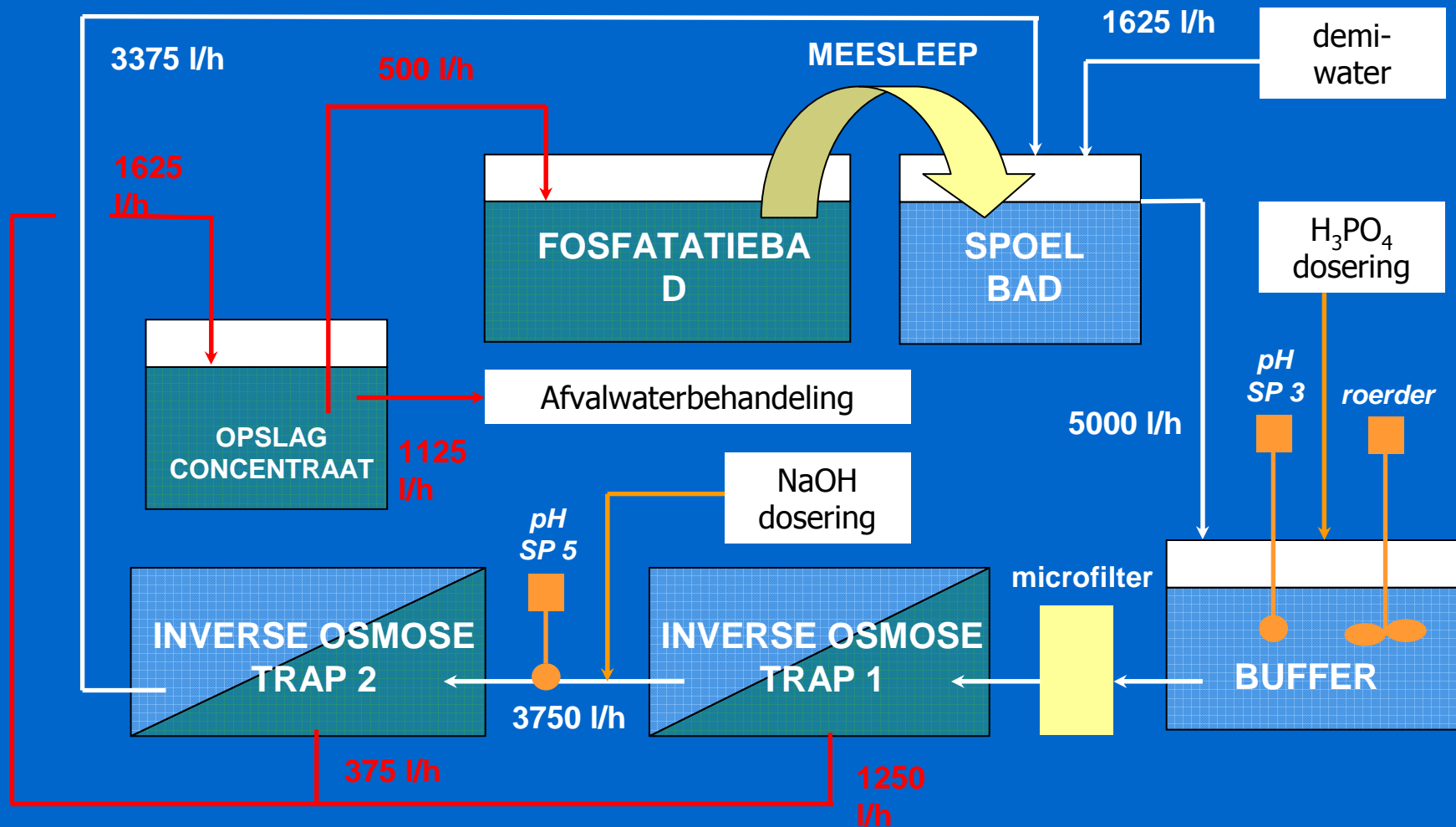


Foto omgekeerde osmose installatie



Foto Eurowater

Balans omgekeerde osmose bad 16

■ Raming besparingen per jaar

✓ waternverbruik	513 000,- BEF
✓ afvalwaterproductie	2 123 000,- BEF
✓ PAC dosering voor fluorverwijdering	3 589 000,- BEF
✓ chemicaliën productie (bad 14)	86 000,- BEF
✓ reiniging bad 16	272 000,- BEF
✓ TOTALE BESPARING	6 583 000,- BEF

■ Raming jaarlijkse exploitatiekosten

✓ elektriciteitsverbruik	162 000,- BEF
✓ reiniging membranen en chemicaliën	163 000,- BEF
✓ vervangen membranen	600 000,- BEF
✓ manuren	234 000,- BEF
✓ TOTALE EXPLOITATIEKOST	1 159 000,- BEF



Balans omgekeerde osmose bad 16

■ Raming van de terugverdiëntijd

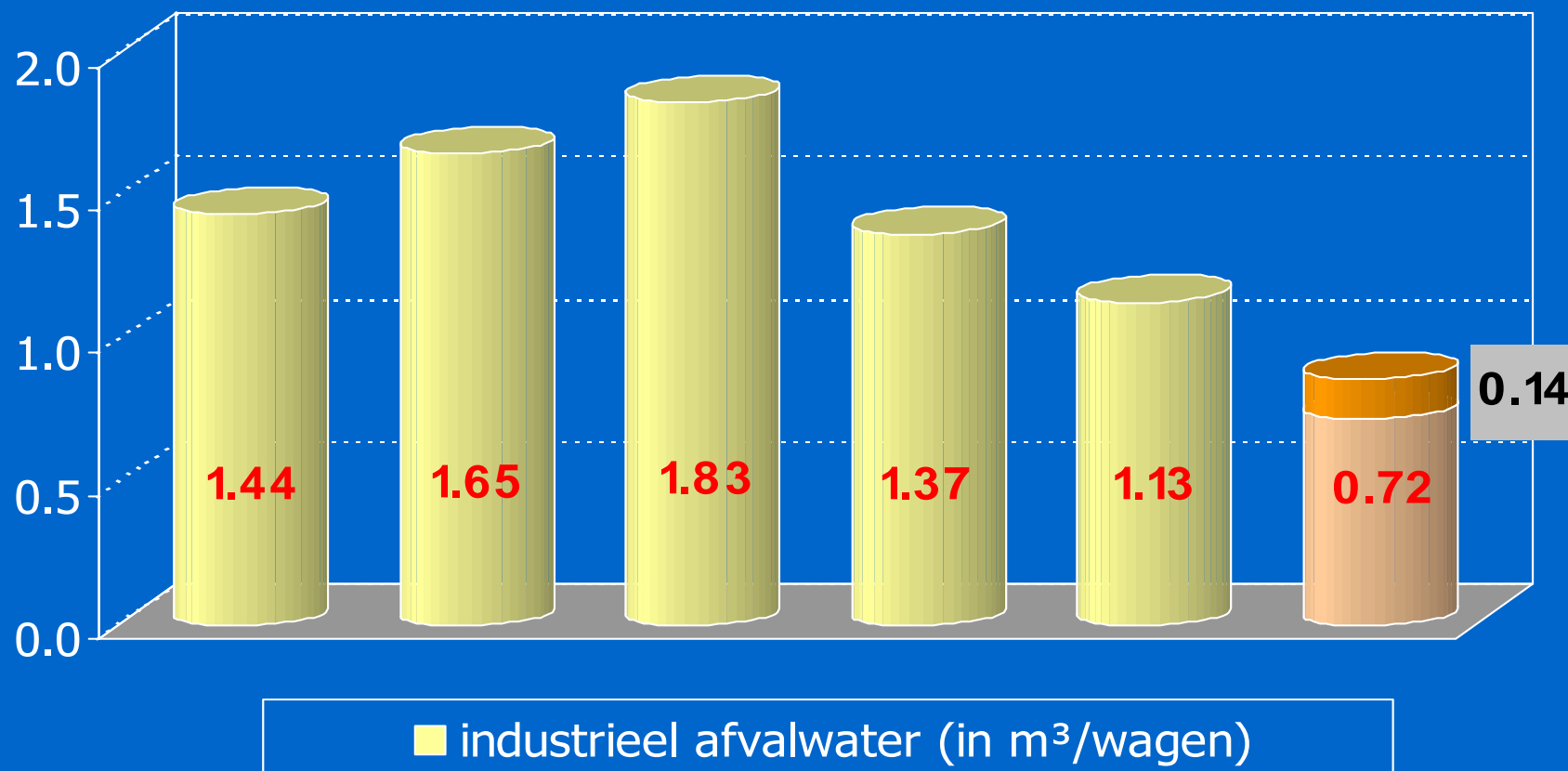
✓ bruto besparing	6 583 000,- BEF
✓ exploitatiekosten	1 159 000,- BEF
✓ netto besparing	5 424 000,- BEF
✓ investering	15 300 000,- BEF
✓ TERUGVERDIENTIJD	34 maanden

■ Raming van de reductie aan industrieel afvalwater

- ✓ reductie hoeveelheid industrieel afvalwater kan geraamd worden op 20 206 m³/jaar of 0.14 m³/wagen (- 16 %)



Evolutie afvalwaterproductie VCG



Toename capaciteit in afvalwater

